



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROTERMAL YÖNTEMLE ZnO ÜRETİMİ VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ

Nadiye DUYAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalını

Eylül-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Nadiye DUYAR
29.09.2015

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROTERMAL YÖNTEMLE ZnO ÜRETİMİ VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ

Nadiye DUYAR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr.Handan KAMIŞ

2015, 81 Sayfa

Jüri
Prof.Dr.Handan KAMIŞ
Yrd.Doç.Dr.Ayhan Abdullah CEYHAN
Yrd.Doç.Dr.Mustafa KARABOYACI

Bu çalışmada çinko oksit nanopartikülleri hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş ve fotokatalitik özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında, çinko oksit hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Üretilen nanopartiküllerin spektoskopik incelemeleri için UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, DRS, XPS, EDX, XRD spektroskopisi yöntemleri, morfolojik yapının incelenmesi için SEM ve TEM teknikleri, termal davranışlarının incelenmesi için ise DSC yöntemi kullanılmıştır.

İkinci aşamada ise, üretilen nanopartiküller malahit yeşili, metil oranj gibi bazı ticari tekstil boyalarının sulu ortamdaki fotokatalitik bozunmasında kullanıldı. Fotokatalitik aktiviteye fotokatalizörün üretim koşulları, fotokatalizör miktarı, boya derişimi ve fotokatalizörün tekrar kullanılmasının etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çinko oksit, Çinko okzalat, Fotokataliz, Malahit yeşili, Metil oranj

ABSTRACT

MS THESIS

PRODUCTION OF ZnO BY HYDROTHERMAL METHOD AND INVESTIGATION OF ITS PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

Nadiye DUYAR

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Prof.Dr.Handan KAMIŞ

2015, 81 Pages

Jury
Prof. Dr. Handan KAMIŞ
Asst. Prof. Dr. A. Abdullah CEYHAN
Asst. Prof. Dr. Mustafa KARABOYACI

In this study, the zinc oxide nanoparticles were synthesized by hydrothermal method and its photocatalytic properties has been investigated. Firstly, zinc oxide was synthesized using the hydrothermal method. For spectroscopic characterizations of the produced nanoparticles UV-vis absorption spectroscopy, FT-IR spectroscopy, DRS, XPS, DRS, EDX, XRD spectroscopy methods, for investigation of the morphological structure SEM and TEM techniques, for investigation of the thermal behavior DSC methods were used.

Secondly, the produced nanoparticles were used for degradation of some commercial textile dyes such as methylene orange, malachite green in aqueous medium. The effects of production conditions of the photocatalyst, dye concentration and number of re-use of the photocatalyst on photocatalytic activities of the nanoparticles was investigated.

Keywords: Malachite green, Methylene orange, Photocatalysis, Zinc oxide, Zinc oxalate

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi, deneyim, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, değerli görüş ve düşünceleri ile yol gösteren, çok kıymetli hocam Sayın Prof.Dr.Handan Kamış'a,

Yaşamım boyunca bana her zaman destek olan, sevgilerini ve ilgilerini üzerimden hiç eksik etmeyen, nice fedakârlıklarla beni bugüne getiren babam Bekir DUYAR'a, annem Adeviye DUYAR'a, kardeşlerim Ahmet DUYAR'a ve Abdullah DUYAR'a, nişanlım Mustafa KARAKUŞ'a,

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen Uzm. Bircan HASPULAT ve arkadaşlarıma,

Ayrıca katkılarından dolayı Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (14201024 nolu proje) en içten duygularla teşekkür ederim.

Nadiye DUYAR
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv
ABSTRACT v
ÖNSÖZ vi
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 3
2.1 İleri Oksidasyon Yöntemleri 3
2.1.1 O_3 (Ozon) Prosesi 4
2.1.2 O_3/UV (Ozon–UV) 6
2.1.3 O_3/H_2O_2 (Ozon–Hidrojen Peroksit) 7
2.1.4 H_2O_2/ UV (Hidrojen Peroksit - UV) 7
2.1.5 O_3/H_2O_2/UV (Ozon - Hidrojen Peroksit - UV) 8
2.1.6 H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton Prosesi) 9
2.1.7 $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ (Foto-Fenton Prosesi) 10
2.2 Fotokataliz 11
2.3 Fotokatalizörler 12
2.4 Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler 18
2.4.1 Yüzey alanının ve partikül boyutunun etkisi 18
2.4.2 Metal iyonu ilave edilmesi 18
2.4.3 Kirlilik derişiminin etkisi 19
2.4.4 Fotokatalizör miktarının etkisi 20
2.4.5 Işık şiddetinin etkisi 20
2.4.6 Su moleküllerinin etkisi 21
2.5 ZnO 21
2.6 ZnO Nanopartiküllerinin Sentez Yöntemleri 22
2.6.1 Hidrotermal yöntem 22
2.6.2 Sol-jel yöntemi 23
2.6.3 Elektrospinning (Elektro eğirme) 25
2.6.4 Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi 25
2.6.5 Sprey piroliz yöntemi 26
2.6.6 Kimyasal buhar biriktirme 26
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI 28

4. MATERYAL VE YÖNTEM 32
4.1. Kimyasal Maddeler 32
4.2. Deneysel Cihaz, Araç ve Gereçler 32
4.3. Kullanılan Yöntemler 35
4.3.1. FT-IR spektroskopisi 35
4.3.2. SEM 36
4.3.3. DSC 37
4.3.4. UV-VIS spektroskopisi 38
4.3.5. XRD spektroskopisi 38
4.3.6. XPS spektroskopisi 40
4.3.7. TEM 40
4.3.8. DRS 41
4.4. Yöntem 41
4.4.1. ZnO nanopartiküllerinin sentezlenmesi 41
4.4.2. Fotokatalitik aktivite 42
5. DENEYSEL BULGULAR 43
5.1 Üretilen Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu 43
5.1.1 Üretilen nanopartiküllerin FT-IR spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi 43
5.1.2 Üretilen nanopartiküllerin XRD spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi 44
5.1.3 Üretilen nanopartiküllerin SEM yöntemi ile incelenmesi 45
5.1.4 Üretilen nanopartiküllerin TEM yöntemi ile incelenmesi 46
5.1.5 Üretilen nanopartiküllerin DRS yöntemi ile incelenmesi 47
5.1.6 Üretilen nanopartiküllerin DSC yöntemi ile incelenmesi 50
5.1.7 Üretilen nanopartiküllerin XPS spektroskopi yöntemi ile incelenmesi 51
5.2 Üretilen Nanopartiküllerinin Fotokatalitik Aktivitesi 53
5.2.1 Sentez koşullarının fotokatalitik aktivite üzerine etkisi 53
5.2.2 Malahit yeşili boyasının bozunmasında fotokatalitik aktivitenin incelenmesi 56
5.2.2.1. Ortamdaki katalizör miktarının fotokatalik aktivite üzerine etkisi 56
5.2.2.2. Tekrar kullanımın fotokatalitik aktivite üzerine etkisi 61
5.2.3. Metil oranj boyasınının bozunmasında fotokatalitik aktivitenin incelenmesi 63
5.2.3.1. Ortamdaki katalizör miktarının fotokatalik aktivite üzerine etkisi 63
5.2.3.2. Tekrar kullanımın fotokatalitik aktivite üzerine etkisi 68
6. SONUÇLAR 71

7. KAYNAKLAR.....74
ÖZGEÇMİŞ.....82

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

h_{DB}^{+} : Yarı iletkenin değerlik bandında meydana gelen (+) yüklü boşluklar

e_{IB}^{-} : Yarı iletkenin iletkenlik bandında meydana gelen yükler

E_b : Bant boşluğu enerjisi

Kısaltmalar

İOP : İleri oksidasyon prosesleri

FT-IR : Fourier transform infrared spektroskopisi

DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetri

XRD : X-Işını Difraksiyon spektroskopisi

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu

DRS : Diffüz Reflektans Spektroskopisi

XPS : X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

MY : Malahit yeşili

MO : Metil oranj

1. GİRİŞ

Günümüzde endüstrinin gelişmesi ve üretimin artmasıyla birlikte çevre üzerindeki olumsuz etkiler daha da artmaktadır. Tekstil, deri ve boya endüstrisi gibi farklı endüstrilerden kaynaklanan atık sular potansiyel kanserojen olarak bilinen tehlikeli ve toksik bileşikleri içermektedirler. Hacmi ve yapısı göz önüne alındığında tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık sular diğer endüstriyel sektörlere oranla daha fazla kirletici özelliğe sahiptir. Türkiye son yirmi yıl içinde tekstil boyama ve apreleme endüstrisinde önemli bir büyüme gerçekleştirmiştir. Bu büyüme sonucunda, farklı boyalarla yardımcı kimyasalları içeren, kompleks yapılarından dolayı biyolojik ve fizikokimyasal arıtma prosesleri ile arıtılamayan atık sular ortaya çıkmıştır (TUİK, 2012). Boyama, diğer tekstil prosesleri olan hazırlama, yıkama ve aprelemeye nazaran oldukça fazla miktarda su ve kimyasal madde tüketen bir prosestir. Boyama işleminden gelen atık suların içerisinde önemli miktarda boyar maddelere ait kalıntılar bulunmaktadır. Boyama sırasında kullanılan birçok kimyasal madde, kalıcı ve biyolojik olarak ayrışmasının zor olması nedeniyle biyolojik ve fizikokimyasal (adsorpsiyon, koagülasyon ve çöktürme) arıtma proseslerine karşı dirençli olup bu tip arıtma yöntemleri ile giderilememektedir (Pagga ve ark.,1986, Ince ve ark., 1997). Buna rağmen değişik kimyasal, fiziksel ve biyolojik prosesler (klorlama, ozonlama, adsorpsiyon ve mikrofiltrasyon vs.) günümüzde hâlâ yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunlardan bazılarında miktarın çok iyi hazırlanmasındaki güçlük, bazılarında maliyetin çok yüksek olması ve ikincil bir kirliliği oluşturmaları nedeniyle etkin olarak kullanılan yöntemler olamamaktadırlar. Ayrıca, eğer yeteri kadar arıtılamazlarsa, bu tür kimyasal maddeleri içeren atık sular sadece kentsel kanalizasyon sistemlerinin ya da ikincil arıtma ünitelerinin performansını engellemesine neden olmakla kalmaz alıcı ortamdaki sucul yaşamın olumsuz yönde etkilenmesine ve estetik açıdan problemlerin oluşmasına neden olurlar.

Endüstriyel atıklarda bulunan organik maddeler ve ağır metal iyonlarının hemen hepsi kanserojen olmanın yanı sıra; son derece kararlı olmaları nedeniyle potansiyel bir tehlike oluşturmaktadırlar. Başta boyarmaddeler olmak üzere bu organik kirliliklerin büyük bir kısmı biyolojik parçalanmaya karşı da son derece dirençlidirler. Bu yüzden bu tür atıkların biyolojik olarak uzaklaştırılması da son derece zor olmaktadır. Endüstriyel kirlilikler ve atmosferin her geçen gün biraz daha kirlenmesi, yeni teknolojiler sayesinde canlı ortamının sürekli temiz tutulmasını zorunlu hale getirmektedir.

Endüstriyel atıklardaki, canlılara zarar veren kirliliklerin uzaklaştırılması için etkin metot ve maddelere ihtiyaç duyulduğundan, etkin alternatif çözüm yöntemlerinin ortaya konması ve yeni malzemelerin sentezlenmesi, üzerinde en çok çalışılan konulardan bir tanesi olmuştur. Tekstil fabrikalarında boyama ve bitim işlemlerinden kaynaklanan atık suların içindeki kalıcı ve toksik endüstriyel kirleticilerle kirlilik yükünün azaltılmasında ileri oksidasyon prosesleri (İOP) otuz yıldan fazla süredir başarı ile uygulanmaktadır.

Bu çalışmada, tekstil endüstrisi atık sularındaki boyaların zararsız hale getirilebilmesi için ileri oksidasyon proseslerinden fotokataliz yöntemi kullanıldı ve fotokatalitik proseslerde kullanılan fotokatalizörlere bir alternatif olarak, fotokatalitik aktivitesi yüksek ZnO fotokatalizörünün üretiminin yapılması, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi amaçlandı. ZnO taneciklerinin sentezlenmesi için literatürde ZnO sentezi için kullanılan yöntemden yararlanıldı (Lai, 2011), ancak bizim çalışmamızda literatürden farklı olarak ilk defa, çinko iyonu kaynağı olarak çinko asetat dihidrat yerine çinko klorür ve morfolojik yapının farklı oluşmasında etkili olan sitrik asit yerine oksalik asit kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin yapısal karakterizasyonu infrared spektroskopisi, X- ışını kırınım yöntemi ile; morfolojik karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu, transmisyon elektron mikroskobu ile; spektroskopik karakterizasyonu UV- difüz reflektans spektroskopi ile; yüzey analizi X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile; termal kararlılığı ise diferansiyel taramalı kalorimetre ile incelenmiştir. Fotokatalitik aktivitenin incelenmesi için yapılan çalışmalarda model bileşik olarak malahit yeşili ve metil oranj organik boyaları kullanılmıştır ve bu boyaların ZnO katalizörü varlığında UV ışık altında bozunması incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 İleri Oksidasyon Yöntemleri

Son yıllarda geleneksel arıtma yöntemlerinin atık sulardaki kirlilikleri deşarj standartlarına ulaştırmada yetersiz kalması ve nitelikli suyun temini, endüstriyel atık suyun uzaklaştırılması ile artan maliyetler, endüstrileri daha etkin su yönetimi yaklaşımlarına ulaşma konusunda araştırmalara yöneltmiştir. Bu araştırmalar atık suyun arıtılarak geri kazanımı ve endüstride tekrar kullanımının sağlanması için ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Buna ek olarak ileri arıtma yöntemleri arasında, daha az işletim problemlerine sahip ve diğer ileri arıtma yöntemlerine nazaran daha yüksek arıtma verimini sağlayan ileri oksidasyon prosesleri, son yıllarda endüstriyel atık suların arıtımında kullanılan yöntemler arasında ön plana çıkmıştır (Pera-Titus, 2004).

İleri oksidasyon proseslerinde farklı reaktif sistemler kullanılsa da tümünde amaç, hidroksil radikalleri ($OH^{\bullet}$)'nin üretimidir. İleri oksidasyon proseslerinin ortak özelliği, ortamda $OH^{\bullet}$ radikallerinin reaktivitesini arttırarak toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin mineralizasyonunu sağlamak, kirletici maddeyi tamamen gidermek ve oksidasyon yan ürünlerinin de tehlikesiz ve kendiliğinden parçalanabilir forma dönüştürmektir. $OH^{\bullet}$ radikalleri hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını, CO_2 ve H_2O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır.

$OH^{\bullet}$ radikalleri, suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın çok hızlı bir şekilde reaksiyona girdiklerinden dolayı bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidant özelliği taşımaktadırlar. Çizelge 2.1'de bir çok ileri oksidasyon prosesinde kullanılan oksidatif türlere ait oksidasyon potansiyel değerleri görülmektedir. Temel oksidasyon radikali olarak kullanılan hidroksil radikalinin diğer oksidatif türlere oranla daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.1. Bazı oksidatif türler ve oksidasyon potansiyelleri (Clarke ve ark., 1982)

Oksidatif Türler	Oksidasyon Potansiyeli (V)	Oksidatif Türler	Oksidasyon Potansiyeli (V)
Flor	3,03	Hipobromöz Asit	1,59
Hidroksil Radikali	2,80	Klordioksit	1,56
Atomik Oksijen	2,40	Hipokloröz Asit	1,50
Ozon	2,07	Hipoiyodöz Asit	1,46
Hidrojen Peroksit	1,78	Klor	1,36
Perhidroksil Radikali	1,70	Brom	1,09
Permanganat	1,69	İyot	0,73

İleri oksidasyon proseslerinin verimi; başlangıç oksidant konsantrasyonu, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına bağlıdır. İleri oksidasyon proseslerinin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Yüksek hızlarda oksidasyonun sağlanması,
- Su kalite değişkenlerine karşı esnek olması,
- Verimli olmaları,
- Seçici olmamaları,
- Geniş kullanım alanına sahip olmalarıdır.

İleri oksidasyon proseslerinin dezavantajları ise,

- H_2O_2, O_3 gibi reaktif kimyasal maddelerin kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi,
- Yüksek enerji kaynağı kullanılması,
- UV ışığı ile gerçekleştirilen İOP UV lambasının yüksek düzeyde elektrik enerjisine ihtiyaç duymasından dolayı yüksek işletme maliyetine sebep olur.

Bu avantaj ve dezavantajlara sahip ileri oksidasyon proseslerini aşağıdaki başlıklar halinde sıralayabiliriz (Pera-Titus, 2004):

2.1.1 O_3 (Ozon) Prosesi

Ozon oksidasyonu, doğrudan ozon reaksiyonları ile ve dolaylı olarak OH• radikalleri gibi ikincil oksitleyicilerin reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Pratikte doğrudan ve dolaylı oksidasyon reaksiyonları bir arada oluşmakla birlikte sıcaklık, pH ve oksitlenen materyalin tipi gibi bazı faktörlere bağlı olarak bir çeşit reaksiyon daha baskın olarak gerçekleşmektedir. Ozonun parçalanma zincir mekanizması aşağıda verilmiştir (Berkün, 2006):

1. Başlatma adımı: $O_3 + OH^- \rightarrow O_2^{-\bullet} + HO_2^{\bullet}$

$HO_2^{\bullet} \leftrightarrow O_2^{-\bullet} + H^+$

2. Radikal zinciri: $O_3 + O_2^{-\bullet} \rightarrow O_3^{-\bullet} + O_2$

$O_3 + O_2^{-\bullet}$ reaksiyonu sonucu ozonür anyon radikali $O_3^{-\bullet}$ oluşur ve bu radikal hızlıca hidroksit radikaline bozunur.

$O_3^{-\bullet} + H^+ \leftrightarrow HO_3^{\bullet}$

$HO_3^{\bullet} \rightarrow OH^{\bullet} + O_2$

$OH^{\bullet} + O_3 \rightarrow HO_4^{\bullet}$

$HO_4^{\bullet} \rightarrow O_2 + HO_2^{\bullet}$

$HO_4^{\bullet}$ radikalinin oksijen ve perhidroksil radikaline bozunmasıyla zincir reaksiyonu yeniden fonksiyonel gruplara sahip bazı organik maddeler $OH^{\bullet}$ radikali ile reaksiyona girerek organik radikaller oluşturabilmektedir.

$H_2R + OH^{\bullet} \rightarrow HR^{\bullet} + HO_2$

Eğer ortamda oksijen varsa,

$HR^{\bullet} + O_2 \rightarrow HRO_2^{\bullet}$

$HRO_2^{\bullet} \rightarrow R + HO_2^{\bullet}$

$HRO_2^{\bullet} \rightarrow RO + OH^{\bullet}$

OH^- iyonları tarafından başlatılan O_3'un bozunması bir zincir reaksiyonuna yol verir ve sonuçta seçici olmayan $OH^{\bullet}$ radikalleri üretilir.

3. Bitirme-son adım: $OH^{\bullet} + CO_3^{-2} \rightarrow OH^- + CO_3^{-\bullet}$

$OH^{\bullet} + HCO_3^- \rightarrow OH^- + HCO_3^{\bullet}$

Zincir reaksiyonunu sonlandıran bir başka reaksiyon ise iki radikalin reaksiyonudur.

$OH^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + HO_2$

Gerçekleşen radikalik mekanizmanın net reaksiyonu aşağıdaki denklemle verebiliriz.

$3O_3 + OH^- + H^+ \rightarrow 2OH^{\bullet} + 4O_2$ (Net Reaksiyon)

2.1.2 O_3/UV (Ozon–UV)

Ozon moleküllerinin absorpsiyonu 253,7 nm dalga boyunda maksimum olduğu için, ışık kaynağı olarak genellikle kuvars bir kolla sarılmış orta basınçlı cıva lambalar kullanılır. Bu lambalar 200-280 nm dalga boyunda ultraviyole ışık üretirler.

Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olur ya da ozon UV radyasyonuyla reaksiyona girerek OH^- radikalinin oluşumunu sağlar. Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:

$$O_3 + hv + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^-$$

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2OH^- + 3O_2$$

Oksijen radikallerini oluşturmak amacıyla, UV ile aktive edilen ozon molekülleri arasında reaksiyon mekanizması başlar. Bu reaksiyondan sonra, oksijen radikalleri su ile tepkimeye girerek OH^- radikallerini oluşturur.

$$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O(^1D)$$

$$O(^1D) + HO_2 \rightarrow 2OH^-$$

Peyton ve Glaze (1988), ozonun UV ile fotolizi sonucunda H_2O_2'nin ortaya çıktığını gözlemlemiştir.

$$O(^1D) + HO_2 \rightarrow H_2O_2$$

Oluşan H_2O_2, iki mol OH^- radikali oluşturmak için daha sonra fotoliz olabilir. Bu duruma alternatif olarak, ilk önce su içerisinde ayrışabilir ve sonra O_3/H_2O_2 prosesinde meydana geldiği gibi hidroksil radikalleri oluşturmak için ozon ile birlikte zincirleme bir reaksiyon serisine katılabilir. H_2O_2'in fotolizi çok yavaş olduğu için, ikinci yol ozon parçalanması için nötr pH aralığında daha baskındır. Böylece, O_3/UV prosesi reaksiyon mekanizmaları bakımından O_3/H_2O_2 prosesiyle benzerdir ve artan organik parçalanma oranı ozonun parçalanmasını katalize eden H_2O_2 ile açıklanabilir.

Burada dikkatle üzerinde durulması gereken, bu yol ile H_2O_2'nin üretiminin endüstride kullanılan elektrokimyasal yöntemlerden çok daha az verimli olmasıdır. Ayrıca, O_3/UV prosesinin O_3/H_2O_2 prosesinden çok daha pahalı olması beklenmelidir.

O_3/UV prosesi ile organik bileşiklerin artan oksidasyon oranına diğer reaksiyon mekanizmalarının da katkı sağlayabileceği belirtilmektedir. UV ışınlaması bazı organik bileşiklerin doğrudan uyarılmasına olanak sağlayabilir. Uyarılan bileşikler ozon molekülleri ile reaksiyona girerek değişik parçalanabilir ürünleri oluştururlar. Böylece, bu mekanizmanın

verimliliği yüksek ozon konsantrasyonu ile artırılabilir. Normal koşullarda, ozonun kendisi UV ışığını absorbe eder ve UV enerjisi için organik bileşikler ile rekabet eder (Berkün, 2006).

2.1.3 O_3/H_2O_2 (Ozon–Hidrojen Peroksit)

Hidrojen peroksit su içerisinde ozon molekülleri ile çok yavaş reaksiyona girerken, H_2O_2'nin sudaki reaksiyonu sonucu oluşan HO_2^-, moleküler ozon ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir. Glaze ve ark. (1987) yaptıkları çalışmalarda, hidrojen peroksitin ozonla başlayan ve $OH^\bullet$ radikalinin oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonu tetiklediğini belirtmektedirler. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H_2O_2 aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedir. Bu prosesin temel reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

$$H_2O_2 + HO_2 \rightarrow HO_2^- + H_3O^+$$

$$HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2^\bullet + O_3^-$$

$$H_2O_2 + OH^\bullet \rightarrow O_2^- + HO_2 + H^+$$

$$HO_2^- + OH^\bullet \rightarrow OH^- + HO_2^\bullet$$

Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise;

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2OH^\bullet + 3O_2 \qquad \text{(Net Reaksiyon)}$$

şeklinde verilebilir.

Sonuç olarak, düşük konsantrasyonlarda bile HO_2^- iyonları başlangıç ozon parçalanması ve $OH^\bullet$ radikallerinin oluşumunda çok etkilidir. Ozon tarafından tüketilen HO_2^- iyonları değişen kimyasal denge sonucunda tekrar üretilir. Daha yüksek pH değerlerinde daha fazla H_2O_2, HO_2^- iyonlarına ayrışır. Bunun sonucunda, ozon parçalanma oranı, pH değerlerinin artmasıyla artacaktır. Daha sonra, $OH^\bullet$ radikalleri oluşur, bu durumu radikal zincir reaksiyonlarının yayılması ve yüksek pH koşullarındaki ozonlamada meydana gelen benzer mekanizmalarla kirleticilerin oksidasyonu takip eder (Yalçın, 2000).

2.1.4 H_2O_2/ UV (Hidrojen Peroksit - UV)

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık diğeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. 1000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak

kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar yüksektir.

UV ışınlaması altında, H_2O_2'nin fotolizi sonucunda iki mol hidroksil radikali oluşmaktadır. Oluşan radikaller daha sonra organik kirleticilerle reaksiyona girer veya bir H_2O_2, parçalanma-oluşma döngüsüne uğrar.

$$H_2O_2 + hv \rightarrow OH^-$$

$$H_2O_2 + OH^\bullet \rightarrow H_2O + HO_2$$

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

H_2O_2'nin bu parçalanma-oluşma döngüsü, arıtma süresince sabite yakın bir H_2O_2 konsantrasyonunu ifade etmek için kullanılmıştır. Burada dikkat edilmesi gereken durum, aşırı H_2O_2 dozunun radikal parçalanmalarını engelleyebilir olmasıdır. Diğer taraftan da, yeterli H_2O_2, hidroksil üretimini hızlandıran, UV ışığını absorbe edebildiğinden gerekli bir unsurdur.

Ozondan farklı olarak H_2O_2, 200-300 nm dalga boyları aralığında düşük molar absorblama kapasitesine sahiptir. Bu nedenle, su içerisindeki askıda katı maddeler ve organik bileşikler ile UV'yi absorblama rekabetine dayanıklı değildir. Organik bileşikler aktive olduktan sonra, daha hızlı bir şekilde H_2O_2 ile reaksiyona girebilirse, H_2O_2/UV prosesinde baştan sona parçalanmaya daha fazla katkı sağlaması beklenebilir.

2.1.5 O_3/H_2O_2/UV (Ozon - Hidrojen Peroksit - UV)

O_3/H_2O_2/UV prosesinde meydana gelen $OH^\bullet$ radikalleri ile organik kirleticiler foto okside ve mineralize olurlar. UV ışınlaması altındaki elektron transferiyle H_2O_2, O_3 'ün parçalanmasını başlatır ve bu reaksiyon sonucunda $OH^\bullet$ radikalleri üretilir. Bu proseste aşağıda verilen reaksiyonlar gerçekleşmektedir:

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow OH^\bullet + O_2 + HO_2^\bullet \qquad (\text{çok yavaş})$$

$$H_2O_2 \rightarrow OH^- + H^+$$

$$HO_2^\bullet \rightarrow O_2^\bullet + H^+$$

$$HO_2^- + O_3 \rightarrow O_3^- + HO_2^\bullet$$

$$O_2^{-\bullet} + O_3 \rightarrow O_3^- + O_2$$

$$O_3^- + H^+ \rightarrow HO_3$$

$$HO_3 \rightarrow OH^\bullet + O_2$$

$$O_3 + OH^{\bullet} \rightarrow O_2 + HO_2^{\bullet}$$

$$O_3 + HO_2^{\bullet} \rightarrow 2O_2 + OH^{\bullet}$$

Organik kirliliklerin ozonla meydana gelen reaksiyonları, hidrojen peroksitin ilave edilmesiyle oluşan $OH^{\bullet}$ radikallerinin etkisiyle birlikte oksidatif parçalanma oranlarını arttırmaktadır. Bu proses $OH^{\bullet}$ radikallerinin fotokimyasal olarak oluşumunu hızlandırmaktadır (Yalçın, 2000).

2.1.6 H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton Prosesi)

Bir ileri oksidasyon prosesi olan Fenton yaklaşık 100 yıl önce keşfedilmiştir. Ancak, bir oksidasyon prosesi olarak kullanımı 1960'lardan sonrasına rastlamaktadır. Fenton prosesi biyolojik parçalanabilir özelliğinin artırılması, toksisitenin azaltılması, koku ve renk gideriminde etkili olarak kullanılmaktadır. Fenton proses, asidik şartlar altında Fe^{2+} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} + OH^{\bullet}$$

Demir iyonu, H_2O_2'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin ,oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.

$$OH^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow OH^{-} + Fe^{3+}$$

Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe^{3+} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır.

$OH^{\bullet}$ radikalleri üretiminin çok basit bir yöntemidir. Atık sularda demirin bol olduğu düşünülürse atık su arıtımı için bu reaktif oldukça cazip bir oksidasyon sistemidir. Toksik olmayan elementin ve hidrojen peroksitin eldesi kolay ve çevre açısından güvenlidir. Sistem davranışı ancak bir reaksiyon zinciri modeli ile bütünüyle açıklanabilir.

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow H^{\bullet} + FeOOH^{2+}$$

$$FeOOH^{2+} \rightarrow HO_2^{\bullet} + Fe^{2+}$$

$OH^{\bullet}$ radikali, organik bileşikle etkileşir ve bileşiği kimyasal olarak parçalar. Fenton prosesi, oksidasyon ve koagülasyon yöntemlerinin bir kombinasyonu olarak düşünülebilir. Fenton proses, genel olarak dört aşamada gerçekleşmektedir: pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürmedir (Bidga, 1995). Reaksiyon boyunca Fe^{2+} iyonu oluşturulur ve bu serbest demir iyonu atık sudaki boya moleküllerini koagüle

ederek çöktürür. Fenton proses H_2O_2/Fe^{2+} oranına bağlı olarak farklı arıtma fonksiyonlarına sahiptir. Fe^{2+} miktarının H_2O_2'den fazla olması halinde arıtımda oksidasyon yerine kimyasal koagülasyon etkili olmaktadır. Fenton prosesinin avantajları; hem demir hem de hidrojen peroksitin ucuz olması, homojen katalitik yapısından dolayı kütle transfer sınırlamasının olmaması ve prosesin teknolojik olarak basit olmasıdır.

Fenton proseslerinin en büyük dezavantajı; etkin çalışma pH aralığının sınırlı olması ve kullanılan demirli katalizörün çöktürülmesi sonucu oluşan arıtma çamurunun yeniden arıtılmasına ihtiyaç duyulmasıdır. Buna bağlı olarak arıtım maliyetinin artması gibi nedenlerden dolayı tek başına uygulanmaz (Yalçın, 2000).

2.1.7 $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ (Foto-Fenton Prosesi)

Fe^{2+}, H_2O_2 ve UV ışınının kombinasyonu fotofenton proses olarak adlandırılmaktadır. Foto-fenton proses, fenton prosese göre daha fazla hidroksil radikali üretir ve organik kirleticinin bozunma hızını ve mineralizasyonunu önemli ölçüde artırır. Fotokimyasal olarak Fe^{2+}'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{3+}'e yükseltgenen demir iyonlarının çevrimi nedeniyle daha az Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır (Alaton, 2004). Foto-fenton reaksiyonlar 400 nm'ye yakın dalga boyu değerlerindeki fotonları kullanabilirler. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu şartlarda Fe^{3+} komplekslerinin fotolizi ile Fe^{2+} iyonları yeniden üretilir,

$$FeOH^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + OH^{\bullet}$$

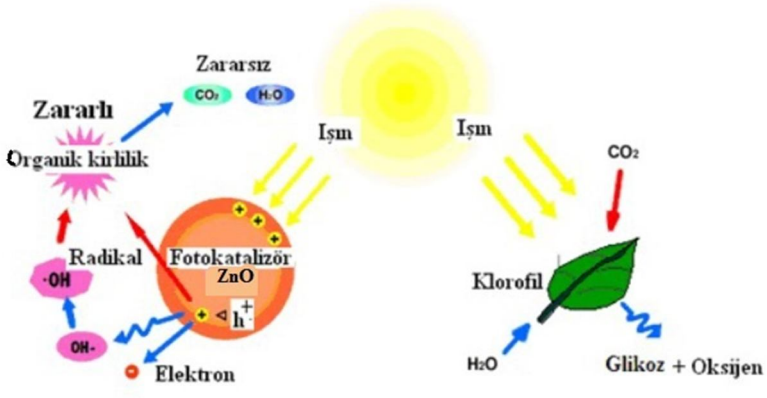
H_2O_2'nin varlığından dolayı Fenton reaksiyon zinciri meydana gelir. Fotofenton proseslerine dair laboratuar ölçekli pek çok çalışma yapılmasına rağmen büyük ölçekli endüstriyel uygulamaları hakkındaki veriler çok kısıtlıdır. Fenton proseslerinin etkin pH aralığının dar olması nedeniyle dikkatli pH izlemesi gerektirir ve arıtma çamurunun giderilmesi halen problemdir.

Fenton proseslerinin verimliliğine etki eden başlıca faktörler, atık suyun pH'ı, reaksiyon sıcaklığı, başlangıç Fe^{2+}, Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonları, içerdiği organik ve inorganik bileşenlerin türleri ve miktarlarıdır (Yalçın, 2000).

2.2 Fotokataliz

Fotokataliz, UV veya güneş ışığı kullanılarak aktif hale getirilmiş bir yarı iletken ile atık sulardaki zararlı maddelerin bulundukları ortamda parçalanarak zararsız ürünlere (su, karbondioksit, mineral tuzlar) dönüşmesini içermektedir.

Fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleşen mekanizma, fotosentez mekanizmasına benzetilebilir. Bitkilerdeki klorofil de bir çeşit fotokatalizör görevi görmektedir. Çünkü klorofil, üzerine düşen güneş ışınlarını absorplayarak, su ve karbon dioksiti oksijen ve glikoza dönüştürürken, fotokatalizör absorpladığı güneş ışınları etkisi ile yüzeyinde kuvvetli yükseltgen türler olan radikalleri (oksit, peroksit ve hidroksil radikalleri) oluşturarak, zararlı organik moleküllerin parçalanarak, su ve karbon dioksit gibi zararsız türlerin oluşmasını sağlar. Bu şekilde birbirine benzetilen fotokataliz ve fotosentez olayları basitçe Şekil 2.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Fotosentez ve fotokataliz arasındaki ilişki
(http://kimyasimya.blogspot.com.tr/2012/10/fotokataliz.html)

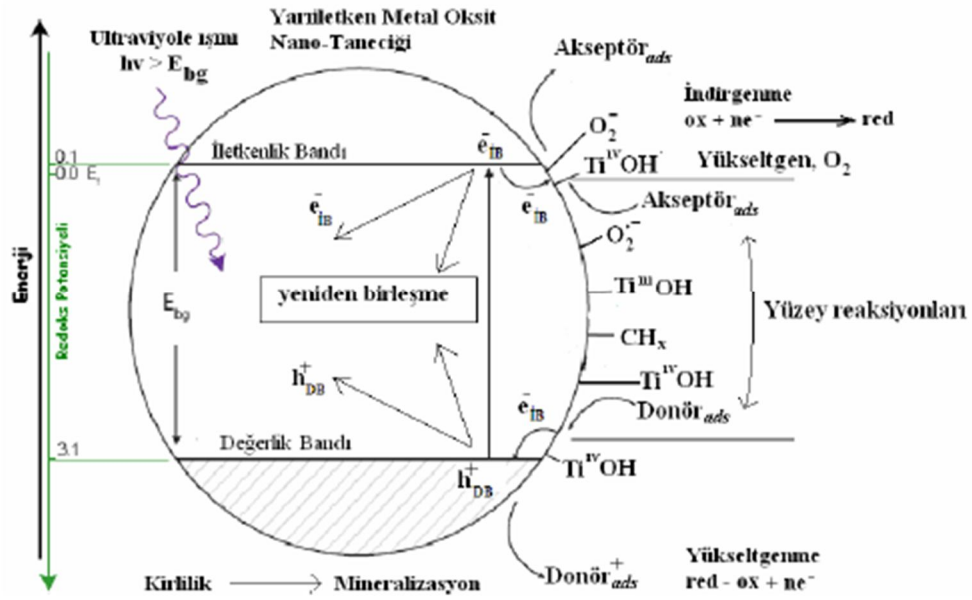
Fotokataliz aşağıdaki özelliklerinden dolayı günümüzde çok kullanılan bir yöntem haline gelmiştir.

- Yöntemin uygulanması bakımından basit olması,
- Maliyetinin düşük olması,
- Yüksek etkinliği,
- Çok düşük organik kirletici seviyeleri sağlayabilmesi,
- Zararsız son ürünler oluşturması.

Bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşen olan reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir (Hermann, 1999):

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

Fotokatalitik reaksiyon, katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonda, reaktantın katalizör yüzeyinde adsorplanması ile başlayıp, parçalanma olayı sona erinceye kadar devam eder. Yarı iletkende elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen yükseltgenme, indirgenme ve elektron"un değerlik bandına geri dönerek elektron boşluklarını yeniden doldurması gibi (elektron/boşluk çiftleşmesi) reaksiyonlar Şekil 2.3.'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Bir yarı iletken yüzeyinde elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar(Sayılkan, 2007)

2.3 Fotokatalizörler

Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. Yeryüzündeki nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde doğal arıtma, güneş ışığı tarafından gerçekleştirilir. Güneş ışınları büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonunda karbondioksit su ve diğer moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar. 1980'li yıllardan başlayarak laboratuvar düzeyinde yapılan çalışmalar sonucunda yarı iletkenlerin güneş ışığı ile gerçekleştirilen bu doğal arıtmayı hızlandırdıkları bulunmuştur. Eski yıllarda UV ışığı ile aydınlatılan ZnO'nun sulu süspansiyonlarında pek çok

değişik organik bileşiğin parçalanmasına neden olduğu saptanmıştır. Ayrıca, SnO_2, ZrO_2, MnO_x, CeO_2, CdS, $SrTiO_3$, Fe_2O_3 ve WO_3 gibi yarı iletken kompleksler fotokatalizör olarak kullanılan maddelerdendir.

İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması gereklidir:

- Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmelidir.
- Saf ve nano boyutta kristal yapıya sahip olmalıdır.
- Kimyasallardan ve dış etkilerden etkilenmemelidir.
- Görünür ışık veya UV ile aktif hale geçebilmelidir.
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalıdır.
- Oldukça geniş yüzey alanına sahip olmalıdır.
- Ucuz olmalıdır.

Bu özelliklere sahip birçok katalizör sentezlenmekte ve sentezlenen katalizörler farklı alanlarda kullanılmaktadır. Çizelge 2.2'de farklı özellikte farklı alanlarda kullanılan uygulamalarını görülmektedir.

Çizelge 2.2. Katalizörlerin özelliklerine göre uygulama alanları (Fujishima, 2000)

Özellik	Kategori	Uygulama
Kendi kendini temizleme	Konut ve ofis binaları için malzemeler	Dış cephe seramikleri, mutfak ve banyo bileşenleri, iç mekan mobilyaları, plastik yüzeyler, alüminyum dış cephe kaplamaları, yapı da kullanılan taşlar ve perdeler, kağıt pencere güneşlikleri.
	İç mekan ve açık hava aydınlatmaları ve ilgili sistemler	İç mekan lamba kapağı olarak yarısaydam kağıtlar, floresan lambaların kaplamaları ve otoyol tüzel lambalarının cam kapakları
	Yollar için malzemeler	Tünel duvarları, ses geçirmeyen duvarlar, trafik lambaları ve reflektörler
	Diğerleri	Çadır malzemesi, hastane giysileri ve üniformalar için kumaş ve arabalar için kaplama spreyi
Hava temizleme	İç mekan hava temizleyiciler	Oda havası temizleyiciler, fotokatalist teçhizatlı hava şartlandırıcılar ve fabrikalar için iç mekan hava temizleyiciler
	Dış mekan hava arındırıcıları	Otoyollar, karayolları ve yürüyüş yolları için beton, tünel duvarları, ses geçirmeyen duvarlar ve yapı duvarları
Suyun arındırılması	İçme suyu	Nehir suyu, yer altı suyu, göller ve su deposu tankları
	Diğerleri	Balık besleme tankları, drenaj suyu ve endüstriyel atık sular

Çizelge 2.2. Katalizörlerin özelliklerine göre uygulama alanları (Fujishima, 2000) (Devamı)

Tümör karşıtı faaliyet	Kanser tedavisi	Endoskopi gibi araçlar
Kendi kendini sterilizasyon	Hastane	Ameliyat odalarını kaplayan seramikler, tıbbi sondalar için silikon kauçuklar, hastane giysileri ve üniformalar
	Diğerleri	Umumi tuvaletler, banyolar ve fare yetiştirme odaları

Son yıllarda yapılan çalışmalarla birlikte heterojen katalizlenme proseslerinde en uygun olabilecek katalizörlerden birisinin, nanokristal ZnO fotokatalizörü olduğu belirlenmiştir. ZnO'nun fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve ZnO'yu hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır.

ZnO güneş ışığındaki ultraviyole ışınları soğurabilir. Düşük maliyetli olması, zehirli olmaması, geniş bant aralığına sahip oluşu ve kolaylıkla katkılanabilmesi, elektrolitle kontaklar dahil edildiğinde bozunma ve aşınma oluşmaması gibi sebepler dolayısıyla günümüzde çok fazla ilgilenilen bir malzemedir. Genellikle oksitlerinin çoğu kimyasal olarak kararlıdır ve havadaki oksijenle tepkimeye girmez.

Fotokatalizörler olarak yarı iletken metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yarı iletken maddeler, bant teorisi ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri bant adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar. Malzemeler bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine neden olan etki ışık ise bu tür maddelere "fotokatalizör" adı verilir (Sayılkan, 2007). Şekil 2.2'de yalıtkan, yarı iletken ve iletken bant enerji seviyeleri görülmektedir.



Şekil 2.2. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken enerji bant seviyeleri (Skoog, 2013)

Bant teorisine göre, valans bandı; uygulanacak bir dış etki ile uyarılabilecek elektronlarla dolu enerji seviyesi, iletkenlik bandı ise; elektronlar uyarılıncaya kadar boş kalan enerji seviyesi olarak tanımlanır. Şekil 2.2'de gösterilen Ef; bant enerji aralığının ortasındaki enerji seviyesidir. Bu enerji seviyesi, yarı iletkenin sentez aşamasında ilave edilen herhangi bir katkı maddesinin türüne ve derişimine göre değişmektedir (Sayılkan, 2007). İlave edilen katkı maddesinin (genellikle geçiş metal iyonu ve az da olsa ametaller) türüne göre yarı iletkenin enerji aralığı kontrol edilerek istenilen niteliklerde yarı iletkenler üretilebilmektedir.

Yarı iletkenler, elektrik iletkenliği bakımından, iletken ile yalıtkan arasında kalan maddelerdir. Normal durumda yalıtkan olan bu maddeler ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında bir miktar değerlik elektronlarını serbest hale geçirerek iletken duruma gelirler. Uygulanan bu dış etki veya etkiler ortadan kaldırıldığında ise yalıtkan duruma geri dönerler. Yarı iletkenlerin başlıca şu özellikleri vardır:

- İletkenlik bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer alırlar.
- Normal halde yalıtkandırlar.
- Ancak ısı, ışık ve manyetik etki altında bırakıldığında veya gerilim uygulandığında bir miktar valans elektronu serbest hale geçer, yani iletkenlik özelliği kazanır.
- Bu şekilde iletkenlik özelliği kazanması geçici olup, dış etki kalkınca elektronlar tekrar atomlarına dönerler.
- Tabiatta basit eleman halinde bulunduğu gibi laboratuvarda bileşik eleman halinde de elde edilir.
- Yarı iletkenler kristal yapıya sahiptirler. Yani atomları kübik kafes sistemi denilen belirli bir düzende sıralanmıştır.
- Bu tür yarı iletkenler, yukarıda belirtildiği gibi ısı, ışık, etkisi ve gerilim uygulanması ile belirli oranda iletken hale geçirildiği gibi, içlerine bazı özel maddeler katılarak ta iletkenlikleri arttırılmaktadır.
- Katkı maddeleriyle iletkenlikleri arttırılan yarı iletkenlerin elektronikte ayrı bir yeri vardır.

Bir yarı iletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton (hν) ile temas ettiğinde, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Elektronun

uyarılması sonucu iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e_{iB}^-) değerlik bandında ise elektron boşluğu (h_{DB}^+) oluşur.

Uyarılan elektronlar indirgen reaktif olarak, elektron boşlukları ise yükseltgen reaktif olarak davranmaktadır. Bir yarı iletkende elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır. Dolayısıyla yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilebilir.

Yarı iletken fotokatalizör olarak oldukça fazla sayıda metal oksitler ve sülfürler kullanılmaktadır (ZnO, TiO_2, ZrO_2, Fe_2O_3, SiO_2, Nb_2O_5, CdS, SnO_2 vb). Bant boşluğu enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Başka bir deyişle, ışınlanan veya uyarılan yarı iletken parçacık kafeslerinin değerlik bandında boşluklar (h_{DB}^+) oluşturmak için, elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır (Karunakaran, 2005).

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

Eğer, hv enerjili bir foton ($hv=E_b$ veya $hv>E_b$) yarı iletken tarafından soğurulursa, değerlik bandında bulunan elektronlar, iletkenlik bandına geçerek yarı iletken uyarılır. Uyarılma sonucunda, değerlik bandında pozitif elektron boşluğu (h_{DB}^+) oluşurken, iletkenlik bandında da elektron yoğunluğu (e_{iB}^-) oluşur.

$$\text{Yarıiletken} + hv \rightarrow e_{iB}^- + h_{DB}^+$$

$e_{iB}^{-} + D \rightarrow D^{-\bullet}$

$h_{DB}^{+} + D \rightarrow D^{+\bullet}$

Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar birlikte, redoks reaksiyonlarında yer alırlar ve yarı iletken yüzeyinde redoks reaksiyonlarının başlamasına neden olur.

Adsorplanmış OH^- iyonlarının veya H_2O moleküllerinin oluşan pozitif boşluklar ile oksidasyon reaksiyonları, farklı organik bileşiklerin bozunmasını sağlayacak OH^- radikallerini oluşturur. Bunlar genellikle e_{iB}^{-}/h_{DB}^{+} (elektron/boşluk) çifti olarak tanımlanır ve gösterdikleri redoks özellikleri sayesinde, yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesinde son derece önemli rol oynar. Suyun bir elektronlu oksidasyonu sonucunda OH• radikalleri meydana gelir.

$h_{DB}^{+} + OM \rightarrow Yükseltgenmiş\ OM$

$h_{DB}^{+} + H_2O \rightarrow h_{DB}^{+} + OH^{\bullet}$

Buna ilave olarak iletim bandındaki elektron da O_2 ile reaksiyona girerek süperoksit ($O_2^{-\bullet}$) iyonlarını oluşturur.

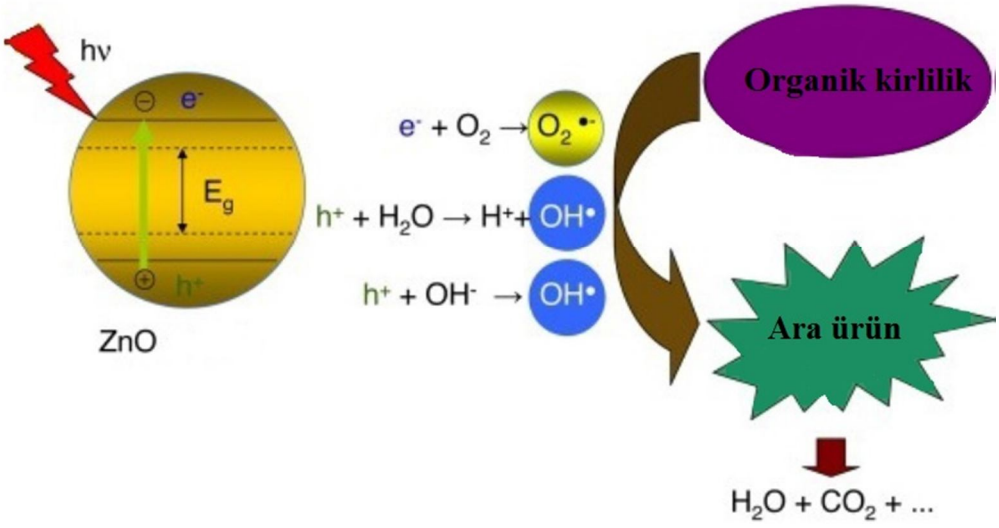
$e_{iB}^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{-\bullet}$

$O_2^{-\bullet}$ de H_2O ile reaksiyona girerek OH•, OH^- ve O_2 oluşturur.

$2\,O_2^{-\bullet} + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2OH^- + O_2$

$H_2O_2 + e_{iB}^{-} \rightarrow OH^- + OH^{\bullet}$

Yukarıda eşitliklerle verilen fotokataliz mekanizmasının ZnO fotokatalizörüne ait şematik olarak gösterilmesi Şekil 2.4'te görülmektedir.



Şekil 2.4. ZnO fotokatalizörü varlığında organik kirliliklerin fotokatalitik olarak bozunması

2.4 Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler

Fotokatalitik aktivite, fotokatalitik reaksiyonun bağıl veya kesin hızı olarak tanımlanmaktadır (Kaneko, 2002). Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi; yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu, kristal boyutu ve kristal türü, ilave edilen metal iyonunun türü, miktarı ve bunlardan oluşan oksitler, uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama süresi, ortam sıcaklığı, çözeltideki boya derişimi, ortamda bulunan anyon ve katyonlar ve pH gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Bu faktörlerin çoğu, katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorplanan miktarı, elektron ve boşlukların yeniden birleşmesi ve katalizör yüzeyindeki aktif kısımların azlığı veya fazlalığı ile yakından ilişkilidir. Bilindiği gibi elektronların fotokatalizör-çözelti (veya gaz) ara yüzeyine transferi ve e^-_{IB} ile h^+_{DB}'nin yeniden birleşmesine ilişkin yarışmalı reaksiyon özellikle, katalizörün tanecik büyüklüğü, yüzey alanı, kristal ve yüzey yapısı ile son derece ilişkilidir. Fotokatalizörün etkinliğini artırmak için ara yüzeye transfer reaksiyonları zenginleştirilmelidir.

Fotokatalitik aktiviteye etki eden faktörleri aşağıdaki başlıklar halinde sıralayabiliriz (Konstantinou, 2004):

2.4.1 Yüzey alanının ve partikül boyutunun etkisi

Fotokatalitik olarak herhangi bir kirliliğin katalizör yüzeyinde parçalanarak uzaklaştırılması katalizör yüzeyinde gerçekleştiği için, katalitik aktivite doğrudan adsorpsiyonun gerçekleştiği toplam yüzey alanına ve buna bağlı olarak tanecik boyutuna önemli ölçüde bağlı olacaktır. Bu parametre üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen, fotokatalitik aktivitenin yarı iletkenin yüzey alanından ve tanecik boyutundan nasıl etkilendiği, henüz kesinlik kazanmamıştır. Yapılan bazı çalışmalarda yarı iletkenin yüzey alanı arttıkça fotokatalitik aktivitenin arttığı görülürken, bazı çalışmalarda bu durumun tam tersi bir olay gerçekleştiği görülmektedir.

2.4.2 Metal iyonu ilave edilmesi

Fotokatalitik aktivite gösteren yarı iletken, başka bir faz ile temas ettiği zaman; yarı iletken içerisinde yeniden bir yük dağılımı olmaktadır. Hareketli yük taşıyıcıları, yarı iletken

ve temas ettiği faz arasında transfer olduğunda, yarı iletkenin elektronik bant potansiyeli, yüzeye yakın bölgelerde yükün birikmesine veya tükenmesine bağlı olarak bozulabilmektedir.

Yeterli miktarda ışın ile uyarılan elektronlar, değerlik bandından iletkenlik bandına doğru uyarılırken, aktivite göstermek üzere katalizör yüzeyine doğru hareket ederler. Bunun sonucunda, $e^-_{İB}$ ile h^+_{DB}'nın bir araya gelerek çiftleşmesini engelleyerek, oldukça etkin bir katalitik aktivitenin gerçekleşmesine neden olurlar. Bu potansiyel değişimi, yüzeye ilave edilen metal iyonu (genellikle metal tuzları) aracılığıyla önemli ölçüde değiştirilebilmektedir (Stathatos, 2000). Metal iyonunun ilave edilmesi sonucunda uygun potansiyel değişimi oluşarak, katalizör yüzeyinde indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği bir bölge meydana getirilmiş olur.

İlave edilen metalin derişimi de fotokatalitik aktivitede önemli rol oynamaktadır. Bazı çalışmalarda, yüksek derişimde metal iyonunun ilave edildiği durumlarda, yarı iletken yüzeyindeki aktif bölgelerin azalması, fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olduğu tespit edilmiştir.

2.4.3 Kirlilik derişiminin etkisi

Fotokatalitik amaçla kullanılacak olan bir yarı iletkenin aktivitesi, ortamda bulunan kirliliğin miktarına da son derece bağlıdır. Bir yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesi, dolayısıyla kirliliğin parçalanma hızı, yarı iletken yüzeyinde kirliliği yükseltgeyerek parçalanmasına sebep olan OH radikalleri ile son derece ilişkilidir. Genellikle belli bir seviyeye kadar, kirlilik (örneğin boya) derişimindeki artışın, kirliliğin parçalanma hızını artırdığını, ancak derişimde belirli bir seviyeden sonra görülen artışın, kirliliğin parçalanma hızında önemli bir azalmaya sebep olduğu belirlenmiştir (Kabra, 2004). Kirliliğin başlangıç derişimi belirli bir değere kadar arttığı zaman, yükseltgeyici türler ile kirlilik oluşturan moleküller arasında gerçekleşen tepkimenin hızı da artmaktadır. Bu durumda ortamda bulunan kirlilik kolayca yükseltgenerek parçalanmakta ve zararsız türlerin oluşumu kolayca gerçekleşmektedir. Ancak, kirliliği oluşturan molekül derişimi belli bir değerin üzerinde olduğu zaman, yarı iletkenin katalitik aktivitesinde azalma ortaya çıkmaktadır. Çünkü kirlilik oluşturan moleküller, yarı iletkenin yüzeyine düşen ışınla aktif hale geçen bölgelerin kapatılmasına neden olarak, kirliliklerin yükseltgenerek parçalanmasını sağlayan OH radikallerinin oluşmasını engellemektedir. Başka bir sebep ise, ortamdaki kirlilik moleküllerin derişiminin artması sonucu, katalitik aktivitenin oluşumunu sağlayan ultraviyole ışınlarının

önemli bir kısmı, kirlilik oluşturan moleküller tarafından daha çok absorplanarak, yarı iletken yüzeyinde kirlilik moleküllerinin parçalanmasını sağlayan OH ve O_2 radikallerinin oluşumunun engellenmesi nedeniyle, fotokatalitik parçalanma tepkimesinin hızının yavaşlamasına neden olmasıdır.

2.4.4 Fotokatalizör miktarının etkisi

Fotokatalitik tepkimelerde, yarı iletken yüzeyine düşen ışın fotonlarının tamamen soğurulabilmesini sağlamak ve gereksiz yere fazla miktarda yarı iletken kullanımından kaçınmak için, maksimum fotokatalitik aktivite sağlayan katalizör miktarının belirlenmesi gereklidir. Ancak, gerekli olan katalizörün optimum miktarının ne olacağı aynı zamanda ortamdaki kirlilik derişimi ile doğrudan ilişkilidir.

Katalizör miktarının etkisini, fotokataliz tepkimesinin gerçekleştirildiği ortamlar göz önüne alınarak iki farklı şekilde değerlendirmek gerekir. Eğer fotokatalitik parçalama tepkimesi, katalizör ve kirlilik moleküllerinin bir arada bulunduğu bir süspansiyonda gerçekleştiriliyorsa, katalizör miktarı değiştikçe fotokatalitik aktivitesi de değişmektedir. Ancak maksimum miktarının ne kadar olacağı, katalizörün sentez yöntemine, yüzey özelliklerine (tanecik boyutu, yüzey alanı vb.) ve parçalanacak moleküllerin yapısına son derece bağlıdır. Bu tür ortamlarda genellikle, katalizör miktarı belli bir orana kadar arttıkça, kirlilik oluşturan moleküllerin fotokatalitik parçalanma hızı da doğrusal olarak artmaktadır. Fotokatalitik parçalanma hızı, katalizör miktarının belirli bir değerin üzerinde olduğunda yavaşlamaktadır. Katalizör miktarı arttıkça, süspansiyon içerisinde gönderilen ışın etkisi ile uyarılarak aktif hale geçen yarı iletken taneciklerin yanında, ışın ile etkileşemediği için temel halde duran tanecikler de mevcut olacaktır.

2.4.5 Işık şiddetinin etkisi

Fotokatalitik aktivitenin başlatılması için yarı iletkenler, sahip oldukları bant boşluğu enerjisine eşit veya daha büyük bir ışınla uyarılmak zorundadırlar. Fotokataliz tepkimesinde kullanılacak yarı iletkenin türüne göre, kullanılan ışığın şiddetine bağlı olarak fotokataliz tepkimesinde bazı değişiklikler meydana gelebilmektedir. Katalizör yüzeyi, düşük ışın şiddetine sahip bir ışınla ışınlandığında, parçalanma tepkime hızı ışının yoğunluğu ile doğrusal olarak artış göstermektedir. Orta şiddette ışın ile ışıklandırıldığında hız, ışık

yoğunluğunun karesi ile orantılı olarak artmaktadır. Işın şiddeti daha da artırıldığında, gözlenen etki düşük ışın şiddeti ile hemen hemen aynıdır, yani hız ışının yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Eğer çok yüksek ışın şiddeti kullanılacak olursa, bazen elektron ve boşluk çiftinin yeniden bir araya gelmesi söz konusu olabiliyor ki, bu durumda hız arzu edilen oranda artmamış olmaktadır. Işın kaynağı olarak ultraviyole ışın yerine, doğrudan güneş ışınları kullanıldığında, belli bir süre sonunda fotokatalitik parçalanma hızının, başlangıçta arttığı, belirli bir süre sonunda ise sabit kaldığı belirlenmiştir. Bunun nedeni, belirli bir süre sonunda ışın yoğunluğunda çok fazla değişmenin olmamasıdır.

2.4.6 Su moleküllerinin etkisi

Yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesine su moleküllerinin önemli bir etkisi vardır. Fotokataliz ortamında bulunan su molekülleri, yarı iletkenin ultraviyole ışınları ile etkileşmesinin hemen ardından, yüzeyden oksijen atomlarının ayrılması ile oluşan boşluklara, yükseltgen olarak etki yapacak olan hidroksil radikallerini oluşturmak üzere yüzeyden ayrılır.

Fotokataliz tepkimelerinde, yarı iletkenin gerek tanecik olarak, gerekse ince bir film şeklinde kullanılmasında, yarı iletken yüzeylerinin hidrofilik özellik kazanması önemli bir rol oynamaktadır.

2.5 ZnO

Çinko oksit beyaz renkte, kristal yapıda bir toz olup, özgül ağırlığı 5,606, erime noktası 1975°C'tır. Çinko oksit suda çözünmezken, asitler ve bazlarda oldukça çözünür. Ticari üretimi, Zn metalinin hava oksijeni ile oksitlenmesi ile yapılmaktadır. Elektriksel özellikleri açısından çinko oksit, II-VI grup n-tipi yarıiletken bileşiklerden biri olup, oda sıcaklığında yaklaşık 3,5 eV yasak enerji aralığına sahiptir. Çinko oksit yüksek elektriksel iletkenliğe, görünür bölgede yaklaşık %80 - %90 optik geçirgenliğe ve 10^{-3} - 10^{+2} Ωcm değerleri arasında bir elektriksel dirence sahiptir (Akçalı, 1999, Muller 1997). ZnO son yıllarda iyi performans özelliklerinden dolayı güneş pillerinde (Crossay, 2012), gaz sensörlerinde (Lee, 2013), diyotlarda (Lupan, 2011) ve fotokatalizde (Kaneva, 2010; Eskizeybek, 2012; Haspulat, 2013) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

2.6 ZnO Nanopartiküllerinin Sentez Yöntemleri

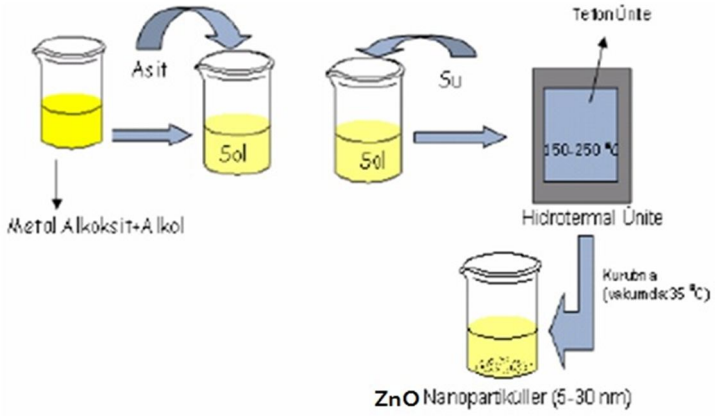
Yarı iletken fotokataliz tepkimeleri ışın ile uyarılma sonucu oluşan kimyasal tepkimelerdir. Bunlarla ilgili birçok araştırma yapılmış olup, fotokatalitik aktiviteye sahip yarı iletkenlerin sentezi ile ilgili birçok sentez yöntemi literatürde yer almış durumdadır. Hem temel hem de endüstriye yönelik uygulamalı çalışmalarda en önemli faktör, birçok amaca hizmet eden bir yarı iletkenin ekonomik olan bir sentez yöntemi ile sentezlenerek uygulanmasıdır. Çünkü fotokatalitik çalışmalarda geniş özelliklere sahip, üstelik görünür bölge ışınları ile fotokataliz tepkimelerinde kullanılabilecek uygun bir katalizör elde etmek oldukça zordur. Örneğin; hangi yöntemle sentezlenmiş olursa olsunlar bu yarı iletkenler, tanecik büyüklüğü, yüzey alanları, kristal formları, sentez aşamalarında ortama ilave edilen metal iyonları veya metal oksitlerinin türü ve ilave edilen miktarları, kaplandıkları yüzeylere kazandırdıkları özellikler bakımından birbirlerinden farklı özelliklere sahiptirler.

2.6.1 Hidrotermal yöntem

Tanım olarak, herhangi bir heterojen kimyasal reaksiyonun çözücü ortamında bir atm basınçtan daha yüksek basınçta ve kısmen daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesi işlemidir. Sol-jel yönteminin değişik bir uygulaması veya modifiye edilmiş hali olarak kabul edilebilir. Çünkü bu yöntemin temel esası da sol-jel reaksiyonlarına dayanmaktadır. En önemli farkı, yarı iletken tanecik sentez tepkimesinin, yüksek basınçta 150-250 °C gibi düşük sıcaklıklarda tepkimenin sonlandırılmasıdır. Hidrotermal yöntemle sentezlenen tozlar, homojen dağılıma sahip taneciklerden oluşur ve son derece saf ve yüksek kristal yapıya sahiptir. Taneciklerin yapıları kontrol edilebilmektedir ve oldukça küçük tanecik dağılımına sahip oldukları için de istenen amaca uygun ince filmler için gereken özelliğe sahiptir. Bu yöntemin bazı genel avantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

- Enerji tasarrufu sağlanmaktadır.
- Ürün tamamen saf olarak elde edilmektedir.
- Deney düzeneği karmaşık değildir, yeni fazların ve kararlı yeni komplekslerin sentezini mümkün kılmaktadır.
- Homojen çöktürme yapılmaktadır.
- Elde edilen tanecikler nanoboyuta sahiptir.

Hidrotermal yöntem ile fotokatalitik özelliğe sahip ZnO taneciklerinin sentezi basitçe Şekil 2.5'te olduğu gibi gösterilebilir.

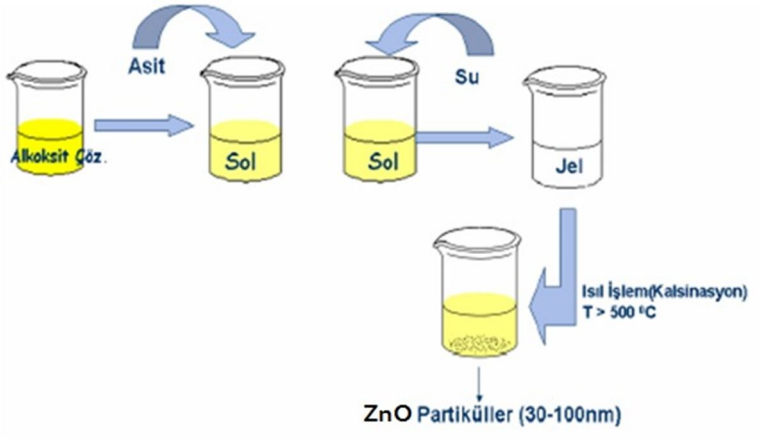


Şekil 2.5. Hidrotermal yöntem ile fotokatalitik ZnO taneciklerinin sentezi (Gürmen, 2008)

Hidrotermal yöntemin sol-jel yöntemine göre en büyük dezavantajı, sentezlerin yapılabilmesi için pahalı olan otoklav sistemine ihtiyaç duyulmasıdır. Nanoboyuta sahip taneciklerin sentezi tamamen kapalı ortamda gerçekleştirilmekte, herhangi bir miktarda sentez için kullanılan organik çözücülerin azalmasını engellemektedir. Bu da, çözücülerin tekrar sentez aşamasında kullanılabileceğini düşündürebilir. Pahalı otoklav sisteminin getirdiği dezavantajı da ortadan kaldırabilecek en büyük avantajı, sentezlenen nanoboyuta sahip taneciklerin amfilik özelliğe sahip olmasıdır. Sentez tepkimesi basınç altında 150-250 °C sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden, elde edilen nanoboyutlu tanecikler, yüzeylerinde bir miktar alkil ve hidroksil grupları içermektedir. Bu gruplar sayesinde bu nanotanecikler, amaca göre, istenirse polar istenirse apolar çözücü sistemlerinde kolayca şeffaf soller oluşturabilmektedir.

2.6.2 Sol-jel yöntemi

Sol-Jel yöntemi yarı iletkenlerin sentezinde en fazla kullanılan yöntemlerden biridir. Başlangıç maddesi olarak hemen tüm çalışmalarda, metal alkoksitler kullanılmakta olup, tepkimenin esası, oda sıcaklığında katalizörlü ortamda, metal alkoksitlerin hidroliz-kondenzasyon tepkimelerine dayanmaktadır (Sayılkan, 2005). Sol-jel yöntemi ile fotokatalitik özelliğe sahip ZnO taneciklerinin sentezi basitçe Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Sol-Jel Yöntemi ile fotokatalitik ZnO taneciklerinin sentezi (Gürmen, 2008)

Bu yöntem;

- Düşük sıcaklıkta çalışma olanağı sağlaması,
- Organik çözücülerin kullanılabilmesi,
- Saf maddelerin sıvı olan çözeltilerinin kullanılarak homojenliğin moleküler seviyede sağlanması,
- Hidroliz-kondenzasyon tepkimelerinin gerçekleştirilmesinde düşük sıcaklığın kullanılması, böylece yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğabilecek kayıpların önlenmesi,
- Deneysel çalışmaların atmosferik koşullarda, basit cam malzemeler ile gerçekleştirilebiliyor olması.

gibi birçok avantaja sahiptir.

Sol-jel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam ve kompozit malzemeler üretim tekniğine verilen genel isimdir.

Metal oksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesidir. Bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın gitgide büyüyüp sistem içerisindeki bütün noktalar ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesidir.

Sol-jel yönteminde polimerizasyon üç adımda gerçekleşir.

- Monomerelerin polimerizasyonu ile taneciklerin oluşması
- Taneciklerin büyümesi

- Taneciklerin bir zincir içerisinde bağlanması ve sonra sıvı içerisinde ağ yapısı oluşması yoluyla kalınlaşarak jelleşmesidir.

Polimerizasyon sırasında etkili olan faktörler; pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, konsantrasyon, katalizör türü ve miktarı, yaşlandırma sıcaklığı ve yaşlandırma süresidir.

2.6.3 Elektrospinning (Elektro eğirme)

Elektro-eğirme teknolojisi sol-jel yöntemi ile birleştirildiğinde, polimer veya seramik çözeltiden belirli bir elektrik alan altında sürekli nanofiber, nanotüp ve dolgulu nanofiber üretimi sağlamaktadır. Elektro-eğirme (elektrospinning), katı ve boşluklu içyapılı, uzun boylarda, homojen çapta ve çeşitli komposizyonlarda nanofiber üretimi sağlayan bir yöntemdir. Bu proses 3 temel bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler yüksek voltaj güç sağlayıcısı, spinneret (metalik iğne) ve toplayıcıdır. Spinneret, içerisinde polimer solüsyonu veya eriği bulunan bir şırınga ile birleşiktir. Şırınga pompasının kullanımı ile solüsyon iğneye doğru sabit ve kontrol edilebilir bir hızda beslenir. Yüksek voltaj uygulandığı zaman (1 ile 30 kV arası genellikle) iğne ağzında asılı duran polimer damlacığı elektriklenir ve indüklenmiş olan yük yüzeye eşit olarak dağıtılır. Elektrostatik etkileşimlerin altında; sıvı damla, Taylor koniği olarak bilinen bir konik nesne içine doğru şekil değişimine uğrar. Bu elektriklenmiş jetin uzaması ipliksi yapı oluşur. Sıvı jetin devamlı uzamasıyla ve çözücünün buharlaşmasıyla beraber çapı 10-200 nm aralığında nanofiberler üretmek mümkündür. Elektro-eğirme yöntemi yüksek yüzey alanı/ hacim oranı, yüksek uzunluk/ çap oranı ve gözenek boyutunu kontrol edebilme olanağı sağlar.

2.6.4 Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi

Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi (Chemical Vapour Condensation, CVC) ilk olarak 1994'de Almanya'da geliştirilmiş olup, yüksek miktarda nanopartikül üretimi için ideal bir yöntemdir. Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak metal organikler, karboniller, klorürler ve hidrürler gibi buhar fazına kolaylıkla geçebilen bileşikler kullanılmaktadır. CVC yöntemin en büyük avantajı farklı kimyasal içerikli başlangıç malzemelerinin ticari olarak kolaylıkla temin edilmesinden dolayı neredeyse her çeşit malzemenin geniş bir kimyasal bilesimde üretiminin mümkün olmasıdır. Aglomera olmamış nanopartiküllerin hazırlanması

ve isteğe bağlı olarak çekirdek-kabuk veya içi boş partiküllerin üretilebilmesi yöntemin başka bir avantajı olarak kabul edilmektedir (Gürmen, 2008).

2.6.5 Sprey piroliz yöntemi

Sprey piroliz yöntemi, elde edilecek yarı iletken film için hazırlanan uygun çözeltilerin karıştırılarak sıcak taban üzerine püskürtülmesiyle yapılan bir kimyasal çöktürme tekniğidir. Bu yöntemle elde edilen filmler polikristal yapıda oluşmaktadır.

Sprey piroliz yöntemiyle elde edilen filmlerin kalitesi düşük olmasına rağmen püskürtme yönteminin basit olması, ekonomik olması ve film büyüme hızının yüksek olması gibi avantajları vardır. Ayrıca, bu yöntemde elde edilen materyallerin özellikleri, püskürtme şartlarının uygun bir şekilde kullanılması ile kontrol edilebilir veya değiştirilebilir. Püskürtme parametrelerindeki değişimler, elde edilen filmlerin özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar; püskürtme hızı, taban sıcaklığı, taban ile püskürtücü arasındaki mesafe, tabanın cinsi, püskürtme zamanı, gaz ve çözeltinin akış hızları, püskürtme süresi ve püskürtme başlığı tarafından püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiğidir. Bu yöntemde, çözelti damlacıkları film oluşturacak tabana yaklaştığı zaman tamamen buharlaştırılmış olması ideal taşınma olarak tanımlanır.

Sprey piroliz yönteminde genellikle üç çeşit taban materyali kullanılmaktadır. Birincisi silikonlu camlardır. Bu camlar yalıtkan olduklarından dolayı yarıiletken tabakalar çöktürülmeden önce, kontağı sağlayacak iletken tabaka bu cam tabanların üzerinde oluşturulmalıdır. Bu tabaka, hem iletken hem de şeffaf olmalıdır. Bu tabakaların hazırlanması oldukça pahalı ve zordur. İkincisi metal tabanlardır. Bu tabanların en yaygın olarak kullanılanları paslanmaz çelik, tungsten, titanyum ve alüminyum gibi metallerdir. Bu tabanlardan başka özel olarak yapılmış payreks camlar, seramik, plastik ve polimer tabanlarda kullanılmaktadır (Köse, 1993).

2.6.6 Kimyasal buhar biriktirme

Ortalama kapalı bir kap içinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin buhar halindeki bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir malzeme ile kaplanması kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition, CVD) yöntemi olarak tanımlanır.

Yöntem temelde buhar fazından ve basıncı istenilen değerlere ayarlanmış bir ortamda kimyasal yöntemle katı kaplama malzemesi üretmeye dayanır. Kimyasal buhar biriktirme yönteminin en önemli avantajı kaplamanın kaplanan metali her tarafta uniform olarak kaplaması, kaplanmayan yer kalmamasıdır. Ayrıca kaplama stokiyometresi, morfolojisi, kristal yapısı ve yönü, kaplama parametreleri değiştirilerek kontrol altına alınabilir.

CVD yöntemi, gaz fazından katı bir maddenin çökeltilmesini içeren bir grup prosesin genel ismidir ve fiziksel buhar biriktirmeye (PVD) bazı bakımlardan benzerdir. Özellikle PVD yönteminin diğerlerine nispeten daha düşük işlem sıcaklıklarında yapılabilmesi ve geniş kaplama kalınlık aralıklarında kaplamaların elde edilmesi, PVD yöntemine daha geniş kullanım alanları sunmaktadır.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Fotokatalitik olarak herhangi bir kirliliğin katalizör yüzeyinde parçalanarak uzaklaştırılması katalizör yüzeyinde gerçekleştiği için, katalitik aktivite doğrudan adsorpsiyonun gerçekleştiği toplam yüzey alanına ve buna bağlı olarak tanecik boyutuna önemli ölçüde bağlıdır. Bu parametre üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen (Cao, 1999, Kim, 2001, Kemp, 2006, Venkatachalam, 2007, Hung, 2007), fotokatalitik aktivitenin yarı iletkenin yüzey alanından ve tanecik boyutundan nasıl etkilendiği, henüz kesinlik kazanmamıştır.

Lai ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, ZnO nanopartikülün hidrotermal yöntem kullanılarak sentenlenmiştir. Sentez sırasında çinko asetat dihidrat, sitrik asit ve sodyum hidroksit kimyasalları kullanılmıştır. Farklı miktarlarda kullanılan sitrik asit, düşük miktarlarda kullanıldığında, ultrasonik muamele ile birlikte Zn iyonlarının dağılımı ve kompleksleşmesinin arttığını tespit etmişlerdir. FT-IR spektroskopisi, SEM, TEM, XRD, TG, DRS sperktroskopi yöntemleri elde edilen ZnO nanopartiküllerinin karakterize edilmesi için kullanılmıştır. Fotokatalitik etkinliği rodamin B boyası kullanılarak UV ışık altında incelenmiştir. Sonuçlar, fotokataliz çalışmaları için ümit vaat eden bir katalizör olduğunu göstermektedir (Lai, 2011).

Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, TiO_2, ZnO ve CeO_2 yarı iletkenlere farklı oranlarda Ag nanokompozitleri karıştırarak güneş ışığı altında fotokatalitik aktivitelerine bakmışlardır. Ag katkılı metal oksit nanokompozitlerinin fotokatalitik aktivitesinin metilen mavisi boyasındaki renk gideriminde daha etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. Elde ettikleri en iyi nanokompozit Ag-TiO_2 nano kompoziti olmuştur ve yaklaşık 2 saatte metilen mavisi boyasının %100 renk giderimi sağlamıştır (Liu, 2015).

Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, ZnO nanopartikülün hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bu sentez sırasında kullanılan ham maddeler $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ ve $NH_3.H_2O$ 150 °C'de 10 saat bekletilmiştir. XRD, FTIR, SEM ve TEM analizlerinden ZnO yapısının hegzogonal olduğu görülmüştür. Boyutlarının bir kısmının 5–20 μm arasında, bir kısmının 1–5 μm arasında genel yoğunluğun ise 0,5–3 μm arasında olduğu görülmüştür. PL analizleri sonucunda ise ZnO yapısının oda sıcaklığında 362, 384 ve 485 nm boylarında pik verdiği görülmüştür (Wang, 2013).

Saedy ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, hidrotermal yöntem başarılı bir şekilde uygulanmış ve $CuO/ZnO/Al_2O_3$ (CZA) arasındaki oran 6:3:1 olarak kullanılmıştır. Kristalizasyon 3, 6, 9 ve 12 saat gibi farklı süreler olarak uygulanmıştır. Nanopartiküllerin karakterizasyonunda XRD, FESEM, EDX, FTIR, TG ve BET analizleri yapılmıştır. XRD sonuçlarından metal oksit yapısının ortalama boyutunun 20 nm olduğu görülmüştür. EDX analizlerinden homojen bir yapısı olduğu ve farklı çalışma koşullarından en iyi performansı 6 saatlik kristalizasyon süresi olduğu görülmüştür (Saedy, 2012).

He ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, solvotermal yöntemle farklı çözücüler kullanarak farklı karakteristik yapıya ve boyutlara sahip ZnO üretmişlerdir. Ürettikleri ZnO fotokatalizörünü 20 mg/L konsantrasyona sahip metil oranj boyar maddesinin fotokatalitik bozunması için kullanmışlardır. Karakteristik yapının fotokatalitik aktiviteyi değiştirdiği sonucuna varmışlardır. En yüksek fotokatalitik aktiviteyi gösteren madde ise çok parçalı (multipod) olarak adlandırdıkları ZnO fotokatalizörüdür ve metil oranj boyasının %44 renk giderimini 20 dakikada sağlamıştır (He, 2014).

Lee ve arkadaşlarını yaptığı çalışmada, hidrotermal metod kullanılarak ZnO nanopartikülün Si substrat yüzey üzerine biriktirilmiştir. Reaksiyon trisodyum citrate (TSC) konsantrasyonu kontrollü yürütülmüştür. TSC konsatrasyonu 0, 1,3 ve 2,6 mM olarak belirlenmiş ve yapısının hekzagonal kristal olduğu gözlemlenmiştir (Lee, 2013).

Kiomarsipour ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, ZnO üç farklı çözelti kullanılarak farklı yapılarda nano, submikro ve mikrorod boyutlarında hegzagonal yapıda olduğu görülmüştür. Düşük sıcaklıkta hidrotermal sentezde çinko nitrat hegzadihidrat kullanılmıştır. Karakterizasyonu sırasında XRD, FESEM ve PL analizleri yapılmıştır. Sonuçlardan ZnO hegzagonal yapıdaki ZnO'nun 50, 200 ve 500 nm çaplarında ve 300 nm, 1 μm ve 2 μm boylarında oldukları gözlemlenmiştir (Kiomarsipour, 2012).

Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, ZnO nanokristallerini, n-bütilamin ve tetrahidrofuran ile çinko asetatın solvotermal reaksiyonlarından üretmiştir. Farklı yöntemlerle sentezledikleri ZnO nanokristallerinin fotokatalitik aktivitesini metil oranj boyasının bozunmasında test etmişlerdir. Ürettikleri en aktif madde 180 dakikada metilen oranj boyasını %85 bozundurmuştur (Chen, 2015).

Chain ve arkadaşlarını yaptığı çalışmada, Ag/ZnO hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyonu sırasında XRD, FESEM, XPS, DRS, PL

analizleri yapılmıştır. Fotokatalitik bozunma sırasında Rodamin B (RhB) kullanılmıştır (Chain, 2013).

Xu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, yeni bir fotokatalist kompozit olan Ag/AgCl/ZnO kompoziti hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak iki adımda üretilmiştir. Karakterizasyonu sırasında XRD, TG-DSC, SEM, TEM, DRS ve XPS analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçlarından kompozit yapısının 100nm–1μm boyutları arasında olduğu gözlemlenmiştir. Ag/AgCl/ZnO kompozitinin fotokatalitik aktivitesi metil oranj boyası kullanılarak araştırılmıştır (Xu, 2011).

Hamedani ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, nanokristal ZnO, çinko (II) asetat ve triatanol amin (TEA) başlangıç maddeleri ve saf su kullanılarak sentezlenmiştir. Sentez sonunda XRD, TEM, SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır. Yapılan karakterizasyon analizlerinden sonra yapısının hegzagonal olduğu görülmüştür (Hamedani, 2006).

Pudukudy ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, çinko asetat ve sitrik asit kullanarak 400 °C ve 600 °C kalsinasyon sıcaklıklarında sentezledikleri ZnO nanopartiküllerini, metilen mavisi organik boya maddesinin renk gideriminde kullanmışlardır. 400 °C kalsinasyon sıcaklığında sentelenen ZnO nanopartiküllerinin daha yüksek aktivite gösterdiği ve bunun yüzey alanından kaynaklandığı sonucuna tespit etmişlerdir. Metilen mavisi boyar maddesinin renk giderimini için farklı boya konsantrasyonlarında incelemişlerdir. 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L konsantrasyona sahip boyar maddesini sırasıyla 6, 16, 45, 75, 115, 135 dakikada renk giderimini tamamen sağlamışlardır (Pudukudy,2014).

Peng ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, ZnO sentezi ve ZnO'nun fotokatalitik aktivitesini artırmak ayrıca fotokorozyonu önlemek için grafen oksit (rGO) yüzeyine ZnO nanopartiküllerin biriktirilmesi ultrason destekli bir sentez yöntemiyle geliştirilmiştir. Sentez sırasında çinko asetat dihidrat, gietilen glikol ve C.I. acid red 249 kimyasalları kullanılmıştır. Fotokataliz çalışmaları metilen mavisi organik boyası ve C.I. asit kırmızısı çözeltilerinde yapılmıştır. ZnO ve ZnO/rGO sentezlerinin fotokatalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında, UV ışık altında metilen mavisi bozulması için %8.6 ve C.I. asit kırmızısı bozulması için %14.7 arttığı belirlenmiştir. Ayrıca ZnO'nun fotokorozyonu rGO ilavesi ile azalmıştır (Peng, 2015).

Chandran ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, sol-jel yöntemi ile çinko asetat dihidrat ve trietanolaminden ZnO üretmişlerdir. Ürettikleri ZnO fotokatalizörünün aktivitesine hümik asit katkılı 10 mg/L konsantrasyona sahip metilen mavisi boyar maddesinin bozunmasında

gözlemlemişlerdir. Hümik asitin varlığının fotokatalitik aktiviteyi olumsuz etkilediği sonucuna varmışlardır. Metilen mavisi boyar maddesinin 60 dakikada büyük orandan bozunduğunu saptamışlardır (Chandran, 2014).

Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, sıkı bir şekilde sarılmış ve iyi hizalanmış üç boyutlu ZnO nanotel yapıları hidrotermal yöntem kullanarak sentezlenmiştir. Sentez sırasında çinko klorür, potasyum klorür ve amonyak kimyasalları kullanılmıştır. Yapılan XRD ve HRTEM karakterizasyonları sonucunda c-ekseni yönünde (002) yönelimli bir kristal yapısına sahip ZnO elde edildiği tespit edilmiştir. Fotokatalitik aktivite deneyleri UV ışık altında metil oranj organik boyası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kaynaklı renk gideriminin 150 dakika sonunda %10 civarında olduğu tespit edilirken, bu süre zarfında UV ışık altında renk gideriminin %100 olduğu belirlenmiştir (Liu, 2015).

Eskizeybek ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, kimyasal polimerizasyon yöntemi ile yeni bir Polianilin ve Polianilin/ZnO nanokompoziti başarıyla sentezlemiştir. Taramalı elektron mikroskopisi, transmisyon elektron mikroskopisi, X-ışını kırınımı, FTIR spektroskopisi, UV-vis spektroskopi ölçümleri elde edilen PANI ve PANI/ZnO nanokompozitin karakterize edilmesi için kullanılmıştır. Fotokatalitik etkinliği doğal güneş ışığı ve UV ışık altında metilen mavisi ve malahit yeşili organik boyasının bozulması ile araştırılmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki, ZnO nanopartiküllerinin ilavesi PANI homopolimerinin fotokatalitik etkinliğini arttırdığı ve fotokataliz çalışmaları için ümit vaat eden bir katalizör olduğunu tespit etmişlerdir (Eskizeybek, 2012).

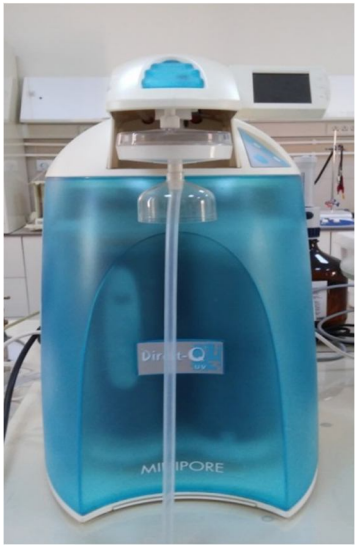
4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1.Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Çinko klorür ($ZnCl_2$, Tekkim kimya, min %98), oksalik asit ($(COOH)_2.2H_2O$, Purechem, min %99.51), sodyum hidroksit (NaOH, Atabay kimya, min %98), etil alkol (C_2H_5OH, Merck, min %99.8), malahit yeşili (MY, Merck), metil oranj (MO, Merck) kullanılan kimyasallardır. Fotokataliz deneyleri sırasında kullanılan O_2 gazı ise AR Oksijen LTD.ŞTİ.den temin edilmiştir.

4.2.Deneysel Cihaz, Araç ve Gereçler

Çözeltilerin ve boyaların hazırlanmasında kullanılan saf su Millipore Direct-Q cihazından sağlanmıştır (Şekil 4.1). Sentez deneylerinde Branson 1510 ultrasonik karıştırıcı (Şekil 4.2), etüv (Şekil 4.3) kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Deneylerde kullanılan Millipore Direct-Q ultra saf su cihazı

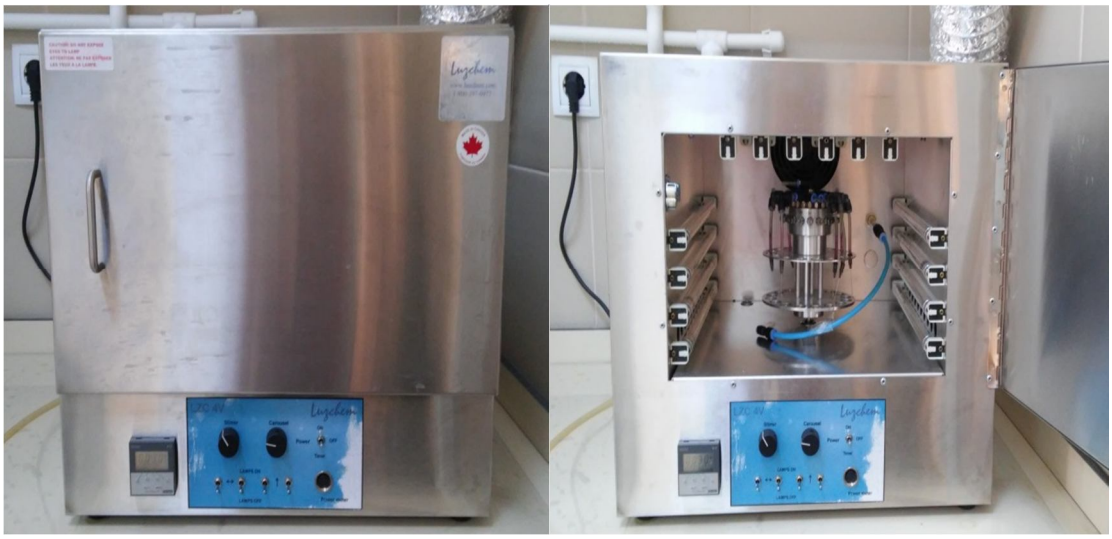


Şekil 4.2. Deneylerde kullanılan Branson 1510 ultrasonik karıştırıcı



Şekil 4.3. Deneylerde kullanılan etüv

Fotokatalitik uygulamalar Luzchem marka fotoreaktörde (Şekil 4.4) gerçekleştirilmiştir. Fotoreaktörde UV-C lambaları kullanılmıştır.



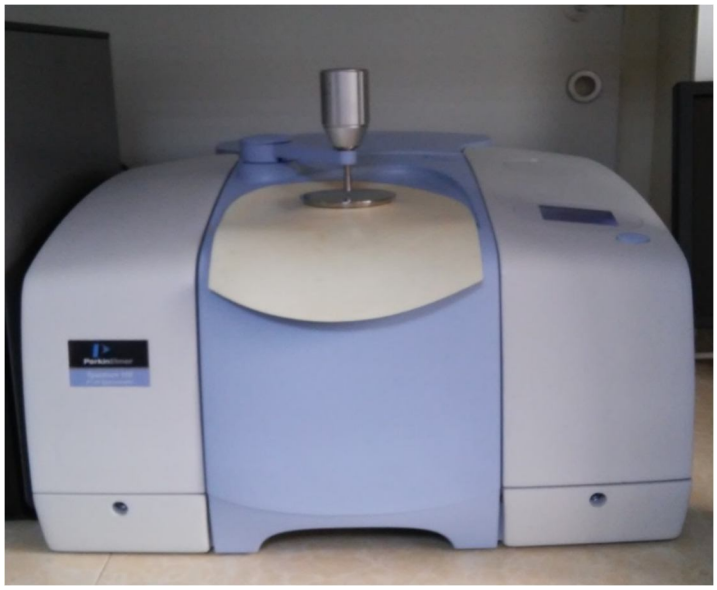
Şekil 4.4. Deneylerde kullanılan Luzchem marka fotoreaktör

Malahit yeşili ve metil oranj boyalarının karakteristik absorbsiyon bandlarındaki değişimler Hitachi U-0080D marka UV-Visible Spektrofotometre cihazı (Şekil 4.5) kullanılarak kaydedilmiştir.



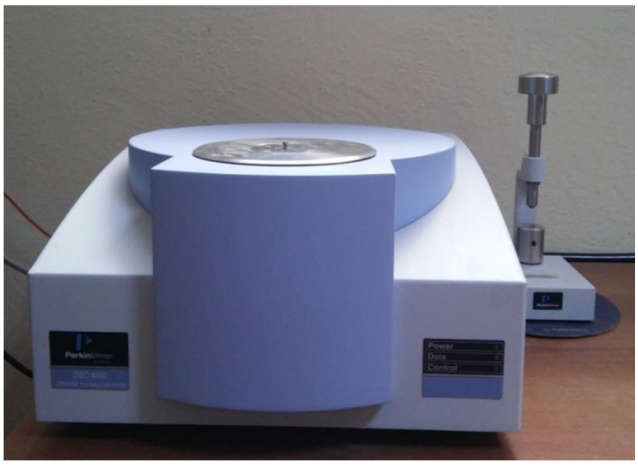
Şekil 4.5. Hitachi U-0080D marka UV-Visible Spektrofotometre cihazı

IR spektroskopisinde, amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Üretilen nanopartiküllerin FT-IR spektrumları Perkin Elmer 1725 FT-IR cihazı (Şekil 4.6) kullanılarak kaydedilmiştir.



Şekil 4.6. Perkin Elmer 1725 marka FT-IR cihazı

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), bir materyalin ısı kapasitesinin (Cp), ısı vasıtasıyla nasıl değiştirildiğini anlamamız için yapılan termal analiz tekniğidir ve üretilen naopartiküllerin analizi Perkin Elmer 4000 DSC cihazında (Şekil 4.7) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6. Perkin Elmer 4000 marka DSC cihazı

Sentezlenen ZnO nanopartiküllerin diğer karakterizasyonları için ise XRD, SEM, TEM, DRS, XPS yöntemleri kullanılmıştır. Yapılan bu analizler için hizmet alımları ODTÜ Merkez Laboratuvarı, AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi biriminde bulunan cihazlar yardımıyla gerçekleştirildi.

4.3.Kullanılan Yöntemler

4.3.1. FT-IR spektroskopisi

Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi 1980'li yıllardan beri kullanılan fizikokimyasal bir yöntemdir. FT-IR spektrometre cihazları ile aynı anda geniş bir spektrum aralığında spektral veriler almak mümkündür. Bu teknik ile organik veya inorganik yapıdaki katı, sıvı ve gaz örneklerin, IR aktif molekül özellikleri kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerini çok hızlı bir şekilde yapmak mümkündür. Oldukça hızlı bir teknik olmasının sağladığı avantajın yanında, organik malzemelerde olduğu gibi mineraloji uygulamalarında da büyük faydalar sağlamakta, H ve C gibi hafif elementleri içeren inorganik maddelerin (minerallerin) çalışılmasında, mineral yapı içerisindeki uçucu bileşenlerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde, doğal ve sentetik mineraller arasındaki izotopik değişimlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Skoog, 2013)

Bu yöntem, kızıl ötesi (IR) radyasyonun absorbsiyonu ile kimyasal bağların titreşiminin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Kızıl ötesi radyasyonu kimyasal bağların gerilme, büzülme ve bükülme gibi farklı titreşim hareketleri ile absorbe edilir. Kızıl ötesi bölgesinde kimyasal bağların titreşimlerindeki değişim ve absorbsiyon özellikleri spektral

piklerin oluşmasını sağlar. Her fonksiyonel grup kendine özgü titreşim sıklığına sahiptir ve her kızıl ötesi ışık dizisi (spektrum) özgüldür. Bu sebeple çalışılan maddenin kızıl ötesi ışık dizisi parmak izi olarak kabul edilir (Başyiğit Kılıç, 2010). Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge 4000-450 cm^{-1} dalga boyu arasıdır. IR spektrumu organik maddenin strüktürü ile ilgili direkt bilgiler sağlar. Ancak bir maddenin saf olup olmadığı hakkında bizi bilgilendirmez.

Cam infraredi kuvvetli olarak absorpladığından deneyler için KBr, AgCl, NaCl ve ya CaF_2'den yapılmış kaplar veya prizmalar kullanılır. Katı maddeler KBr ile toz haline getirilerek ve belli bir ölçüde preslenerek IR spektrumu alınır ya da nujol ve ya çözeltide incelenir. Bu amaç için çözücü olarak sadece CCl_4 veya CS_2 gibi çok az absorpsiyon bandları gösteren çözücüler kullanılır.

IR Spektrometresi başlıca üç kısımdan oluşmuştur:

1) Işın Kaynağı
2) Monokromatör
3) Alıcı

Kaynaktan çıkan ışının yarısı örnekten, diğer yarısı referanstan geçer. Monokromatörden geçen ışın, dalga boylarına ayrılıp dedektör üzerine düşer. Böylece elektrik sinyaline çevrilir.

4.3.2. SEM

Yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltilen elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkanı sunan ve yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmemizi sağlayan SEM analizi, FEI Quanta250 FEG SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tarama elektron mikroskobu, katı yüzeyinin çok ince bir tabakasının incelenmesi için geliştirilmişlerdir. Böyle incelemeler sonucunda maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında çok önemli bilgiler elde edilir. Bunun için katı maddenin yüzeyi çok iyi odaklanmış, bir elektron demetiyle ince tabakalar halinde taranır. Tarama şöyle yapılır:

1) Yüzey çizgi halinde taranır,
2) Başlangıç noktasına gelinir,
3) Belirli aralıklarla tekrar çizgi halinde taranır.

İşleme, istenilen yüzey parçası bu şekilde iyice taranıncaya kadar devam edilir. Bir numune yüzeyi, enerjili elektron demetiyle tarandığı zaman, yüzeyden gelen elektronlardan çeşitli sinyaller elde edilir. Bunların içinde,

1) Geri saçılma elektronlarından ileri gelen sinyaller,
2) Sekonder, elektronlardan ileri gelen sinyaller,
3) Auger elektronlarından ileri gelen sinyaller,
4) X-ışınları floresansından ileri gelen sinyaller,
5) Öteki fotonlardan ileri gelen sinyaller,

bulunur. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılabilir. Ancak, bunlardan en çok kullanılanları geri saçılma sinyalleridir. Elektron mikroskopisinin esasını da bunlar teşkil eder (Gündüz, 2011).

4.3.3. DSC

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), bir materyalin ısı kapasitesinin (Cp), ısı vasıtasıyla nasıl değiştirildiğini anlamamız için yapılan termal analiz tekniğidir. Kütlesi bilinen numune ısıtılması ya da soğutulmasıyla ısı kapasitesindeki değişikle ısı akışındaki değişikliklerin izlenilmesiyle elde edilir. Bu şekilde ergime, camsı geçişler, faz değişimleri ve sertleştirme gibi geçişlerin algılanmasını sağlar. DSC en büyük avantajı, malzemedeki geçişlerin kolay ve hızlı bir şekilde görülebilmesi için kullanılır. DSC termal metotlar arasında en çok kullanılanıdır.

Diferansiyel tarama kalorimetresinde grafikler, numune ve referans arasındaki ısı farkının sıcaklığa karşı çizilmesiyle elde edilir. Grafiklerde görülen piklerin altında kalan alanlar reaksiyon esnasında numune tarafından verilen ya da alınan ısıyla, piklerin yükseklikleri de reaksiyonun gerçekleşme hızıyla orantılıdır.

Diferansiyel tarama kalorimetresi metodu temelde numunenin endotermik reaksiyonlar vermesi varsayımı üzerine kurulmuştur. Çünkü endotermik reaksiyonlarda numunenin düşen sıcaklığını ısı vererek tekrar yükseltmek numunenin lineer olarak ısıtılmasına mani olmaz. Ancak, numunede ekzotermik reaksiyon meydana geldiği zaman durum farklı olur. Çünkü, bu durumda ikisinin sıcaklığının dengelenmesi için referansın ısıtılması gerekir. Bu da numunenin lineer olarak ısıtılması prensibini bozar. Ekzotermik bir reaksiyon olduğu zaman cihazda bulunan ortalama sıcaklık devresi otomatik olarak ısıtma hızını düşürür. Bunun sonucunda hem numunenin, hem de referansın sıcaklığı eşit olarak düşer. Sıcaklık düşme hızı,

numune kısmında ekzotermik reaksiyonun verdiği ısıyla karşılanırken, referans kısmında diferansiyel ısıtıcı, ortalama sıcaklık devresinde aldığı ısıyla eşitliğe ulaşır ve böylece lineer ısıtma sağlanmış olur.

Bu metotta; analiz edilecek numune miktarı 1-100 mg arasında değişir. Numune ısıtıcının ve sıcaklık ölçerin çok yakınına, ancak onlara temas etmemesi için bir folyo veya metalik bir kap içerisine konur. Numune ve referans bölmeleri ısı alışverişi olmaması için birbirinden çok iyi izole edilmiş olmaları gerekir. Isıtma dakikada 0.5-80 °C olabilir. Cihazlar saniyede bir mW'tan daha küçük olan ısı absorplamasını veya verilmesini duyacak kadar hassastır. Elektrik sinyalleri TG veya DTA'da olduğu gibi şiddetlendirilip kaydedilir. Kapalı numune kaplarının kullanılması, atmosferden gelecek hataları genellikle bertaraf edebilir. Sıcaklıklar genel olarak platin direnç termometresiyle ölçülür (Skoog, 2013).

4.3.4. UV-VIS spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Işığın şiddetinin azalması absorplamanın arttığını gösterir. Örneğin derişimi belirli bir dalgaboyundaki absorpsiyonunu ölçerek bulunur. UV-görünür bölge spektrumları Hitachi U-0080D UV- görünür bölge spektroskopisinde gerçekleştirilmiştir. Nanopartiküller saf suda derişimi 0.25 mg/mL olacak şekilde ultrasonik banyoda dağıtılmıştır ve spektrumlar 200-800 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir (Gündüz, 2011).

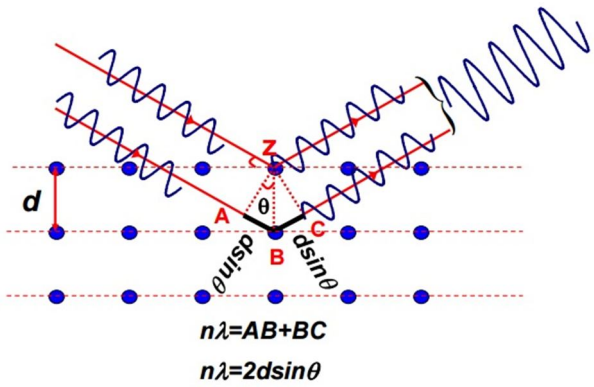
4.3.5. XRD spektroskopisi

Her bir kristalin, fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X- ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırınması esasına dayanan XRD optik mikroskobi yöntemleri ile belirlenemeyecek kadar küçük tane boyutuna sahip minerallerin kristal yapı özelliklerine göre bilinmeyen yapıları belirtmek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kullanılan bir tekniktir. Bu analiz için Rigaku Ultima IV X-Işını Difraktometresi cihazı kullanılmıştır.

X-ışınları 1895 yılında Alman fizik profesörü Wilhelm Konrad Roentgen tarafından bulunmuş ve isimlendirilmiştir. X-ışınları katot ışınlarının incelenmesi sırasında keşfedilmiştir. Katot ışınları baryum platin siyanür kristalinin üzerine gönderildiğinde,

kristalin fluoresan bir ışın yaydığı ve bu ışınların katot tüpünün camından geçtiği ve havada absorbe edilmediği gözlendi. Röntgen, yapısını tam olarak açıklayamadığı, içinden geçtiği katı maddelerin ekran üzerinde gölgeler oluşturmasına neden olan bu ışınımlara, bilinmeyen anlamında "X" sembolünü kullanarak "X-ışınları" adını verdi. X-ışınlarının bu ilk keşfinden sonra, Laue tarafından 1912 yılında, kristallerde kırınım olayı keşfedildi. İngiltere'de ise W. H. Bragg yaptığı çalışmalar ve oğlu W. L. Bragg ile buldukları eşitlik (Şekil 4.8) ile kristalografinin temellerini atmış ve XRD spektroskopisine yol göstermiştir. X-Işınlarının Bragg Eşitliği diye bilinen bu eşitlik, gelen X- ışınının kırılma açısı ve uzunluğunun, kristal yapısını oluşturan atom katmanları arasındaki uzaklığa bağlı olarak değişmesi mantığıyla oluşmuştur. Bu kırılan ışınların dedektörde kaydedilmesi ile hedef kristalin yapısı anlaşılabilmektedir.

W. L. Bragg tarafından geliştirilen teori, X- ışınları kırınım teorileri içinde en yaygın olarak kullanılanıdır. Aralarında 'd' kadar mesafe bulunan kristal düzlemlerinden saçılan 'λ' dalga boylu X-ışınları, θ açısını oluştururlar. Deneysel parametre olan 2θ değeri ise saçılan ve geldiği doğrultusunda devam eden X-ışınları demeti arasındaki açıdır. Birbirine paralel bütün kristal düzlemler arasındaki mesafe d kadardır.



Şekil 4.8. Bragg Yasası: 2d sinθ=nλ (Skoog, 2013)

Yoğun bir X-ışını demeti, düzenli atom gruplarından oluşan kristal bir yapıya çarptığı zaman genel bir saçılım oluşur ve bu saçınım yapan ışın dalgaları birbirlerini etkiler ve girişim yaparak birbirlerini yok eder. Ancak belli açılarda bu dalgalar bir faz içinde biri diğeriyle birleşmek suretiyle dalga yoğunluğunu arttırır. Bu oluşum X-ışınlarının kırınımı olarak bilinir. Kırınımın oluştuğu bu yönler kristalin birim hücresinin boyutuna ve şekline bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Kırınımın şiddeti ise kristalin bazı yapısal özellikleri tarafından belirlenir (Gündüz, 2011).

4.3.6. XPS spektroskopisi

XPS yaygın olarak kullanılan bir yüzey analiz tekniğidir. Yüzey atomlardan oluşur ve bir atomun çekirdeği etrafında elektronlar kendi orbitallerinde farklı enerjilere sahiptirler. Bağ enerjisi, elementel elektronun koptuğu orbitale ve elementin kimyasal haline bağlıdır. Bu yüzden, bağ enerjisi her bir elektron için spesifik bir özelliktir. XPS sistemi de, bu spesifik bağ enerjilerini kullanarak, yüzeylerin kimyasal kompozisyonunu kalitatif ve kantitatif olarak ölçümünü gerçekleştirir ve hidrojen dışında tüm katı yüzeylerin elementel ve kimyasal hal bilgisinin analizi için kullanılabilir (Gündüz, 2011). Katı materyallerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılan gelişmiş bir yüzey analizi olan X-Ray fotoelektron Spektroskopisi analizi için SPECS EA 300 cihazı kullanılmıştır.

4.3.7. TEM

Görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak malzemelerin mikroyapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen bir analiz olan TEM analizinde JEOL marka JEM 2100F model Geçirimli Elektron Mikroskobu cihazı kullanılmıştır. Geçirimli Elektron Mikroskobu malzemelerin mikro yapı ve kristal yapılarının belirlenmesinde eşzamanlı olarak görüntüleme ve kırınım tekniklerini kullanabilen bir malzeme karakterizasyon yöntemidir. Bir başka deyişle malzemelerden birkaç nanometre boyutlu alanlardan bile hem morfolojik hem de kristalografik bilgilerin alınmasını olanaklı kılar.

Geçirimli Elektron Mikroskop görüntü oluşumu koherent bir elektron demetini, incelenecek örneğin ortasında, numune hazırlama yöntemleriyle oluşturulmuş bir deliğin etrafındaki ışın demetine geçirgen incelikteki bir alandan, geçirmek suretiyle ya numunenin altından doğrudan geçen ışınları, ya da malzemenin çeşitli düzlemlerinden Laue şartlarına uygun olarak kırınım yapanları inceleme esasına dayanır. Sırasıyla Aydınlık Alan ve Karanlık Alan görüntüleme olarak adlandırılan bu yöntemler ile numunelerde mikron altı boyutlu oluşumların incelenmesi, kristal hatalarının incelenmesi, farklı fazlar mevcut ise bu fazların mikro yapı ve kristal yapı belirlenmesi, ikinci faz parçaları ve ana faz arasındaki uyum ilişkilerinin tespiti yapılabilir.

4.3.8. DRS

Esnek saçılım spektroskopisi olarak bilinen Diffüz Yansıtma Spektroskopisi (DRS), bir orta geçirilir ışık olarak üretilen karakteristik yansıma spektrumu ölçen bir tekniktir. Ana mekanizma kaydedilir yansıtma spektrumunu üretmek için dalga boyu ile değişir, her ikisi de emme ve dağıtma vardır. Bu spektrum, ölçülen optik özellikleri ve ortamın yapısı hakkında bilgi içerir.

Diffüz yansıtma spektroskopisi, mid-IR ve NIR spektrum aralıkları içinde toz haline getirilmiş ya da kristal malzeme için mükemmel bir örnekleme aracıdır. Ayrıca, dirençli katı madde örneklerinin analizi için kullanılabilir. Dağınık yansıma bir ısıtma odası donanımı ile yapılandırarak sıcaklık ve kataliz etkisini incelemek için kullanılabilir (Gündüz, 2011).

4.4.Yöntem

4.4.1. ZnO nanopartiküllerinin sentezlenmesi

ZnO taneciklerinin sentezlenmesi için literatürde ZnO sentezi için kullanılan yöntemden yararlanıldı (Lai, 2011), ancak bizim çalışmamızda literatürden farklı olarak, çinko iyonu kaynağı olarak çinko asetat dihidrat yerine çinko klorür ve morfolojik yapının farklı oluşmasında etkili olan sitrik asit yerine oksalik asit kullanılmıştır. Sentezde; 0,2 g $ZnCl_2$ ve farklı miktarlarda oksalik asit (sırasıyla; 0 g, 0,1 g, 0,5 g, 1,2 g, 1,5 g) 60 mL saf suda çözülmüştür. Daha sonra bu çözeltiye 20 mL 1 M NaOH sulu çözeltisi ilave edilmiştir. Hazırlanan çözelti ultrasonik banyoda homojen bir karışım sağlanana kadar yaklaşık 10 dk boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen çözelti 1 saat oda sıcaklığında dinlendirilmiş ve 100 mL'lik teflon otoklava aktarılıp 120°C'de 24 saat bekletilmiştir. Elde edilen madde oda sıcaklığında soğutulduktan sonra safsızlıkların uzaklaştırılması için önce etanol daha sonra da saf su ile yıkanıp oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Farklı miktarlarda oksalik asit varlığında sentezlenen nanopartiküller Z-x (Z-0, Z-0,1, Z-0,5, Z-1,2, Z-1,5) ile adlandırılmıştır. Buradaki x oksalik asit miktarını gram olarak temsil etmektedir.

4.4.2. Fotokatalitik aktivite

Fotokatalitik aktivitenin incelenmesi için model bileşik olarak malahit yeşili (MY) ve metil oranj (MO) organik boyaları kullanılmıştır ve bu boyaların sentezlenen nanopartikül varlığında UV ışık altında bozunması incelenmiştir. UV ışık kaynağı olarak Philips, G15T8 model UV-C lamba (15 W, 41 cm uzunluğunda, 2,5 cm çapında) kullanılmıştır. Bu amaçla öncelikle boyaların 10^{-5} M ve 10^{-6} M derişiminde sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Belirli miktarda ZnO partiküllerinin içinde bulunduğu kuvars tüp içerisine, boya çözeltisi ilave edilmiştir ve partiküllerin çözelti içinde manyetik karıştırıcı kullanılarak iyice karışması sağlanmıştır. Daha sonra adsorbsiyon-desorpsiyon dengesine ulaşması için 45 dk karanlıkta bekletilmiştir. Dengeye ulaştıktan sonra çözelti UV ışık altına konulup fotokatalitik reaksiyon başlatılmıştır. Karanlıkta ve ışık altında bekletilen boya çözeltisi 15 dakika aralıklarla MY ve MO'ya ait karakteristik absorbsiyon spektrumları kaydedilerek boyanın absorpsiyon bandlarının şiddetlerindeki değişimler izlenmiştir.

Fotokatalitik bozunma sonucu yüzde renk giderimi aşağıdaki Eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır.

$$\%\, Renk\ giderimi = \frac{C_0 - C_t}{C_0}\ x\ 100 \qquad (3.1)$$

Burada $C_{0,}$ boyanın başlangıçtaki boya konsantrasyonu, C_t ise ışıma başladıktan sonra herhangi bir t anındaki boya konsantrasyonudur.

MY ve MO boyalarının fotokatalitik bozunmaları birinci dereceden reaksiyon ile modellenebilir. Bu modele göre kinetik eşitlik şu şekildedir;

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -\ k\ x\ t \qquad (3.2)$$

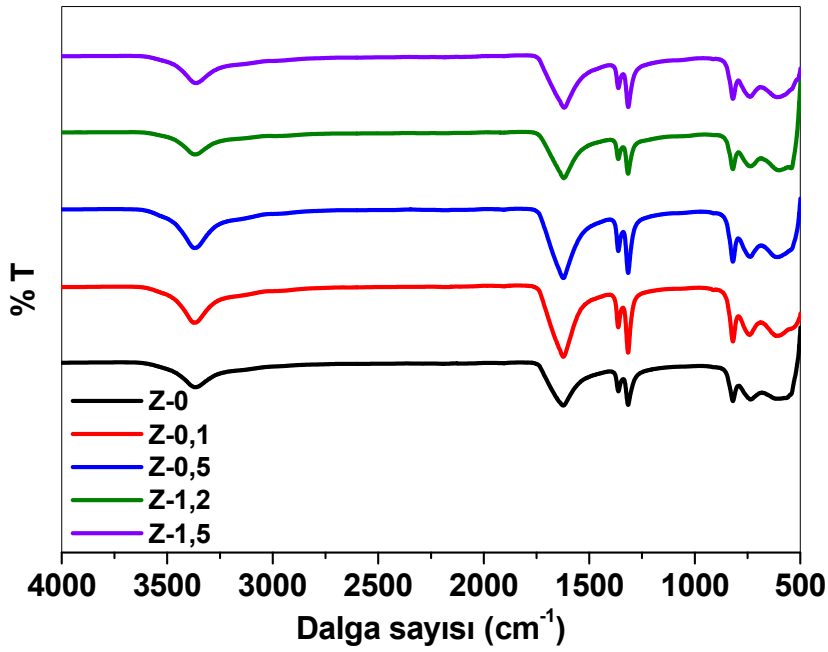
Eşitlik 3.2'de, C_0 ışıma başlamadan önce boyanın boya konsantrasyonu, C_t ise ışıma başladıktan sonra t anındaki boyanın boya konsantrasyonu. t reaksiyon zamanı, k ise reaksiyon hız sabitidir. Reaksiyon hız sabiti k, $\ln(C_0/C_t)$'nin zamana karşı grafiği çizildikten sonra oluşan grafiğin eğiminden hesaplandı.

5. DENEYSEL BULGULAR

5.1 Üretilen Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu

5.1.1 Üretilen nanopartiküllerin FT-IR spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi

Sentezlenen partiküllerinin yapı analizleri için FT-IR spektroskopi yöntemi kullanılmıştır. Farklı oksalik asit miktarlarında sentezlenen Z-x nanopartiküllerine ait FT-IR spektrumları Şekil 5.1'de görülmektedir.

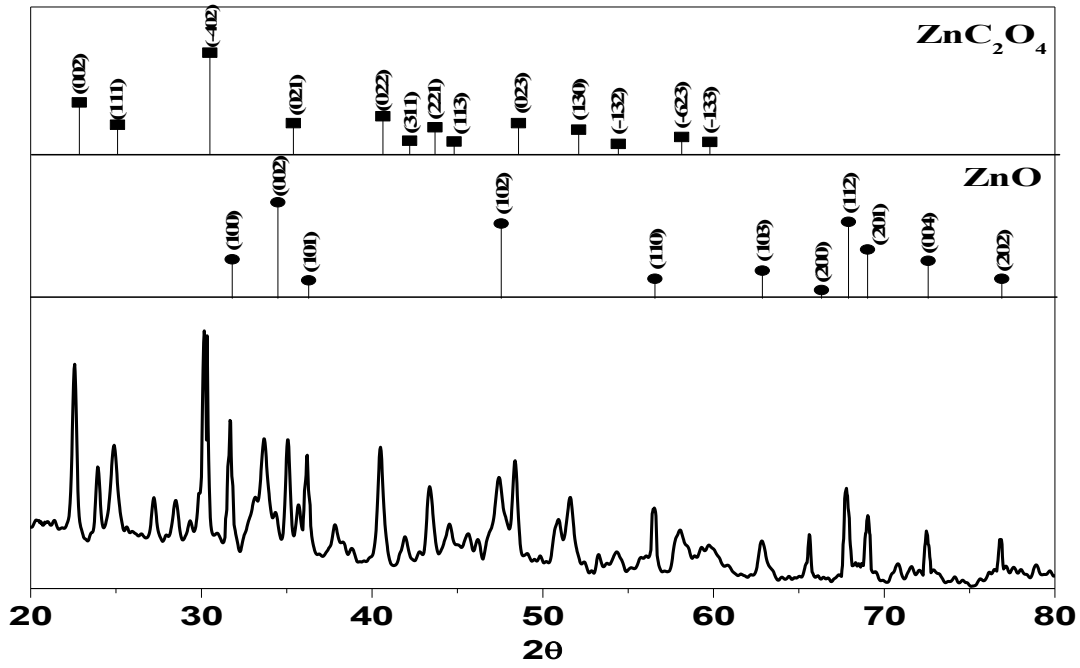


Şekil 5.1. Z-x nanopartiküllerine ait FT-IR spektrumları

Bu analiz sonucunda Şekil 5.1 incelendiğinde 3368,02 cm^{-1}'de gözlenen bant kristallerin yüzeyinde kalan az miktardaki suya ait olan O-H bağlarından kaynaklanmaktadır. 1618, 1360 ve 1315 cm^{-1}'de gözlenen bantları ise çinko oksalata ait olan ($ZnC_2O_4.2H_2O$) O-C-O ve O=C=O bağları olduğu belirlenmiştir. Bu bağlar ZnO yapısının oluşumu sırasında meydana gelen $ZnC_2O_4.2H_2O$'ya ait olduğu görülmektedir. 450-550 cm^{-1}'de bulunan bantların da ZnO'ya ait karakteristik absorpsiyon bantları olduğu belirlenmiştir. Yapılan sentezler sonucunda elde edilen tüm ürünlerin ZnO ve ZnC_2O_4 karışımı oldukları tespit edilmiştir. Literatürle verilen ZnO ve $ZnC_2O_4.2H_2O$'a ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, elde edilen FT-IR spektrumlarının literatürde verilen spektrumlarla uyumlu olduğu belirlenmiştir (Jafari, 2011)

5.1.2 Üretilen nanopartiküllerin XRD spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi

Sentez koşullarının fotokatalitik aktiviteye etkisinin incelendiği fotokataliz deneyleri sonucunda, 1,2 g oksalik asit kullanılarak elde edilen Z-1,2 sentezinin en iyi fotokatalitik aktiviteyi verdiği görülmüştür. Bu nedenle Z-1,2 nanopartikülünün yapısal karakterizasyonunu tanımlamak amacıyla XRD yöntemi kullanılmıştır. Z-1,2 taneciğinin kristal yapısı, ZnO (JCPDS 01-089-0510) yapısı ve ZnC_2O_4 (JCPDS 01-071-5157) yapısı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu verilere göre üretilen partiküllerin ZnO yanında ZnC_2O_4'de içerdiği anlaşılmaktadır.

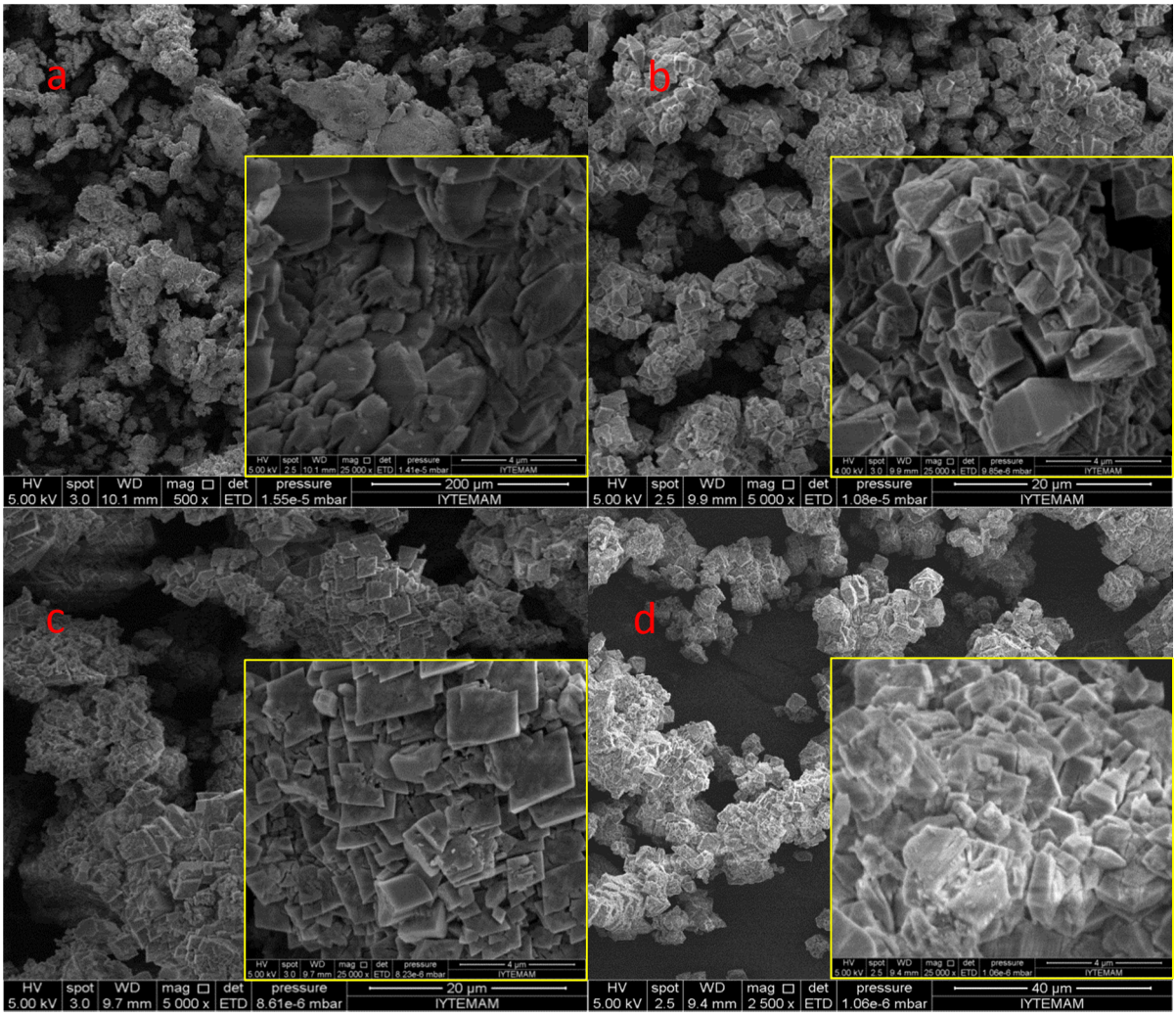


Şekil 5.2. Z-1.2 nanopartikülüne ait XRD grafiği

Şekil 5.2'de görülen ve Z-1.2 nanopartikülüne ait olan XRD grafiğinde, 31.70, 34.38, 36.18, 47.46, 56.46, 62.76, 66.22, 67.81, 68.92, 72.47, 76.79 derecelerindeki pik tepe noktaları sırasıyla ZnO kristal yapısına ait (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) düzlemlerini temsil etmektedir. 22.61, 24.85, 30.27, 35.17, 40.41, 41.99, 43.47, 44.6, 48.38, 51.91, 54.23, 57.96, 59.60 derecelerindeki pik tepe noktaları ise sırasıyla ZnC_2O_4 kristal yapısına ait (002), (111), (-402), (021), (022), (311), (221), (113), (023), (130), (-132), (-623), (-133) düzlemlerini temsil etmektedir.

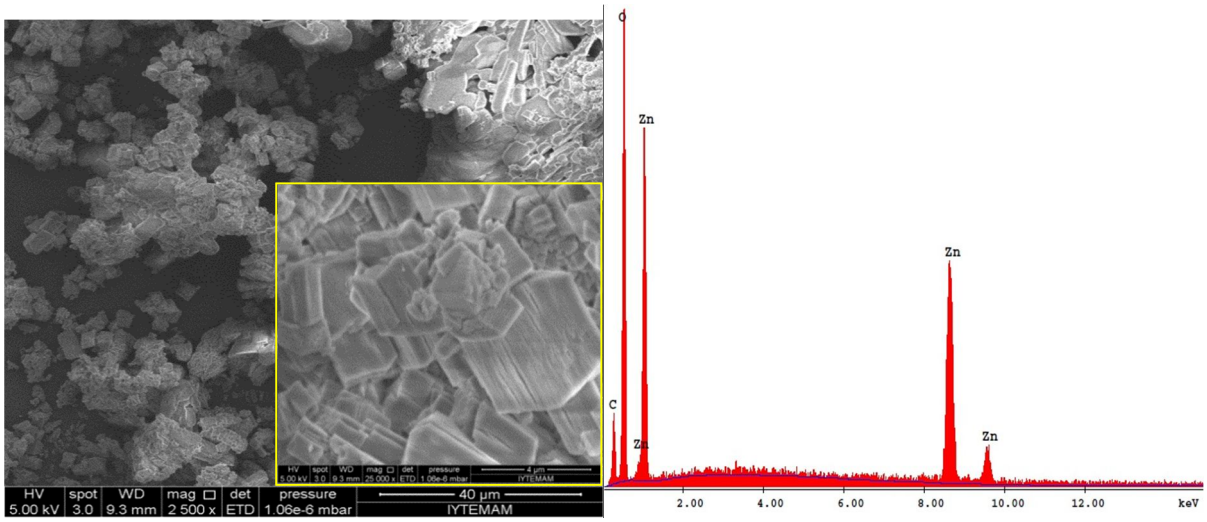
5.1.3 Üretilen nanopartiküllerin SEM yöntemi ile incelenmesi

Z-x nanopartiküllerinin morfolojik yapısını incelemek amacıyla SEM analiz yöntemi ve yapısında bulunan elementleri tayin etmek amacıyla ise EDX analiz yöntemi kullanılmıştır. Şekil 5.3'te sırasıyla Z-0, Z-0.1, Z-0.5 ve Z-1.5'e ait morfolojik yapının genel bir görüntüsü ve aynı zamanda morfolojik yapının 25000 kat büyütülmüş görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 5.3. a)Z-0, b)Z-0.1, c)Z-0.5, d)Z-1.5 sentezlerine ait SEM görüntüleri

Şekil 5.4'te ise Z-1,2 partikülüne ait morfolojik yapının genel bir görüntüsü, aynı zamanda morfolojik yapının 25000 kat büyütülmüş görüntüsü ve EDX analiz görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 5.4. Z-1.2 sentezlerine ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği

SEM analizi sonuçlarını incelediğimizde elde edilen Z-x'lerin farklı yapılarda oluştukları görülmüştür. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Z-0, Z-0.1, Z-0.5, Z-1.2 ve Z-1.5 partiküllerin SEM görüntülerinden oksalik asit miktarı arttıkça yapının değiştiğini görülmektedir. Ortalama partikül boyutu Z-0.1 sentezinde yaklaşık 1 µm boyutunda ve kübik yapıda elde edilmiştir. Z-0.5 sentezinde, yaklaşık 1 µm boyutunda ve dörtgen levhaya benzer bir yapıda elde edilirken; Z-1.2 sentezinde ise, ortalama 300 nm boyutunda ve hegzogonal bir yapıda elde edildiği görülmektedir.

EDX analiz sonuçlarından ise Z-1.2 yapısında Zn, O ve C elementlerinin bulunduğu görülmektedir ki yapının ZnO ve ZnC_2O_4'ten oluştuğunun bir kanıtıdır. Çizelge 5.1'de ise Z-1.2 yapısında bulunan Zn, O ve C elementlerinin ağırlıkça (%w) yüzde dağılımları verilmiştir.

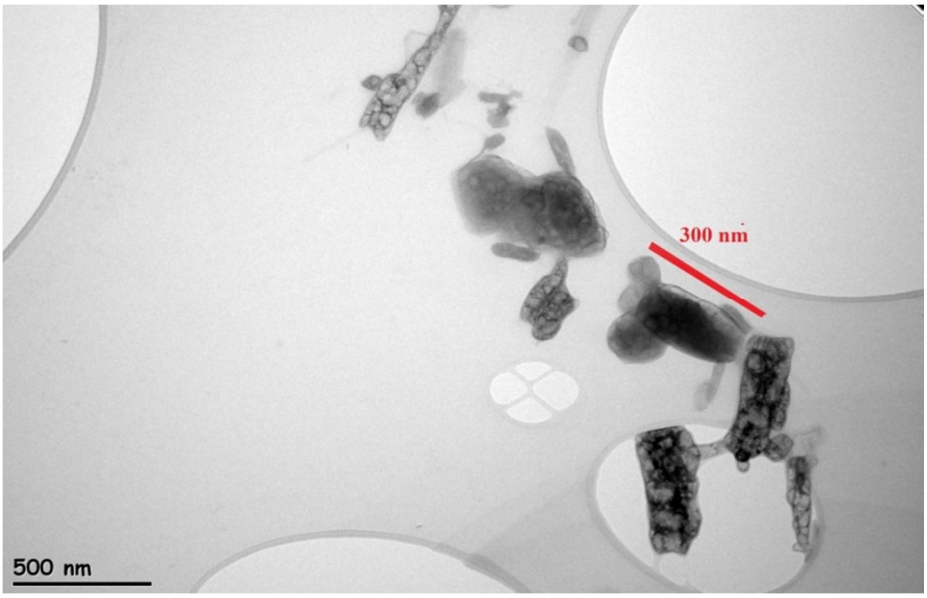
Çizelge 5.1. Z-1.2 nanopartikülüne ait EDX analiz sonuçları

Element	% w
C	23.73
O	47.14
Zn	29.13

5.1.4 Üretilen nanopartiküllerin TEM yöntemi ile incelenmesi

Farklı oksalik asit miktarlarında üretilen Z-x nanopartiküllerinin MY ve MO boyasının fotokatalitik bozunmasındaki aktiviteleri incelenmiş ve en yüksek aktivite 1,2 g oksalik asit kullanılarak üretilen Z-1,2 fotokatalizöründe elde edilmiştir. Bu nedenle diğer oksalik asit

miktarlarında üretilen partiküllerin TEM analizleri yapılmamıştır. Z-1,2 sentezine ait nanopartiküllerin TEM görüntüsü Şekil 5.5'te verilmektedir.

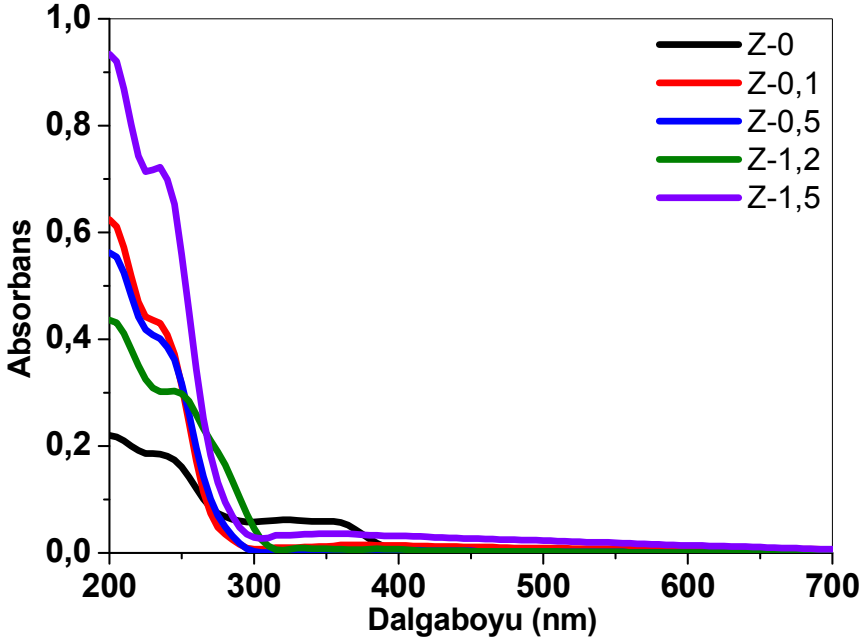


Şekil 5.5. Z-1.2 nanopartiküllerinin TEM görüntüsü

TEM görüntüsünden de anlaşılacağı gibi partiküller 200-300 nm arasında büyüklüğe sahiptir.

5.1.5 Üretilen nanopartiküllerin DRS yöntemi ile incelenmesi

Z-x nanopartiküllerinin spektroskopik özelliklerini incelemek amacıyla UV-difüz reflektans spektrofotometre cihazında UV-görünür bölge absorbsiyon spektrumları kaydedilmiştir. DRS çalışmalarında amaç optik bant boşluğunun UV-görünür bölgede tespit edilmesidir. Ayrıca elde edilen malzemenin optik bant boşluğu Eg, değerlerinin hesaplanmasıyla iletken olup olmadığı konusunda bilgi sahibi olmaktır. UV-Vis spektrofotometre vasıtasıyla yapılan difüz reflektans analizinde Z-x nanopartiküllerine ait dalga boyu - absorbans spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 5.6'da görülmektedir.



Şekil 5.6. Z-x nanopartiküllerinin DRS analizine ait dalga boyu - absorbans spektrumlarının karşılaştırılması

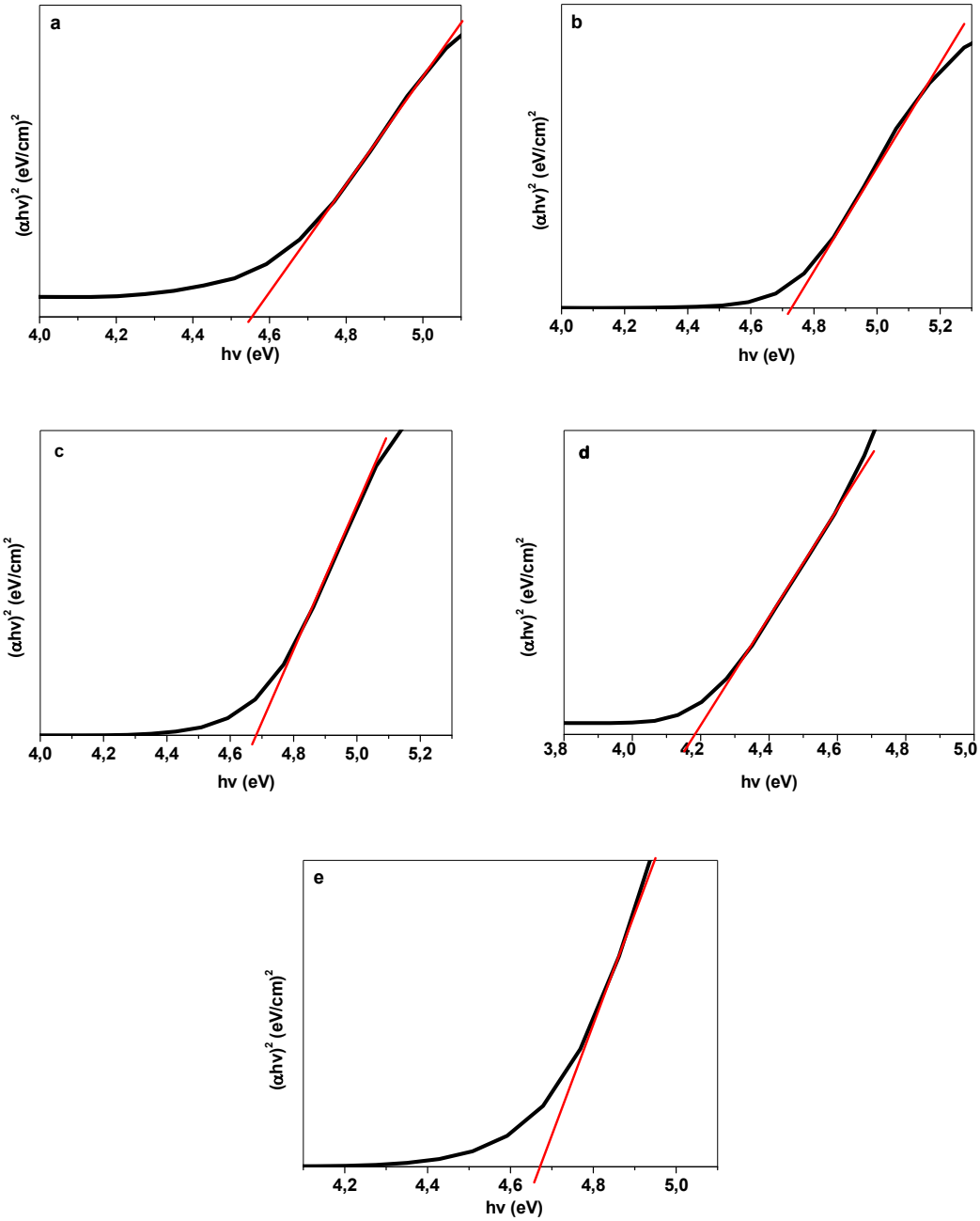
Şekil 5.6 incelendiğinde Z-x nanopartiküllerine ait UV-görünür bölge spektrumundan 225-310 nm arasında dar absorbsiyon bandı bulunmaktadır. Z-x partiküllerinin optik bant boşluğunu hesaplayabilmek için öncelikle absorpsiyon katsayısı ile bant boşluğu arasındaki ilişkiyi aşağıdaki Eşitlik 5.1 vasıtasıyla kurmak gerekir:

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - Eg) \tag{5.1}$$

Burada; α, absorpsiyon katsayısı, Eg, optik bant boşluğu, hν, uyarılan foton enerjisi, B, elektron geçişine bağlı bir bir faktör (direkt yada indirekt geçiş), n, direkt elektron geçişi için 2, indirekt elektron geçişi için ½ olarak alınır. Eşitlik 5.2 halini alır.

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - Eg) \tag{5.2}$$

Maksimum absorbans 260 nm dalgaboyu civarında gözlemlenmektedir. Bant boşluğu enerjisi Eg, doğrusal artış veya azalışın başlangıcından hesaplanır. Z-x partiküllerinin bant boşluğu Şekil 5.7 yardımıyla, şekilde görülen eğriye bir teğet çekilerek α=0 olduğu noktadaki hν değeri okunarak belirlenir.



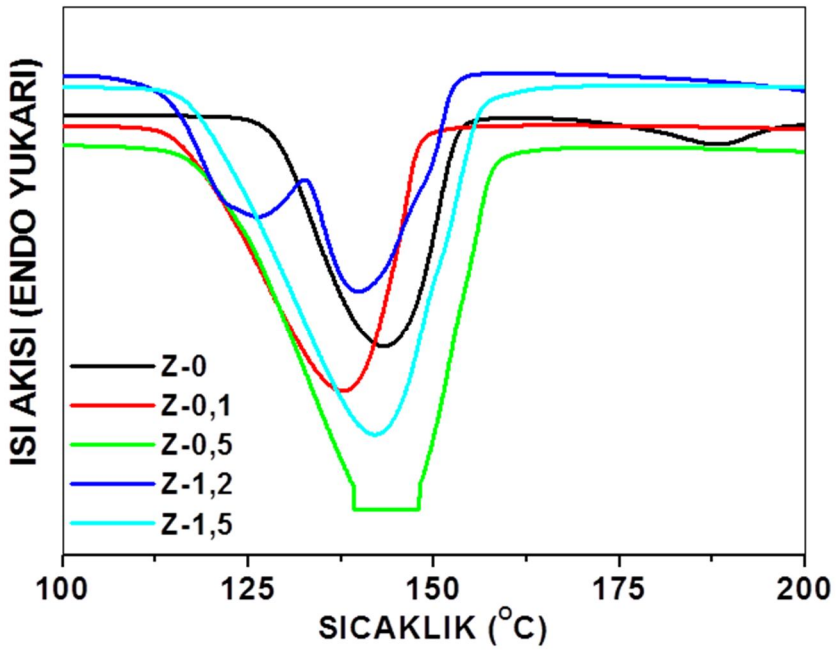
Şekil 5.7. Z-x (a, b, c, d, e sırasıyla Z-0; Z-0,1; Z-0,5; Z-1,2; Z-1,5) nanopartiküllerine ait hv değerleri

Çizgilerin kesişim noktasından Z-0, Z-0.1, Z-0.5, Z-1.2 ve Z-1.5 nanopartiküllerinin Eg değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 4,55; 4,73; 4,68; 4,18 ve 4,67 eV olarak hesaplanmıştır. Bu verilere göre, yapılan sentezler sonucunda elde edilen tüm nanopartiküllerin yarı iletken olduğu tespit edilmiştir. Hesaplanan optik bant boşluk değerleri literatürde verilen değerlerle kıyaslandığında, literatürde daha önceden sentezlenmiş olan ZnO partiküllerinin yaklaşık 3,5 eV olduğu görülürken, sentezlediğimiz nanopartiküllerin daha geniş bir bant boşluğuna sahip

olduğu görülmektedir. Ayrıca bu analizde ZnO yaklaşık 200 - 400 nm dalga boyuna kadar ışığı absorblamaktadır. Bununla birlikte 260 nm dalga boyuna sahip ışınları maksimum absorbladığı açıkça görülmektedir. Dolayısıyla ZnO için ışınların fotokatalitik açıdan en etkin olduğu bölgenin UV-C bölgesi olduğu anlaşılmaktadır.

5.1.6 Üretilen nanopartiküllerin DSC yöntemi ile incelenmesi

Sentezlenen ZnO partiküllerinin termal davranışı diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ZnO nanopartikülleri 20°C/dk ısıtma hızı ile 400°C sıcaklığa çıkarılırken ortamda inert gaz olan N_2 gazı reaksiyon atmosferi olarak seçilmiştir. Şekil 5.8'de Z-x nanopartikülerine ait DSC eğrileri görülmektedir.



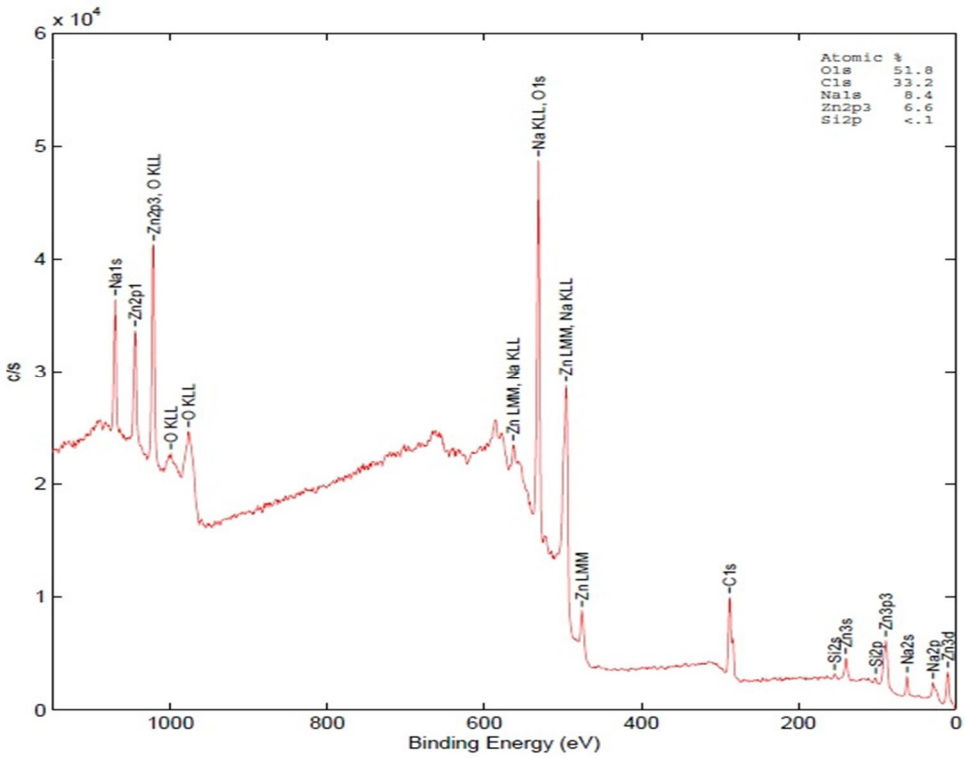
Şekil 5.8. Z-x nanopartiküllerine ait DSC eğrileri

Z-x nanopartiküllerine ait DSC eğrisi Şekil 5.8 incelendiğinde, oksalik asit miktarının artmasıyla ergime sıcaklığı arasında azalıp artmasıyla ilgili kesin bir şey söylemek doğru değildir. Sentezlerin sonunda elde edilen nanopartiküllerinin Zn-O ve Zn-C_2O_4 bağlarının oranları göz önüne alındığında, Z-1,2'nin 125 °C'de Zn-O yapısının ergidiği ve daha sonra 140 °C'de Zn-C_2O_4 yapısının ergidiği görülmektedir. Diğer sentezlerde elde edilen ürünlerde

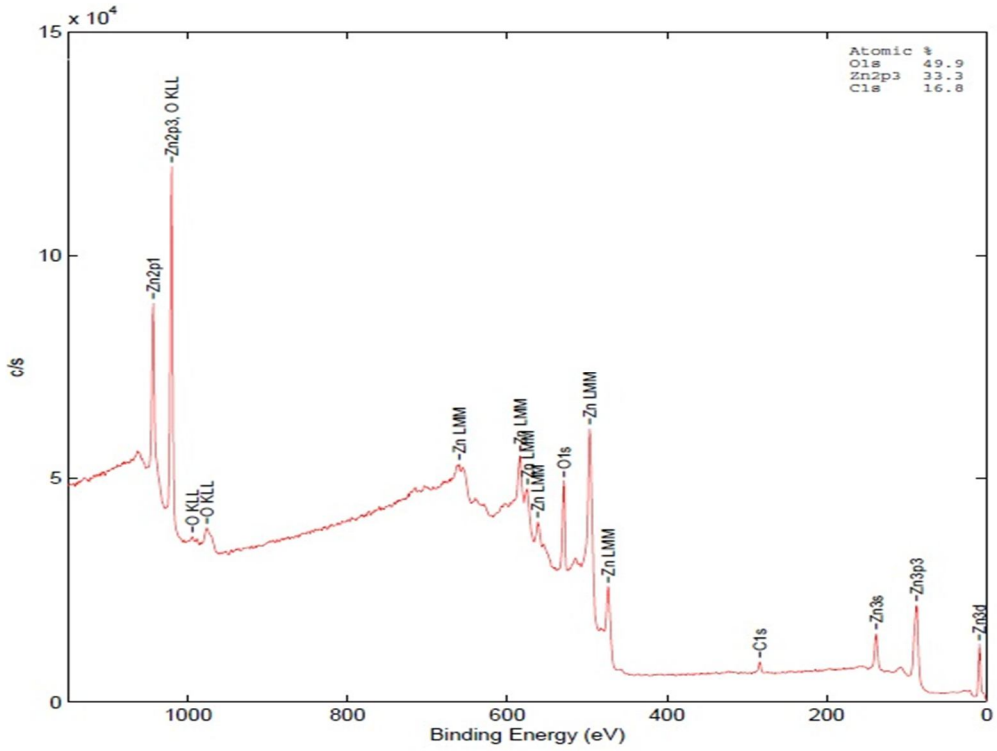
ZnC_2O_4 bağlarının yanında yüzde miktarı olarak ZnO bağları çok az oluştuğu için sadece 140°C'de görülen pikle ergidiği görülmektedir (Chung, 2015).

5.1.7 Üretilen nanopartiküllerin XPS spektroskopi yöntemi ile incelenmesi

XPS tekniği örneklerin kimyasal bileşimini incelemek için kullanılmıştır. Z-x nanoyapıları X-ray fotoeletron spektroskopisi (XPS) yöntemiyle analiz edilmiştir ve Şekil 5.9'da Z-0 ve Şekil 5.10'da Z-1.2 sentezlerine ait XPS spektrum grafikleri görülmektedir.



Şekil 5.9. Z-0 sentezine ait XPS spektrum grafiği



Şekil 5.10. Z-1,2 sentezine ait XPS spektrum grafiği

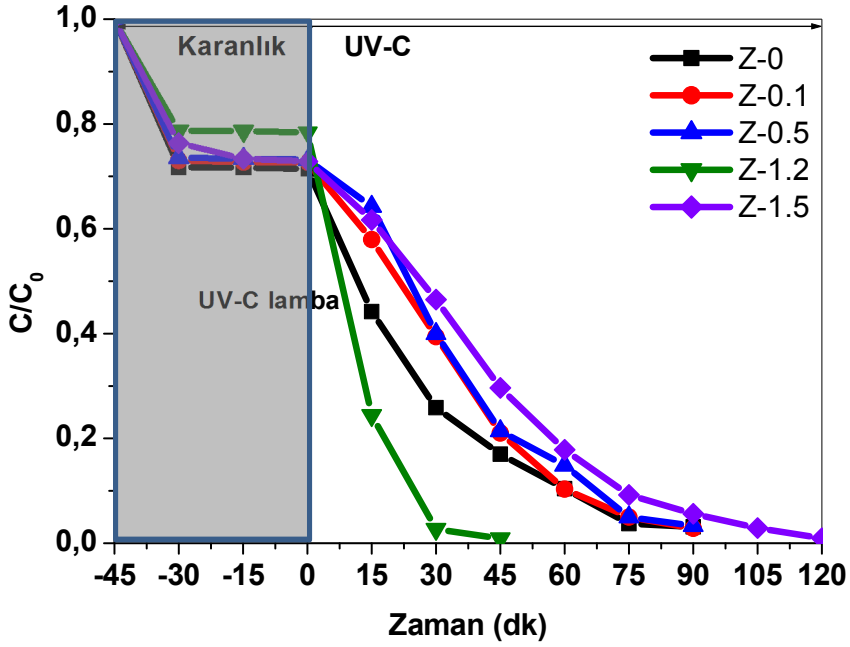
Şekil 5.9'dan görüldüğü üzere Z-0 sentezinde sırasıyla Zn, O, C, Na ve Si olmak üzere dört baskın element pikleri tespit edilmiştir. Tespit edilen Na sentez sırasında kullanılan NaOH çözeltisinin tam verimle kullanılmaması nedeniyle yüzeyde adsorplanan sodyum ile ilgilidir. Si ise, kullanılan kimyasalların safsızlık oranı ile ilgili olup sentez sırasında reaksiyona girmeyerek ortamda kalmıştır.

Z-1,2 sentezine ait Şekil 5.10'dan görüldüğü gibi sırasıyla Zn, O ve C olmak üzere üç baskın element tespit edilmiştir ve yapının ZnO ve ZnC_2O_4'ten oluştuğu görülmektedir. C 1s spektrumları C-C (284.6 eV), C-O (286.6 eV), C-O (288.2 eV) dört bileşeni temsil etmektedir. 1021.5 eV'de bulunan pik ise Zn 2p3/2 aittir. ZnO numunesinin XPS spektrumundan üç pikin O 1s'e aittir. 530,4 eV bulunan tepe noktası, Zn-O bağına ait iken, 531,9 eV ve 532,9 eV'daki pikler Zn-O ve C = O bağlarına aittir. Ayrıca 1021.7 eV pikinde bulunan Zn 2p3, bütün hegzogonal ZnO yapısının karakteristik özelliğidir ve literatürdeki BE değerleri ile uyumludur (Al-Gaashani, 2013)

5.2 Üretilen Nanopartiküllerinin Fotokatalitik Aktivitesi

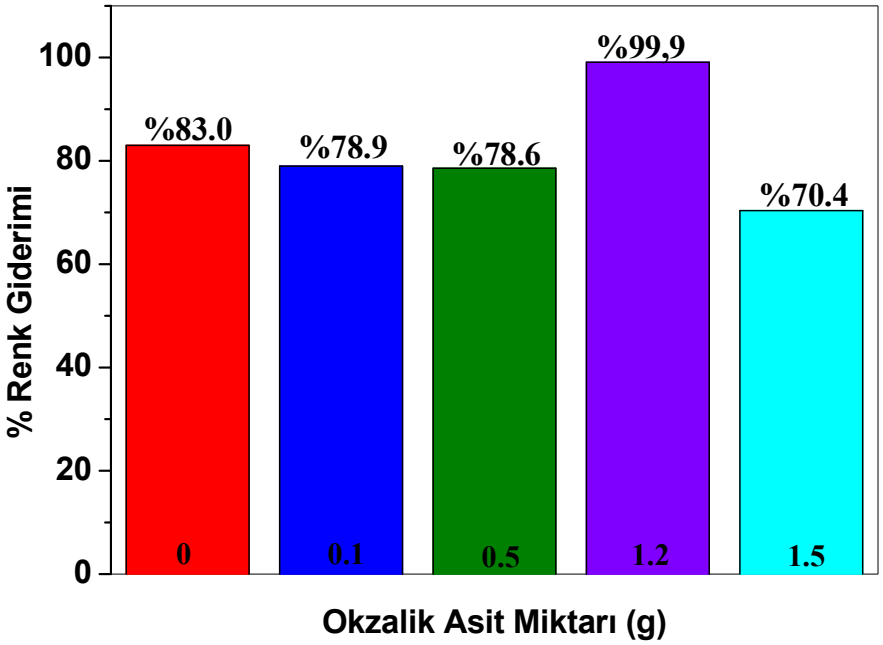
5.2.1 Sentez koşullarının fotokatalitik aktivite üzerine etkisi

Sentez sırasında ortamda bulunan oksalik asit miktarının, 10^{-5} M MY boyasının UV ışık altında fotokatalitik olarak bozunmasına etkisi 0,4 mg/mL katalizör miktarı sabit tutularak incelendi. Şekil 5.11'de 10^{-5} M MY boyasının Z-x nanopartikülleri varlığında UV ışık altında bozunmasına ait grafik verilmektedir.



Şekil 5.11. 10^{-5} M MY boyasının farklı oksalik asit miktarlarında hazırlanan fotokatalizörün varlığında UV ışık altında bozunması

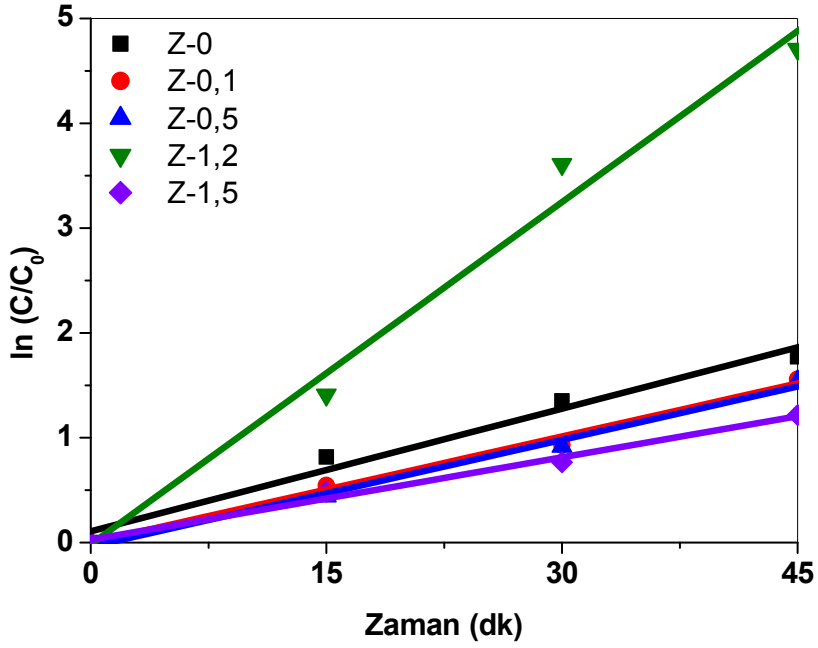
0, 0.1, 0.5, 1.2 ve 1.5 g oksalik asit varlığında sentezlenmiş olan fotokatalizörlerin UV ışık altında MY boyasının renginin giderilmesi ile fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Şekil 5.11 incelendiğinde 1.2 g oksalik asit varlığında sentezlenen fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesinin daha yüksek olduğu, 10^{-5} M MY boyasının rengini diğer sentezlere oranla daha çabuk giderdiği görülmüştür. Belirlenen oksalik asit varlığıyla MY boyasının 45 dk sonunda adsorpsiyon mekanizmasıyla sadece %22'si giderilmiştir, ancak boya UV ışık altına konulduktan 45 dk sonra rengi %99,9 oranında giderilmiştir. Şekil 5.14'te ise farklı oksalik asit miktarlarında MY boyasının UV ışık altında 45 dk sonundaki % renk giderim değerleri verilmiştir.



Şekil 5.12. Farklı oksalik asit miktarlarında hazırlanan fotokatalizörün MY boyasının UV ışık altında 45 dk sonundaki % renk giderim değerleri

Şekil 5.12'den de görüldüğü gibi 45 dk sonunda Z-0 sentezi %83 oranında, Z-0.1 sentezi % 79 oranında, Z-0.5 sentezi %78 oranında ve Z-1.5 sentezi %70 oranında renk giderimi sağlamıştır. 1.2 g oksalik asit varlığında sentezlenen ZnO partikülü, Z-1.2 ise 45 dk sonunda %99,9 bozunarak en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Farklı oksalik asit miktarlarında sentezlenmiş ZnO fotokatalizörü ile MY boyasının fotokatalitik bozunma reaksiyonunun 1. dereceden reaksiyon kinetiği Eşitlik 3.2'ye göre Şekil 5.13'te gösterilmiştir.



Şekil 5.13. Farklı oksalik asit miktarlarında sentezlenen Z-x fotokatalizörü MY boyasının fotokatalitik bozunmasında kinetik model ile reaksiyon hız sabitinin çıkarılması

Şekil 5.13'te gösterilen kinetik modelde her bir doğrunun eğimi, o reaksiyona ait reaksiyon hız sabitini göstermektedir. Farklı oksalik asit miktarlarında sentezlenmiş Z-x fotokatalizörü ile MY boyasının bozunma reaksiyonu kinetik parametreleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Farklı oksalik asit miktarlarında sentezlenmiş Z-x fotokatalizörü ile MY boyasının bozunma reaksiyonu kinetik parametreleri

Kinetik Parametre	Oksalik asit miktarı (g)				
	0	0.1	0.5	1.2	1.5
k	0,039	0,0338	0,034	0,1088	0,0262
R^2	0,9768	0,9924	0,9933	0,985	0,991

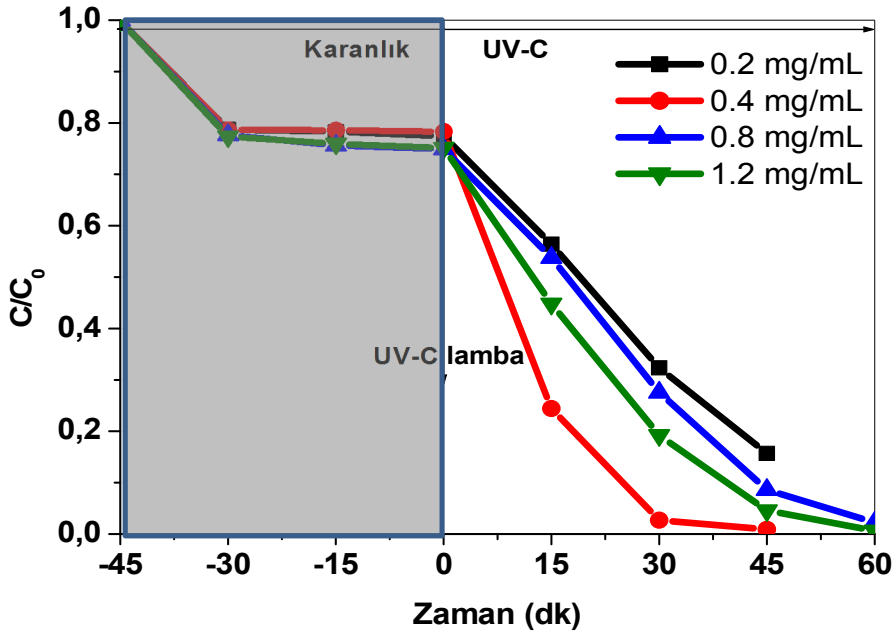
Burada R^2, deneysel verilerin öngörülen kinetik model ile uygunluğunun bir parametresidir. R^2, 0 ile 1 arasındadır. 1 değerine ne kadar yakın olursa kaydedilen veriler ile öngörülen veriler o kadar uyum içerisindedir. Çıkarılan kinetik parametrelerde R^2 değeri en yüksek olan 0.5 g oksalik asit miktarı kullanılarak sentezlenen Z-x fotokatalizörü ile bozunan MY boyasının fotokatalitik bozunma reaksiyonudur fakat reaksiyon hız sabitinin en yüksek değere sahip reaksiyonu Z-1.2 sentezine ait fotokatalitik bozunma reaksiyondur. k

değerlerinden de görüldüğü üzere en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olan sentez Z-1.2 sentezidir. Model bileşik olan MY ve MO boyaları kullanılarak bundan sonraki yapılacak olan katalizör miktarının, boya derişiminin ve tekrar kullanımının fotokatalitik aktivite üzerine etkilerinin incelenmesi çalışmalarında Z-1.2 partikülleri kullanılmıştır.

5.2.2 Malahit yeşili boyasının bozunmasında fotokatalitik aktivitenin incelenmesi

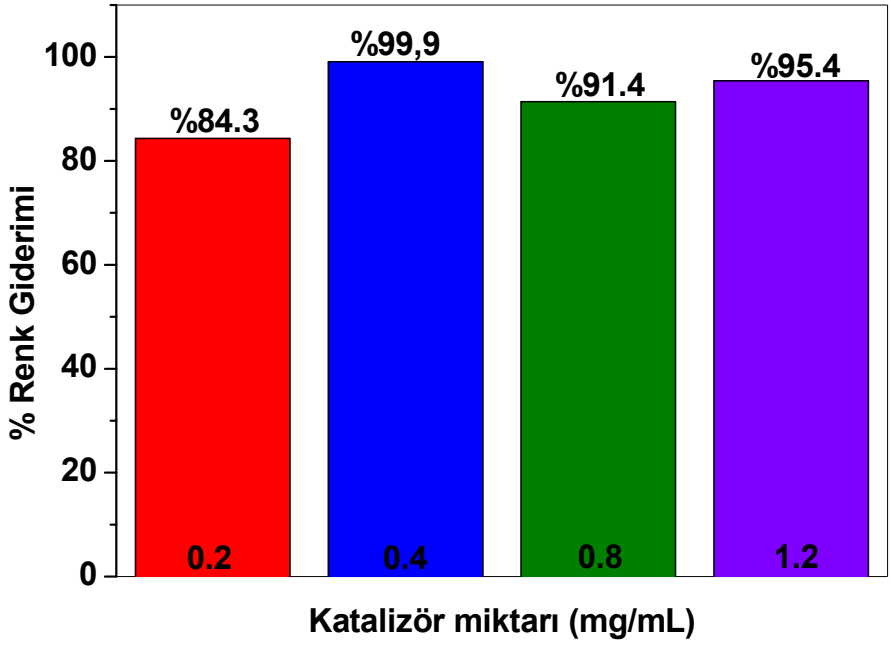
5.2.2.1. Ortamdaki katalizör miktarının fotokatalik aktivite üzerine etkisi

Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen parametrelerden biri de kullanılan fotokatalizörün miktarıdır. Sentezlenen fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesine, kullanılan fotokatalizör miktarı etkilerinin araştırılması için UV-C ışığı etkisindeki fotokatalitik çalışmalar Z-1,2 fotokatalizörü miktarı değiştirilerek yapılmıştır. Bu çalışma sırasında model bileşik olarak MY boyası kullanılmıştır. Bu amaçla boya konsantrasyonu 10^{-5} M olarak sabit tutulmuş ve kullanılan fotokatalizör miktarı 0,2 mg/mL, 0,4 mg/mL, 0,8 mg/mL, 1,2 mg/mL olarak değiştirilmiştir. Işık altında bekletilen boya çözeltilerinin belirli aralıklarla absorpsiyon spektrumları kaydedilmiş, böylece zamanla boya konsantrasyonundaki azalmalar izlenmiştir. Şekil 5.14'de 10^{-5} M MY boyasının farklı miktarlarda katalizör varlığında UV ışık altında altında bozunmasına ait grafik verilmektedir.



Şekil 5.14. 10^{-5} M MY boyasının farklı miktarlarda fotokatalizör varlığında UV ışık altında bozunmasına ait C/C_0-zaman grafiği

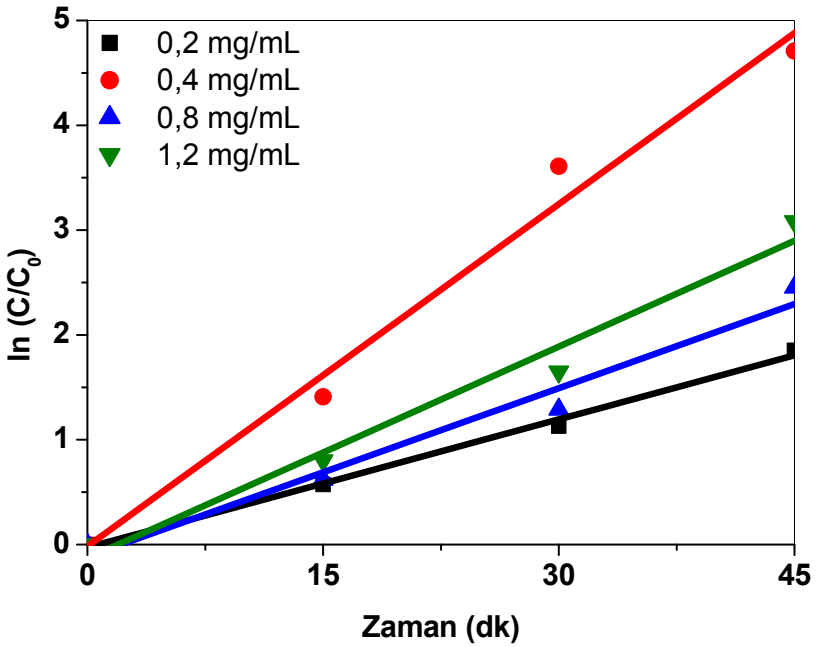
Şekil 5.14 incelendiğinde, fotokatalizör miktarı arttıkça 10^{-5} M MY boyasının UV ışık altında renginin giderilmesi de artmaktadır. Ancak katalizör miktarının artmasıyla birlikte katalizör kaynaklı kirlilikte artmakta ve tamamen bozunma süresi uzamaktadır. Bu nedenle optimum katalizör miktarı olarak 0.4 mg/mL olarak belirlenmiştir. Belirlenen katalizör miktarı varlığıyla MY boyasının 45 dk sonunda adsorpsiyon mekanizmasıyla sadece %22'si giderilmiştir, ancak boya UV ışık altına konulduktan 45 dk sonra rengi %99,9 oranında giderilmiştir. Şekil 5.15'te ise farklı katalizör miktarlarında MY boyasının UV ışık altında 45 dk sonundaki % renk giderim değerleri verilmiştir.



Şekil 5.15. Farklı katalizör miktarlarının MY boyasının UV ışık altında 45 dk sonundaki % renk giderim değerleri

Şekil 5.15'ten de açıkça görüldüğü gibi 45 dk sonunda 0,2 mg/mL katalizör miktarında %84 oranında, 0,8 mg/mL katalizör miktarında % 91 oranında ve 1,2 mg/mL katalizör miktarında %95 oranında bozunma olduğu görülmüştür. 1,2 g oksalik asit varlığında sentezlenen ZnO partikülünün, 0,4 mg/mL katalizör miktarı ise 45 dk sonunda %99,9 bozunarak en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Farklı katalizör miktarlarında MY boyasının fotokatalitik bozunma reaksiyonunun 1. dereceden reaksiyon kinetiği Eşitlik 3.2'ye göre Şekil 5.16'da gösterilmiştir.



Şekil 5.16. Farklı katalizör miktarlarında MY boyasının fotokatalitik bozunmasında kinetik model ile reaksiyon hız sabitinin çıkarılması

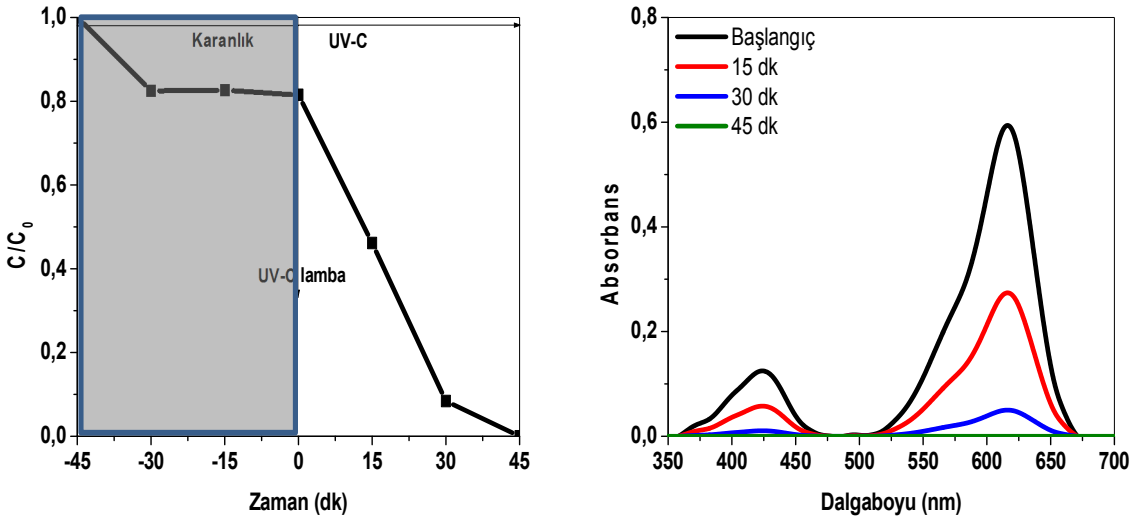
Z-1.2 nanopartikülleri varlığında farklı katalizör miktarları kullanılarak MY boyasının bozunma reaksiyonu kinetik parametreleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Z-1.2 nanopartikülleri varlığında farklı katalizör miktarları kullanılarak MY boyasının bozunma reaksiyonu kinetik parametreleri

Kinetik Parametre	Katalizör Miktarı (mg/mL)			
	0.2	0.4	0.8	1.2
k	0,0408	0,1088	0,0535	0,0673
R^2	0,9961	0,985	0,9747	0,978

Hesaplanan kinetik parametrelerde R^2 değeri en yüksek olan 0.2 mg/mL katalizör miktarı kullanılan Z-1.2 fotokatalizörü ile bozunan MY boyasının fotokatalitik bozunma reaksiyonudur fakat reaksiyon hız sabitinin en yüksek değere sahip reaksiyon 0.4 mg/mL katalizör miktarına ait fotokatalitik bozunma reaksiyondur. k değerlerinden de görüldüğü üzere en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olan katalizör miktarı 0.4 mg/mL'dir. Model bileşik olan MY boyası kullanılarak bundan sonraki yapılacak olan boya derişiminin ve tekrar kullanımının fotokatalitik aktivite üzerine etkilerinin incelenmesi çalışmalarında Z-1.2 sentezi ve 0,4 mg/mL katalizör miktarı kullanılmıştır.

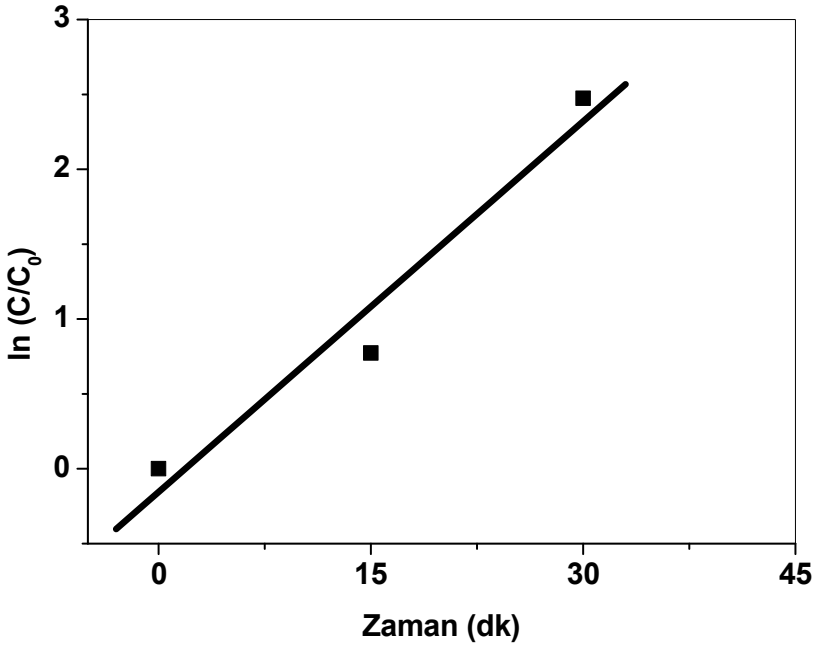
Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen parametrelerden biri de kullanılan organik boyanın derişimidir. Sentezlenen fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesine, kullanılan boya derişiminin etkilerinin araştırılması için UV-C ışığı etkisindeki fotokatalitik çalışmalarda seçilen fotokatalizörün, belirlenen optimum katalizör miktarı kullanılarak boya derişiminin değiştirilmesiyle yapılmıştır. Bu çalışma sırasında model bileşik olarak MY boyası kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan fotokatalizör miktarı 0,4 mg/mL olarak sabit tutulmuş ve boya konsantrasyonu 10^{-6} M olarak değiştirilmiştir. Işın altında bekletilen boya çözeltilerinin belirli aralıklarla absorpsiyon spektrumları kaydedilmiş, böylece zamanla boya konsantrasyonundaki azalmalar izlenmiştir. Şekil 5.17'de 10^{-6} M MY boyasının Z-1.2 nanopartikülleri varlığında, 0,4 mg/mL katalizör miktarı UV ışık altında bozunmasına ait grafik verilmektedir.



Şekil 5.17. 10^{-6} M MY boyasının Z-1.2 nanopartikülleri varlığında, 0,4 mg/mL katalizör miktarında UV ışık altında bozunması ve absorpsiyon şiddetindeki azalma

Şekil 5.17 incelendiğinde dalgaboyuna karşı absorbans grafiğinden, siyahla görülen pik MY boyasının başlangıç absorbansıdır. Kırmızı, mavi ve yeşil ise sırasıyla 15 dk, 30 dk ve 45 dk ait pikleri göstermektedir. Zaman geçtikçe bu absorbans şiddetindeki azalma UV ışık altında bulunan boyanın zamanla derişimindeki azalmadan kaynaklanmaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi 10^{-6} M MY boyasının karanlık altında 45 dk sonunda adsorpsiyon mekanizmasıyla sadece %17'si giderilmiştir, fakat UV ışık altında 45 dk sonunda %99,9 bozunma olduğu gözlemlenmiştir.

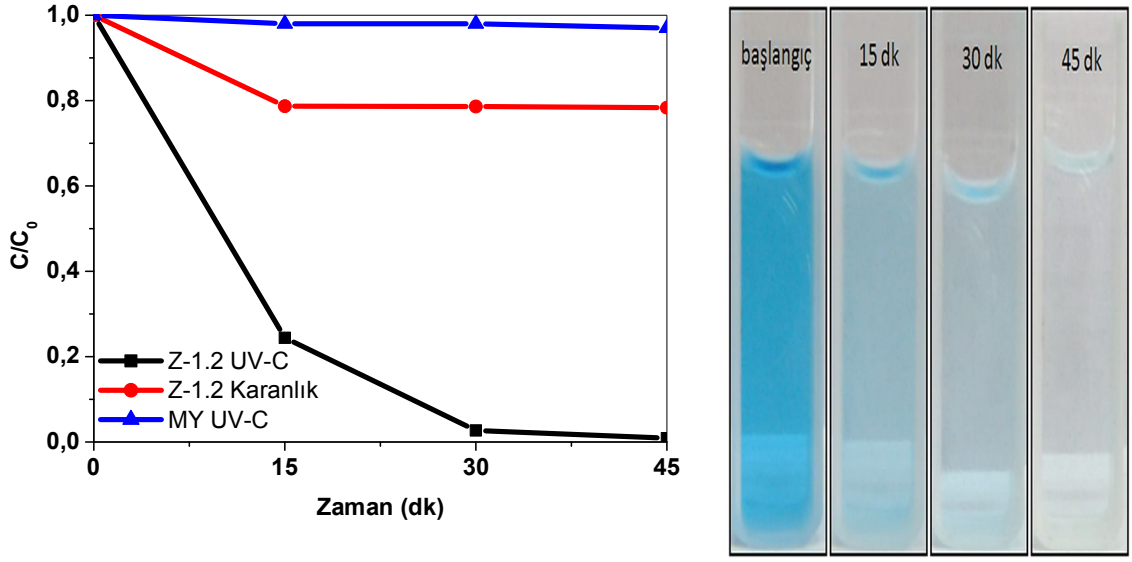
10^{-6} M MY boyasının fotokatalitik bozunma reaksiyonunun 1. dereceden reaksiyon kinetiği Eşitlik 3.2'ye göre Şekil 5.18'de gösterilmiştir.



Şekil 5.18. 10^{-6} M MY boyasının fotokatalitik bozunmasında kinetik model ile reaksiyon hız sabitinin çıkarılması

Hesaplanan kinetik parametrede R^2 değeri; 0,9552 olarak bulunurken, reaksiyon hız sabiti olan k değeri ise 0,0825 olarak bulunmuştur.

Fotokataliz çalışmalarında, adsorpsiyon ve fotolizin gerçekleşip gerçekleşmediği önemli bir konudur. Adsorpsiyon hesaplamaları, katalizörlü boya çözeltisinin karanlıkta bekletilmesiyle boya derişimindeki azalmanın ölçülmesiyle yapılır. Fotoliz ise katalizör eklenmeden boya çözeltisinin UV ışık altında bekletilmesiyle derişimindeki azalmanın ölçülmesiyle hesaplanır.



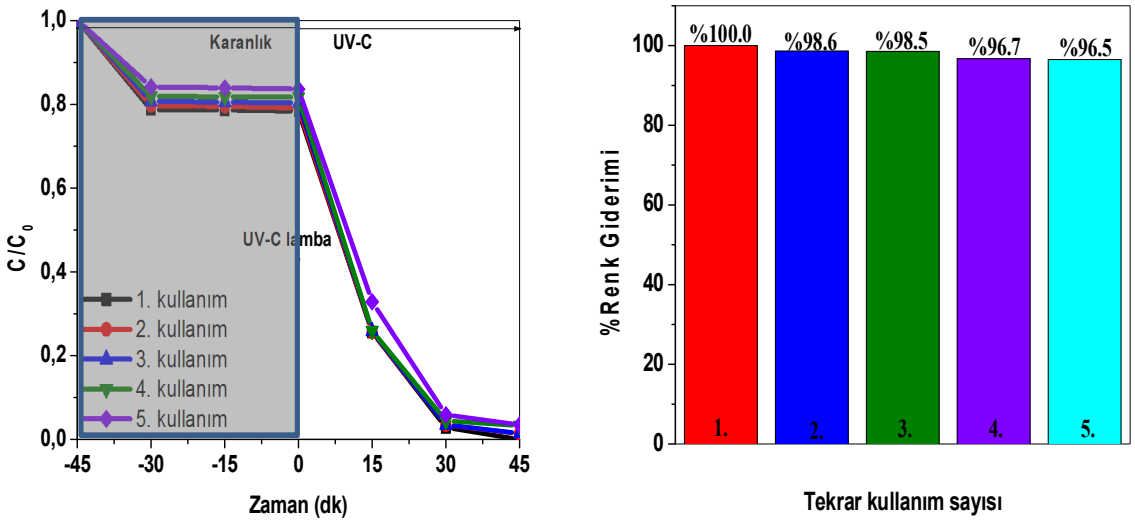
Şekil 5.19. Z-1.2 sentezinin UV ışık altında ve karanlıkta bozunma verimleri ve MY boyasının UV ışık altında katalizör olmadan bozunma grafiği ve belirli periyotlarda çekilen MY boyasının fotoğrafları

Z-1.2 sentezi ve 0,4 mg/mL katalizör miktarı kullanılarak, MY boyasında UV ışık altında ve karanlıkta bozunma yüzdeleri ve MY boyasının UV ışık altında katalizör olmadan bozunma eğrisinin zamana karşı çizilen yüzde bozunma değerleri Şekil 5.19'da görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi kullanılan boyanın absorpsiyon özelliğinin olmadığı UV ışık altında fotolizin ihmal edilecek düzeyde yani %2 oranında olduğu görülmektedir. Katalizörlü boyanın ise adsorpsiyon kaynaklı bozunma verimi 45 dakika sonunda %21 iken, UV ışık altında MY boyasının bu süre zarfında tamamen bozunmuş olduğu görülmektedir. MY boyası renginin UV ışık altında tamamının giderildiği 15 dakikalık periyotlarla çekilen Şekil 5.19'daki fotoğrafta da görülmektedir.

5.2.2.2.Tekrar kullanımın fotokatalitik aktivite üzerine etkisi

Fotokatalizör olarak kullanılan maddenin sahip olması gereken özelliklerinden birisi de onun yeniden kullanılabilir özellikte olmasıdır. Bu çalışma sırasında model bileşik olarak MY boyası kullanılmıştır. Sentezlenen fotokatalizörün 10^{-5}M MY boyasında fotokatalitik aktivitesine, tekrar kullanımın etkilerinin araştırılması için UV-C ışığı etkisindeki fotokatalitik çalışmalarda seçilen Z-1.2 fotokatalizörünün, belirlenen optimum katalizör miktarı 0,4 mg/mL kullanılarak boya renginin giderilmesiyle, aynı katalizörün yeniden 10^{-5}M MY boyanın içerisine koyularak rengin tekrar giderilmesi yoluyla yapılmıştır. 1. kullanım sonunda rengi giderilmiş boya içerisindeki toz katalizörün boyanın içerisinden alınması sırasında

santrifüjle ayırma işlemi yapılmıştır. Bu işlemde katalizör birkaç kez saf su ile yıkanıp tekrardan santrifüjlendikten sonra oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. Tekrarlanan bütün tekrar kullanım çalışmalarında aynı işlemler tekrar edilmiştir. Işık altında bekletilen boya çözeltilerinin belirli aralıklarla absorpsiyon spektrumları kaydedilmiş, böylece zamanla boya konsantrasyonundaki azalmalar izlenmiştir. Şekil 5.20'de MY boyasının Z-1,2 nanopartikülleri varlığında, 0,4 mg/mL katalizör miktarında UV ışık altında tekrar kullanıma ait bozunma grafik verilmektedir.



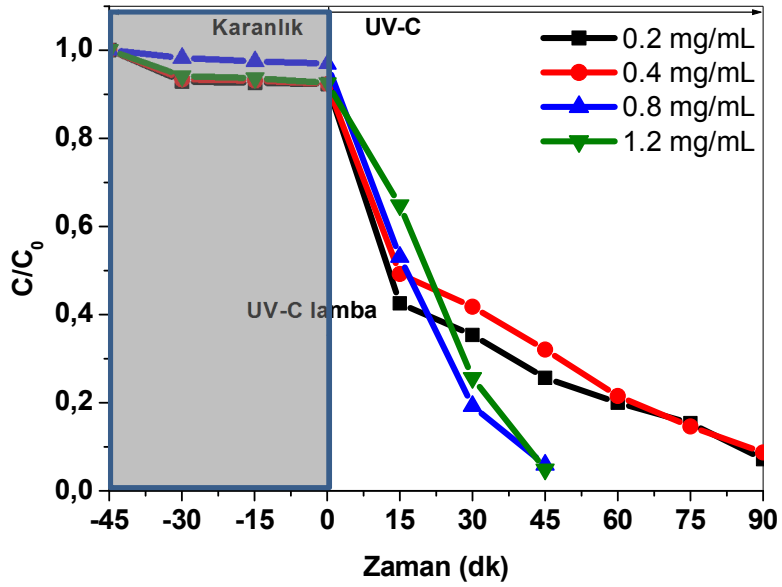
Şekli 5.20. 10^{-5}M MY boyasının Z-1,2 nanopartikülleri varlığında, 0,4 mg/mL katalizör miktarında UV ışık altında tekrar kullanımda rengin giderilmesi

Şekil 5.20'den de görüldüğü gibi Z-1.2 fotokatalizörü varlığında UV ışık altında 45 dk sonunda 1. kullanımda %99,9 oranında bozunma olduğu yapılan katalizör miktarının fotokatalitik aktiviteye etkisinin belirlenmesi çalışmasında belirlenmişti. 2. kullanımda ve 3. kullanımda aynı oranda yani % 99 oranında bir bozunma olduğu görülmektedir. 4. kullanımda ve 5. kullanımda da aynı, yaklaşık % 97 gibi bir oranda bozunma olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar dikkate alındığında 5. kullanım sonunda bile katalizörün fotokatalitik aktivitesinde %3 oranında bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Bu orana bakıldığında katalizörün yapısındaki değişikliğin çok az olduğu ve fotokataliz için kullanmaya en uygun katalizörden birisi olduğu söylenebilir.

5.2.3. Metil oranj boyasınının bozunmasında fotokatalitik aktivitenin incelenmesi

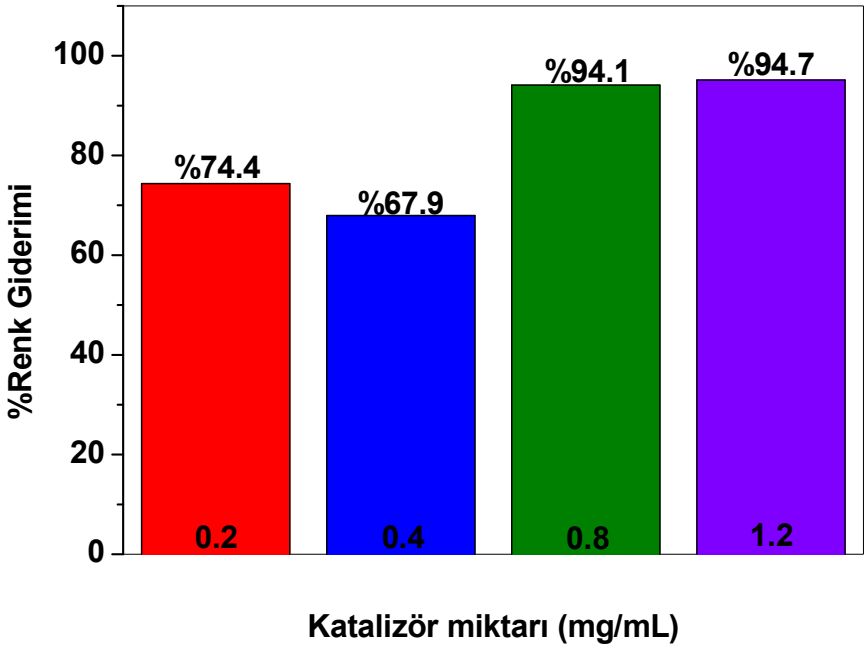
5.2.3.1. Ortamdaki katalizör miktarının fotokatalik aktivite üzerine etkisi

Sentezlenen fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesine, kullanılan fotokatalizörün konsantrasyonunun etkilerinin 10^{-5} M MO boyasında da araştırılması için UV-C ışığı etkisindeki fotokatalitik çalışmalar Z-1.2 fotokatalizörü miktarı değiştirilerek yapılmıştır. Bu amaçla boya konsantrasyonu 10^{-5} M olarak sabit tutulmuş ve kullanılan fotokatalizör miktarı 0,2 mg/mL, 0,4 mg/mL, 0,8 mg/mL, 1,2 mg/mL olarak değiştirilmiştir. Işık altında bekletilen boya çözeltilerinin belirli aralıklarla absorpsiyon spektrumları kaydedilmiş, böylece zamanla boya konsantrasyonundaki azalmalar izlenmiştir. Şekil 5.21'de 10^{-5} M MO boyasının Z-1,2 nanopartikülleri varlığında UV ışık altında bozunmasına ait grafik verilmektedir.



Şekil 5.21. 10^{-5} M MO boyasının farklı miktarlarda fotokatalizör varlığında UV ışık altında bozunmasına ait C/C_0-zaman grafiği

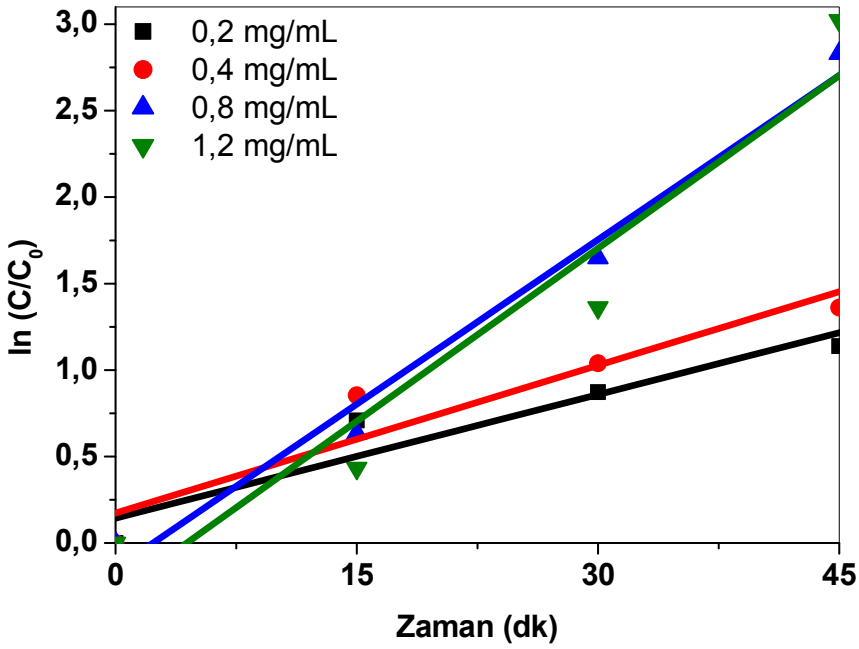
Şekil 5.21 incelendiğinde Z-1.2 fotokatalizörünün miktarı arttıkça 10^{-5} M MO boyasının UV ışık altında renginin giderilmesi de artmaktadır. Fakat 1.2 mg/mL katalizör miktarına geldikten sonra bu artış durmaktadır. Bu nedenle optimum katalizör miktarı olarak 0.8 mg/mL Z-1.2 olarak belirlenmiştir. Belirlenen katalizör miktarı varlığıyla MO boyasının 45 dk sonunda adsorpsiyon mekanizmasıyla sadece %3'ü giderilmiştir, ancak boya UV ışık altına konulduktan 45 dk sonra rengi %94 oranında giderilmiştir. Şekil 5.22'de ise farklı katalizör miktarlarında MO boyasının UV ışık altında 45 dk sonundaki % renk giderim değerleri verilmiştir.



Şekil 5.22. Farklı katalizör miktarlarının MO boyasının UV ışık altında 45 dk sonundaki % renk giderim değerleri

Şekil 5.22'den de görüldüğü gibi 45 dk sonunda 0,2 mg/mL katalizör miktarında % 74 oranında, 0,4 mg/mL katalizör miktarında % 68 oranında, 0,8 mg/mL katalizör miktarında % 94 oranında ve 1,2 mg/mL katalizör miktarında %95 oranında bozunma olduğu görülmüştür. 1,2 g oksalik asit varlığında sentezlenen ZnO partikülünün, 0,8 mg/mL ve 1,2 mg/mL katalizör miktarı en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Farklı katalizör miktarlarında MO boyasının fotokatalitik bozunma reaksiyonunun 1. dereceden reaksiyon kinetiği Eşitlik 3.2'ye göre Şekil 5.23'te gösterilmiştir.



Şekil 5.23. Farklı katalizör miktarlarında MO boyasının fotokatalitik bozunmasında kinetik model ile reaksiyon hız sabitinin çıkarılması

Z-1.2 nanopartikülleri varlığında farklı katalizör miktarları kullanılarak MO boyasının bozunma reaksiyonu kinetik parametreleri Çizelge 5.4'te verilmiştir.

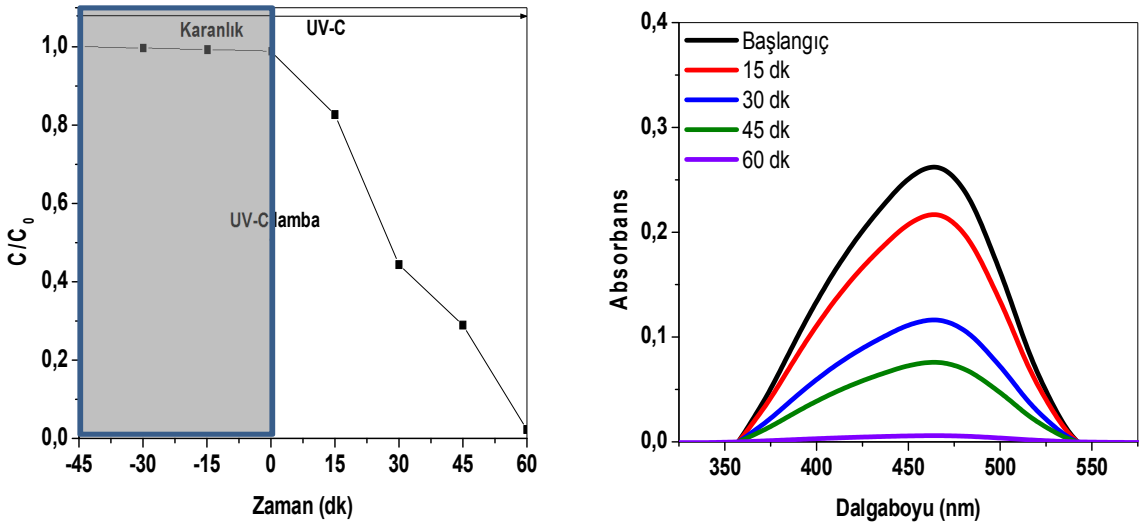
Çizelge 5.4. Z-1.2 nanopartikülleri varlığında farklı katalizör miktarları kullanılarak MO boyasının bozunma reaksiyonu kinetik parametreleri

Kinetik Parametre	Katalizör Miktarı (mg/mL)			
	0.2	0.4	0.8	1.2
k	0,0238	0,0285	0,0634	0,0666
R^2	0,9014	0,8981	0,9831	0,9293

Hesaplanan kinetik parametrelerde R^2 değeri en yüksek olan 0.8 mg/mL katalizör miktarında kullanılan Z-1.2 fotokatalizörü ile bozunan MO boyasının fotokatalitik bozunma reaksiyonudur. Aynı zamanda reaksiyon hız sabitinin de en yüksek değere sahip olduğu reaksiyondur. Bu durum reaksiyonun en hızlı gerçekleşen reaksiyon olduğunu göstermektedir. k değerlerinden de görüldüğü üzere en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olan katalizör miktarı 0.8 mg/mL'dir. 0,8 mg/mL ve 1,2 mg/mL miktarları yüzde bozunmaları arasında çok fark olmadığından ve reaksiyon hızı ve doğruluğu açısından düşük olan seçilerek katalizör

miktarından tasarruf yapılması sağlanmıştır. Model bileşik olan MO boyası kullanılarak bundan sonraki yapılacak olan boya derişiminin ve tekrar kullanımının fotokatalitik aktivite üzerine etkilerinin incelenmesi çalışmalarında Z-1,2 sentezi ve 0,8 mg/mL katalizör miktarı kullanılmıştır.

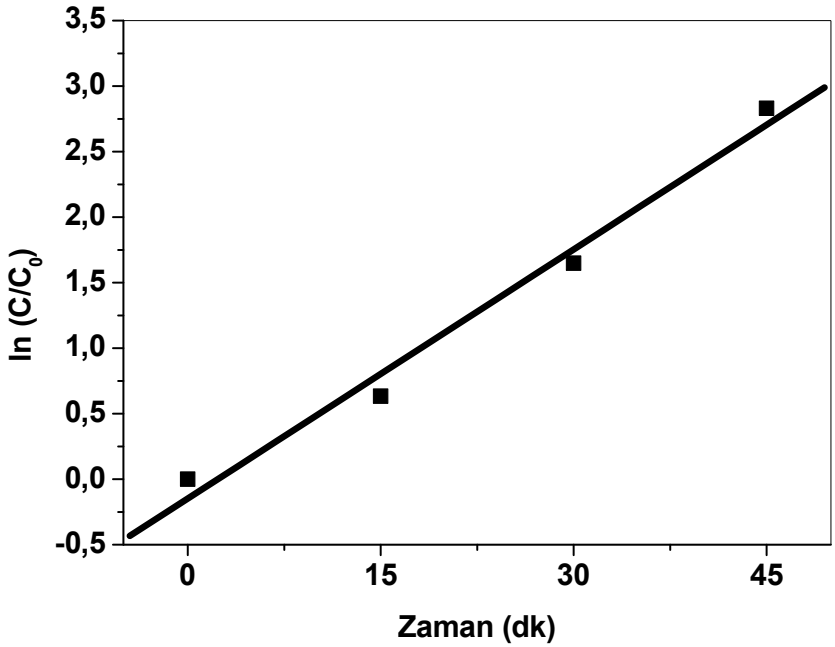
Sentezlenen fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesine, kullanılan boya derişiminin etkilerinin araştırılması için UV-C ışığı etkisindeki fotokatalitik çalışmalar MO organik boyası kullanılarak tekrarlanmıştır. Bu amaçla kullanılan fotokatalizör miktarı 0,8 mg/mL olarak sabit tutulmuş ve boya konsantrasyonu 10^{-6} M olarak değiştirilmiştir. Işık altında bekletilen boya çözeltilerinin belirli aralıklarla absorpsiyon spektrumları kaydedilmiş, böylece zamanla boya konsantrasyonundaki azalmalar izlenmiştir. Şekil 5.24'te 10^{-6} M MO boyasının Z-1,2 nanopartikülleri varlığında, 0,8 mg/mL katalizör miktarında UV ışık altında zamanla absorbans şiddetindeki azalma ve yüzde bozunma eğrilerine ait grafikler görülmektedir.



Şekil 5.24. 10^{-6} M MY boyasının Z-1.2 nanopartikülleri varlığında, 0,8 mg/mL katalizör miktarında UV ışık altında bozunması ve absorbans şiddetindeki azalma

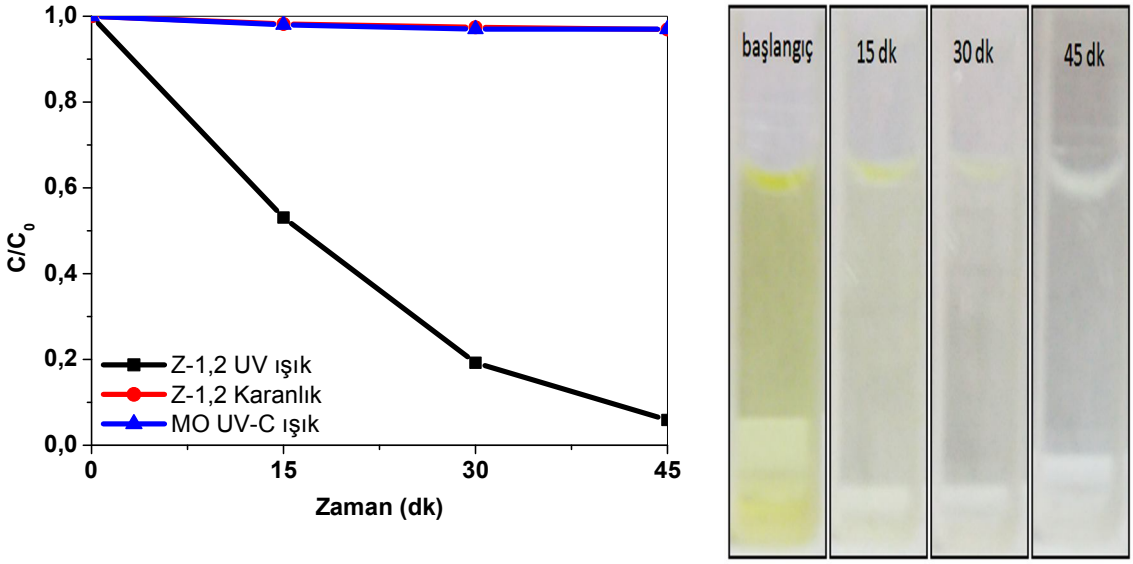
Şekil 5.24'te dalgaboyuna karşı absorbans grafiğinden, siyahla görülen pik MO boyasının başlangıç absorbansıdır. Kırmızı, mavi, yeşil ve mor ise sırasıyla 15 dk, 30 dk, 45 dk ve 60 dk ait pikleri göstermektedir. Zaman geçtikçe bu absorbans şiddetindeki azalma UV ışık altında bulunan boyanın zamanla derişimindeki azalmadan kaynaklanmaktadır. Şekil 5.24'ten de görüldüğü gibi 10^{-6}M MO boyasında 60 dk sonunda %99,9 bozunma olduğu gözlemlenmiştir. 10^{-6}M MO boyasının karanlık altında 45 dk sonunda adsorpsiyon mekanizmasıyla sadece %2'si giderilmiştir, fakat UV ışık altında 60 dk sonunda %99,9 bozunma olduğu gözlemlenmiştir.

10^{-6} M MO boyasının fotokatalitik bozunma reaksiyonunun 1. dereceden reaksiyon kinetiği Eşitlik 3.2'ye göre Şekil 5.25'te gösterilmiştir.



Şekil 5.25. 10^{-6} M MO boyasının fotokatalitik bozunmasında kinetik model ile reaksiyon hız sabitinin çıkarılması

Hesaplanan kinetik parametrede R^2 değeri; 0,9831 olarak bulunurken, reaksiyon hız sabiti olan k değeri ise 0,0634 olarak bulunmuştur.

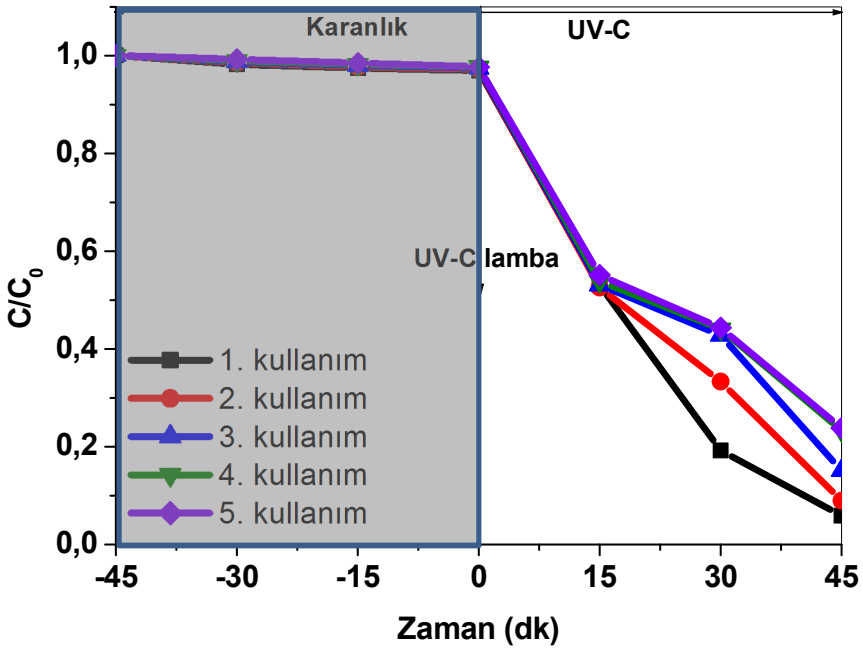


Şekil 5.26. Z-1,2 sentezinin UV ışık altında ve karanlıkta bozunma verimleri ve MO boyasının UV ışık altında katalizör olmadan bozunma grafiği ve belirli periyotlarda çekilen MY boyasının fotoğrafları

Z-1,2 sentezi ve 0,8 mg/mL katalizör miktarı kullanılarak, MO boyasında UV ışık altında ve karanlıkta bozunma yüzdeleri ve MY boyasının UV ışık altında katalizör olmadan bozunma eğrisinin zamana karşı çizilen yüzde bozunma değerleri Şekil 5.26'da görülmektedir. Kullanılan boyanın absorpsiyon özelliğinin ihmal edilecek kadar düşük olduğu ve şekilden de anlaşılacağı gibi UV ışık altında fotolizinin de ihmal edilecek düzeyde yani %2 oranında olduğu görülmektedir. Katalizörlü boyanın ise adsorpsiyon kaynaklı bozunma verimi MY'ne nazaran MO'nun bozunması 45 dk sonunda sadece %3'tür. UV ışık altında ise bu sürede MO % 94 oranında bozunmuştur. Yani MO boyasının bozunmasında yalnızca fotokataliz mekanizması rol almaktadır. MO boyası renginin UV ışık altında tamamının giderildiği 15 dakikalık periyotlarla çekilen Şekil 5.26'daki fotoğrafta da görülmektedir.

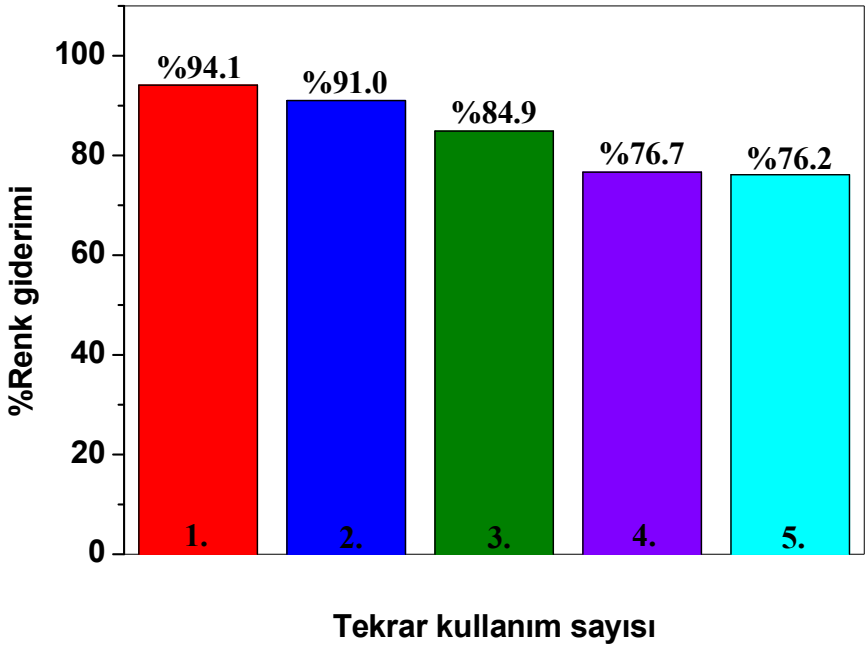
5.2.3.2.Tekrar kullanımın fotokatalitik aktivite üzerine etkisi

Sentezlenen fotokatalizörün 10^{-5}M MO boyasında fotokatalitik aktivitesine, tekrar kullanımın etkilerinin araştırılması için UV-C ışığı etkisindeki fotokatalitik çalışmalarda seçilen Z-1,2 fotokatalizörünün, belirlenen optimum katalizör miktarı 0,8 mg/mL kullanılarak boyanın renginin giderilmesi ve aynı katalizörün yeniden 10^{-5}M MO boyasının içerisine koyularak yapılmıştır. 1. kullanım sonunda bozunmuş boya içerisindeki toz katalizörün boyanın içerisinden alınması sırasında santrifüjle ayırma işlemi yapılmıştır. Bu işlemde katalizör birkaç kez saf su ile yıkanıp tekrardan santrifüjlendikten sonra oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. Tekrarlanan bütün tekrar kullanım çalışmalarında aynı işlemler tekrar edilmiştir. Işın altında bekletilen boya çözeltilerinin belirli aralıklarla absorpsiyon spektrumları kaydedilmiş, böylece zamanla boya konsantrasyonundaki azalmalar izlenmiştir. Şekil 5.27'de MO boyasının Z-1.2 nanopartikülleri varlığında, 0,8 mg/mL katalizör miktarında tekrar kullanıma ait yüzde bozunma grafiği görülmektedir.



Şekli 5.27. 10^{-5}M MO boyasının Z-1,2 nanopartikülleri varlığında, 0,8 mg/mL katalizör miktarında UV ışık altında tekrar kullanımda rengin giderilmesi

Şekil 5.27'den de görüldüğü gibi 45 dk sonunda 1. kullanımda % 94 oranında bozunma olduğu yapılan katalizör miktarının fotokatalitik aktiviteye etkisinin belirlenmesi çalışmasında belirlenmişti. 2. kullanımda 45 dk sonra % 91 oranında bozulma olduğu görülmüştür. 3. kullanımda ise aynı oranda bozunma 60 dk sonunda sağlanabilmiştir. 4. kullanımda 75 dk sonra % 94 bozunurken yine 75 dk sonunda 5. kullanımda bu değer % 87' ye kadar düşmüştür. Yapılan deneyler sonucunda zamanla yüzde renk giderimdeki değişimler Şekil 5.28'de verilmektedir.



Şekli 5.28. 10^{-5}M MO boyasının Z-1,2 nanopartikülleri varlığında, 0,8 mg/mL katalizör miktarında UV ışık altında tekrar kullanımda yüzde renk giderimi

Şekil 5.28'den görüldüğü gibi 1. kullanımda 45 dk sonunda % 94 oranında bozunma olurken, 5. kullanım sonunda 45 dk'da bu oran % 76'ya kadar düşmüştür. Bu sonuçlar dikkate alındığında 5. kullanım sonunda katalizörün fotokatalitik aktivitesinde olan azalmaya rağmen fotokataliz işlemlerinde kullanmaya uygun katalizör olduğu söylenebilir.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, tekstil endüstrisi atık sularındaki boyaların zararsız hale getirilebilmesi için ileri oksidasyon proseslerinden fotokataliz yöntemi kullanıldı ve fotokatalitik proseslerde kullanılan fotokatalizörlere bir alternatif olarak, fotokatalitik aktivitesi yüksek ZnO fotokatalizörünün üretiminin yapılması, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi amaçlandı. ZnO taneciklerinin sentezlenmesi için literatürde ZnO sentezi için kullanılan yöntemden yararlanıldı (Lai, 2011), ancak bizim çalışmamızda literatürden farklı olarak, çinko iyonu kaynağı olarak çinko klorür ve morfolojik yapının farklı oluşmasında etkili olan oksalik asit kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonun gerçekleştirilmesi amacıyla FTIR, XRD, DRS, XPS, DRS, EDS, SEM, TEM yöntemleri kullanıldı. Elde edilen ZnO nanopartikülünün SEM görüntüleri incelendiğinde hegzagonal yapıda olduğu tespit edildi. FTIR, XRD spektrumlarının incelenmesi ve literatür ile karşılaştırması yapıldığında elde edilen ürünlerin ZnO ve ZnC_2O_4 karışımı oldukları tespit edildi. Ayrıca SEM analizi sonucunda elde edilen ürünlerin karakteristik yapılarının değiştiği ve oksalik asit miktarıyla partikül büyüklüğünün değiştiği tespit edildi.

Sentezlenen ZnO ve ZnC_2O_4 karışımı nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesi model bileşik olan MY ve MO organik boyalarında incelendi. Sentez aşamasında oksalik asit miktarının elde edilen ürüne ve fotokatalitik aktiviteye etki ettiği tespit edildi. Bunun yanı sıra kinetik parametrelerin çıkarılması ve fotokataliz deneyleri sonucunda en uygun sentezin 1,2 g oksalik asit kullanılarak yapılan Z-1,2 sentezi olduğu tespit edildi.

Katalizör miktarının fotokatalitik aktivite üzerine etkisinin incelenmesi 0.2, 0.4, 0.8 ve 1.2 mg/mL katalizör miktarları kullanılarak yapıldı. Model bileşik olarak 10^{-5} M MY boyası kullanılan çalışmalarda optimum katalizör miktarı 0.4 mg/mL olarak bulundu. Fotokataliz deneyleri sonucunda, boya ve katalizör karışımının karanlıkta bekletilmesiyle adsorpsiyon kaynaklı renk gideriminin 45 dakika sonunda %21 oranında olduğu, fotokataliz yoluyla renk gideriminin ise %99,9 oranında sağlandığı tespit edildi. Diğer model bileşik boya olan 10^{-5} M MO boyasının kullanıldığı çalışmalarda ise optimum katalizör miktarı 0.8 mg/mL olarak tespit edildi. MO boyası kullanılarak yapılan çalışmalarda adsorpsiyon kaynaklı renk gideriminin ihmal edilebilecek düzeyde, yaklaşık %2 oranında olduğu tespit edirken, bu süre zarfında fotokataliz yoluyla %94,1 oranında renk gideriminin sağlandığı tespit edildi.

Boya derişiminin 10^{-6} M'a düşürüldüğünde, 45 dakika sonunda MY boyasının adsorpsiyon kaynaklı renk gideriminin %17 olduğu, fotokataliz yoluyla renk gideriminin ise, %99,9 olduğu tespit edildi. MO boyasının 60 dakika sonunda adsorpsiyon kaynaklı renk gideriminin %2 olduğu, fotokataliz yoluyla renk gideriminin ise %99,9 olduğu tespit edildi. Boya derişiminin 10 kat değiştirilmesi MY boyasının fotokatalitik olarak bozunmasında reaksiyon hız sabitinin bir miktar azalmasına neden olurken, MO boyasının fotokatalitik olarak bozunmasında reaksiyon hız sabitini etkilemediği tespit edildi.

Üretilen ZnO fotokatalizörü 1. kullanım sonunda rengi giderilmiş boya içerisindeki toz katalizörün boyanın içerisinden alınıp herhangi bir işleme tabi tutulmadan, sadece saf su ile yıkanıp, santrifüjle ayrıldıktan sonra kurutularak tekrar boya renk gideriminde kullanılmasıyla yapılan fotokataliz çalışmasında; MY boyasında beş kullanım sonunda fotokatalitik aktivitede %3 oranında bir azalma gözlenirken; MO boyasında bu oranın %13 olduğu tespit edildi.

Çizelge 6.1. UV ışık altında ZnO fotokatalizörü ile yapılan çalışmalar

Çalışmayı Yapanlar	Çalışma Yılı	Kullanılan Boya	Bozunma Süresi	Bozunma Oranı
Kaneva ve arkadaşları	2010	Malahit yeşili	210 dk	%92
Kaneva ve arkadaşları	2012	Malahit yeşili	180 dk	%90
Eskizeybek ve arkadaşları	2012	Malahit yeşili	600 dk	%95
Saikia ve arkadaşları	2015	Malahit yeşili	100 dk	%85
Xu ve arkadaşları	2011	Metil oranj	40 dk	%60
He ve arkadaşları	2014	Metil oranj	20 dk	%44
Chen ve arkadaşları	2015	Metil oranj	180 dk	%85
Liu ve arkadaşları	2015	Metil oranj	150 dk	%100
BU TEZ ÇALIŞMASI		**Malahit yeşili**	**45 dk**	**%99,9**
BU TEZ ÇALIŞMASI		**Metil oranj**	**45 dk**	**%94,1**

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar Çizelge 6.1'de verilen literatür ile karşılaştırıldığında üretilen fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesinin önemli oranda yüksek olduğu ayrıca kararlılığının da oldukça iyi olduğu tespit edildi.

Çizelge 6.2. UV ışık altında ZnO fotokatalizörü ile yapılan çalışmalarda kullanılan katalizör miktarları

Çalışmayı Yapanlar	Çalışma Yılı	Kullanılan Boya	Katalizör Miktarı
Dong ve arkadaşları	2015	Malahit yeşili	0,5 mg/mL
Wan ve arkadaşları	2015	Malahit yeşili	1 mg/mL
Josephine ve arkadaşları	2015	Malahit yeşili	1 mg/mL
Liu ve arkadaşları	2014	Metil oranj	5 mg/mL
Chen ve arkadaşları	2015	Metil oranj	1 mg/mL
Lee ve arkadaşları	2015	Metil oranj	10 mg/mL
BU TEZ ÇALIŞMASI		**Malahit Yeşili**	**0,4 mg/mL**
BU TEZ ÇALIŞMASI		**Metil Oranj**	**0,8 mg/mL**

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar Çizelge 6.2'de verilen literatür ile karşılaştırıldığında fotokatalitik aktivitenin belirlenmesi sırasında kullanılan katalizör miktarının önemli oranda düşük olduğu ve bu sayede katalizör kullanımında tasarruf yapılacağı ayrıca katalizörden kaynaklı maliyetlerinde az olacağı tespit edildi.

Fotokataliz uygulamaları teknolojinin her geçen biraz daha ilerlemesiyle birlikte kendisine daha geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Sonuç olarak, elde ettiğimiz fotokatalizörlerin teknolojide kendisine uygulama alanı bulacağını ve daha başka çalışmalara temel olacağını umut etmekteyiz.

7. KAYNAKLAR

Al-Gaashani, R., Radiman, S., Daud, A.R., Tabet, N., Al-Douri, Y., 2013, XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods, *Ceramics International*, 39, 2283–2292.

Akçalı, G.S., 1999, Zenginleştirilmiş Çinko Cevherinden Çinko Oksit Üretimi İçin Yeni Bir Metodun Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 14.

Arslan Alaton, İ., Gürses, F., 2004, Penisilin Prokain G antibiyotik formülasyon atık suyunun fenton-benzeri ve foto-fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi, *SKKD*, Cilt 14, Sayı 1, 11-16.

Başyiğit Kılıç, G., Karahan A.G., 2010, Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve laktik asit bakterilerinin tanısında kullanılması, *GIDA,* 35 (6): 445-452.

Berkün, M., Atık su artıma ve deniz deşarjı yapıları, *Seçkin Yayıncılık*, 2006, Ankara.

Bidga, R.J., 1995, Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment, *Chemical Engineering Progress,*91 (12), 62-66.

Cao, L., Huang, A., Spiess, F. J., Suib, S. L.,1999, Gas-Phase Oxidation of 1-Butene Using Nanoscale TiO2, *Photocatalysts*,188, 48.

Chain, B., Wang, X., Cheng, S., Zhou, H., Zhang, F., 2014, One-pot triethanolamine-assisted hydrothermal synthesis of Ag/ZnO heterostructure microspheres with enhanced photocatalytic activity, *Ceramics International*, Volume 40, Issue 1, Part A, Pages 429–435.

Chandran, P., Netha, S., Sudheer Khan, S., 2014, Effect of humic acid on photocatalytic activity of ZnO nanoparticles, Journal of photochemistry and photobiology. *B, Biology*, 138, 155–9.

Chen, Y., Zhao, H., Liu, B., Yang, H., 2015, Charge separation between wurtzite ZnO polar {001} surfaces and their enhanced photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 189–197.

Chung, Y.T., Ba-Abbad, M.M., Mohammad, A.W., Hairom, N.H., Benamor, A., 2015, Synthesis of minimal-size ZnO nanoparticles through sol–gel method: Taguchi design optimisation, *Materials and Design*, 87, 780–787.

Clarke, N., Knowles, G., 1982, High Purity Water using H2O2 and UV Radiation, *Effluent and Water Treatment Journal*, 9:335-341.

Crossay, A., Buecheler, S., Kranz, L., Perrenoud, J., Fella, C.N., Romanyuk, Y.E., Tiwari, A.N., 2012, Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 101, 283–288.

Dong, X., Yang, P., Liu, Y., Jia, C., Wang, J., Chen, L., Che, Q., 2015, Morphology evolution of one-dimensional ZnO nanostructures towards enhanced photocatalysis performance, *Ceramics International*.

Eskizeybek, V., Sarı, F., Gülce, H., Gülce, A., Avcı, A., 2012, Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations, *Appl. Catal. B*, 119-120, 197-206.

Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D.A., 2000, Titanium diokside Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, 1-21.

Gürmen, S., Ebin, B., 2008, Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri -1, *Metalurji Dergisi, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası*, Sayı 150, ISSN: 1300-4824.

Glaze, W.H., 1987, Drinking-Water Treatment with Ozone, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 224-230.

Gündüz, T., İnstrümental Analiz, *Gazi Kitapevi*, 9. Baskı, 2011, Ankara

Haspulat, B., Gülce, A., Gülce, H., 2013, Efficient photocatalytic decolorization of some textile dyes using Fe ions doped polyaniline film on ITO coated glass substrate, *Journal of hazardous materials*, 260, 518–26.

Hamedani, NF., Farzaneh, F., 2006, Synthesis of ZnO Nanocrystals with Hexagonal (Wurtzite) Structure in Water Using Microwave Irradiation, *Journal of Sciences Islamic Republic of Iran,* 17(3), 231-234.

He, W., Zhao, H., Jia, H., Yin, J.-J., Zheng, Z., 2014, Determination of reactive oxygen species from ZnO micro-nano structures with shape-dependent photocatalytic activity, *Materials Research Bulletin*, 53, 246–250.

Hermann, J. M., 1999, Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53 (1), 115-129.

Hung, W.C., Fu, S. H., Tseng, J. J., Chu, H., Ko, T. H., 2007, Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron ion-doped TiO2 prepared by the sol–gel method,11, 2142-215.

Ince, N.H., Gonenc, D.T., 1997, Treatability of textile azo dye by UV/H2O2, *Environmental Technology*, 18,179-185.

Jafari, A., Ghane, M., Arastoo, S., 2011, Synergistic antibacterial effects of nano zinc oxide combined with silver nanocrystales, *African Journal of Microbiology Research Vol*. 5(30), pp. 5465-5473, 16.

Josephine, G.A.S., Ramachandran, S., Sivasamy, A., 2015, Nanocrystalline ZnO doped lanthanide oxide: An efficient photocatalyst for the degradation of malachite green dye under visible light irradiation, *Journal of Saudi Chemical Society*, 19, 5, 549-556.

Kabra, K., Chaudhary, R., Sawhney, R. L., 2004, Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds Through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 7683-7696.

Kaneko, M., Okura, I., 2002, Photocatalysis, Science and Technology, *Springer*, 29-33.

Kaneva, N., Stambolova, I., Blaskov, V., Dimitriev, Y., Vassilev, S., Dushkin, C., 2010, Photocatalytic activity of nanostructured ZnO films prepared by two different methods for the photoinitiated decolorization of malachite green, *Journal of Alloys and Compounds*, 500, 252–258.

Kaneva, N., Stambolova, I., Blaskov, V., Dimitriev, Y., Bojinova, A., Dushkin, C., 2012, A comparative study on the photocatalytic efficiency of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis and sol–gel method, *Surface and Coatings Technology*, Volume 207, Pages 5–10.

Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2004, TiO_2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, *Applied Catalysis B: Environmental*,Volume 49, Issue 1, Pages 1–14.

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

Kemp, T. J., McIntyre, R. A., 2006, Influence of transition metal-doped titanium(IV) dioxide on the photodegradation of polystyrene, *Polymer Degradation and Stability,* 91(12), 3010-3019.

Kim, S. J., Lee, E. G., Park, S. D., Jeon, C. J., Cho, Y. H., Rhee, C. K., Kim, W. W., 2001, Photocatalytic Effects of Rutile Phase TiO2 Ultrafine Powder with High Spesific Surface Area Obtained by a Homogeneous Precipitation Process at Low Temperature, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22, 63-74.

Kiomarsipour, N., Razavi, R.S., 2012, Characterization and optical property of ZnO nano-, submicro- and microrods synthesized by hydrothermal method on a large-scale, *Superlattices and Microstructures*, 52,704–710.

Köse, S., 1993, Spray pyrolysis metodu ile elde edilen Cd1-xZnxS filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.

Liu., X., Huang, W., Huang, G., Fu, F., Cheng, H., Guo, W., Li, J., Wu, H., 2015, Synthesis of bilayer ZnO nanowire arrays: Morphology evolution, optical properties and photocatalytic performance, *Ceramics International*, Volume 41, Issue 9, Part B, Pages 11710–11718.

Lai, Y., Meng, M., Yu, Y., Wang, X., Ding, T., 2011, Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance, *Applied Catalysis B: Environmental,* 105, 335–345.

Lee, Y.S., Leeb, S.N., Parka, I.K., 2013, Growth of ZnO hemispheres on silicon by a hydrothermal method, *Ceramics International,* 39,3043–3048.

Lee, Y., Huang, C., Chen, H., Yang, H., 2013, Low temperature solution-processed ZnO nanorod arrays with application to liquid ethanol sensors, *Sensors and Actuators A*, 189, 307– 312.

Lee, H.J., Kim, J.H., Park, S.S., Hong, S.S., Lee, G.D., 2015, Degradation kinetics for photocatalytic reaction of methyl orange over Al-doped ZnO nanoparticles, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 25, 199-206.

Liu, H., Wu, X., Li, X., Wang, J., Fan, X., 2014, Simple preparation of scale-like CuO nanoparticles coated on tetrapod-like ZnO whisker photocatalysts*, Chinese Journal of Catalysis*, 35, 12, 1997-2005.

Liu, T., Li, B., Hao, Y., Han, F., Zhang, L., Hu, L., 2015, A general method to diverse silver/mesoporous–metal–oxide nanocomposites with plasmon-enhanced photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*,165, 378–388.

Lupan, O., Pauporte, T., Viana, B., Aschehoug, P., 2011, Electrodeposition of Cu-doped ZnO nanowire arrays and heterojunction formation with p-GaN for color tunable light emitting diode applications, *Electrochimica Acta,* 56, 10543– 10549.

Muller, J., Weibenrieder, R. S., 1997, Conductivity Model for Sputtered ZnO thin Films Gas Sensors, *Thin Solid Films,* Volume 300, Issues 1–2, Pages 30–41.

Pagga, U., Brown, D., 1986, The degradation of dyestuffs. Part II. behaviours of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere,* 15, 4, 479-491.

Peng, Y., Ji, J., Chen, D., 2015, Ultrasound assisted synthesis of ZnO/reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity and anti-photocorrosion, *Applied Surface Science*, Volume 356, Pages 762–768.

Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Banos, M.A., Gimenez, J., Esplugas, S., 2004, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental* ,Volume 47, Issue 4, Pages 219–256.

Peyton, G. R., Glaze, W. H., 1988, Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 3. Photolysis of Aqueous Ozone, *Environ. Sci. Technol*., 22, 761-767.

Pudukudy, M., Yaakob, Z., 2014, Facile solid state synthesis of ZnO hexagonal nanogranules with excellent photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 292,520–530.

Saedy, S., Haghighi, M., Amirkhosrow, M., 2012, Hydrothermal synthesis and physicochemical characterization of CuO/ZnO/Al2O3 nanopowder. Part I: Effect of crystallization time, *Particuology*, 10,729–736.

Saikia, L., Bhuyan, D., Saikia, M., Malakar, B., Dutta, D.K., Sengupta, P., 2015, Photocatalytic performance of ZnO nanomaterials for self sensitized degradation of malachite green dye under solar light, *Applied Catalysis A: General*, Volume 490, Pages 42–49.

Sayılkan, F., Asiltürk, M., Sayılkan, H.,Önal, Y., Akarsu, M., Arpaç, E., 2005, Characterization of TiO2 synthesized in alcohol by a sol-gel process: The effects of annealing temperature and acid catalyst, *Turkısh Journal Of Chemıstry*, 26 697-706.

Sayılkan, F., 2007, "Nano-TiO2 Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi" Doktora Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., Enstrümental Analiz İlkeleri*, Bilim Yayınevi*, 6. Baskı, 2013, Ankara

Stathatos, E., Lianos, P., Falaras, P., Siokou, A., 2000, Photocatalytically Deposited Silver Nanoparticles on Mesoporous TiO2 Films, *Langmuir,* 16 2398-2400.

Türkiye İstatistik Kurumu, *Türkiye İstatistik Yıllığı*, 2012.

Venkatachalam, N., Palanichamy, M., Arabindoo, B., Murugesan, V., 2007, Alkaline earth metal doped nanoporous TiO2 for enhanced photocatalytic mineralisation of bisphenol-A, 8(7), 1088-1093.

Wan, X., Liang, X., Zhang, C., Li, X., Liang, W., Xu, H., Lan, S., Tie, S., 2015, Morphology controlled syntheses of Cu-doped ZnO, tubular Zn(Cu)O and Ag decorated tubular Zn(Cu)O microcrystals for photocatalysis, *Chemical Engineering Journal*, 272, 58-68.

Wang, F., Qina, X., Guoa, Z., Menga, Y., Yanga, L.,Ming, Y., 2013, Hydrothermal synthesis of dumbbell-shaped ZnO microstructures, *Ceramics International,* 39,8969–8973.

Xu, Y., Xu, H., Li, H., Xia, J., Liu, C., Liu, L., 2011, Enhanced photocatalytic activity of new photocatalyst Ag/AgCl/ZnO, *Journal of Alloys and Compounds,* 509,3286–3292.

Yalçın, H., Gürü, M., Su Teknolojisi*, Palme Yayıncılık*, 2. Baskı, 2000, Ankara

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Nadiye Duyar
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Kocasinan/20.10.1990
Telefon : 05069024772
e-mail : nadiye_duyar@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Melikgazi Lisesi, Melikgazi, Kayseri	2007
Üniversite	:	İnönü Üniversitesi, Malatya	2012
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2015

UZMANLIK ALANI
Kimya Mühendisliği

YABANCI DİLLER
İngilizce

PROJELER

1) 05.2011-05.2013- TÜBİTAK/ TBAG 110T817 nolu araştırma projesinde bursiyer
2) 01.04.2014- 01.09.2015- TÜBİTAK/ 113Z656 nolu araştırma projesinde bursiyer
3) 02.04.2014- 11.09.2015- SÜBAP 14201024 yardımcı araştırmacı

ULUSAL ve ULUSLARARASI BİLDİRİLER

1) Nadiye DUYAR, Bircan HASPULAT, Handan GÜLCE, Ahmet GÜLCE, ZnO Nanopartiküllerinin Üretimi ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi, 3. Uluslararası Bursa Su Kongresi, 22-24 Mart 2013, Bursa, Türkiye (tezden).
2) Nadiye DUYAR, Handan KAMIŞ, Elektrokimyasal Yöntemle Sentezlenen ZnO Filmlerinin Tekstil Endüstrisi Atık Suyu Arıtımında Kullanılması, 3. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, 2-4 Mayıs 2015, İstanbul, Türkiye.
3) Nadiye DUYAR, Bircan HASPULAT, Handan KAMIŞ, MnO Nanopartiküllerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, 27. Ulusal Kimya Kongresi, 23-28 Ağustos 2015, Çanakkale, Türkiye.