Elektron ve Deşikleri Etkili Bir Biçimde Ayıran Manyetik TiO_2/Fe_2O_3 Nano Kompozitlerin Üretilmesi ve Yüksek Fotokatalitik Aktivite Elde Edilmesi

Program Kodu: 3501

Proje No: 114M184

Proje Yürütücüsü:
Yrd. Doç. Dr. Alp YÜRÜM

Araştırmacılar:
Prof. Dr. İlker Dinçer

Bursiyerler:
Parveen Qureshi

Aralık 2017
İSTANBUL

ÖNSÖZ

Gün geçtikçe, sadece ülkemizde değil, tüm dünyada da suya olan ihtiyaç artmaktadır. Artan nüfusla beraber ulaşılabilen temiz su miktarı düşmektedir. Bununla birlikte, teknolojinin de gelişmesiyle, birçok değişik kimyasal üretilmekte ve bu kimyasallar da çeşitli yollarla su kaynaklarını kirletebilmektedir. Sudaki bu kirlilikler standart yöntemlerle tam olarak temizlenemediği için daha etkin yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu etkin yöntemlerden birisi de titanyum dioksit (TiO_2) gibi fotokatalizörlerin su arıtımında kullanılmasıdır. TiO_2 gibi fotokatalizörler ışık altında güçlü oksidatif bileşikler oluşturup sudaki organik bileşikleri kolaylıkla parçalama yeteneğine sahiptir. Su arıtımında fotokatalizör olarak TiO_2 kullanmak en uygun seçenek gibi gözükmektedir çünkü diğer fotokatalizörlere göre daha kararlıdır ve toksik özellikler göstermez. Bunun yanında, TiO_2 üretilmesi ve ulaşılması kolay bir malzeme olduğundan son maliyetleri daha düşüktür. Fakat TiO_2 ile yapılacak su arıtımında, uygulama açısından bazı eksiklikler vardır. TiO_2 görünür ışıkta etki gösteremediğinden, güneş ışığını etkin kullanamaz. Ayrıca süreç kolaylığı açısından TiO_2 çoğunlukla çeşitli yüzeylere tutturulup su arıtımında kullanılmaktadır, ama bu da malzemenin özelliklerinden dolayı tam kapasitede çalışamamasıyla sonuçlanmaktadır.

Bu projede, var olan sorunları giderip, su arıtımında etkili TiO_2 nanokompozitlerin üretimine kolay bir yöntem olan sol-jel yöntemi ile başlanmıştır. İlk aşamada üretilen TiO_2 nano parçacıkların yapısı hidrotermal yöntemlerle değiştirilerek (001) ve (101) aktif yüzeyleri açığa çıkarılmıştır ki bu yapılar ışığı daha etkili kullanmaktadır. Fakat bu yapılar tek başlarına görünür ışığı kullanamadığından, aktif yüzeyler demir oksit (Fe_2O_3) nano parçacıklarla kaplanmıştır. Böylece bu iki yarıiletken arasında oluşan hetero bitiştirme (heterojunction) sayesinde kompozit malzeme aktif yüzeylerle görünür ışıkta da etki göstermeye başlamıştır. Ayrıca oluşturulan özgün yapı sayesinde elektron (e^-) ve deşikler (h^+) birbirlerinden daha etkili ayrılarak verim artmıştır. Geliştirilen özgün yapının bir başka özelliği de, kompozit yapının manyetik özelliklere sahip olmasıdır. Bunun sayesinde malzeme su arıtımında toz halinde kullanılabileceğinden sudaki kirletenlerle çok daha iyi bir temas sağlamıştır. Buna ek olarak çok daha basit reaktörler kullanılabilecek ve arıtma sonrası su katalizörden kolaylıkla ayrılabilecektir. Projede kullanılmış olan yöntem ve özgün malzeme tasarımı ile TiO_2/Fe_2O_3 nano kompozit malzemenin ultraviyole (UV) ışığa ek olarak görünür ışıkta da etkin olduğu gösterilmiş ve manyetik özelliklerinden dolayı da su arıtımında kolaylık sağlamasının yanında yüksek performans sergileyeceği anlaşılmıştır. Bu araştırma projesi TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu (MAG) tarafından desteklenmiştir.

TÜBİTAK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ i

İÇİNDEKİLER ii

ŞEKİL DİZİNİ v

TABLO DİZİNİ viii

ÖZET ix

1. GİRİŞ 1

1.1 TiO_2 fotokatalizörlere genel bir bakış 3

2. LİTERATÜR ÖZETİ 4

2.1. TiO_2'nin kristal yapısı ve fotokatalitik özellikleri 4

2.2. TiO_2'nin fotokatalitik amaçlar için çeşitli yüzeylere bağlanması 10

2.3. TiO_2 fotokatalizörler için alternatif yapılar 12

2.4. Su arıtımı için özgün manyetik TiO_2 yapılar 15

1) Fotokatalizörlerin üretimi: 16

2) Fotokatalizörlerin yapısal karakterizasyonu ve su arıtma testlerinin yapılması: 17

3. GEREÇ VE YÖNTEM 19

3.1. Nano Kompozit Malzemelerin Üretimi 19

1.A) Sol-Jel Aşaması 21

1.B) Kalsinasyon Aşaması 21

1.C) Alkali Ortamda Hidrotermal İşlem Aşaması 21

1.D) Aktif Yüzeylere Sahip TiO_2 Üretim Aşaması 22

1.E) Fe_2O_3 Kaplama Aşaması 22

3.2 Üretilen Malzemelerin yapısal karakterizasyonu ve su arıtma testlerinin yapılması 23

2.A) Yüzey Alanı Ölçümü 24

2.B) X-Işını Kırınımı Karakterizasyonu 25

2.C) Taramalı Elektron Mikroskobu Karakterizasyonu 26
2.D) Geçişli Elektron Mikroskobu Karakterizasyonu 27
2.E) Manyetometre Karakterizasyonu 28
2.F) X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi 29
2.G) Fotokatalitik Karakterizasyon 29
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 31
4.1 Titanat tozlarının sentezlenmesi 32
4.1.1 Hidrotermal işlem öncesi sonuçlar 32
4.1.1.1Termal özellikler 32
4.1.1.2 Yüzey morfolojisi 34
4.1.1.3 Malzemelerin kristal yapısı 34
4.1.1.4 Yüzey alanı ölçümleri 35
4.1.2 Hidrotermal işlem sonrası sonuçlar 37
4.1.2.1 Malzemelerin kristal yapısı 38
4.1.2.2 Yüzey morfolojisi 39
4.1.2.3 Yüzey alanı ölçümleri 40
4.2 Aktif yüzeyli TiO_2 üretimi 41
4.2.1 İkinci hidrotermal işlem deneyleri 41
4.2.1.2 Yüzey morfolojisi 42
4.2.1.3 Malzemelerin kristal yapısı 48
4.2.1.4 Aktif yüzeyli malzemenin TEM görüntüsü 50
4.2.1.5 Yüzey alanı ölçümleri 51
4.3 Aktif yüzeyli TiO_2'nin demir oksit kaplanması 52
4.3.1 Yüzey morfolojisi 52
4.3.2 Elde edilen kompozitlerin yapısal karakterizasyonu 53

4.3.3 Aktif yüzeyli örneklerin XPS karakterizasyonu 54
4.3.4 Manyetik histerisis ölçümleri 55
4.3.5 Yüzey alanı ölçümleri 57
4.4 Fotokatalitik karakterizasyon deneyleri 57
5. SONUÇ 62
KAYNAKLAR 63

TÜBİTAK

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 1. Rutil ve anataz'ın kristal yapıları 4

Şekil 2. Anatazın bant aralığı ve elektron-deşik oluşumu 5

Şekil 3. TiO_2 ile CdS arasında heterobitiştirme 6

Şekil 4. Anataz ve rutil'de yüzeye doğru bant bükülmesi 7

Şekil 5. Fe eklenmiş TiO_2'de elektron-deşik oluşumu 8

Şekil 6. Anataz'ın a) Wulff yapısı, ve b) hidrotermal olarak büyümesi 9

Şekil 7. Sudaki kirletenin a) toz parçacığı, b) kalın TiO_2 kaplama ve c) gözenekli TiO_2 kaplama ile teması filme gelişi 11

Şekil 8. Işığın a) toz parçacığa, b) şeffaf sübstrat üzerindeki filme ve c) opak sübstrat üzerindeki filme gelişi 12

Şekil 9. a) Çeşitli yarı iletkenlerin vakuma referansla bant enerji seviyeleri, b) TiO_2/Fe_2O_3'te fermi seviyesi eşitlenmesi 14

Şekil 10. Çekirdek/kabuk yapısında elektron-deşik dağılımı: a) Fe_2O_3 merkezde, b) TiO_2 merkezde 15

Şekil 11. Üretilmesi hedeflenen özgün manyetik TiO_2/Fe_2O_3 nano kompozit 16

Şekil 12. Yüksek kapasiteli titanatın genel üretim adımları 17

Şekil 13. Karakterizasyon genel adımları 17

Şekil 14. TiO_2/Fe_2O_3'ün üretim aşamaları 19

Şekil 15. Hidrotermal sentez için kullanılan otoklav 20

Şekil 16. TiO_2/Fe_2O_3 nano kompozitlerin üretim süreci 20

Şekil 17 a) Titanyum isopropoksit, b) TiO_2 jel 21

Şekil 18. a) $H_2Ti_3O_7$'nin yapısı, b) hidrotermal koşullarda (001] ve (101) yüzeylerine sahip anataz'a dönüşmesi, c) yapının daha da büyüyerek sadece (101) yüzeyine sahip anataz'a dönüşmesi 22

Şekil 19. Mikdrodalga hidrotermal sentez cihazı 23

Şekil 20. Üretim aşamalarındaki karakterizasyonlar 24

Şekil 21. BET cihazı 25

Şekil 22. XRD cihazı 26

Şekil 23. Taramalı elektron mikroskobu 27

Şekil 24. Geçişli elektron mikroskobu 28

Şekil 25. Suni ışık kaynaklı karıştırıcılı reaktör 30

Şekil 26. UV-Vis spektrometersi 30

Şekil 26. TiO_2 jelinin a) TGA-DTA eğrileri, b) TGA eğrisinin türevi 33

Şekil 27. a) Ticari TiO_2, b) 450 °C'de 4 saat kalsine edilmiş TiO_2 ve c) 450 °C'de 20 saat kalsine edilmiş TiO_2 34

Şekil 28. Ticari ve sol-jel TiO_2 malzemelerin x-ışını girişim desenleri 35

Şekil 29. a) COM ve b) SG-450C-4hr örneklerinin BET adsorplama-desorplama eğrileri 36

Şekil 30. COM ve SG-450C-4hr örneklerinin gözenek yarıçap dağılımları 37

Şekil 31. SG örneklerinin 130 °C'de 24 ve 48 saat hidrotermal işlemden sonraki x-ışını desenleri 38

Şekil 32. SG örneklerinin 130 °C'de a) 24 ve b) 48 saat hidrotermal işlemden sonraki SEM görüntüleri 39

Şekil 33. SG örneğinin 130 °C'de 18 saat hidrotermal işlemden sonraki SEM görüntüsü 40

Şekil 34. SG48-pH7 örneğinin BET adsorplama-desorplama eğrileri 41

Şekil 35. Titanat-Anataz yapıları arası dönüşüm 42

Şekil 36. SG48-pH7'nin TEM görüntüsü 43

Şekil 37. SG48-pH7-H12, 48 ve 72'nin SEM görüntüleri 43

Şekil 38. Üretilmiş titanatların ikincil işlemden sonraki TEM görüntüleri 44

Şekil 39. Üretilmiş titanatların HF çözeltisi ile ikincil işlemden sonraki SEM görüntüleri 45

Şekil 40. Sonike edilmiş titanatların HF çözeltisi ile ikincil işlemden sonraki a) uzaktan ve b) yakından SEM görüntüleri 45

Şekil 41. F^- miktarı ve sıcaklığa göre anataz'da oluşan değişik yapılar 46

Şekil 42. Değişik solventlerle anataz yüzeylerinin büyüme yönleri 47

Şekil 43. Anataz kristali büyürken a) Cl^- b) F^- ve c) Cl^- ile F^-'nin etkisi 47

Şekil 44. SG48-pH7-H12'nin XRD deseni 48

Şekil 45. İkincil hidrotermal işlemden geçmiş titanat nanotüplerin XRD deseni 49

Şekil 46.HF ile ikincil hidrotermal işlemden geçmiş titanat nanotüplerin (sonike) XRD deseni ... 49

Şekil 47. HF ile ikincil hidrotermal işlemden geçmiş titanat nanotüplerin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü 50

Şekil 48. Aktif yüzeyli TiO_2 parçacıkların demir oksit kaplanmış halinin a) uzaktan ve b) yakından SEM görüntüleri 53

Şekil 49. Aktif yüzeyli TiO_2 parçacıkların demir oksit kaplanmış (üst), ve kaplanmamış (alt) halinin Raman spektroskopisi (A: Anataz, F: α-Fe_2O_3) 54

Şekil 50. Kesik oktahedral TiO_2'nin a) Ti 2p, b) F 1s ve c) Fe 2p XPS sonuçları 55

Şekil 51. Fe_2O_3, Fe-TiO_2 ve T-TiO_2'nin manyetik histerisis ölçümleri 56

Şekil 52. Katalizör üretim süreci 57

Şekil 53. UV altında katalizörsüz (lacivert), SG (kırmızı), O-TiO_2 (yeşil), T-TiO_2 (açık mavi) ve Fe-TiO_2 (turuncu) ile MO'ın bozunma eğrileri. 59

Şekil 54. TiO_2'nin anataz fazının (101) yüzeyi 60

Şekil 55. TiO_2'nin anataz fazının (001) yüzeyi 60

Şekil 56. Görünür ışık altında katalizörsüz (lacivert), SG (kırmızı), O-TiO_2 (yeşil), T-TiO_2 (açık mavi) ve Fe-TiO_2 (turuncu) ile MO'ın bozunma eğrileri. 61

TABLO DİZİNİ

Tablo 1. Üretilen malzemeler ve parametreleri 31

Tablo 2. TiO_2 örneklerinin yüzey alanları 37

Tablo 3. SG48 – pH 7'nin dokusal özellikleri..... 41

Tablo 4. Aktif yüzeyli TiO_2 nanoparçacıkların yüzey alanları..... 51

Tablo 5. Sonikasyonlu aktif yüzeyli TiO_2 nanoparçacıkların yüzey alanları 52

Tablo 6. Çalışılan malzemelerin manyetik özellikleri..... 56

Tablo 7. Katalizörlerin reaksiyon sabitleri 59

ÖZET

19. yüzyıldan bu yana dünya nüfusu 3 kat artmasına rağmen, su kullanımını 6 kat artmıştır. Bunun sonucunda da tüm dünyada su krizi kaçınılmaz olmuştur. Böyle bir durumda su kirliliği ve arıtımı çok önemli bir konu haline gelmiştir. Her geçen gün daha da karmaşıklaşan kirleticiler yüzünden etkili ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulmaya başlanmıştır. Titanyum dioksit (TiO_2) temelli fotokatalizörler bu ihtiyaca cevap verebilecek etkili oksidatif bileşiklerdir. Ancak TiO_2'nin büyük ölçekte kullanılabilmesi için bazı yönlerden geliştirilmesi lazımdır. Standart TiO_2 parçacıklar, sadece ultraviyole (UV) ışıkta aktivite gösterdiği için güneş ışığının çok azından yararlanabilir. Bu durumda büyük ölçekli arıtma yapmak zorlaşmaktadır.

Bu projede ileri su arıtımı teknolojileri ihtiyacına cevap vermek için özgün yapıya sahip TiO_2/Fe_2O_3 nano kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Bu özgün yapıda, TiO_2'nin en aktif (001) ve (101) yüzeyleri hidrotermal yöntemlerle açığa çıkarılmıştır. Yüzeylerin her ikisi de açıkta olduğu zaman, üretilen elektronlar (101) yüzeyine, deşikler de [001) yüzeyine hareket etmektedir. Elektron ve deşiklerin etkili bir biçimde ayrılmasından dolayı, bu yapılar, standart TiO_2 parçacıklara göre daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir. Ardından TiO_2'nin yüzeyi, mikrodalga hidrotermal yöntem kullanılarak demir III oksit (Fe_2O_3) nano parçacıklarla kaplanmıştır. Bu yapıda da elektron ve deşil ayrılması sağlanmıştır. Bu özgün tasarımla da benzeri görülmemiş bir fotokatalitik aktivite elde edilmiştir. Üretilen malzemelerin yüzey alanı ve yapısı, manyetik karakteristikleri, kristal yapısı ve morfolojisi gibi katalizör aktivitesini doğrudan etkileyecek olan özellikleri incelendikten sonra toz malzemelerin metil oranj (MO)'a karşı performansı yapay ışık koşullarında test edilmiştir. TiO_2/Fe_2O_3 özgün yapısının UV ışık altındaki performansı normal TiO_2'ye göre 2.4 kat artmıştır. Buna ek olarak aynı hibrit yapı görünür ışıkta, normal TiO_2'nin UV ışık altındaki performansına yakın performans göstermiştir.

Anahtar kelimeler: TiO_2, anataz, oktahedral, Fe_2O_3, fotokatalizör, heterobitiştirme

ABSTRACT

Although since the 19th century the world population has increased 3 folds, the water usage has increased 6 folds. As a consequence, water crisis throughout the world became inevitable. At that condition, water pollution and its treatment turned out to be a very important issue. With every passing day chemicals produced get complicated and the need for advanced treatment technologies became apparent. Titanium dioxide (TiO_2) based photocatalysts are effective oxidative compounds that can satisfy that need. However, to be able to use TiO_2 in large scale, it has to be developed from some points. Since standard TiO_2 particles only show activity under ultraviolet (UV) light, it can benefit from just a little portion of sunlight. In that condition, large-scale treatment becomes a burden.

In the proposed project, to satisfy the need of advanced water treatment technologies, novel TiO_2/Fe_2O_3 nanocomposite materials have been developed. In this novel structure, TiO_2's active (001) and (101) facets were brought out with hydrothermal methods. When the two facets are exposed, generated electrons move to (101) facet, and the holes move to (001) facet. As a result of the effective separation of electrons and holes, these structures, when compared with standard TiO2 particles, showed better photocatalytic activity. Afterwards, TiO_2's facet was coated iron III oxide (Fe_2O_3) nanoparticles using microwave hydrothermal method. Also in this structure effective charge separation was obtained. With this novel design, incomparable photocatalytic activity will be obtained. After examining synthesized materials' surface area and structure, magnetic characteristics, crystal structure, and morphology, which are directly affecting the catalyst activity, powder materials' photocatalytic activity against methyl orange (MO) was be tested under artificial lighting conditions. The performance TiO_2/Fe_2O_3 novel structure under UV irradiation was 2.4 times greater than normal TiO_2. In addition to that, composite structure's performance under visible light was close to normal TiO_2's performance under UV irradiation.

Keywords: TiO_2, anatase, octahedral, Fe_2O_3, photocatalyst, heterojunction

ELEKTRON VE DEŞİKLERİ ETKİLİ BİR BİÇİMDE AYIRAN MANYETİK TiO_2/Fe_2O_3 NANO KOMPOZİTLERİN ÜRETİLMESİ VE YÜKSEK FOTOKATALİTİK AKTİVİTE ELDE EDİLMESİ

1. GİRİŞ

Günümüzün en önemli sorunlarından birisi su sıkıntısıdır. Temiz suya ulaşamama kendi başına bir dertken, dolaylı olarak birçok soruna da yol açmaktadır. Temiz su miktarındaki düşüş en çok hızlı endüstrileşme, çevre kirliliği, küresel ısınma, hızlı nüfus artışı ve kötü su yönetimine bağlıdır (Rodell vd., 2009; Tollefson, 2011). Endüstrileşme hayat standartlarını yükseltmiş olsa da aynı zamanda insan sağlığı ve çevreyi de tehdit etmektedir.

Endüstrileşen ve gelişen dünyamızda kirleticiler, sürekli olarak, dolaylı veya dolaysız çevreye atılmaktadır. Teknolojik gelişmeyle birlikte suyun karmaşıklaşan bu kirleticilerden arındırılması daha da zorlaşmaktadır. Su kaynaklarına karışan organik ve toksik atıklar gün geçtikçe artmaktadır. Ama ne yazık ki bunları etkili ve ekonomik bir şekilde temizleyecek süreçler oldukça azdır. Geniş kirlilik alanı ve biyolojik olarak ayrıştırılamama suyun doğal döngülerle temizlenememesine sebep olmaktadır (Biati vd., 2010; Heikkinen vd., 2011; Tajeddine vd., 2010).

Buna ek olarak, hali hazırda kullanılan yöntemlerle biyolojik olarak ayrıştırılamayan maddeleri tamamıyla temizlemek çok zordur. Bu yöntemlerin başlıcaları biyolojik arıtma, koagülasyon-çökeltme ve Fenton oksitlenmesidir. Biyolojik arıtmada, bakteri metabolizmasından yararlanılmaktadır (Bressan vd., 2004; Liberatore vd., 2012; Martin vd., 2009). Ekonomik olan bu yöntemle büyük miktarda su arıtılabilir fakat oluşan çamurun çok olması sürecin verimini düşürmektedir. Ayrıca sürecin yönetimi de diğer yöntemlere göre daha zordur. Koagülasyon-çökeltme yönteminde, suda çözünmüş olan veya asılı duran katı atıklar çeşitli polimerler veya inorganik katkılarla topaklanır ve en sonunda çökertilir (Ben Mansour ve Kesentini, 2008; Ferreira vd., 2013; Hanay ve Hasar, 2011; Tahir vd., 2012). Koagülasyon-çökeltme yöntemi çok verimli olmasının yanında aşırı miktarda çamur üretmektedir. Bu çamurun oluşumu da boruların tıkanması gibi sorunlara yol açtığından çok sık bakım gerektirmektedir.

Fenton oksitlenme yönteminde ise organik atıklar güçlü oksidatif bileşiklerle parçalanmaktadır (Ayodele ve Hameed, 2013; Centi vd., 2000; Ghosh vd., 2011; Lin ve Chang, 2000; Monteagudo vd., 2010). Bu yöntemde hidrojen peroksit (H_2O_2) demir tuzları ile reaksiyona girip çok etkili

yükseltgeyici olan hidroksil radikallerini (OH●) oluşturur. Örnek vermek gerekirse, OH● radikallerinin oksitleme potansiyeli, oksijen molekülünün 2.3 katı, ozonun ise 1.4 katıdır (Lee ve Park, 2013). Oluşan bu radikaller, birçok tip kirliliğin temizlenmesinde ya da daha az zararlı hale getirilmesinde kullanılabilir. Bunun yanı sıra, süreç yönetimi de göreceli olarak kolaydır. Fakat bu avantajlarının yanında, Fenton sürecinde eklenen demir bileşikleri, arıtma sonunda ek çamur oluşumuna neden olmaktadır. Sudaki çözünmüş demir bileşiklerini ayırma ihtiyacı ek bir mali yük getirmekte, bundan dolayı da bu yöntemin çok tercih edilmemesine sebep olmaktadır (Lee ve Park, 2013).

Büyük miktarda suyu arıtabilmek için yeni ve güçlü arıtma teknolojilerine ihtiyaç vardır. Bu yeni teknolojilerin sudaki kirlilikleri atmosferik basınç ve oda sıcaklığında ekonomik bir biçimde temizlemesi gerekir (Lei vd., 2013; Martins ve Quinta-Ferreira, 2011). Bu ihtiyaca cevap verebilecek yöntemlerde temel olarak güçlü oksidatif bileşikler üretilmektedir. Alternatif yöntemlerin bazılarında gamma ışınları (Daiem vd., 2013), yüksek enerjili ultrason, mikrodalga veya yüksek voltajda elektrik kullanılmaktadır (Muthuraman ve Moon, 2012). Bu koşullar altında su molekülleri parçalanıp OH● oluşmaktadır fakat bu yöntemlerin maliyeti yüksek ve kontrolü de zor olabilmektedir.

Bu sebeplerden, hem ekonomik olması, hem de kontrol kolaylığı açısından su arıtımında metal oksit yarı iletkenlerin kullanılması en uygun yöntem olarak gözükmektedir. Fotokatalitik özelliklere sahip bu malzemeler arasında TiO_2, Fe_2O_3, ZnS, SnO_2 gibi yarı iletken bileşikler vardır (Devi ve Kavitha, 2013; Yu ve Yu, 2008). Literatüre bakıldığında çok etkili olmasından dolayı en çok TiO_2'nin araştırıldığı görülmektedir (Daghrir vd., 2013). TiO_2 kullanan sistemlerde biyolojik olarak ayrıştırılamayan bileşikler parçalanabilmektedir (Wong vd., 2004). Buna ek olarak işletim ve kurulum maliyetlerinin de düşük olduğu görülmektedir. Bu avantajların yanı sıra, çamur oluşumu görülmemekte ve sürecin kontrolü de kolaydır. Bu tip sistemlerde OH● oluşturulurken düşük ışık akıları bile yeterli fakat malzeme görünür ışıkta aktif olmadığından yüksek miktarda arıtma gereken süreçlerde ultraviyole (UV) lambalara ihtiyaç vardır (Malato vd., 2002). Bu da doğal olarak sürece ek maliyet getirmektedir. Bir başka önemli durum ise fotokatalizör toz olarak kullanıldığında, malzemenin sistemden kaçmaması için uygun membranlar kullanılması ya da katalizörün çeşitli yüzeylere tutturulması gerekmektedir (Xiao vd., 2010). Bunlar da membran tıkanmaları, yüzey alanında düşüş ve yetersiz malzeme kullanımı gibi sorunlar ortaya çıkarabilmektedir. Sonuç olarak, TiO_2 her ne kadar suyun organik

kirletenlerin temizlenmesinde büyük bir potansiyele sahip olsa da temel olarak iki konuda geliştirme yapılmasına ihtiyaç duymaktadır. İlki TiO_2'nin daha uzun dalga boylarında OH● üretecek hale gelmesi ve ikincisi ise TiO_2'nin etkili bir biçimde uygun yüzeylere tutturulmasıdır.

1.1 TiO_2 fotokatalizörlere genel bir bakış

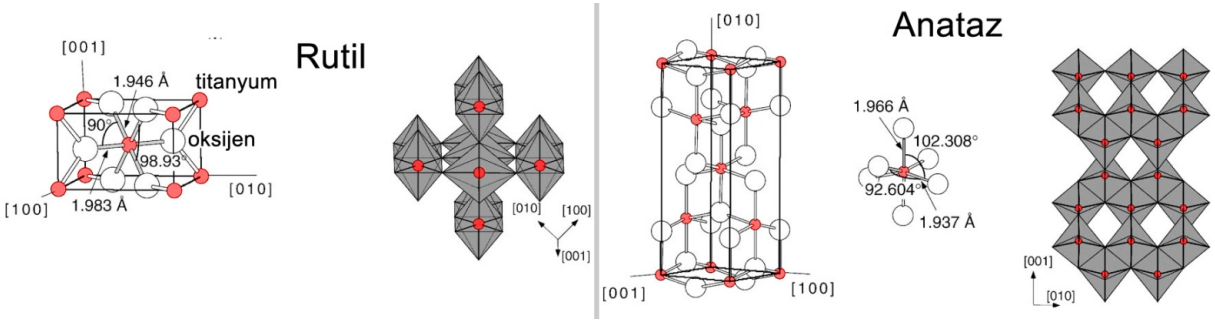
1970'lerde, TiO_2'nin fotokatalitik olarak suyu parçalayabildiği ve bu malzemeyle hidrojen gazı elde edilebileceği gösterilmiştir. Elde edilen bu sonuçtan sonra TiO_2 ile ilgili birçok çalışma yapılmaya başlandı. Bu çalışmalarda hidrojen gazı üretimi (Kim ve Kang, 2012), hava veya suyun temizlenmesi (Mo vd., 2009; Wang vd., 2013), hidrofilik yüzeylerin üretilmesi (Nakata vd., 2011; Wang vd., 1997), kendi kendini temizleyen malzemelerin geliştirilmesi (Katsumata vd., 2010; Katsumata vd., 2010) ve anti bakteriyel yüzeyler üretilmesi (Pant vd., 2011) gibi konulara ağırlık verilmiştir.

Bu alanlarda özellikle TiO_2'nin kullanılması, malzemenin doğrudan özellikleri ile ilgilidir. Mesela TiO_2 endüstriyel olarak büyük miktarlarda üretilen bir malzemedir. Bu da TiO_2'ye kolay ulaşılmasını sağlamakta ve fiyatını düşürmektedir. Buna ek olarak TiO_2 oldukça kolay bir biçimde üretilebilmekte ve hatta sıvı içinde koloit olarak sentezlenebildiği için birçok yüzeye kolaylıkla ince film olarak tatbik edilebilmektedir (Liu vd., 2013; Pinho ve Mosquera, 2013). Bu da doğal olarak TiO_2'nin fotokatalitik alanlarda kullanımı için bir avantaj olmaktadır. TiO_2'nin bir başka önemli özelliği ise yapısının ve bant aralığının uygun olmasından dolayı soğurulan ışığı daha verimli kullanmasıdır. Bant aralığının uygunluğu ayrıca oksidatif bileşiklerin termodinamik olarak daha kolay üretilmesini sebep olmaktadır. Buna ek olarak kimyasal ve fotokimyasal açıdan çok kararlı ve güvenilir olmasının yanında da malzeme toksik özellikler göstermemektedir (Daghrir vd., 2013). Bu katalizörler birçok arıtma sistemlerinde kullanılabildiği gibi gıda ve ilaç sektörlerinde de kullanılmaktadır (Koide ve Nonami, 2007; Rozhkova vd., 2009). Ama TiO_2'nin aksine, CdS, ZnO gibi bazı yarı iletkenler arıtma, ilaç ve gıda alanlarında kullanılamaz çünkü bu malzemeler suda çözünebilir ve toksik etkiler yaratabilir (Malato vd., 2009).

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. TiO_2'nin kristal yapısı ve fotokatalitik özellikleri

TiO_2'nin 3 ana yapıda kristalleşir; ilki rutil (rutile), ikincisi anataz (anatase) ve üçüncüsü brukit (brookite). Bunlar dışında kristal yapılar mevcuttur fakat uygulama ve su arıtımı açısından anataz ve rutil en uygun yapıya sahiptir (Diebold, 2003). Rutil ve anataz'ın kristal yapıları Şekil 1'de gösterilmiştir. Her iki yapıda da temel yapıtaşı olarak merkezinde titanyum ve etrafında sekiz tane oksijen olan sekizyüzlüler vardır. Bu sekizyüzlüler bir araya gelip kristal yapıyı oluşturur. Anataz ve rutil değişik sekizyüzlü yapılara sahiptir ve bu sekizyüzlüler farklı bir biçimde bir araya gelir. Sonuç olarak bu iki kristalin de fotokatalitik özellikleri ve yüzey kimyası farklı olmaktadır.



Şekil 1. Rutil ve anataz'ın kristal yapıları

Yarı iletkenler, kendilerine has elektronik özelliklerinden dolayı, ışıkla uyarılıp kimyasal reaksiyonlar başlatabilir. Bunun için enerjisi yeterince yüksek olan bir ışığa ihtiyaç vardır. Eğer yarı iletkene çarpan fotonun enerjisi (*hv*), o yarı iletkenin bant aralığı enerjisine (E_g) eşit veya bu enerjiden yüksekse, değerlik bandındaki (VB) bir elektron (e^-), iletkenlik bandına (CB) gönderilir (Şekil 2). Böylece VB'de bir deşik (h^+) oluşturulmuş olur. Bu e^- ve h^+'lar tekrar bir araya gelip ısı oluşturabilir, yarı kararlı bir durumda kilitli kalabilir veya yüzeydeki bileşiklerle tepkimeye girebilirler. Bu olası reaksiyonlar aşağıdaki tepkimelerde gösterilmiştir <1-5> (Lee ve Park, 2013):

Elektron-deşik üretimiş: $TiO_2 + hv \rightarrow e^-_{CB} + h^+_{VB}$ <1>

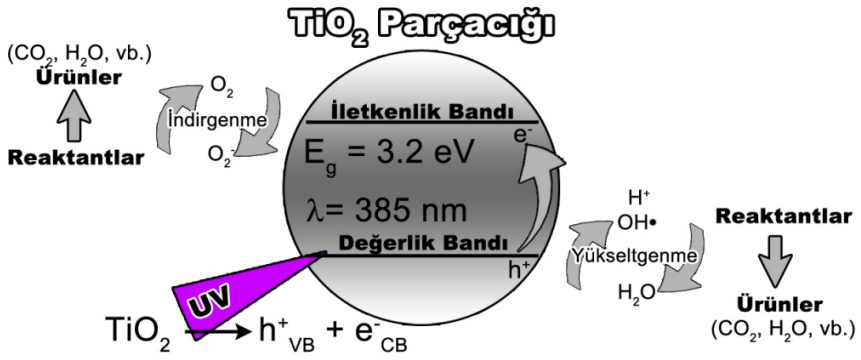
Elektron-deşik birleşmesi: $e^-_{CB} + h^+_{VB} \rightarrow e^-_{VB} + \text{ısı}$ <2>

Elektron-deşik kitlenmesi: $e^-_{CB} + h^+_{VB} \rightarrow e^-_{TR} + h^+_{TR}$ <3>

Süper oksit oluşması: $e^-_{CB} + O_2 \rightarrow O_2^-$ <4>

Hidroksil radikali oluşması: $h^+_{VB} + H_2O \rightarrow OH\bullet + H^+$ <5>

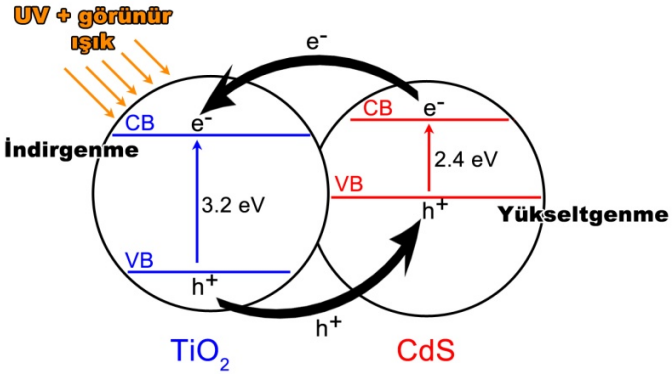
Fotokatalitik yöntemlerle sudaki organik bileşenlerin temizlenmesi reaksiyonlarında en önemli adımlar süper oksit (O_2^-) ve OH●'nin oluşturulmasıdır (Ishibashi vd., 2000; Xiang vd., 2011). Bu bileşikler çok reaktif olduğundan etraflarındaki organik moleküllerle hemen tepkimeye girip o molekülleri adım adım parçalarlar. Bu reaksiyonlar, sistemdeki organik bileşikler CO_2 ve H_2O'ya dönüşünceye kadar sürer (Devi ve Kavitha, 2013). Yukarda verilen reaksiyonlara ek olarak elektron ve deşikler doğrudan organik bileşiklere saldırıp parçalanma reaksiyonlarını da başlatabilir. Ayrıca fotokatalitik reaksiyonlarda elektronlarla deşiklerin geri birleşmesi istenmez. Bunların birleşmesi ışığın verimli kullanılamamasına sebep olur. Fakat elektron-deşik kilitlenmesi de bu açıdan yararlıdır çünkü yüklerin birleşmesini geciktirir ve hatta radikal oluşumuna da sebep olabilirler (Mercado vd., 2012).



Şekil 2. Anatazın bant aralığı ve elektron-deşik oluşumu

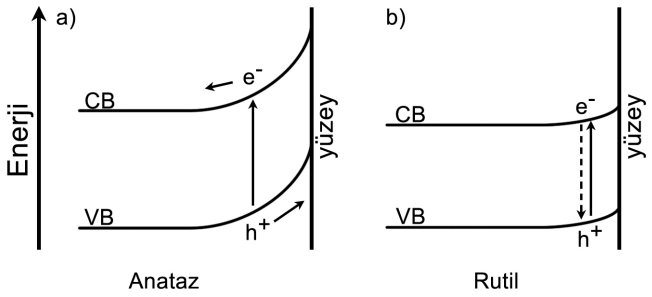
Elektron-deşik birleşmesini geciktirmenin bir başka yolu da TiO_2'nin metal ya da karbon nanotüp gibi elektrik ileten malzemelerle temas etmesini sağlamaktır. Böylece üretilen elektronlar bu malzemeler tarafından çekilir ve yükler ayrılmış olur (Iliev vd., 2010; Yurum ve Karakas, 2017). Yüklerin ayrılması için yapılabilecek bir başka şey ise TiO_2'nin uygun farklı bir yarı iletkenle temasını sağlayarak hetero bitiştirme (heterojunction) oluşturmaktır (Li vd., 2007; Nevins vd., 2011; Rajeshwar vd., 2001; Serpone vd., 1995). Böylece elektron bir yarı iletkene, deşik de diğer yarı iletkene gider. Mesela TiO_2 üzerinde CdS bulunduğunda elektronların TiO_2'ye ve deşiklerin de CdS'ye hareket ettikleri tespit edilmiş yani elektron-deşik birleşmesinin geciktiği

görülmüştür (Şekil 3). Buna ek olarak, CdS sayesinde görünür ışıkla elektron ve deşik üretilebildiği görülmüştür (Hu vd., 2010). Fakat CdS toksik bir bileşik olduğundan bu kompozit malzemenin su arıtımında kullanılması mümkün değildir. Parçacık boyutunu düşürmenin de elektron-deşik birleşmesine etkisi olduğu görülmüştür. Parçacık ne kadar küçülürse birleşmenin de o kadar geciktiği belirtilmiştir (Koci vd., 2009). Ama bu konuda dikkat edilmesi gereken şey, çok küçük parçacık boyutlarında bant aralığı genişlemektedir (Anpo, 2004), bu sebepten optimum bir boyut bulunması gerekmektedir. Literatürde nanotel ve nanotüp gibi yapıların da bu tip birleşmeleri geciktirdiği ifade edilmektedir (Park vd., 2013). Bu tarz yapılar, yüklerin hareketini kısıtladığı için birleşme de gecikmektedir.



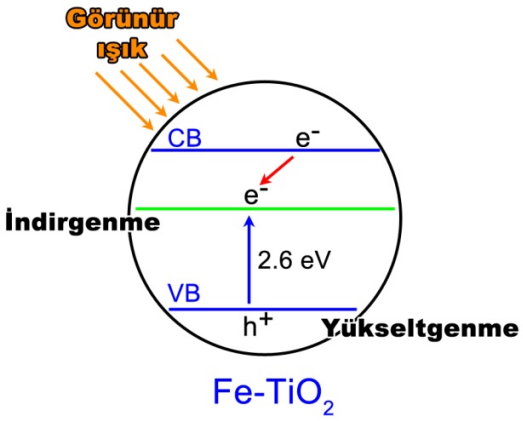
Şekil 3. TiO_2 ile CdS arasında heterobitiştirme

Anataz bant aralığı 3.2 eV'ken (Şekil 2) rutil'in bant aralığı 3.0 eV'tur (Scanlon vd., 2013). Enerjisel olarak rutil'e bakıldığında, oksidatif bileşikleri oluşturması için daha az enerjiye gereksinimi vardır. Fakat yüzeye doğru olan bant bükülmeleri incelendiğinde farklı bir durum olduğu görülmektedir. TiO_2, kristal yapıdaki oksijen eksik noktalardan dolayı n-tipi bir yarı iletkendir. Bu yüzden bant yüzeye doğru gidildikçe yukarı bükülür. Bu bükülme anataz'da daha derin ve daha yukarı doğrudur (Şekil 4). Bunun anlamı, anataz'da oluşturulan elektron ve deşikler birbirinde hemen uzaklaşır ve böylece birleşmeleri rutile göre daha zordur (Li vd., 2007). Bu sebepten fotokatalitik reaksiyonlarda anataz'ın kullanılması daha uygundur.



Şekil 4. Anataz ve rutil'de yüzeye doğru bant bükülmesi

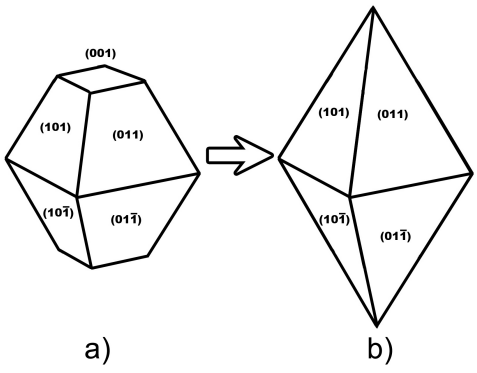
TiO_2'nin fotokatalitik reaksiyonlarda uygun bir yarı iletkendir fakat yük taşıyıcıların oluşturulması için ultraviyole (UV) ışığa ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da güneş ışığının çok azından faydalanılmasına sebep olmaktadır. Bu sorunu gidermek için TiO_2'nin kristal yapısına çeşitli elementler eklenerek (doping) denemeler yapılmıştır (Liu vd., 2006). Eklenen her elementin değişik bir etkisi vardır ama temel amaç VB ile CB arasında ek bir bant oluşturup elektronun veya deşiğin daha düşük enerjide bir ışık kullanarak bu ara banda atlamasını sağlamaktır. Metal ve ametal eklemenin değişik etkileri vardır. Metallerin de değerliğine göre farklı etkiler gösterdiği görülmüştür. Mesela bazı metaller eklendiğinde fotokatalitik performansın UV ışıkta bile düştüğü görülmüştür (Mu vd., 1989). Fakat genellikle metalinin değerliği Ti'den daha yüksek olduğunda, görünür ışıkta da yük taşıyıcıların oluşturulabildiği görülmüştür (Sun vd., 2009; Teh ve Mohamed, 2011). Görünür ışıkta performans artmasına güzel bir örnek Fe'dir. Fe^{3+}'nın yarıçapı Ti^{4+}'ya yakındır. Bu da Fe'nin kristale daha kolay entegre olacağını gösterir (Wang vd., 2009; Zhang vd., 1998). Fe eklenmiş TiO_2'nin bant aralığının 2.6 eV olduğu belirtilmiştir (Şekil 5) (Fuerte vd., 2001). Eklenen metalin miktarı bu aşamada çok önemlidir çünkü belli bir seviyenin üstünde bu metaller elektron-deşik birleşmesine sebep olan noktalar oluşturacaktır (Bouras vd., 2007).



Şekil 5. Fe eklenmiş TiO_2'de elektron-deşik oluşumu

Yüksek miktarda metal eklemenin elektron-deşik birleşmesini tetiklediği için ametal ekleme çalışmaları da çok araştırılan bir konudur (Asahi vd., 2001; Burda vd., 2003; Yu vd., 2002). Bu konuda en çok araştırılan elementler C (Wang ve Lewis, 2005), N (Asahi vd., 2001; Burda vd., 2003), S (Umebayashi vd., 2003) ve F'dir (Yu vd., 2002). Metallere göre bu elementlerin elektron-deşik birleşmesine daha az sebep oldukları görülmüştür (Wang ve Lewis, 2006). Özellikle C ile yapılan çalışmalarda fotokatalitik etkinin arttığı ve bunun da bant aralığındaki daralmaya ek olarak yüzey alanındaki artışa da bağlı olduğu belirtilmiştir (Rehman vd., 2009; Teh ve Mohamed, 2011). Azotla yapılan çalışmalarda bant aralığı'nın 2.5 eV'ye kadar düştüğü görülmüştür (Peng vd., 2008). Fakat azot ile yapılan eklemelerde dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta, yüksek azot miktarlarında, VB'nin seviyesinin yukarı çekilmesidir (Zhang vd., 2010). Bu da TiO_2'nin oksidatif gücünün düşmesi anlamında gelmektedir. Ayrıca yüksek miktarda azot eklendiğinde oksijen kıt bölgeler artmakta ve elektron-deşik birleşme miktarı artmaktadır (Zhang vd., 2010). Bir başka önemli husus da, azot ile yapılan sentez çeşidinin fotokatalitik sonuca çok büyük etkisinin olduğudur (Viswanathan ve Krishanmurthy, 2012). Bunlara ek olarak, TiO_2 içine F veya S eklemenin de fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı görülmüştür (Umebayashi vd., 2003; Yu vd., 2002). F atomlarının çapları O atomlarının çaplarına yakın olduğu için kolaylıkla TiO_2 yapısına eklenebilmektedir. S atomları TiO_2'ye eklendiğindeyse ise kristal yapı deforme olmaktadır. Her iki durumda da görünür ışıkta aktivitenin arttığı belirlenmiştir. Anyon eklemenin fotokatalitik etkiyi arttırmasının yanında dikkat edilmesi gereken bir durum ise TiO_2'nin tavlanması sırasında bu anyonların yapıdan ayrılma eğilimidir (Teh ve Mohamed, 2011). Bu durum da fotokatalitik etkiyi doğal olarak düşürmektedir.

Anataz'ın fotokatalitik etkisini belirleyen bir başka etmen ise kristal yüzeyleridir. Anataz yapısının birçok kristal yüzü vardır. Bu yüzeylerden fotokatalitik olarak en aktifleri (101) ve (001) yüzeyleridir (Şekil 6.a) (Ohno vd., 2002). Standart üretim yöntemlerinde anataz küresel parçacıklar olarak elde edilir. Ama küresel bir parçacıkta aktif yüzeylere ek olarak birçok başka yüzey de mevcut olabilir. Yani böyle parçacıklar fotokatalitik olarak daha az aktiftir. Bu durumda bahsi geçen aktif yüzeylere sahip parçacıklar üretmek çevresel süreçler için kritik bir hale gelmektedir. Anataz'ın bu aktif yüzeyleri hidrotermal yöntemlerle açığa çıkartılabilir (Erdural vd., 2008). Termodinamik olarak bakıldığında (101) yüzeyi en kararlı yüzeydir, buna ek olarak da 001'in yüzeysel serbest enerjisi (surface free energy) de çok yüksektir. Bu sebepten anataz kristali hidrotermal olarak oluşturulurken (001) yüzeyi gitgide küçülür ve geriye sadece (101) yüzeyi kalır (Şekil 6.b) (Cho vd., 2005). Literatürde 101'in 001'den daha az aktif olduğu belirtilmiştir (Selloni, 2008) fakat sadece (101) yüzeyine sahip parçacıkların standart küresel parçacıklardan çok daha aktif olduğu da görülmüştür (Erdural vd., 2008). Buna ek olarak, tek tip bir yüzeye sahip parçacıklardansa, (101) ve (001) yüzeylerine sahip parçacıkların fotokatalitik olarak daha etkili olacağı hesaplanmıştır (Ma vd., 2013). Eğer parçacıkta sadece (101) ya da (001) yüzeyi varsa, elektron-deşik birleşmesinin daha fazla olduğu belirtilmiştir. Ama parçacıkta bu iki yüzey belli bir oranda varsa, elektronlar (101) yüzeyine, deşiklerse (001) yüzeyine hareket etmektedir. Böylece yük taşıyıcılar birbirinden ayrılmakta ve parçacık daha aktif hale gelmektedir. Yük taşıyıcılar farklı yüzeylere hareket ettiği için de (101) yüzeyinde daha çok indirgenme reaksiyonları, (001) yüzeyinde ise daha çok yükseltgenme reaksiyonları meydana gelir (Tachikawa vd., 2011).



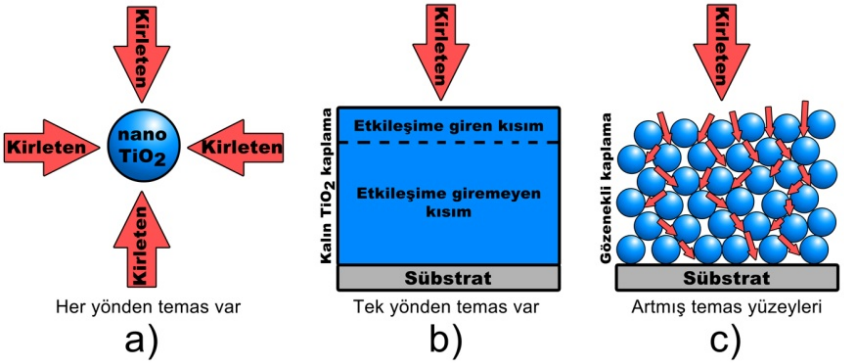
Şekil 6. Anataz'ın a) Wulff yapısı, ve b) hidrotermal olarak büyümesi

(001) yüzeyleri açıkta kalmış parçacıkların üretiminin mümkün olduğu bazı çalışmalarda da gösterilmiştir (Luan vd., 2013). Hidrotermal işlemin süresi bunun için en önemli değişkendir (Erdural vd., 2008). Buna ek olarak sistemde HF'in bulunması da (001) yüzeyinin küçülmesini zorlaştırmaktadır. Yani hidrotermal işlemin süresine bağlı olarak optimum (101)/(001) oranına ulaşılabilir.

Araştırmalar gösteriyor ki, TiO_2'nin kristal yapısına bir şey eklemektense hetero bitiştirmeler kurmak daha etkili olmaktadır (Zhang vd., 2009). Kristal yapı içerisindeki eklenmiş safsızlıklar elektron-deşik oluşumuna daha yatkın bölgeler oluşturmaktadır (Daghrir vd., 2013). Bu sebeple bir hetero bitiştirmeli kurmak elektron-deşik birleşmesinin geciktirilmesi açısından daha etkin hibrit malzemeler yaratacaktır. Ayrıca VB, CB ve bant aralığı uygun yarıiletkenler seçilerek görünür ışıkta da etkinlik gösteren katalizörler üretilebilir (Bessekhouad vd., 2004; Robert, 2007). Bütün bunlara ek olarak (101) ve (001) yüzeyleri açıkta olan anataz nanoparçacıklarla hetero bitiştirmeli kompozit malzemeler su arıtımı açısından benzeri görülmemiş etkiler sergileyebilir.

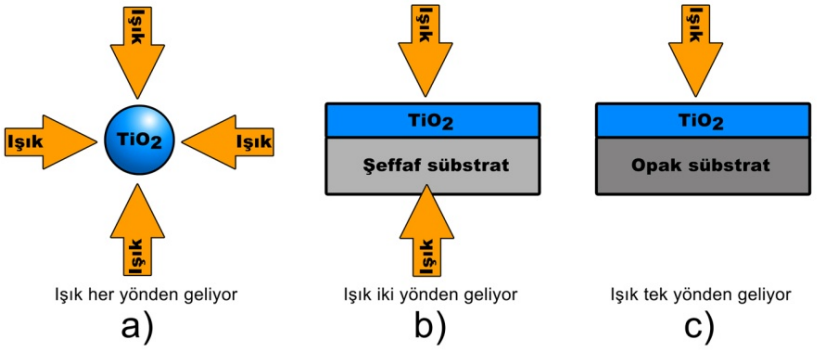
2.2. TiO_2'nin fotokatalitik amaçlar için çeşitli yüzeylere bağlanması

Nano boyutta TiO_2 parçacıklar birçok yöntemle üretilebilmektedir. Bunların arasında sol-jel (Yurum ve Karakas, 2017), hidrotermal (Erdural vd., 2008; Tang vd., 2013) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) (Nakaso vd., 2003) yöntemleri en yaygın olanlarıdır. Fakat bunların arasında da sol-jel yöntemi, üretim ve uygulama kolaylığı açısından en çok tercih edilenidir. TiO_2 nanoparçacıklar çoğunlukla toz halinde üretilmektedir. Su arıtımı açısından toz malzemeler etkilidir çünkü TiO_2'nin yüzey alanının yüksek olmasından dolayı etrafı ile teması fazladır. Ayrıca suyun içinde serbest gezebildikleri için sudaki kirletenlerle her açıdan temas edebilir ve reaktör karıştırılabildiği için de difüzyon dirençleri düşürülebilir (Şekil 7.a). Bir başka avantaj da toz malzemelerin böyle sistemlerde ışığı her yönden alabiliyor olmasıdır (Şekil 8.a) (Shahrezaei vd., 2012). Fakat toz malzeme kullanmanın çok önemli bir dezavantajı da bu malzemelerin kontrolüdür. Arıtma sonrası suyun toz malzemeden ayrılması gerekmektedir. Bu da uygun filtrasyon sistemlerinin geliştirilmesini gerekmektedir. Böyle bir durum doğal olarak ek maliyetler ve bakım ihtiyaçlarıyla sonuçlanmaktadır.



Şekil 7. Sudaki kirletenin a) toz parçacığı, b) kalın TiO_2 kaplama ve c) gözenekli TiO_2 kaplama ile teması filme gelişi

Toz malzemelerin sudan ayrılmasıyla ilgili problemlerden dolayı TiO_2 parçacıkları bir yüzeye tutturmak isabetli bir çözüm olarak gözükmektedir. Bu aşamada TiO_2'nin sol-jel yöntemi ile sentezlenmesi en uygun yöntem olacaktır, çünkü elde edilen jel her tür yüzeye kolaylıkla uygulanabilmektedir (Miranda-Garcia vd., 2011). Kullanım amacına göre TiO_2 birçok değişik yüzeye tutturulabilir; alüminyum gibi metalik yüzeyler, seramikler gibi gözenekli malzemeler ya da cam veya kuvars gibi şeffaf yapılar (Izadyar ve Fatemi, 2013; Lopez vd., 2013). Metalik yüzeylerin su arıtımı için çok uygun olmadığı görülmüştür. Bunun en temel sebebi ışığın sadece tek yönden gelebilmesidir (Şekil 8.c). Seramik malzemeler gözenekli olduğundan daha çok yüzey alanına sahiptir ama bu malzemelerde de ışığın geçişi ile ilgili sorunlar olabilmektedir. Bu durumda su arıtımı için geriye kalan cam veya kuvars gibi şeffaf malzemeler oluyor (Şekil 8.b). Sıradan cam malzemeler UV ışığın bir miktarını geçirmezler. Bununla birlikte sıradan camlarda bulunan Na^+ iyonları, TiO_2 içine hareket edip elektron-deşik birleşme merkezleri oluşturabiliyor (Paz ve Heller, 1997). Bu yüzden cam malzemeler kullanılacağı zaman TiO_2 kaplaması yapılmadan önce SiO_2 ara kaplaması yapılması Na^+ sebepli elektron-deşik birleşmesini azaltmaktadır (Lopez vd., 2013). Sıradan cam yerine kuvars kullanmak UV ışığın filtrelenmesi ve Na^+ kaynaklı yük taşıyıcı birleşmesi sorunlarını ortadan kaldıracaktır.



Şekil 8. Işığın a) toz parçacığa, b) şeffaf sübstrat üzerindeki filme ve c) opak sübstrat üzerindeki filme gelişi

Bütün bunlara rağmen TiO_2'yi bir yüzeye tutturmak büyük ölçekli su arıtımı uygulamaları açısından çeşitli problemler ortaya çıkarmaktadır. En başta gelen sorun, kaplanmış olan TiO_2 miktarının yetersiz olmasıdır. Kaplanmış olan malzemelerde TiO_2'nin çok kalın olmaması gerekmektedir. Bunun iki temel sebebi vardır; kaplama kalın olduğunda diplerde oluşan elektron-deşikler yüzeye varana kadar birleşmektedir (Pint vd., 2011; Zeng vd., 2008). İkinci sebep ise kalın kaplamalarda TiO_2 yüzeyinin altındaki yapılar sudaki kirletenlerle temas edememekte yani bu malzemeleri parçalayamamaktadır (Şekil 7.b). Bundan dolayı kaplamaların ince olması gerekmektedir. Fakat kaplamanın ince olması demek birim hacimde daha az aktif malzeme bulunması anlamına gelmektir. Bu da reaktör hacminin artmasına sebep olacaktır. Bu durum gözenekli kaplamalar elde edilerek iyileştirilebilir ama kaplama boyunca oluşacak difüzyon dirençleri reaksiyon süresini negatif yönde etkileyecektir (Şekil 7.c). Bunlara ek olarak kaplanan yüzey büyüdükçe TiO_2 katmanının kavlaması da çok sık görülen bir durumdur.

Büyük ölçekli su arıtımında kullanılmak üzere alternatif sübstratlara ve tasarımlara ihtiyaç olduğu anlaşılmaktadır. Hem toz malzeme kullanmanın, hem de sübstrat kullanmanın avantajlarını birleştirecek yapılar üzerinde çalışılması gerekmektedir.

2.3. TiO_2 fotokatalizörler için alternatif yapılar

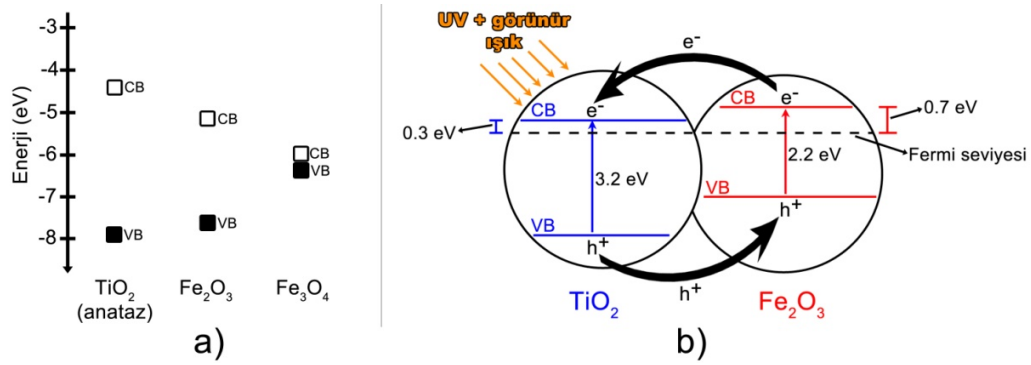
Su arıtımında manyetik nanoparçacıklar kullanmak yeni bir bakış açısıdır. Çekirdek/kabuk yapısı uygulanabilecek en etkili yapıdır. Yapının bir tarafında anataz diğer tarafında da manyetik bir malzeme kullanılarak bu manyetik nanoparçacıklar elde edilebilmektedir. Parçacıklar manyetik

olduğu için de arıtma işlemi sonrası kolaylıkla sudan ayrılabilmektedir (Chalasani ve Vasudevan, 2013; Wang vd., 2011).

Katalizörün sudan kolaylıkla ayrılabilmesinin yanında TiO_2 ile bir hetero bitiştirme oluşmaktadır. Eğer uygun bant ve fermi seviyeleri seçilirse yük taşıyıcılar birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilir ve görünür ışıkta da aktivite sağlanır. Bu konuda araştırılan manyetik bileşikler arasında Fe_2O_3, Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ gibi manyetik malzemeler yer almaktadır (Chung vd., 2004; Wang vd., 2011; Yu vd., 2011; Zhang vd., 2009). Bu malzemeler genellikle çökeltme sonrası kalsinasyon ya da demir tuzlarının hidrotermal işlemden geçirilmesiyle elde edilmektedir. Literatürdeki bu malzemelerin TiO_2 ile kompozitleri her ne kadar manyetik özelliklere sahipse de fotokatalitik aktivitelerinin saf anataz'dan daha düşük olduğu belirtilmiştir. Bunun birkaç tane çok önemli sebebi vardır. İlk sebep sentez sıcaklığıdır. Birçok TiO_2 sentezinde yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır (500 °C ve üstü) ve bu aşamada TiO_2'ye temas eden demir bileşikleri varsa TiO_2 kristal yapısına demir iyonları geçmeye başlamaktadır (Beydoun vd., 2000). TiO_2 içindeki demir miktarı belli bir seviyeyi geçince demir zengini yerler elektron-deşik birleşme merkezleri haline gelmektedir. Bu da düşük fotokatalitik performansla sonuçlanmaktadır. Demir'in göçü daha düşük sıcaklıklarda sentezle engellenebilir ama böyle bir durumda da TiO_2 yeterince kristalleşemeyecektir (Xu vd., 2005). Manyetik bileşikle TiO_2 arasında SiO_2 koymak da önerilen bir çözümdür fakat bu durumda da elektron-deşik ayrılması ve görünür ışıkta aktivite özelliği kaybolmuş olacaktır (Watson vd., 2002). Sonuç olarak anataz elde edildikten sonra manyetik malzeme ile temas sağlanması daha iyi sonuçlar verecektir.

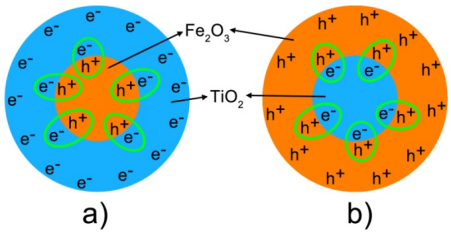
Aktivitenin düşmesinin ikinci ve daha önemli sebebi fiziksel tasarım sorunlarıdır ve literatürde bu probleme açıklık getiren bir çalışma bulunamamıştır. Bu konuya girmeden önce yarı iletkenlerin belli bir referansa göre bant enerjilerinde bahsetmek gerekir. Şekil 9.a'da bazı yarı iletkenlerin vakuma göre bant seviyeleri verilmiştir. Mesela TiO_2 ile Fe_2O_3 karşılaştırıldığında, Fe_2O_3'ün bant seviyeleri TiO_2'nin arasında kalmaktadır (Chen vd., 2010). Fakat bu iki yarıiletkenden bir hetero bitiştirme yapıldığında bant seviyelerinin göreceli olarak şekildeki gibi kalacağı söylenemez. Bu iki yarıiletken de n-tipi yarı iletkenlerdir ve hetero bitiştirme termal dengeye ulaştığında fermi seviyleri eşitlenir (fermi level pinning) (Şekil 9.b) (Kumarasinghe vd., 2007; Zhang vd., 2014; Zhang vd., 2013). TiO_2'nin fermi seviyesi CB'ye daha yakın olduğundan bantların bükülmesi sonucunda, Fe_2O_3'ün CB'si TiO_2'nin CB'sinin üstüne çıkar. Bu durumda da CB'ye yollanan

elektronlar, TiO_2'ye gönderilirken, geride kalan deşikler de Fe_2O_3'e hareket eder. Böylece elektron ve deşikler birbirinde ayrılırken, görünür ışıkta da fotokatalitik performans elde edilebilir.



Şekil 9. a) Çeşitli yarı iletkenlerin vakuma referansla bant enerji seviyeleri, b) TiO_2/Fe_2O_3'te fermi seviyesi eşitlenmesi

Literatüre bakıldığında çoğunlukla merkezde manyetik bir çekirdek ve çekirdeği tamamen kaplayan TiO_2 kabuğun olduğu çalışmalar görülmektedir (Beydoun vd., 2000; Chalasani ve Vasudevan, 2013; Watson vd., 2002; Yu vd., 2011; Zhang vd., 2009). Fakat Şekil 9.b'de de belirtildiği gibi oluşturulan deşikler Fe_2O_3'e geçecektir. Bu deşikler su veya sudaki kirletenlerle temas edemediği için de bir süre sonra ortamdaki elektronlarla birleşmek zorunda kalacaktır (Şekil 10.a). Su arıtımında daha çok oksidatif bileşiklere ihtiyaç vardır. Deşikler de oksidatif bileşiklerin oluşmasından sorumlu olduğu için, katalizörün su arıtma açısından performansı düşecektir. Böyle bir yapıda daha çok O_2^- üretimi olur ve aktivite suda çözünmüş olan O_2'ye bağlı olacaktır. O_2^- de çeşitli adımlardan sonra oksidatif bileşikler oluşturabilir ama yine de reaksiyon hızı yavaşlayacaktır.



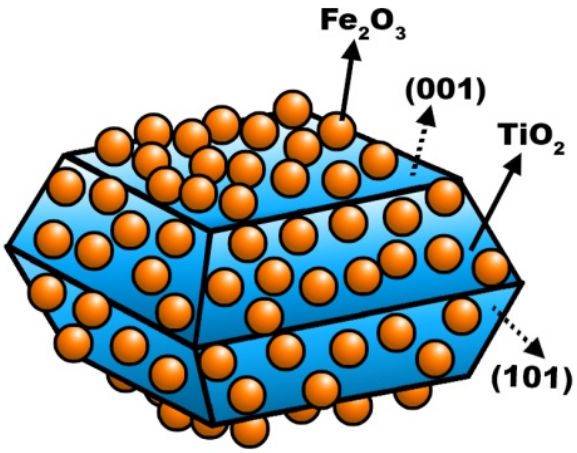
Şekil 10. Çekirdek/kabuk yapısında elektron-deşik dağılımı: a) Fe_2O_3 merkezde, b) TiO_2 merkezde

2.4. Su arıtımı için özgün manyetik TiO_2 yapılar

Bu proje kapsamında (001) ve (101) yüzeylerine sahip anataz ile Fe_2O_3 nano parçacıklardan oluşan kompozit özgün yapılar su arıtımı için üretilmiştir. Proje yürütücüsü daha önceki çalışmalarında kristal aktif yüzeyleri açığa çıkmış anataz nano parçacıkları başarıyla üretmiştir (Erdural vd., 2008). (001) ve (101) yüzeylerine sahip anataz'ın özel yapısı sayesinde elektron ve deşikler birbirlerinden ayrılmakta ve fotokatalitik aktivite artmaktadır (Ma vd., 2013). Bu yapının bir diğer özelliği ise (001) yüzeyinde yükseltgenme reaksiyonları gerçekleşirken, (101) yüzeyinde indirgenme reaksiyonları gerçekleşmesidir (Tachikawa vd., 2011). Bu yüzeyde nano parçacık oluşturma açısından çok özel bir durum ortaya çıkarmaktadır. Literatürde $Pb(NO_3)_2$ ile yapılan bir çalışmada, PbO parçacıkların sadece (001) yüzeyinde oksitlenme sonucu oluştuğu belirtilmiştir (Ohno vd., 2002). Proje yürütücüsünün daha önceki çalışmalarında Fe_2O_3 nano parçacıklar başarıyla ve etkili bir yöntemle hidrotermal mikrodalga ortamında çok hızlı bir şekilde sentezlenmiştir. Bu çalışmalarda geliştirilen yöntemle Fe_2O_3 parçacıkların kararlı bir biçimde yüzeye tutunduğu bildirilmiştir. Buna ek olarak mikrodalga hidrotermal yöntemde, Fe_2O_3 nano parçacıkların düşük sıcaklıkta sentezlenebilmesi sayesinde literatürde 400 °C ve üstünde üretilen malzemelerdeki sorunlarla karşılaşılmaz.

Bu proje kapsamında, Şekil 11'deki gibi yapıların sentezlenmiştir. Önerilen bu yapıda, oluşturulan elektron ve deşikler etkili bir biçimde uzaklaştırılıp fotokatalitik verimi yüksek malzemeler elde edilecektir. Yapının hem görünür ışıkta aktiviteye sahip olması, hem de manyetik özelliklere sahip olduğu için su arıtımı süreci sonrasında sudan kolaylıkla ayrılabilmesi amaçlanmıştır. Daha önceki manyetik TiO_2 çalışmalarında malzeme, ya görünür ışıkta aktiviteye sahip değildir, ya da yapısal sorunlarından dolayı elektron-deşik birleşmeleri görülmüştür.

Önerilen bu projede ise UV ve görünür ışık altında oluşturulan elektronlar anataz'daki (101) yüzeyine giderken, deşikler de anataz'daki (001) yüzeyine gidecektir. Böylece oluşturulan yük taşıyıcılar birbirinden ayrılmış olacaktır. Bunun yanı sıra her iki yük taşıyıcı da su ve sudaki kirletenlere temas edebildikleri için daha önce literatürde üretilmiş olan malzemelerin eksikliklerini gidermiş olacaktır. Bu projenin kapsamı 2 ana başlık altında istenen hedeflere ulaşmaya yönelik olup, başlıklar aşağıda belirtildiği gibi ele alınmıştır:



Şekil 11. Üretilmesi hedeflenen özgün manyetik TiO_2/Fe_2O_3 nano kompozit

1) Fotokatalizörlerin üretimi:

Bu projede fotokatalitik verimi yüksek ve manyetik özelliklere sahip TiO_2/Fe_2O_3 nano kompozitler üretilmiştir. Bu fotokatalizörlerin üretimine, sol-jel yöntemi ile TiO_2 sentezlenerek başlanmıştır. TiO_2 göreceli olarak düşük sıcaklıklarda ve hidrotermal koşullarda trititanat ($H_2Ti_3O_7$) yapısına dönüştürülmüştür. $H_2Ti_3O_7$ da yine hidrotermal koşullarda aktif kristal yüzeylerine sahip TiO_2'ye dönüştürülmüştür. $H_2Ti_3O_7$ aktif kristal yüzeylere sahip TiO_2 elde etmek için uygun bir ara malzemedir. Hidrotermal işlemin sıcaklığı ve süresi yapı üzerinde büyük değişikliler yarattığından bu değişkenlerin optimum değerleri yapılmış olan deneyler sonucu tespit edilmiştir. Bu süreçlerin ardından, aktif yüzeylere sahip TiO_2'nin yüzeyleri, Fe_2O_3 ile mikrodalga hidrotermal koşullarda kaplanmıştır (Şekil 12). Bu tasarım sonucu çok daha etkili fotokatalizörler elde edilmiştir.



Şekil 12. Yüksek kapasiteli titanatın genel üretim adımları

2) Fotokatalizörlerin yapısal karakterizasyonu ve su arıtma testlerinin yapılması:

Her üretim adımında malzemeler çeşitli karakterizasyondan geçirilmiştir (Şekil 13). Fotokatalizörün su ile daha fazla teması için yüksek yüzey alanına sahip olması gerekir. Bu sebepten her aşamada ürünün yüzey alanı ölçülmüştür. Buna ara safhalardaki ürünlerin kristal yapısı son ürünün özelliğini doğrudan etkileyeceğinden yine her aşamada x-ışını girişimi karakterizasyonu yapılmıştır. Nano boyutta doğru topografik özelliklerin varlığı üretimin her adımında taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Daha detaylı kristal ve morfolojik yapı analizleri için de geçişli elektron mikroskobundan yararlanılmıştır. Üretilen kompozit malzemenin manyetik özellikleri manyetometre ile tespit edildikten sonra yüzey etkileşimleri x-ışını fotoelektron spektroskopisi ile öğrenilmiştir. Karakterizasyonun son aşaması ise kompozit malzemenin su arıtma performansına bakmaktır. Su arıtım testlerinde, kompozit malzemenin metil oranj'a karşı fotokatalitik aktivitesine bakılmıştır. Bu karakterizasyon sonucunda fotokatalizörün kinetik verileri hakkında bilgiler elde edilmiştir.



Şekil 13. Karakterizasyon genel adımları

Bütün bunların ışığında projenin getirdiği yenilikler aşağıdaki gibidir:

1. Daha önce sentezlenmemiş TiO_2/Fe_2O_3 yapılar elde edilmiştir.

2. Fotokatalitik su arıtma performansında TiO_2'ye göre gelişme kaydedilmiştir.

3. Görünür ışıkta da aktivite gösteren katalizörler elde edilmiştir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

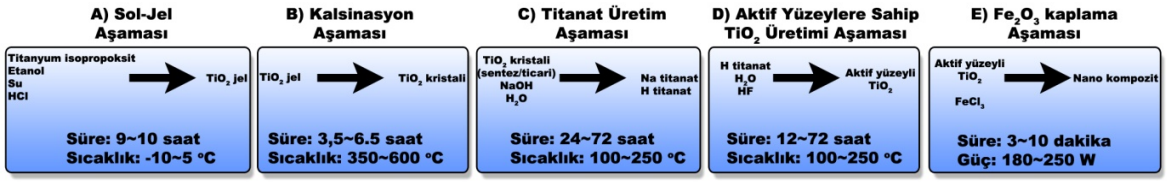
Bu projede geliştirilen özgün tasarıma sahip TiO_2/Fe_2O_3 nano kompozit malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu iki aşamada olmuştur.

1) Nano kompozit malzemelerin üretimi

2) Nano kompozit malzemelerin yapısal karakterizasyonu ve su arıtım testlerinin yapılması

3.1. Nano Kompozit Malzemelerin Üretimi

Titanat malzemesinin genel üretim şeması Şekil 14'te gösterilmektedir.



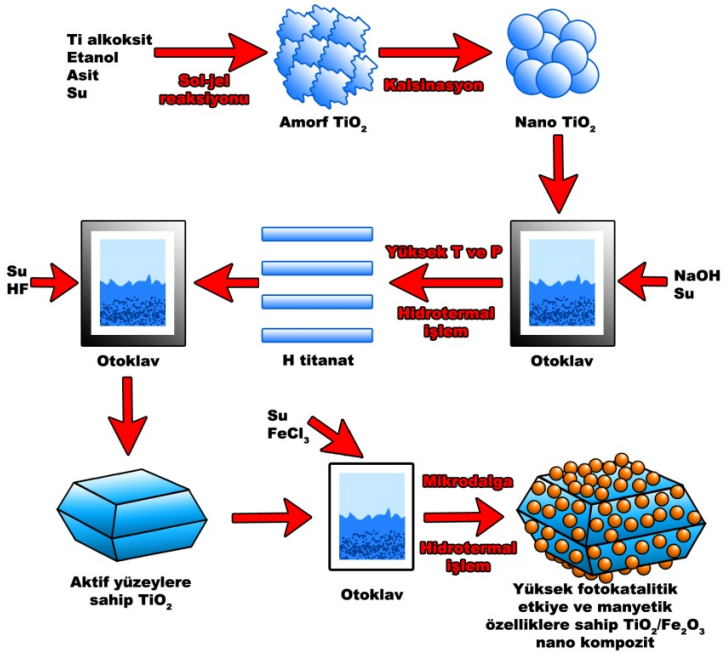
Şekil 14. TiO_2/Fe_2O_3'ün üretim aşamaları

Aktif yüzeylere sahip TiO_2'nin yapısal değişimi için hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Bunun en temel sebebi (001) ve (101) yüzeylerinin ortaya çıkarılmasının ve parçacık boyut kontrolünün en basit olarak hidrotermal işlemle yapılabilmesidir. Hidrotermal işlem sırasında içi teflon kaplı otoklavlar kullanılmalıdır (Şekil 15). Otoklav kullanılmasının sebebi reaksiyonun atmosferik basınçtan daha yüksek basınçlara ihtiyaç duymasıdır. Buna ek olarak otoklavın içinin teflon olmasının sebebi ise sentez ortamının çeliği aşındıracak olması ve aynı zamanda çeliğin, alkali ortamda, titanat yapısını etkileyecek olmasıdır.



Şekil 15. Hidrotermal sentez için kullanılan otoklav

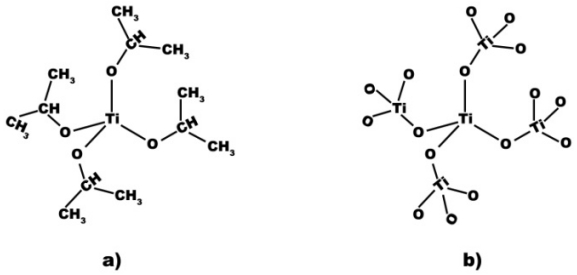
Üretime, titanyum isopropoksit'in sol-jel yöntemi ile jellendirilmesinden elde edilen nano tanecikli TiO_2'den başlanmıştır. Şekil 16'da bu sürecin akış şeması gösterilmektedir. Bütün işlemlerde sıcaklık ve zaman çok önemli parametrelerdir çünkü elde edilen ürünün yapısı bu parametrelere oldukça bağlıdır.



Şekil 16. TiO_2/Fe_2O_3 nano kompozitlerin üretim süreci

1.A) Sol-Jel Aşaması

Sol-jel reaksiyonu asit katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sırasında isopropil grupları titanyum isopropoksit'ten($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$) ayrılıp isopropil alkol oluşturur. Geriye kalan titanyumlu yapılar ise birbirleriyle Ti-O-Ti-O şeklinde çapraz bağlanıp jelleşir (Şekil 17). Reaksiyon ne kadar yavaş olursa o kadar küçük küresel parçacıklar elde edilir. Bunun için reaktantlar yavaş yavaş eklenmiştir. Reaksiyon ortamının sıcaklığını düşürmek de parçacık boyutunu küçük tutmaya katkıda bulunur.



Şekil 17 a) Titanyum isopropoksit, b) TiO_2 jel

1.B) Kalsinasyon Aşaması

Elde edilen TiO_2 jelinin bir sonraki adımlarda kullanılabilmesi için kristal yapıya sahip olması gerekmektedir. Bu sebeple elde edilen jel, silindirik kalsinasyon fırınında ve oksijenli ortamda, kalsine edilmiştir. Elde edilen anataz fazındaki TiO_2 kristalinin saflığının etkilenmemesi için, toz olan jel TiO_2, fırına alumina kayıklarda konulmuştur. Bu adımda sıcaklık ve süre çok önemlidir çünkü elde edilen ürünün hangi kristal yapıda olacağı ve gözenekliliği tamamıyla bu değişkenlere bağlıdır. Her değişik kristal yapısı ve parçacık boyutu bir sonraki adımlarda değişik titanat yapıları ortaya çıkaracaktır.

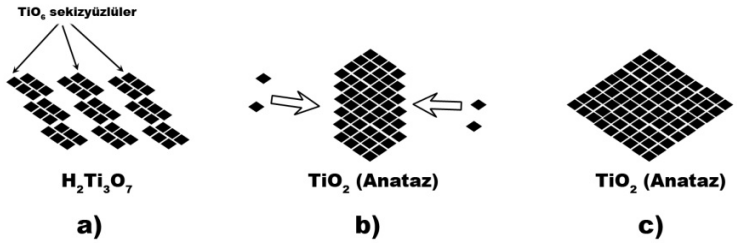
1.C) Alkali Ortamda Hidrotermal İşlem Aşaması

Üretim sürecinde anataz fazındaki 1.0 g TiO_2 toz malzeme, 100 mL 10 M NaOH çözeltisinde 130 °C'de 48 saat hidrotermal işlemden geçirilir. Bu reaksiyon sırasında TiO_2 kristalinden TiO_6 sekizyüzlüleri kopup Na^+ iyonu ile sodyum titanat ($Na_2Ti_3O_7$) nanotüpler oluşturur. Reaksiyonun süresine göre malzemenin içindeki TiO_2 kristali miktarı ve titanat yapısının şekli de değişir. Katmanlı yapıya sahip olan bu malzemede Na^+ iyonları, katmanları tamamen dolar. Hidrotermal

işlem sonunda elde edilen $Na_2Ti_3O_7$, 0,1 M HCl ile yıkanıp Na^+ iyonları ile H^+ iyonları ile yer değiştirilmiştir. Böylece TiO_6 sekizyüzlülerinin katmanlı bir yapı oluşturduğu hidrojen trititanat ($H_2Ti_3O_7$) elde edilmiştir (Şekil 18.a).

1.D) Aktif Yüzeylere Sahip TiO_2 Üretim Aşaması

Aktif yüzeylere sahip anataz elde edilirken, ilk aşamada üretilen küresel anataz nanoparçacıklar önce trititanata ardından yeniden anataz'a dönüştürülmektedir. Ara bir safha olarak hidrojen titanat üretilmesinin sebebi daha düzenli bir Ostwald olgunlaşması (Ostwald ripening) elde etmek ve parçacık boyutunu daha rahat kontrol etmektir. Trititanat yapısında, TiO_6 sekizyüzlülerinin oluşturduğu katmanlar mevcuttur (Şekil 18.a). 100 °C'nin üstünde trititanat yavaş yavaş suda çözünmeye başlar ve Ostwald olgunlaşması süreciyle TiO_6 sekizyüzlüler tekrar bir araya gelir. Bir araya gelme sürecinde daha kararlı bir yapı olan anataz elde edilir. İlk safhalarda anataz'ın hem (001), hem de (101) yüzeyleri bulunmaktadır (Şekil 18.b). Fakat zamanla (001) yüzeyi küçülür ve sadece (101) yüzeyine sahip anataz elde edilmiş olur (Şekil 18.c). Bu sebeple bu adımdaki hidrotermal işlemin süresi çok kritiktir. Buna ek olarak sisteme HF de eklenmiştir. Sistemde HF bulunması (001) yüzeyinin küçülmesini yavaşlatmaktadır. Reaksiyon sonucunda elde edilen malzeme süzüldükten sonra kurutulup toz malzeme elde edilmiştir.



Şekil 18. a) $H_2Ti_3O_7$'nin yapısı, b) hidrotermal koşullarda (001] ve (101) yüzeylerine sahip anataz'a dönüşmesi, c) yapının daha da büyüyerek sadece (101) yüzeyine sahip anataz'a dönüşmesi

1.E) Fe_2O_3 Kaplama Aşaması

Fe_2O_3 nanoparçacıklarını elde etmek için kullanılan en klasik yöntem yüksek sıcaklıklarda demir çözeltilerin hidrolizidir. Normal bir yöntem de $FeCl_3.6H_2O$ çözeltisi ısıtılır ve Fe_2O_3 parçacıklar elde edilir. Fakat bu işlem yavaştır ve elde edilen parçacıklar çok homojen değildir. Bir başka

yöntemde is aynı çözelti otoklav içinde ısıtılır ve Fe_2O_3 parçacıklar elde edilir. Bu yöntemle üretilen parçacıklar daha düzenlidir ama elde edilmesi vakit alır. Demir oksit parçacıkları elde etmek için kullanılabilecek yeni bir yöntem ise mikrodalga yöntemdir (Şekil 19). Bu yöntemle, dakikalar içerisinde çok düzenli Fe_2O_3 parçacıklar elde edilebilir.

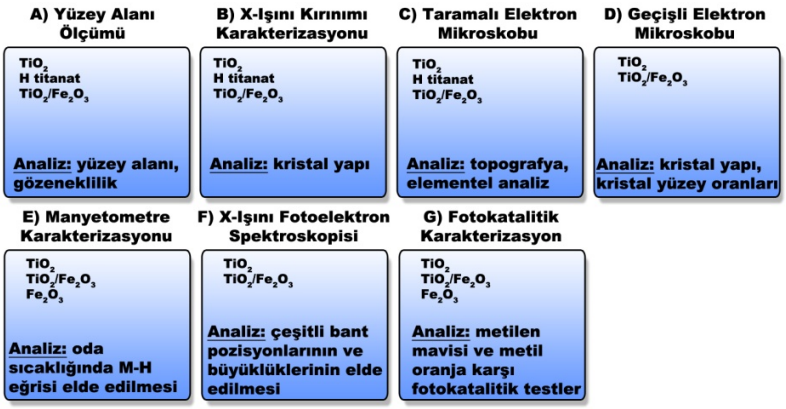
Fe_2O_3 kaplama aşamasında, bir önceki adımda elde edilen anataz parçacıklar uygun oranlarda $FeCl_3.6H_2O$ çözeltisi ile karıştırılıp teflon otoklava yerleştirilmiştir. Ardından otoklav mikrodalga koşullarda ısıtılmıştır. Bu aşamanın sonunda Şekil 12'deki gibi yapıların oluşacağı öngörülmüştü.



Şekil 19. Mikdrodalga hidrotermal sentez cihazı

3.2 Üretilen Malzemelerin yapısal karakterizasyonu ve su arıtma testlerinin yapılması

Projede üretilen TiO_2/Fe_2O_3 nano kompozit malzemelerin ve üretilirken ortaya çıkan ara malzemelerin karakterizasyonu için aşağıdaki yöntemler kullanılmıştır (Şekil 20).



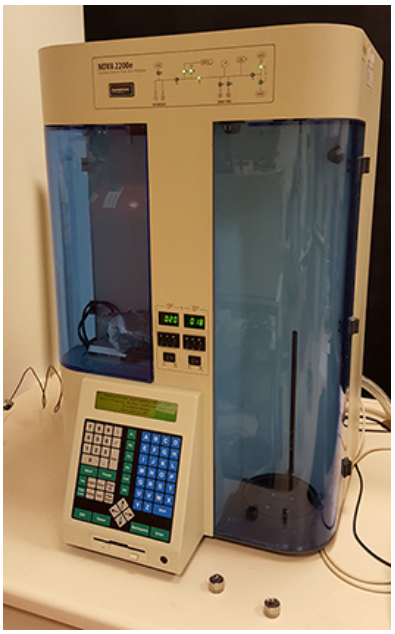
Şekil 20. Üretim aşamalarındaki karakterizasyonlar

2.A) Yüzey Alanı Ölçümü

Fotokatalitik malzemeler üretilirken amaçlardan birisi de yüksek yüzey alanına sahip ürün elde etmektir. Bunun sebebi, yüzey alanı ne kadar yüksekse su ile temas o kadar fazla olacaktır. Yüzey alanı ölçümü ve gözenekliliğin tespiti için Sabancı Üniversitesi'ndeki NOVA 2200e Surface Area and Pore Size Analyzer cihazı kullanılmıştır (Şekil 21). Analiz sıvı azotun kaynama sıcaklığında yapılmıştır (77 K). Analizden önce örnekler vakumda ve 120 °C'de 8 saat kurutulmuştur. BET izotermleri elde edilirken vakumdan başlanarak otomatik olarak yavaş yavaş azot gazı ile basınç arttırılmış ve malzemenin adsorpladığı azot hacmi ölçülmüştür. Bu işlem atmosferik basınca kadar yapılmıştır. Bu veriler sonucu izotermde alttaki eğri elde edilmiştir. Ardından sistem yavaş yavaş vakuma alınmaya başlanmış ve malzemenin hacimsel olarak ne kadar azot kaybettiği ölçülmüştür. Eğer malzeme gözenekli ise gözeneklerde kapiler yoğuşma olacaktır. Bu da azotun malzemeden çıkmasına bir direnç yaratacaktır. Bu sebeple malzeme gözenekli ise desorplama eğrisi adsorplama eğrisininden farklı olacaktır ve adsorplama eğrisi üzerinde bir desorplama eğrisi elde edilecektir.

Bu cihaz ile elde edilen malzemelerin yüzey alanı ölçülmüştür. Bundan daha da önemlisi gözenek dağılımına bakılmıştır. Bu dağılım dolaylı olarak katman genişliği hakkında bilgi vermektedir. Elektrot malzemesi üretilirken amaçlardan birisi de yüksek yüzey alanına sahip ürün elde etmektir. Bunun sebebi, yüzey alanı ne kadar yüksekse difüzyon sebepli dirençlerin daha az olmasıdır. Yüzey alanı belirlerken azot gazının (N_2) kaynama sıcaklığında malzemenin yüzeyine azot gazı tutunur. Bu işleme ek olarak azot gazının yüzeyden ayrılma karakterizasyonu

da yapılmıştır. Bununla malzemenin makro gözenekleri yanında, mezo ve mikro gözenekleri hakkında bilgi edinilebilir. Özellikle, bu aşamada, önemli olan veri mikro gözenek miktarıdır çünkü bu gözenekler 2 nm'den küçük gözenekleri ifade eder ve titanat gibi katmanlı yapıya sahip bir malzeme bu seviyede bir çan eğrisi verir. Bu eğrinin genişliği ve tepe noktasının yeri, katmanların genişliği ve miktarı hakkında yararlı bilgiler sağlamaktadır.



Şekil 21. BET cihazı

2.B) X-Işını Kırınımı Karakterizasyonu

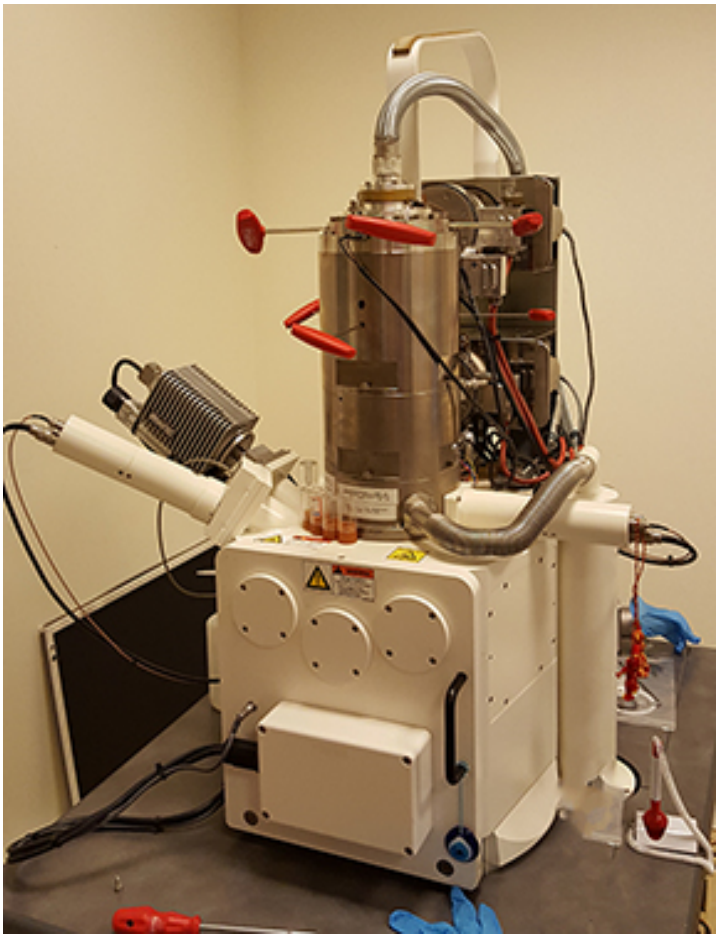
X-ışını girişim ölçümleri için Sabancı Üniversitesi'ndeki Siemens X-ışını kaynaklı ve Bruker AXS DIFFRAC Plus yazılımlı Bruker AXS-D8 advanced powder diffractometer kullanılmıştır (Şekil 22). Ölçüm Cu Kα 1.5406 Å kaynağı ile 5–90° 2θ aralığında, 40kV ve 40 mA'de yapılmıştır. Adım aralığı 0.01° ve her 1 saniyede veri alınmıştır. Üretilen malzemeyi tanımlamakta kullanılacak en önemli yöntemlerden birisi x-ışını girişimidir. Bu yöntemle malzemenin kristal yapısı hakkında bilgiler elde edilir. Yine her adımda üretilen malzemeler için bu karakterizasyon yapılmıştır. Böylece her adımda, kristallerin diğer bir kristale ne kadar dönüştüğünü öğrenmek mümkün olmuştur. Buna ek olarak titanat kristali incelenirken, 2-teta değerinin 9.8 ° olduğu yer çok önemlidir (bakırın Kα ışımasında). Bu açı titanat kristalindeki katmanların genişliğini ifade eder..



Şekil 22. XRD cihazı

2.C) Taramalı Elektron Mikroskobu Karakterizasyonu

Taramalı elektron mikroskobu analizleri için Sabancı Üniversitesi'ndeki Leo G34-Supra 35VP field emission scanning electron microscope (SEM) cihazı kullanılmıştır (Şekil 23). Görüntüleme 5.2 keV'luk ekstraktör voltajı ile 2-5 keV aralığındaki hızlandırıcı voltajda ikincil elektron detektörü ile yapılmıştır. Bu yöntemde üretilen malzemelerin çok yakından görüntüleri alınabilir. Bunun sayesinde nano boyutta, ürünün şekli görülebilir. Bu karakterizasyon her adımda elde edilecek malzemeye uygulanmıştır. Özellikle alkali ortamda hidrotermal işlemden sonra elde edilecek titanatların yapıları bu yöntemle anlaşılmıştır. Titanat nanotüplerin boyutlarını, TiO_2 kristallerinin şekillerini gözenek aralığı tespiti veya x-ışını girişimi ayırt edemez. Bu sebeple bu yöntemin de malzeme karakterizasyonunda yeri çok önemlidir.



Şekil 23. Taramalı elektron mikroskobu

2.D) Geçişli Elektron Mikroskobu Karakterizasyonu

Geçişli elektron mikroskobu analizleri için Sabancı Üniversitesi'ndeki JEOL 2000 FX cihazı kullanılmıştır (Şekil 24). Görüntüleme 160 kV değerinde yapılmıştır. Bu yöntemde, taramalı elektron mikroskobuna göre, çok daha yakın görüntüler alınabilir. Geçişli elektron mikroskobunda morfoloji tespitinden çok nano boyutta kristallerin nasıl olduğunu görmeye yarar. Önceki yöntemlerde kristal katmanları ve yüzeyleri hakkında bilgiler dolaylı yoldan öğrenilirken, bu yöntemde katmanlar doğrudan gözlemlenebiliyor. Geçişli elektron mikroskobu karakterizasyonu titanat nanotüpler ve TiO_2 kristallere uygulanmıştır.



Şekil 24. Geçişli elektron mikroskobu

2.E) Manyetometre Karakterizasyonu

TiO_2/Fe_2O_3 nanokompozitlerin manyetik özelliklerinin tespiti su arıtımı sürecinin tasarımı için gereklidir. Bu amaçla manyetometre ile oda sıcaklığında 18 kOe'lik bir manyetik alana kadar M-H eğrileri elde edilmiştir (Manyetik Histerisis Ölçümü (VSM)). Bu analiz sonucunda manyetik doygunluk (saturation magnetization), koersivite (coercivity) ve artık mıknatıslanma (remanence) değerleri elde edilmiştir. Manyetik doygunluk değeri ne kadar yüksekse su arıtımı sonrası fotokatalizörlerin sudan ayrılması o kadar kolay olur. Ama koersivite ve artık mıknatıslanma da

bir o kadar önemlidir. Su arıtımı sürecinin kolaylığı açısından fotokatalitik malzemelerin sadece manyetik alanda manyetik özelliklere sahip olması daha yararlıdır.

2.F) X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

TiO_2/Fe_2O_3 nanokompozitlerin tam olarak fazını ve kimyasal yapısının tespiti için x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır. Bu analizle, fotokatalizörün yüzeyinde bulunan Ti, Fe ve O'nun hangi bantlarının var olduğu tespit edilmiştir. Böylece özellikle TiO_2 yüzeyi ile Fe_2O_3 arasındaki etkileşim anlaşılmıştır.

2.G) Fotokatalitik Karakterizasyon

Elde edilen TiO_2/Fe_2O_3 nanokompozitlerin fotokatalitik özellikleri 100 ppm'lik metil oranj çözeltisi ile incelenmiştir. Karşılaştırma yapmak için nanokompozitlerin yanında TiO_2, aktif yüzeyli TiO_2 de denenmiştir. Deneyler sırasında belli oranda toz malzeme çözeltilere eklenir. Karışımlar sürekli karıştırılacak şekilde suni ışık kaynağı cihazına konur (Şekil 25). Bu sistemden belli zamanlarda alınan örnekler de UV-Vis spektrometre cihazı ile analiz edilip çözeltinin derişim tespit edilir. Zamana karşı elde edilen derişim değerlerinin değişimlerinden (UV-Vis'de 464 nm) fotokatalitik tepkimelerin kinetik parametreleri bulunmuştur. UV-Vis analizleri için Sabancı Üniversitesi'ndeki Varian Cary 500 cihazı kullanılmıştır (Şekil 26).



Şekil 25. Suni ışık kaynaklı karıştırıcılı reaktör



Şekil 26. UV-Vis spektrometersi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu projede optimum koşullar bulununcaya kadar birçok malzeme denenmiştir. Bu malzemelerin sentez parameterleri Tablo1'de verilmiştir. Bu tabloda mavi satırlar bahsi geçen malzeme grubu için optimum koşulları vermektedir. Buna göre 5 grup malzeme elde edilmiştir. İlki SG, SG'den NT, NT'den O-TiO_2 ve T-TiO_2, son olarak da T-TiO_2'den Fe-TiO_2 elde edilmiştir.

Tablo 1. Üretilen malzemeler ve parametreleri

Örnek	Kısa Ad	Kal. Sıcak. (ºC)	Kal. Süre (s)	1. HT Sıcak. (ºC)	1. HT Süre (s)	2. HT Sıcak. (ºC)	2. HT Süre (s)	2. HT Koşul	F/Ti	Sonik.	MW.	Foto. Test
SG-450-4	SG	450	4	-	-	-	-	-	-	-	-	Evet
SG-450-20	-	450	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ticari TiO_2	COM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SG24-pH7	-	-	-	130	24	-	-	-	-	-	-	-
SG48-pH7	NT	-	-	130	48	-	-	-	-	-	-	-
SG48-pH7-H-12	-	-	-	-	-	200	12	Nötr	0	-	-	-
SG48-pH7-H-48	-	-	-	-	-	200	48	Nötr	0	-	-	-
SG48-pH7-H-72	O-TiO_2	-	-	-	-	200	72	Nötr	0	-	-	Evet
SG48-pH7-F4-72	-	-	-	-	-	200	72	HF	4	-	-	-
SG48-pH7-F6-72	-	-	-	-	-	200	72	HF	6	-	-	-
SG48-pH7-F12-72	-	-	-	-	-	200	72	HF	12	-	-	-
SG48-pH7-F12-72S	T-TiO_2	-	-	-	-	200	72	HF	12	Evet	-	Evet
SG48-pH7-F12-72S-Fe	Fe-TiO_2	-	-	-	-	200	72	HF	12	Evet	Evet	Evet

*Foto.: Fotokatalitik
HT: Hidrotermal
Kal.: Kalsinasyon
MW.: Mikrodalga sentez
Sonik.: Sonikasyon

4.1 Titanat tozlarının sentezlenmesi

4.1.1 Hidrotermal işlem öncesi sonuçlar

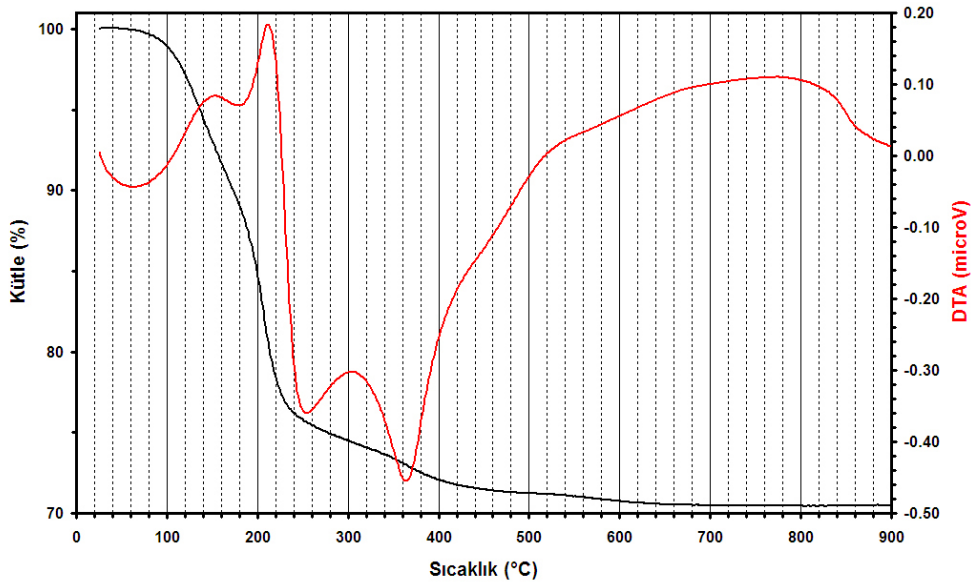
4.1.1.1Termal özellikler

Sol-jel yöntemiyle elde edilmiş TiO_2 jelinin TGA-DTA eğrileri Şekil 27'de verilmiştir. Eğrilere bakıldığında üç ana bölgede kütle kaybı olduğu görülmüştür. Bunlar 130, 203 ve 368 °C'dir. DTA eğrisi ile elde edilen bilgilerle de birleştirilince kütle kayıpları çeşitli reaksiyonlara bağlanmıştır. İlk bölgedeki endotermik kütle kaybı malzeme yüzeyine fiziksel olarak bağlanmış su ve alkolün uçması (70 °C) olduğu anlaşılmaktadır. Aynı bölgedeki ekzotermik kütle kaybı, TiO_2'ye bağlı alkoksitlerin yanması (153 °C) olarak yorumlanmıştır. İkinci bölgede de endotermik ve ekzotermik kütle kayıpları mevcuttur. Ekzotermik kaybın geriye kalan organiklerin yanması (214 °C) olduğu düşünülmektedir. Buradaki endotermik kaybın ise literatürde sol-jel dehidratlaşma reaksiyonu sonucu oluşan suyun uçması (256 °C) olarak verilmiştir. Son kütle kaybı bölgesinde ise sadece endotermik bir kayıp söz konusudur. Bunun da malzeme yüzeyinde bulunan hidroksil gruplarının koptuğu sıcaklık (366 °C) olduğu anlaşılmıştır.

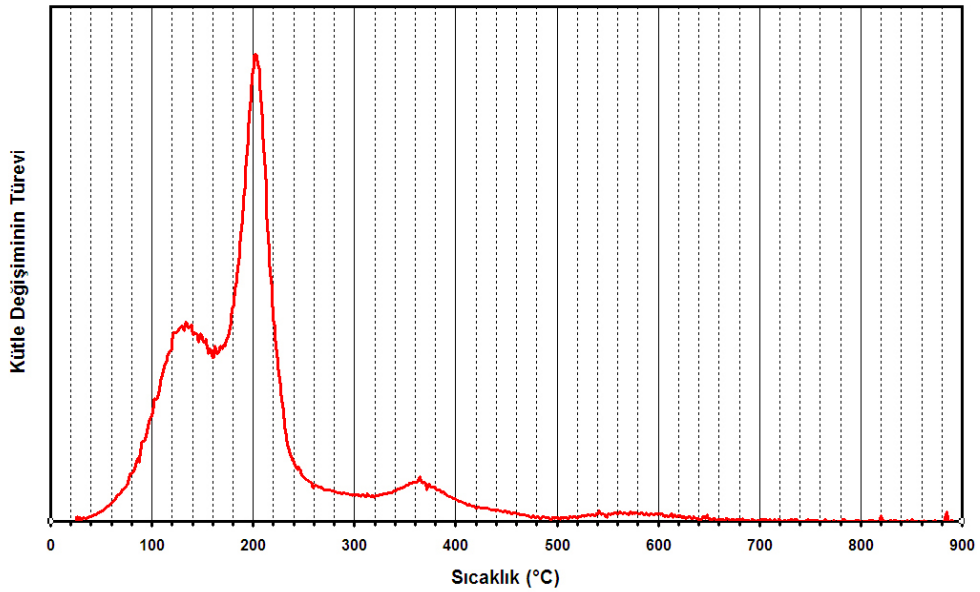
Kütle kayıp yüzdelerine bakıldığında ise, ilk bölgede % 4.5, ikinci bölgede % 11.8 ve üçüncü bölgede % 10.8 kütlenin kaybedildiği görülmüştür. Bunlara ek olarak 400 °C'nin üstünde çok geniş bir ekzotermik eğri bulunmaktadır. Bu eğrinin altında zor fark edilen iki nokta olduğu görülmektedir. İlk 450 °C'dir ve bunun amorf TiO_2'nin anataz fazına geçiş sıcaklığı olduğu anlaşılmıştır. Diğer sıcaklık ise 610 °C'dir ve bu sıcaklık da anatazın rutile dönüştüğü sıcaklıktır.

Bu verilerden yararlanarak bir kalsinasyon sıcaklığı belirlenmeye çalışılmıştır. Sıcaklığın en az 370 °C olması gerektiği anlaşılmıştır. Bu aşamada iki sıcaklık denenmiştir: 400 ve 450 °C. Denenen kalsinasyon süreleri ise 2, 4 ve 20 saattir. Öncelikle söylemek gerekir ki 20 saatlik çalışmalarda istendiği gibi beyaz renkli tozlar elde edilmiştir fakat bu kadar uzun kalsinasyon süresinin kullanışlı olmadığına karar verilmiştir.

2 saat süren kalsinasyon süresinde ise denenen hiçbir sıcaklıkta beyaz renkli bir toz elde edilememiştir. Onun yerine kısmen beyaz, kısmen siyah bir malzeme ortaya çıkmıştır. 4 saat süren kalsinasyon denemesinde ise sadece 450 °C'de beyaz bir toz elde edilmiştir. Bu sebepten bir sonraki aşamalarda kullanılacak sol-jel TiO_2'nin optimum üretim koşullarının 450 °C'de 4 saat kalsinasyon olduğuna karar verilmiştir.



a)

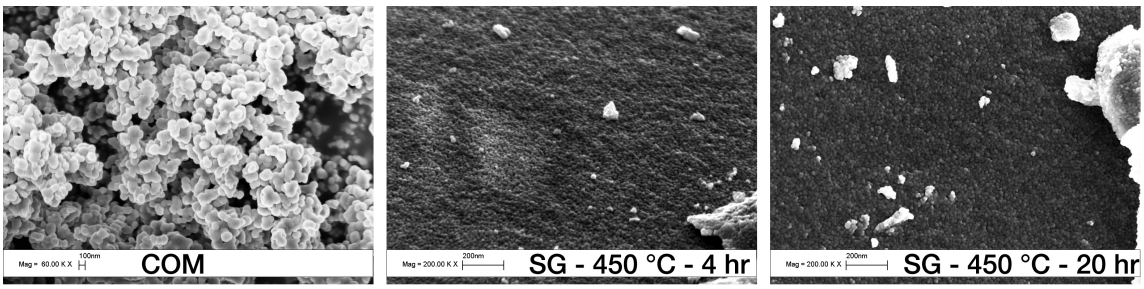


b)

Şekil 26. TiO_2 jelinin a) TGA-DTA eğrileri, b) TGA eğrisinin türevi

4.1.1.2 Yüzey morfolojisi

Hidrotermal işleme girecek malzemelerin morfolojisinin çıkan ürüne oldukça büyük etkisi vardır. Bu sebepten malzemelerin SEM karakterizasyonu yapılmıştır. Buna ek karşılaştırma yapılabilmesi için ticari TiO_2 (anataz)'nin de karakterizasyonu yapılmıştır. Bu aşamada 450 °C'de kalsine edilmiş sol-jel TiO_2 ve ticari TiO_2 (anataz)'ın SEM görüntülerine bakılmıştır (Şekil 27). Yeterince kalsine olmamış örneklerde parçacıklar tamamen oluşamadığı için yorumlanabilir SEM görüntüleri elde edilememiştir.



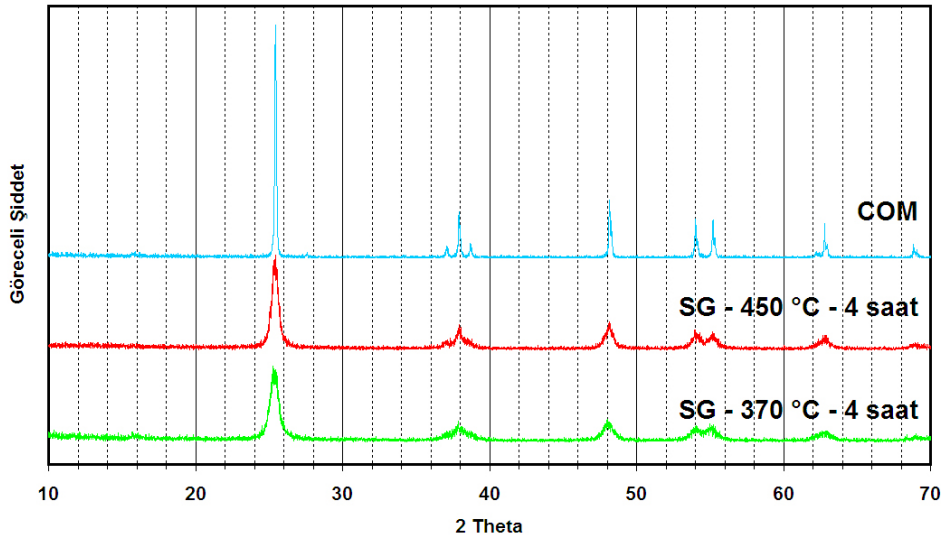
a) b) c)

Şekil 27. a) Ticari TiO_2, b) 450 °C'de 4 saat kalsine edilmiş TiO_2 ve c) 450 °C'de 20 saat kalsine edilmiş TiO_2

SEM görüntülerine bakıldığında ticari TiO_2 örneğinde parçacık boyutunun 150 nm civarında olduğu görülmüştür. Buna ek olarak parçacıklar daha dağınık bulunmaktadır. Bu sebepten de geniş gözenekler oluşmuştur. 450 °C'de 4 saat kalsine edilmiş örnekte ise parçacık boyutu yaklaşık olarak 20 nm'dir. Kalsinasyon süresi 20 saate çıkarılınca parçacık boyutu sinterlenme sonucu yaklaşık olarak 30 nm'ye çıkmıştır. Sol-jel örneklerinde, ticari örneklere göre çok daha küçük parçacıklar elde edilmiştir. Bu yüzden de yapı daha sık bir hal almış ve çok daha küçük gözeneklerin oluşmasına sebep olmuştur. Aynı bileşik olmalarına rağmen bu tip bir fark reaksiyon mekanizmasını da etkileyecektir.

4.1.1.3 Malzemelerin kristal yapısı

Hidrotermal işleme girecek malzemenin kristal yapısı, işlemden sonra çıkacak malzemenin kristal yapısını doğrudan etkilemektedir. Bu sebepten ticari TiO_2 ve sol-jel TiO_2'nin X-ışını girişim desenlerine bakılmıştır (Şekil 28).



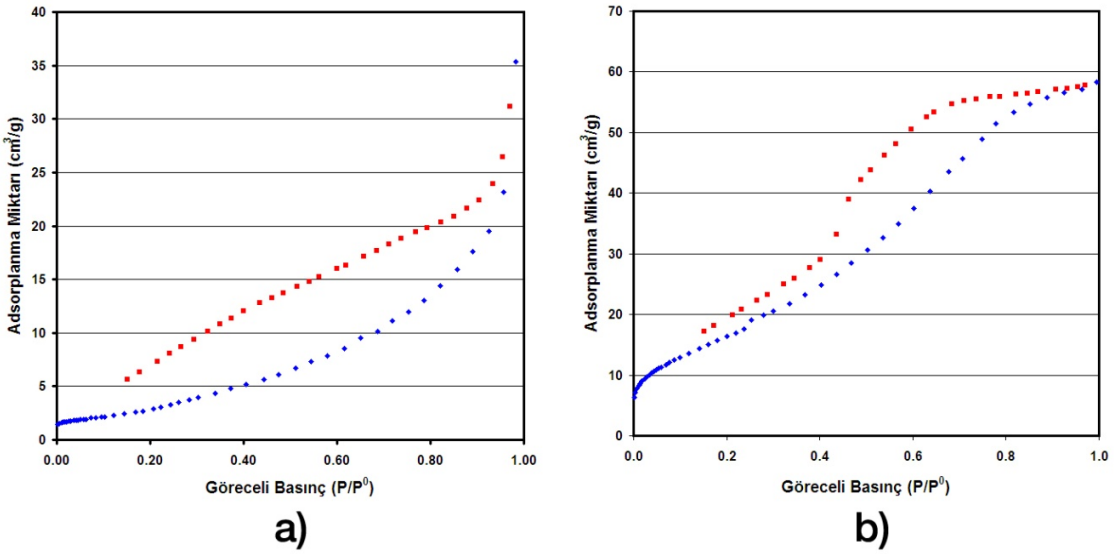
Şekil 28. Ticari ve sol-jel TiO_2 malzemelerin x-ışını girişim desenleri

Şekil 28'e bakıldığında tüm örneklerin sadece anataz fazından (JCPDS: 21-1272) oluştuğu görülmektedir. 25.5°, 37.8°, 48.0°'deki ana pikler (101), (004) ve (200) yüzeyleri ile eşleştirilmiştir. Ayrıca eğrilere bakılınca ticari örneğin daha kristal bir yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Sol-jel örneklerinde, nano malzemelerden bekleneceği gibi, piklerin daha kısa ve daha geniş olduğu görülmüştür. Buna ek olarak kalsinasyon sıcaklığı arttıkça da kristalinite de artmıştır. 25.4°'deki ana anataz piki ile Scherrer denklemi kullanıldığında kristalit boyutları ticari TiO_2 için 66 nm, SG-450°C-4 saat için 17 nm ve SG-370°C-4 saat için de 13 nm olarak hesaplanmıştır. Parçacık boyutu nano seviyelere düştüğünde parçacık boyutu kristalit boyutuna yaklaşmaktadır. Zaten SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında SG-450°C-4 saat'in parçacık boyutu, kristalit boyutu ile örtüşmektedir. Bu sonuca bakıldığında, SG örneklerinin XRD sonuçları parçacık boyutu hesaplaması konusunda bir kolaylık sağlayacaktır.

4.1.1.4 Yüzey alanı ölçümleri

Hidrotermal işlem öncesi kullanılacak malzemelerin yüzey alanları ve gözeneklilikleri reaksiyon hızını belirleyecek önemli parametrelerdir. BET adsorplama-desorplama eğrilerine (Şekil 29) bakıldığında örneklerin mezo gözenekli tip-4 malzemeler olduğu anlaşılmaktadır (Hidrotermal işleme saf malzeme sokulması gerektiğinden sadece 450 °C'de elde edilmiş örneklerin ölçümleri yapılmıştır). SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi, bu malzemelerin çok farklı gözenek

yapılarına sahip olduğu görülmektedir. Görülen en temek farklılık, SG örneklerinde gözenek hacminin daha fazla ama gözeneklerin de daha dar olmasıdır.

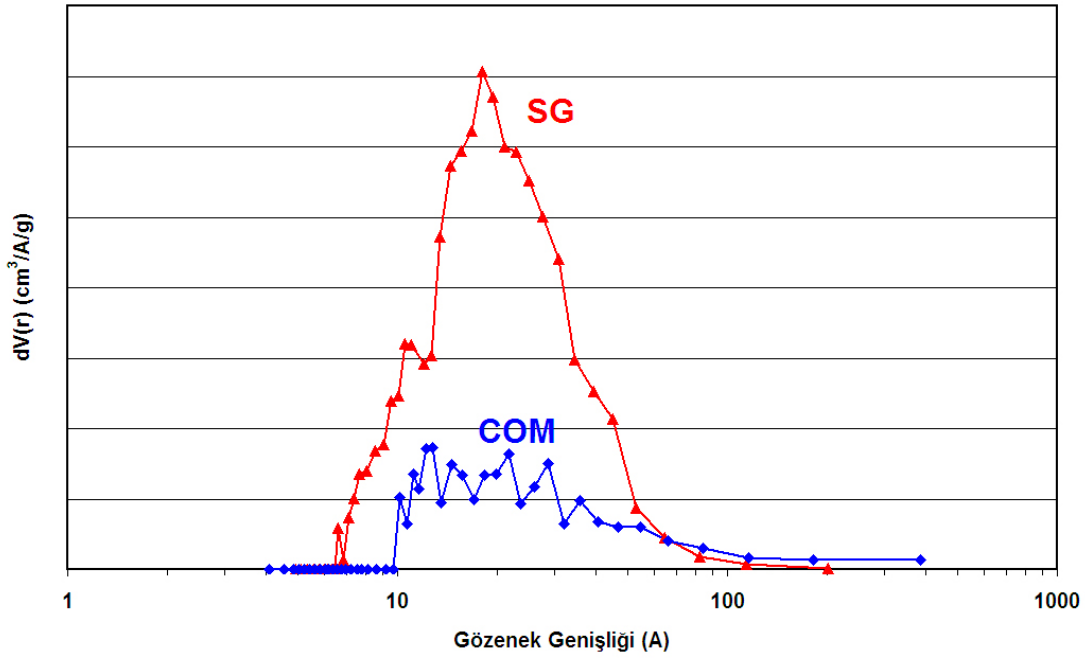


Şekil 29. a) COM ve b) SG-450C-4hr örneklerinin BET adsorplama-desorplama eğrileri

Tablo 2'de COM ve SG örneklerinin yüzey alanları ve gözenek hacimleri verilmektedir. SG örneklerinde parçacık boyutu çok daha küçük olduğu için yüksek yüzey alanları elde edilmiştir. SG örneklerinde kalsinasyon süresinin artmasıyla, sinterlenme sebebi ile yüzey alanı düşmüştür. Bununla beraber SG örneklerinin gözenek hacmi, COM örneğinin nerdeyse iki katıdır. Ancak bu malzemelerde gözenek boyutu dağılımı da önemlidir. Şekil 30'da COM ve SG örneklerinin gözenek boyu dağılımları verilmektedir. Bu şekilde, SG örneğinin yüksek gözenek hacmi açıkça görülmektedir. SG örneğinin ortalama gözenek çapı 2.2 nm iken, COM örneğinin SG kadar keskin bir ortalama değeri yoktur. Buna ek olarak SG örneğinin en büyük gözenek çapı 20 nm'dir. COM örneği çok daha büyük gözeneklere sahiptir. Bu verilerin anlamı, SG örnekleri göreceli olarak yüksek yüzey alanlarına sahiptir fakat bu yüzeylerin önemli bir miktarı mezo gözeneklerden gelmektedir.

Tablo 2. TiO_2 örneklerinin yüzey alanları

Örnek	Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Hacmi (m^3/g)
SG – 450 °C – 4	66	0.099
SG – 450 °C – 20	63	0.104
COM	13	0.059



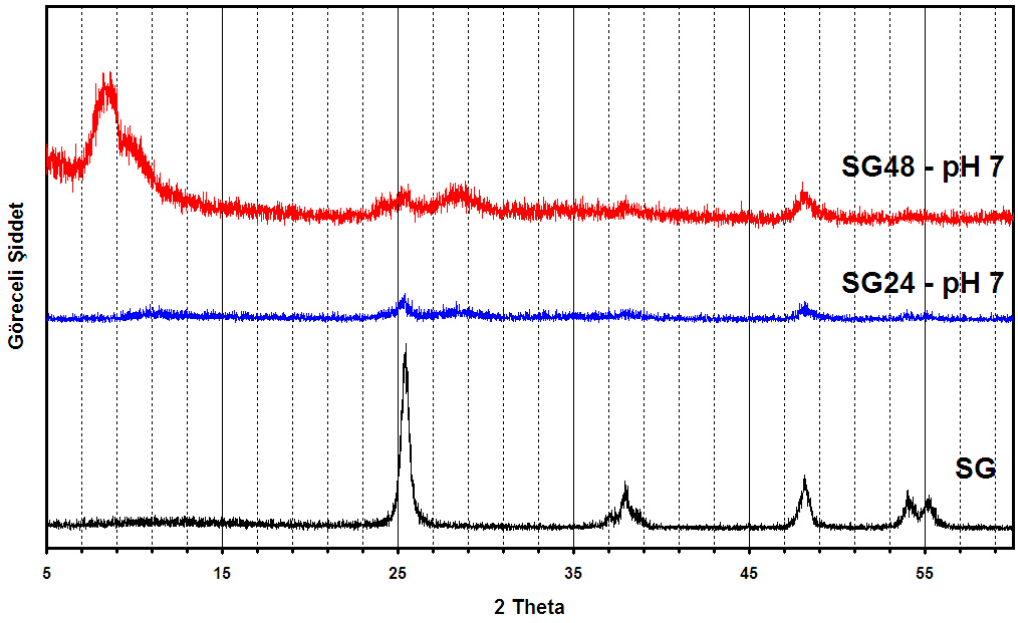
Şekil 30. COM ve SG-450C-4hr örneklerinin gözenek yarıçap dağılımları

4.1.2 Hidrotermal işlem sonrası sonuçlar

Önceki bölümde sol-jel TiO_2 üretimi için en uygun kalsinasyon koşullarının 450 °C ve 4 saat olduğu anlaşılmıştır. Bu aşamadan sonra hidrotermal işleme girecek bütün sol-jel örnekler bu koşullarda üretilmiştir ve SG olarak adlandırılmıştır.

4.1.2.1 Malzemelerin kristal yapısı

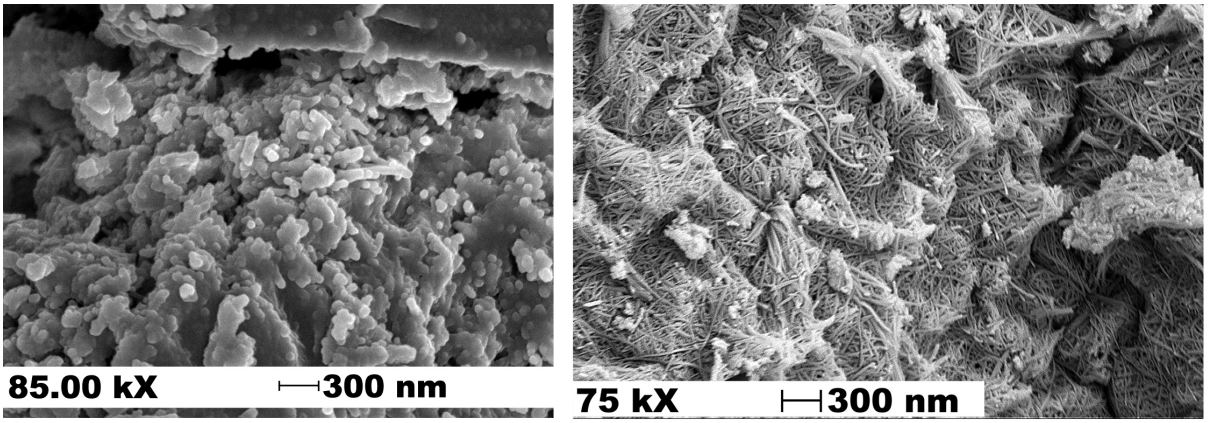
Hidrotermal işlem sonucu başarılı bir şekilde titanat üretilip üretilmediğini anlamanın en kolay yolu X-ışını girişim desenlerinin incelenmesidir. Şekil 31'de örneklerin 130 °C'deki sonuçları verilmiştir. Standart prosedür olarak hidrotermal işlem sonunda elde edilen katılar saf su ile karışımın pH'ı 7 olana kadar yıkanır, bu sebepten örnek adlarının yanına pH 7 eklenmiştir. Hidrotermal işlemin ardından anatazın Ti-O bağları kırılmış ve aralarında Na^+ olan katmanlı titanat yapılar elde edilmiştir (Sun ve Li, 2003). Malzeme suyla yıkanarak Na^+ iyonları H^+ iyonları ile yer değiştirilmiştir. Eğriler incelendiğinde, 24 saatlik işlemden sonra (SG24) titanat yapısının oluşmaya başladığı fakat halen anataz yapısının da var olduğu görülmüştür. 48 saatten sonra ise (SG48) yapıda hiç anatazın kalmadığı ve malzemenin tamamen titanat ($H_2Ti_3O_7$) olduğu görülmüştür. Titanat ana pikleri 10.0°, 24.2°, 28.3° ve 48.0°'de olan sodyum veya hidrojen titanat yapısına sahip olduğu görülmektedir ($Na_2Ti_3O_7$-JCPDS: 31-1329, $H_2Ti_3O_7$-JCPDS: 41-1092) (Bem vd., 2012; Chen vd., 2002; Hernandez-Hipolito vd., 2015; Kim vd., 2006). 10.0°'deki pik (200) yüzeyine denk düşmektedir ve kristal yapıyı belirlemede özel bir öneme sahiptir. 120 °C'de yapılan deneylerde 48 saat'ten sonra bile saf titanat elde edilemediği için grafikleri gösterilmemiştir.



Şekil 31. SG örneklerinin 130 °C'de 24 ve 48 saat hidrotermal işlemden sonraki x-ışını desenleri

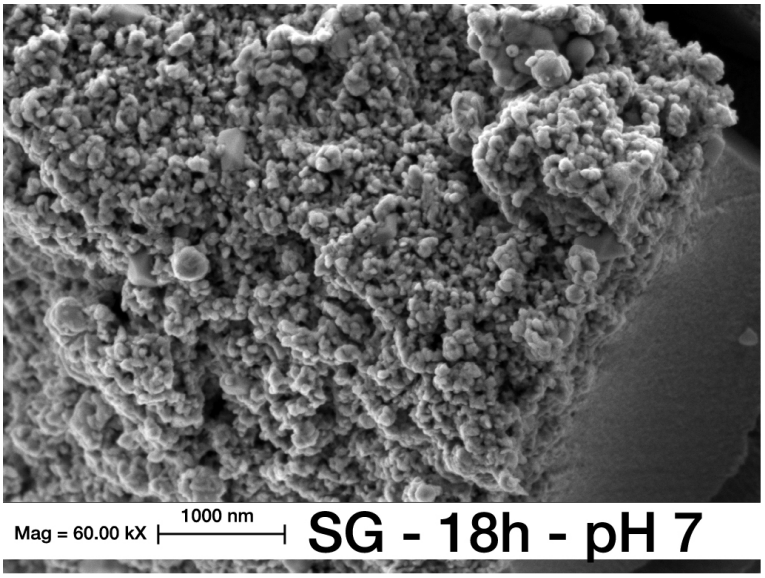
4.1.2.2 Yüzey morfolojisi

Malzemelerin SEM görüntülerine bakmak, hidrotermal işlemden sonra morfolojik bir değişiklik olup olmadığını anlamanın en iyi yoludur. Şekil 32'de çeşitli koşullarda SG kullanılarak üretilmiş malzemelerin SEM görüntüleri bulunmaktadır. SG24-pH7'de (Şekil 32.a) tipik titanat katmanlı yapıların varlığına rağmen nanotüplere rastlanmamıştır. Ama kesinlikle söylenebilir ki yapı SG'den son derece farklıdır. Bu katmanlı yapılar çok yoğun yapılar olduğu için sonra ki adımlarda modifikasyona çok uygun değillerdir. SG48-pH7'de (Şekil 32.b) ise yapı tamamen nanotüplere dönüşmüştür. Bununla birlikte neredeyse uzunluğu 1 μm'a yaklaşan 15 nm çapında nanotüpler elde edilmiştir. Titanatlar nanotüp yapısındayken, yüksek yüzey alanına sahip olduklarından modfikasyona çok daha uygundur. Elde edilen yapılar, Şekil 31 ile karşılaştırıldığında 10°'deki yüksek (200) pikinin nanotüplerin varlığını gösterdiği düşünülmektedir.



Şekil 32. SG örneklerinin 130 °C'de a) 24 ve b) 48 saat hidrotermal işlemden sonraki SEM görüntüleri

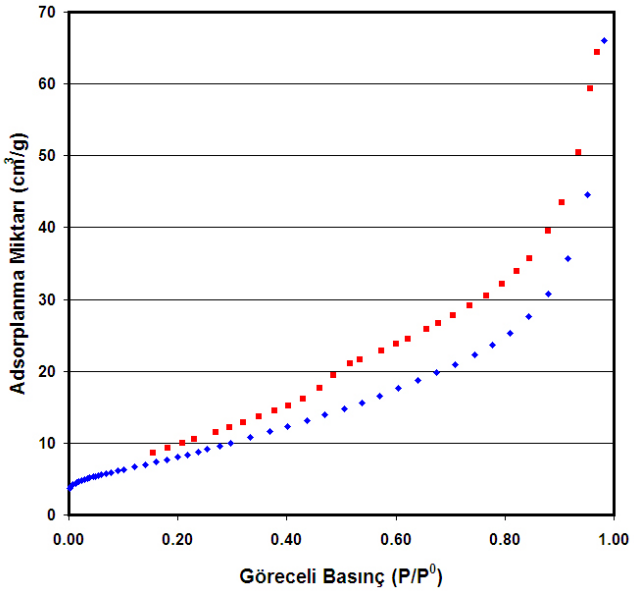
SG örneklerinin titanata dönüşümünü daha iyi anlamak için yapıların 24 saatten önceki hallerine de bakılmıştır. Şekil 33'de 18 saatlik hidrotermal işlemden geçirilmiş SG örneğinin SEM görüntüsü bulunmaktadır. Fotoğrafın sağında kırılmış TiO_2'nin kesiti görülmektedir. Sol tarafta ise TiO_2 yüzeyinde oluşmuş titanat parçacıklar bulunmaktadır. Buradan, SG'de titanat oluşumunun daralan çekirdek (shrinking core) modeline uygun davrandığı söylenebilir. Bunun SG'nin mezo gözenek yapısına çok bağlı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 33. SG örneğinin 130 °C'de 18 saat hidrotermal işlemden sonraki SEM görüntüsü

4.1.2.3 Yüzey alanı ölçümleri

Hidrotermal işlem sonrası elde edilen malzemelerin yüzey alanları ve gözeneklilikleri ileriki adımlar için önemli bir rol oynamaktadır. SG48-pH7'nin BET adsorplama-desorplama eğrisine (Şekil 34) bakıldığında örneğin yine mezo gözenekli tip-4 malzeme olduğu anlaşılmaktadır. SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi sıkı dizilimden dolayı küçük gözenek hacimleri elde edilmiştir.



Şekil 34. SG48-pH7 örneğinin BET adsorplama-desorplama eğrileri

Tablo 3'te hidrotermal işlemden sonra SG48'in yüzey alanı ve gözenek hacmiyle boyutu verilmektedir. Muhtemelen dar gözenek yapısından dolayı düşük yüzey alanı ve hacmi elde edilmiştir. Başlangıç malzemesinin parçacık boyutu, yüzey alanı ve gözenek hacmi son ürüne çok büyük bir etkisi olmuştur. SG48 örneklerinin plakalı yapısından dolayı daha geniş katmanlar elde edilmiş gibi gözükmektedir.

Tablo 3. SG48 – pH 7'nin dokusal özellikleri

Yüzey Alanı	Gözenek Hacmi	Gözenek Çapı (A)
33	0.106	25.8

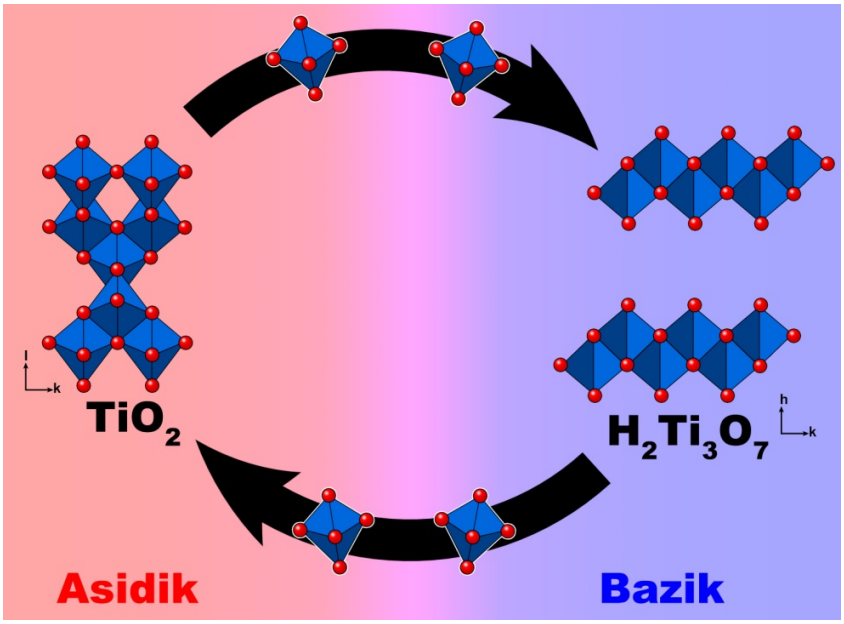
4.2 Aktif yüzeyli TiO_2 üretimi

4.2.1 İkinci hidrotermal işlem deneyleri

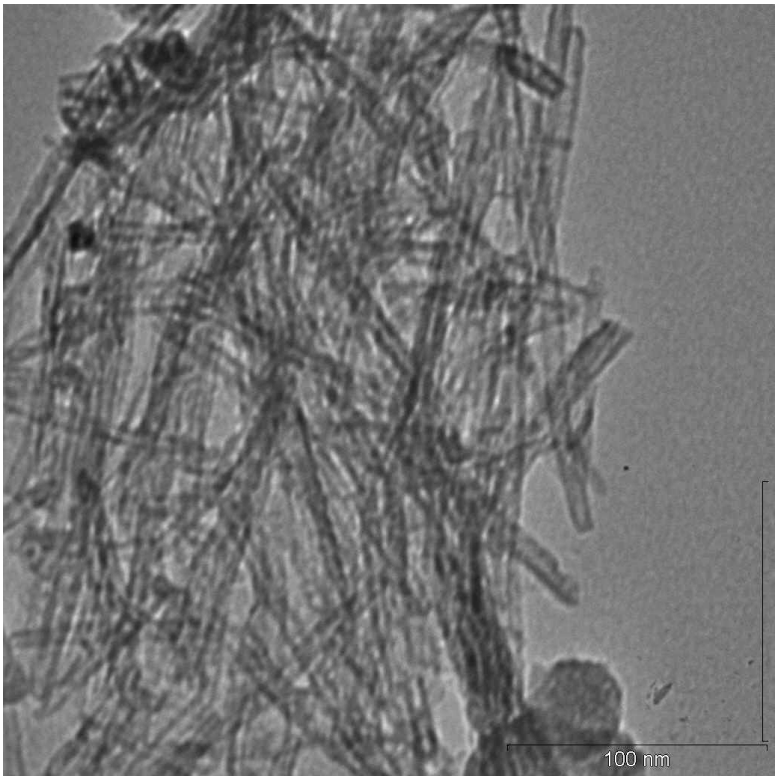
Titanat nantüplerinin üretiminden sonra aktif yüzeyli TiO_2 üretim deneylerine başlanmıştır. Bu aşamada, 1.5 g titanat saf su ile karıştırılıp 200 ºC'de hidrotermal işlemden geçirilmiştir. İlk aşamada malzemeler saf su kullanılarak (HF kullanmadan) sentezlenmiştir. Ardından çeşitli oranlarda HF katılarak da deneylere devam edilmiştir.

4.2.1.2 Yüzey morfolojisi

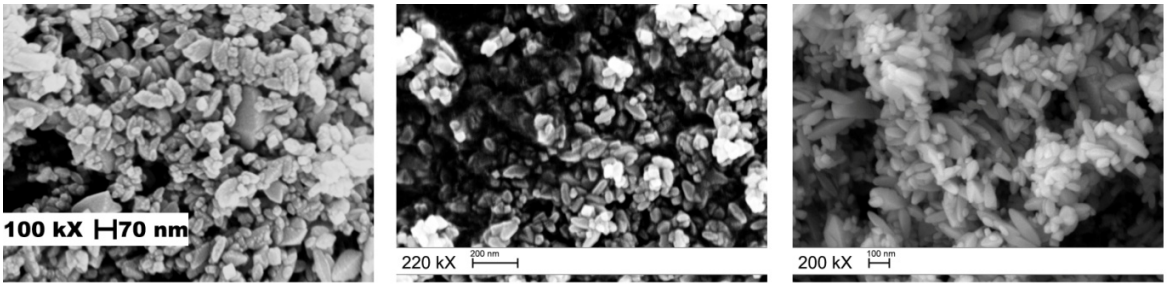
İkinci hidrotermal işleme başlamadan önce üretilen malzemelerin nanotüp yapısına sahip olduğundan emin olmak gerekmektedir. Nanotüpler pH'ın nötr veya asidik olduğu göreceli olarak yüksek basınç ve sıcaklıkta çözünmeye başlar. Hidrotermal koşullarda kristal yeniden kendini düzenler ve anataz sekiz yüzlüler oluşturur (Şekil 35). Bu sebeple SG48-pH7 örneğinin TEM karakterizasyonu yapılmıştır (Şekil 36). Görüntüde de görüldüğü gibi malzeme nanotüp yapısına sahiptir ve tüplerin çapı 9 nm olarak ölçülmüştür. İkinci hidrotermal işlemden geçmiş SG48-pH7'nin SEM görüntüleri Şekil 37'de verilmiştir. 12 saatlik örnek için oluşan parçacıklara yakından bakıldığında büyümesinin tam olarak tamamlamamış sekiz yüzlülere rastlanmıştır. Bu parçacıkların uzunluğu 90-140 nm ve genişliği 30-35 nm arasında değişmektedir. Görüntülerde yer yer (101) yüzeyleri tamamıyla açığa çıkmış TiO_2 sekiz yüzlülere de rastlanmıştır. Bu sekiz yüzlülerin uzunluğu ise yaklaşık 250 nm civarındadır. 12 saatlik işlemin sekiz yüzlüleri elde etmek için yeterli olmadığı anlaşılmıştır. 48 saat hidrotermal işlemden sonra parçacıkların şekli daha belirginleşirken boyutlarında önemli bir değişime rastlanmamıştır. Buna ek olarak 72 saatlik hidrotermal işlemden sonra artık bütün parçacıkların (101) yüzeyine sahip olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 35. Titanat-Anataz yapıları arası dönüşüm

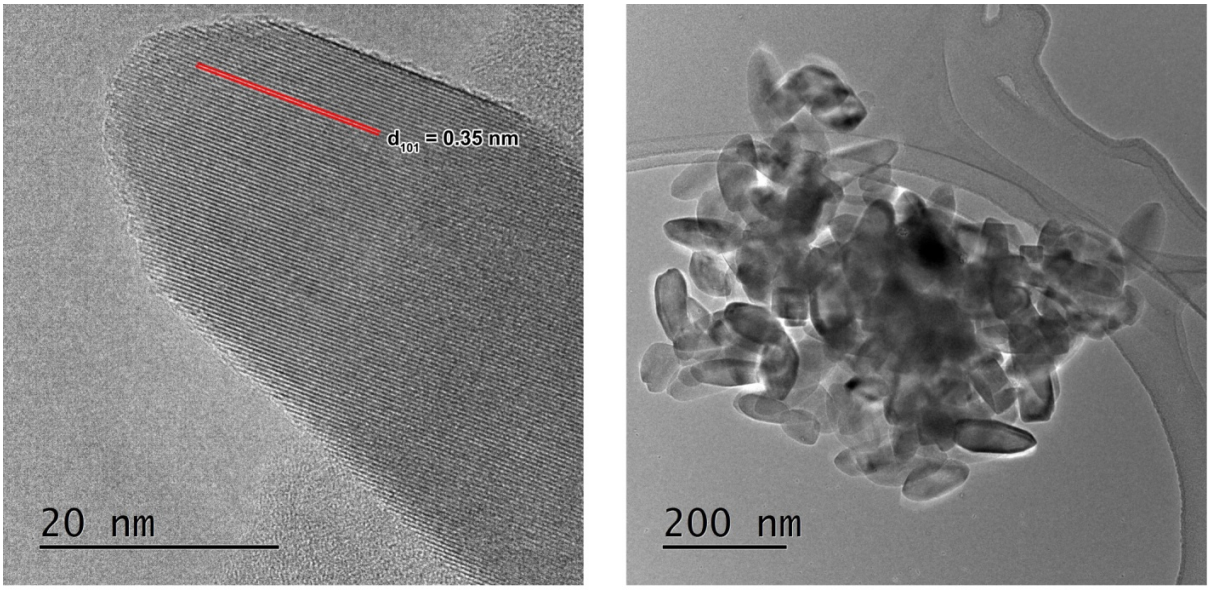


Şekil 36. SG48-pH7'nin TEM görüntüsü



Şekil 37. SG48-pH7-H12, 48 ve 72'nin SEM görüntüleri

Hidrotermal işlem görmüş malzemelerin aynı zamanda TEM karakterizasyonları da yapılmıştır (Şekil 38). 12 saatlik örneğe bakıldığında, yüzeye paralel kristal katmanlarının mesafesi 0.35 nm olarak ölçülmüştür. Bu da d_{101} mesafesine tekabül etmektedir. Yani (101) yüzeyleri elde edilmiştir. 72 saatlik örneğin TEM görüntüsünde ise (101) yüzeyine sahip düzgün sekizyüzlülerin elde edildiği anlaşılmıştır.



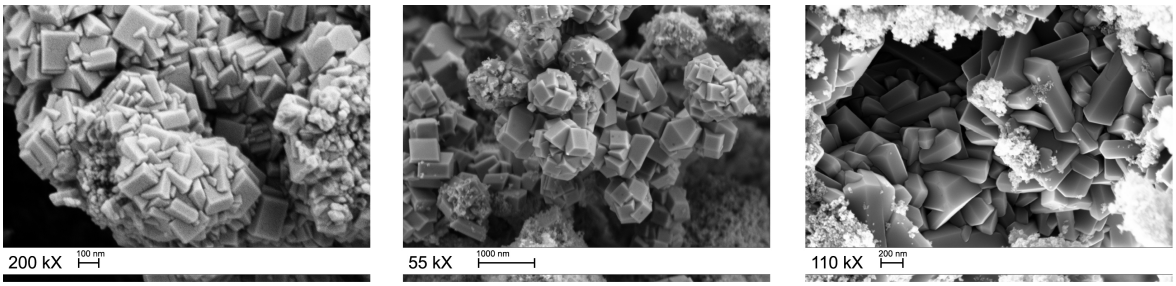
Şekil 38. Üretilmiş titanatların ikincil işlemden sonraki TEM görüntüleri

İkinci aşamada malzemeler HF çözeltisi kullanılarak sentezlenmiştir. F miktarının etkisini görmek için değişik HF miktarları denenmiştir (F/Ti = 4, 6 ve 12). Önceki aşamada olgunlaşmış yapılara 72 saatten sonra ulaşıldığı için bu aşamada 72 saatlik hidrotermal süresine karar verilmiştir.

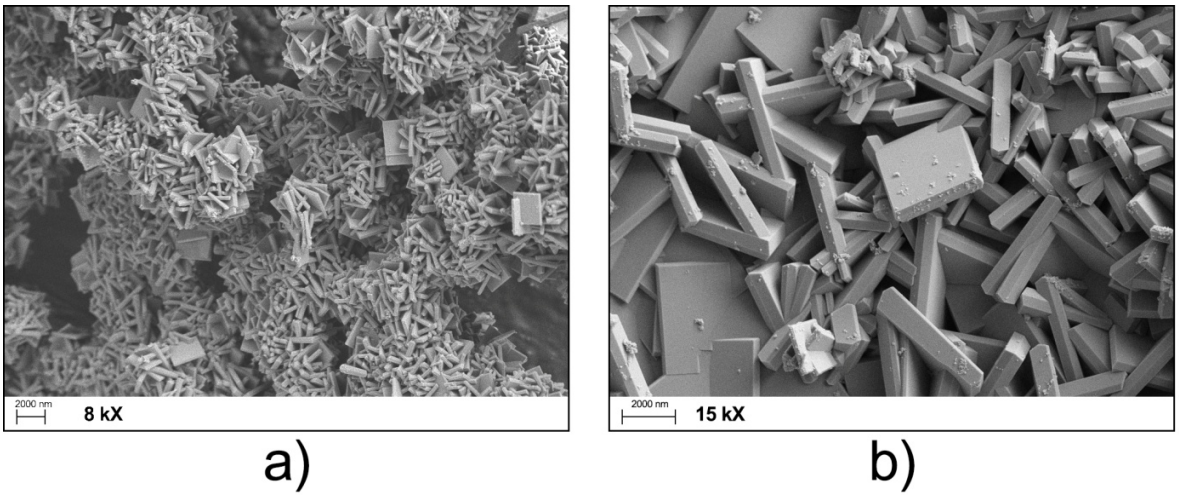
HF çözeltisi ile 72 saatlik hidrotermal işlemden geçmiş malzemelerin SEM görüntüleri Şekil 39'da verilmiştir. Bu aşamada, bütün malzemelerde (101) ve (001) yüzeylerine sahip parçacıklar elde edildiği görülmüştür. F/Ti oranı 4 olduğu durumda parçacık boyutu 200 nm civarındayken, bu oran 12'ye çıktığında parçacık boyutu da yaklaşık olarak 400 nm'ye çıkmıştır. Bununla birlikte F miktarı arttıkça (001) yüzeyinin alanı da artmıştır. Farklı bir sonuç olarak, F miktarı arttıkça parçacıkların daha az kümeleştiği de anlaşılmıştır.

SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi tam anlamıyla homojen parçacık elde edilememiş ve aktif yüzeyi olmayan parçacıkların da olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin nanotüplerin çok sık bir biçimde birbirlerine dolanmış olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu durumda yüzeydeki nanotüpler HF ile tepkimeye girerken, içerideki nanotüpler daha az reaksiyona giriyor. Bunu engellemek için nanotüpler hidrotermal reaksiyon öncesi ultrasonik banyoda 30 dakika dağıtılmıştır. Ardından parametreler değiştirilmeden (200 ºC, 72 saat, F/Ti=12) karışım hidrotermal işleme sokulmuştur.

HF çözeltisi ile 72 saatlik hidrotermal işlemden geçmiş ve sonike edilmiş titanat nanotüplerin SEM görüntüleri Şekil 40'ta verilmiştir. Bu aşamada, bütün malzemelerde de (101) ve (001) yüzeylerine sahip parçacıklar elde edildiği görülmüştür. Önceki koşulla karşılaştırıldığında daha homojen boyut dağılımına sahip ve tamamıyla dönüşmüş (001) yüzeyine sahip TiO_2 elde edildiği görülmüştür.



Şekil 39. Üretilmiş titanatların HF çözeltisi ile ikincil işlemden sonraki SEM görüntüleri

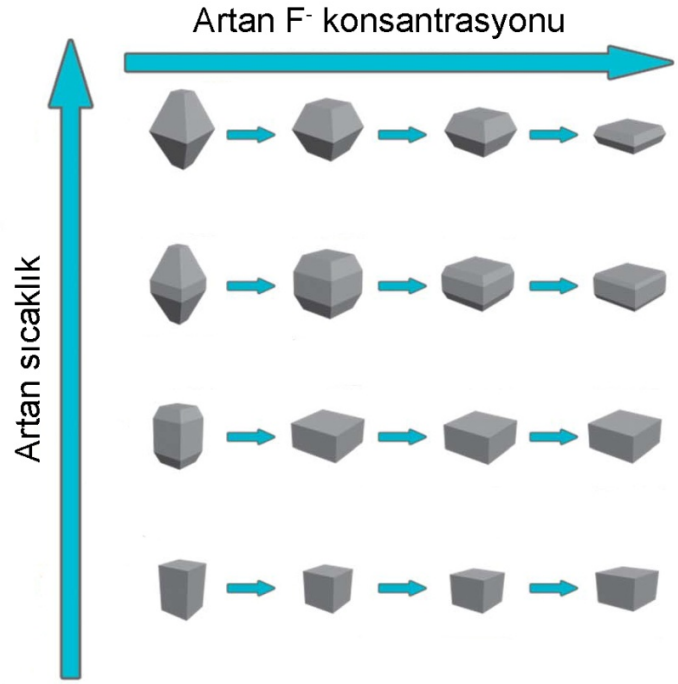


Şekil 40. Sonike edilmiş titanatların HF çözeltisi ile ikincil işlemden sonraki a) uzaktan ve b) yakından SEM görüntüleri

(001) yüzeyleri açıkta kalmış parçacıkların üretiminin mümkün olduğu bazı çalışmalarda da gösterilmiştir (Luan vd., 2013). Hidrotermal işlemin süresi bunun için en önemli değişkendir (Erdural vd., 2008). Buna ek olarak sistemde HF'in bulunması da (001) yüzeyinin küçülmesini zorlaştırmaktadır. Yani hidrotermal işlemin süresine bağlı olarak optimum (101)/(001) oranına ulaşılabilir.

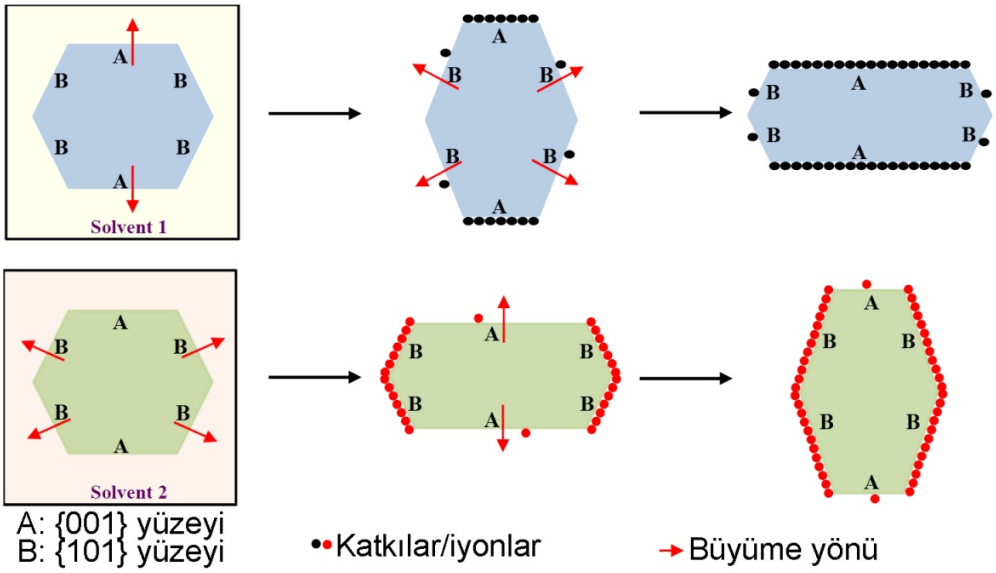
(001) yüzeyine sahip anataz üretirken anyon çeşidi ve miktarı, solvent ve sıcaklık çok büyük bir öneme sahiptir. Mesela F^- iyonunun miktarı arttıkça (001) yüzeyi büyürken (101) yüzeyi de küçülmektedir (Şekil 41). Buna ek olarak sıcaklık düşükken (100) ve (001) yüzeylerine sahip küpler veya diktörtgen prizmalar oluşurken, sıcaklık arttıkça kesik sekiz yüzlüler oluşmaya başlar.

Aslında kristaldeki yüzeyler büyürken gerçekleşen şey bazı iyon veya bileşiklerin yüksek enerjili yüzeylere tutunup o yüzeyin enerjisini düşürmesidir. Böylece istenen yüzey açıkta kalabilmektedir. İyonlara ek olarak solventler de benzer şekilde davranabilmektedir (Şekil 42). Kullanılan solvente göre büyüyecek olan yüzey de belirlenebiliyor. (101) yüzeyini seven katkılar varsa (101) yüzeyi büyümekte, (001) yüzeyini seven katkılarda ise (001) yüzeyleri büyümektedir.

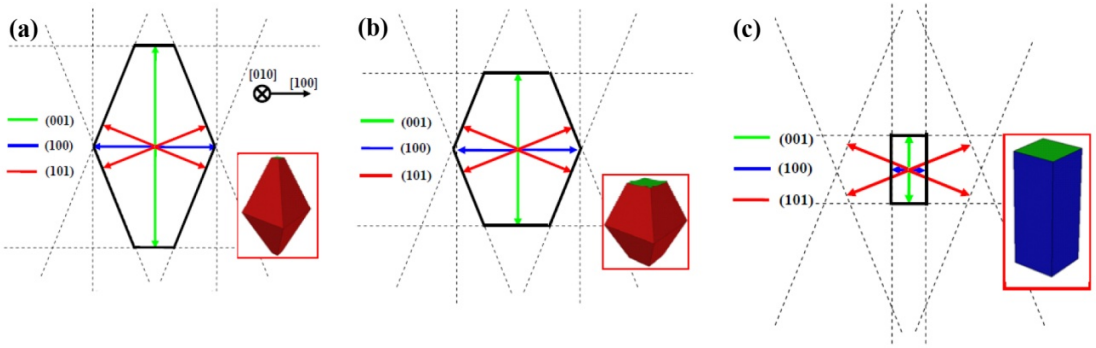


Şekil 41. F^- miktarı ve sıcaklığa göre anataz'da oluşan değişik yapılar

Kristal büyütürken aynı anda farklı iyonların kullanılması da farklı etkiler yaratmaktadır (Şekil 43). Mesela sadece Cl^- iyonu kullanıldığında, (101) yüzeyi büyürken, sadece F^- iyonu kullanıldığında (001) yüzeyi büyümektedir. Fakat ilginç bir durum aynı anda Cl^- ve F^- iyonları kullanıldığında ortaya çıkmaktadır. Bu durumda (101) yüzeyi yerine (100) ortaya çıkmakta ve bir dikdörtgen prizma oluşmaktadır.



Şekil 42. Değişik solventlerle anataz yüzeylerinin büyüme yönleri

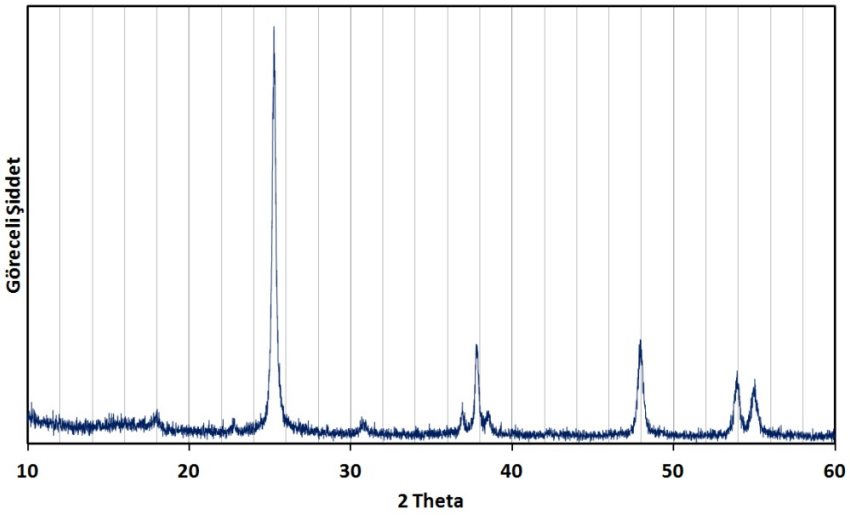


Şekil 43. Anataz kristali büyürken a) Cl^- b) F^- ve c) Cl^- ile F^-'nin etkisi

Bu projede (101) ve (001) yüzeylerine sahip kesik anataz sekizyüzlülerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu özelliklere sahip anataz parçacıkların 200 °C'de F/Ti=12 oranı ile 72 saatte elde edilebildiği görülmüştür.

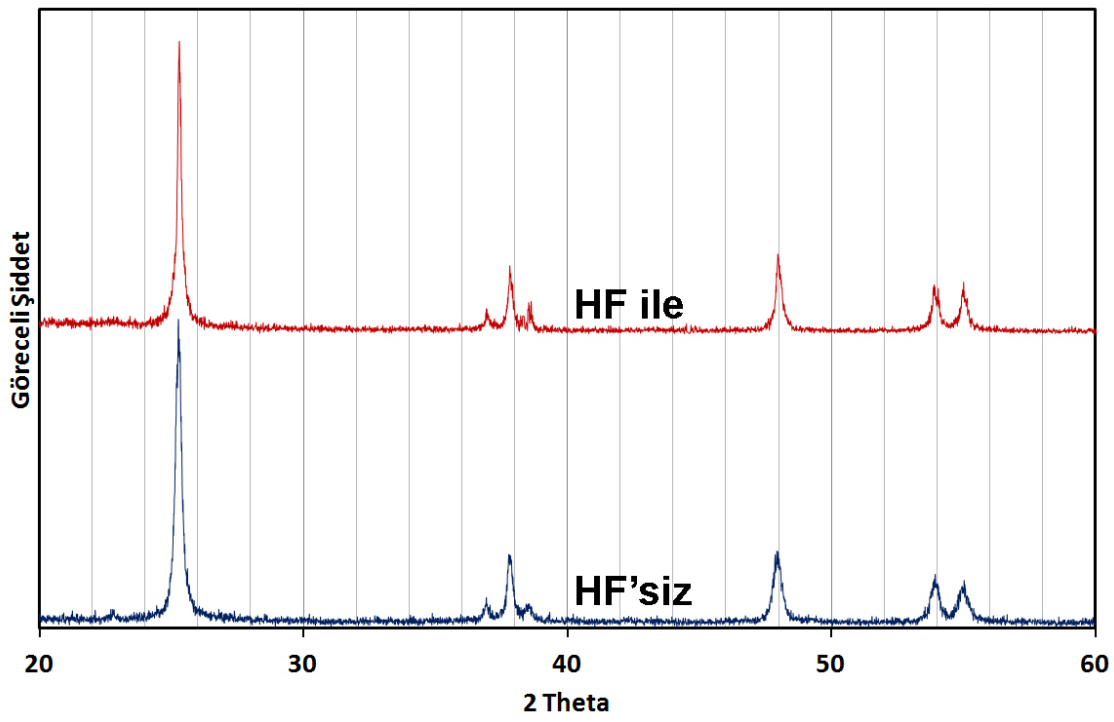
4.2.1.3 Malzemelerin kristal yapısı

İkinci hidrotermal işlemden geçen SG48-pH7-H12'nin X-ışını girişim deseni Şekil 44'te verilmiştir. Malzemede çok az titanat kalmakla beraber neredeyse tamamının TiO_2(anataz)'a dönüştüğü görülmüştür. Malzemenin kristalit boyutu 34 nm olarak ölçülmüştür. Bu değer parçacık boyutuyla örtüşmektedir ve parçacıkların tek-kristal olduğunu göstermektedir. XRD desenlerinden de daha uzun hidrotermal sürelere ihtiyaç duyulduğu anlaşılmıştır.



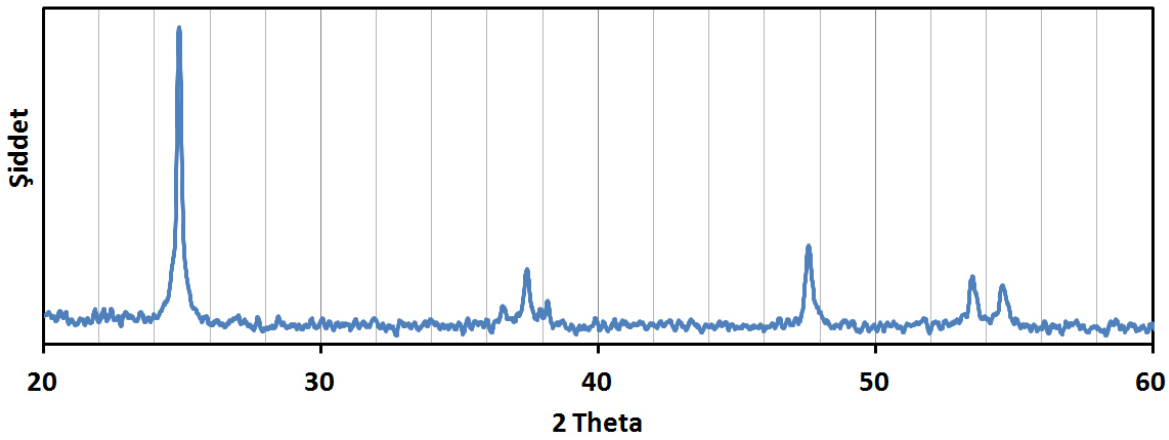
Şekil 44. SG48-pH7-H12'nin XRD deseni

72 saat ikincil hidrotermal işlemden geçen titanat nanotüplerin X-ışını girişim desenleri Şekil 45'te verilmiştir. Malzemelerin tamamen TiO_2(anataz)'a dönüştüğü görülmüştür. HF kullanılan örnekler, HF kullanılmayan örnekle karşılaştırıldığında piklerin biraz daha keskinleştiği görülmüştür. Bu da parçacık boyutlarının daha büyük olmasına bağlanmıştır. Bu sonuçlar SEM görüntüleri ile de örtüşmektedir.



Şekil 45. İkincil hidrotermal işlemden geçmiş titanat nanotüplerin XRD deseni

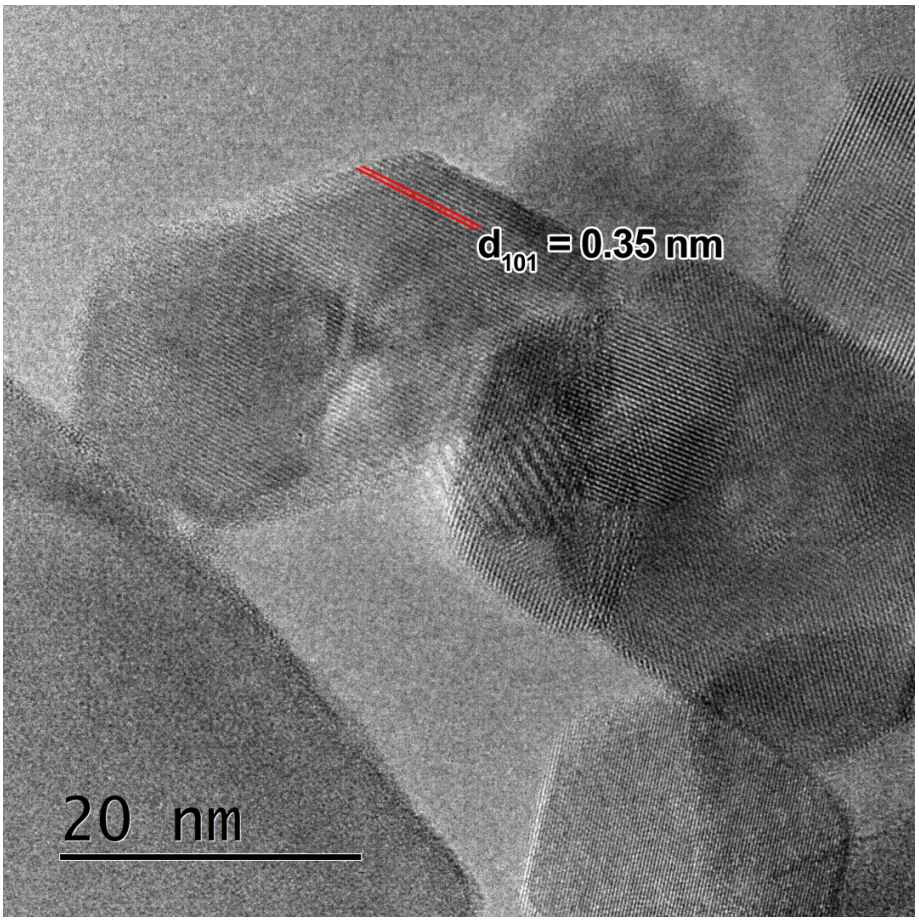
72 saat ikincil hidrotermal işlemden geçen sonike edilmiş titanat nanotüplerin x-ışını girişim deseni Şekil 46'da verilmiştir. Malzemenin yine tamamen TiO_2(anataz)'a dönüştüğü görülmüştür. HF kullanılan örnekler, HF kullanılmayan örnekle karşılaştırıldığında piklerin biraz daha keskinleştiği görülmüştür. Bu da parçacık boyutlarının daha büyük olmasına bağlanmıştır.



Şekil 46.HF ile ikincil hidrotermal işlemden geçmiş titanat nanotüplerin (sonike) XRD deseni

4.2.1.4 Aktif yüzeyli malzemenin TEM görüntüsü

HF ile hidrotermal işlemden sonra elde edilen malzemenin morfolojisi detaylı görmek ve kristal yapısını teyit etmek için, TEM karakterizasyonu da yapılmıştır (Şekil 47). Şekilden de görüleceği gibi kesik sekizyüzlü yapı açıkça görülmektedir. Bunun yanı sıra yapının da kristal yapıda olduğu kristal katmanlarının gözükmesinden de anlaşılmıştır. Kesik sekizyüzlü parçacıkta, yan kenarlara paralel katmanların birbirine olan mesafesi ölçüldüğünde, bu mesafenin 0.35 nm olduğu anlaşılmıştır. Bu mesafe, anataz fazındaki TiO_2'nin (101) yüzeyine denk gelmektedir. Bu da kristal yapıyı destekleyen diğer bir sonuçtur.



Şekil 47. HF ile ikincil hidrotermal işlemden geçmiş titanat nanotüplerin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü

4.2.1.5 Yüzey alanı ölçümleri

Hidrotermal işlemden sonra yapılan BET karakterizasyonu da önemli bir yöntemdir. Elde edilen malzeme katalitik deneylerde kullanılacağından yüzey alanı değeri de sonuçları etkileyecek bir özelliktir. Yüzey alanı sonuçları Tablo 4'te verilmiştir. BET ölçümlerinde SG48-pH7-H12'nin yüzey alanı 26 m^2/g olarak ölçülmüştür. Bu değer önceki adımda elde edilen değerden biraz düşüktür. İkinci hidrotermal işlemde parçacık boyutu büyüdüğü için böyle bir sonuç elde edilmiştir. Yüzey alanı düşmüş olmasına rağmen aktif yüzeyler ortaya çıkmaya başladığı için daha iyi fotokatalitik bir yapı oluşmuştur.

Genel olarak bakıldığında HF kullanılmayan örneklerde yüzey alanlarının biraz daha düşük olduğu görülmüştür. Bunu ek olarak süreyi arttırmak az da olsa yüzey alanı artışına katkıda bulunmuştur. HF kullanılmış örneklerde biraz daha yüksek yüzey alanı elde edilmesi muhtemelen daha küçük parçacıklar oluşmasındandır. Yüzey alanı daha yüksek olması ve aynı anda (101) ve (001) yüzeyleri ortaya çıkmaya başladığı için daha iyi bir fotokatalitik yapı ortaya çıkmıştır.

Tablo 4. Aktif yüzeyli TiO_2 nanoparçacıkların yüzey alanları

Örnek	Yüzey Alanı (m^2/g)
TiO_2-H-12	26
TiO_2-H-48	30
TiO_2-H-72	35
TiO_2-F4-72	45
TiO_2-F6-72	41
TiO_2-F12-72	40

Sonikasyon sonrası yüzey alanı sonuçları Tablo 5'te verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında ultrasonik banyoda dağıtılmış nanotüplerle biraz daha düşük yüzey alanı elde edilmiştir. Ultrasonik banyodan sonra dağa dağınık nanotüpler elde edildiği için daha çok birbirinden bağımsız ve büyük TiO_2 oluşabilmiş ve bu da yüzey alanını etkilemiştir. Büyük (001) yüzeyleri ortaya çıkmaya başladığı için, demir oksidin yerleşebileceği daha geniş destek yüzeyleri elde edilmiştir. Bu malzeme ile daha iyi fotokatalitik sonuçlar elde edileceği öngörülmüştür.

Tablo 5. Sonikasyonlu aktif yüzeyli TiO_2 nanoparçacıkların yüzey alanları

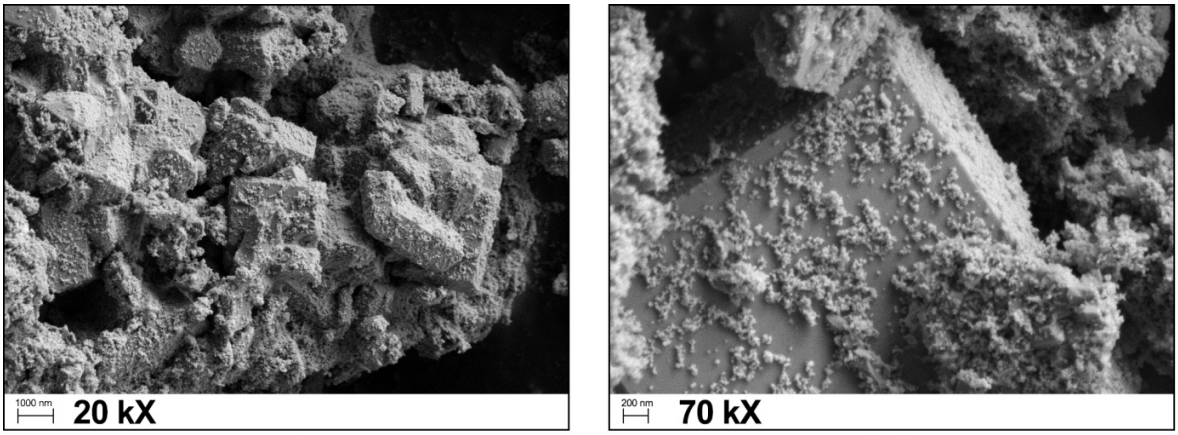
Örnek	Yüzey Alanı (m^2/g)
TiO_2-F12-72	40
TiO_2-F12-72S	29
TiO_2-F12-72S-Fe	72

Bu sonuçlardan görülüyor ki kullanılan yöntem, uygun parçacık boyutunda aktif yüzeyleri ortaya çıkmış TiO_2 üretilmesi için uygundur.

4.3 Aktif yüzeyli TiO_2'nin demir oksit kaplanması

4.3.1 Yüzey morfolojisi

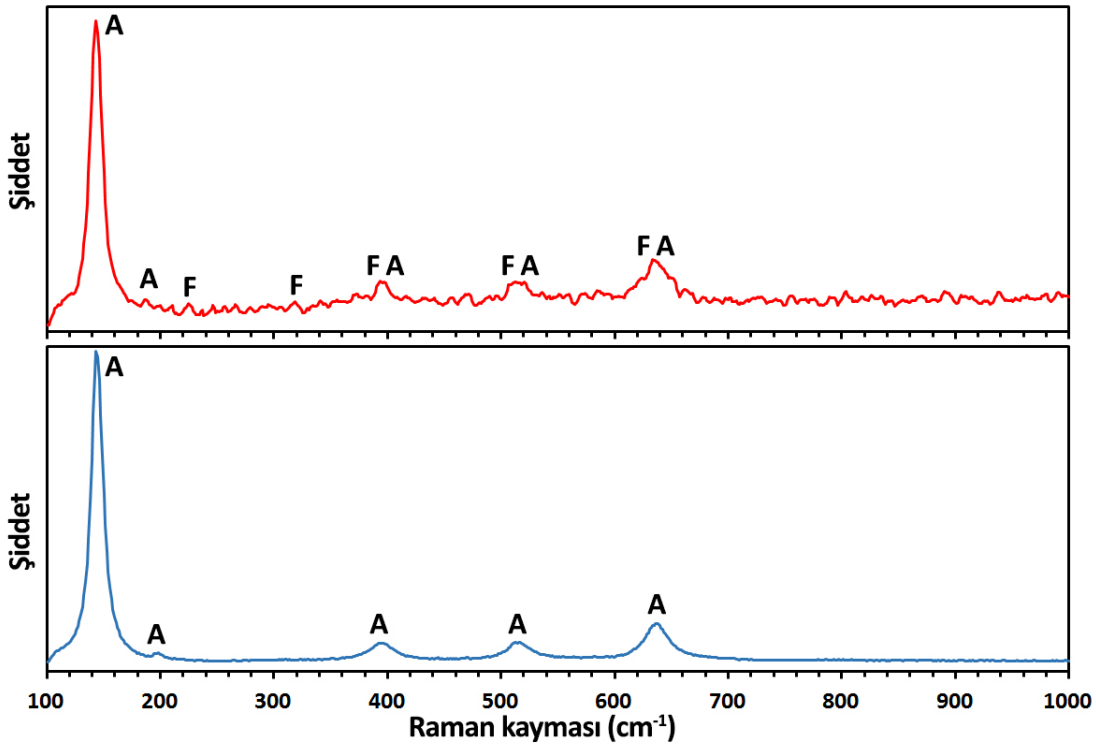
Aktif yüzeyli TiO_2 sentezinin optimizasyonunun ardından, bu malzemeler demir oksitle kaplanmıştır. Ultrasonik banyoda dağıtılan TiO_2 nano parçacıklı sulu karışıma, $FeCl_3.6H_2O$ tuzu eklenmiştir. Bu karışım da mikrodalgada 3 dakika ısıtılarak demir oksit elde edilmesi sağlanmıştır. Bu aşamada n_{Ti}/n_{Fe} oranı 500 olarak belirlenmiştir. Bu oranlarla elde edilmiş kompozit malzemenin (TiO_2-F12-72S-Fe) SEM görüntüsü Şekil 48'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi malzemenin çoğunluğu homojen bir boyuta sahip küresel nanoparçacıklarla kaplanmıştır. Parçacıkların boyutu 15-25 nm arasında değişmektedir. Bu parçacıklar literatürle karşılaştırıldığında oldukça küçüktürler (Yurum vd., 2014). Muhtemelen literatüre göre daha seyreltilmiş demir tuzları kullanılması buna sebep olmuştur. Şekil 48.b'de TiO_2'nin (101) ve (001) yüzeyleri üzerindeki demir oksit parçacılar açıkça görülmektedir. Elde edilen SEM sonuçları, malzeme üzerinde demir oksit kaplamasının homojen olduğunu göstermektedir.



Şekil 48. Aktif yüzeyli TiO_2 parçacıkların demir oksit kaplanmış halinin a) uzaktan ve b) yakından SEM görüntüleri

4.3.2 Elde edilen kompozitlerin yapısal karakterizasyonu

Mikrodalga sentez sırasında kullanılan otoklavların hacmi çok küçüktür, bu sebepten bir deneyde az miktarda ürün ortaya çıkmaktadır. Bu az miktarda malzemenin üzerinde daha da az demir oksit parçacıkları bulunmaktadır. Bu sebeple XRD karakterizasyonu sağlıklı sonuçlar verememektedir. Ama yapısal karakterizasyon için Raman spektrometrisi de aynı seviyede yararlı bilgiler vermektedir. Aktif yüzeyli TiO_2 ve demir oksit kaplanmış kompozitin Raman sonuçları Şekil 49'da verilmiştir. Aktif yüzeyli TiO_2'nin Raman spektroskopisine bakıldığında, anatazın 144, 198, 393, 513 ve 636 cm^{-1}'de görülen tipik pikleri tespit edilmiştir (Ohsaka, 1980). Demir oksitle kaplanan kompozit malzemede ise anataz'a ek olarak, α-Fe_2O_3 piklerine (225, 319, 410, 510,620 cm^{-1}) rastlanmıştır (Lu ve Tsai, 2014; Pena-Flores vd., 2014). Mikrodalga koşullarda, sadece $FeCl_3.6H_2O$ ile α-Fe_2O_3 elde edilmesi beklenen bir durumdur ve kompozit yapıda amaçlanan demir oksit fazıdır (Yurum vd., 2014).

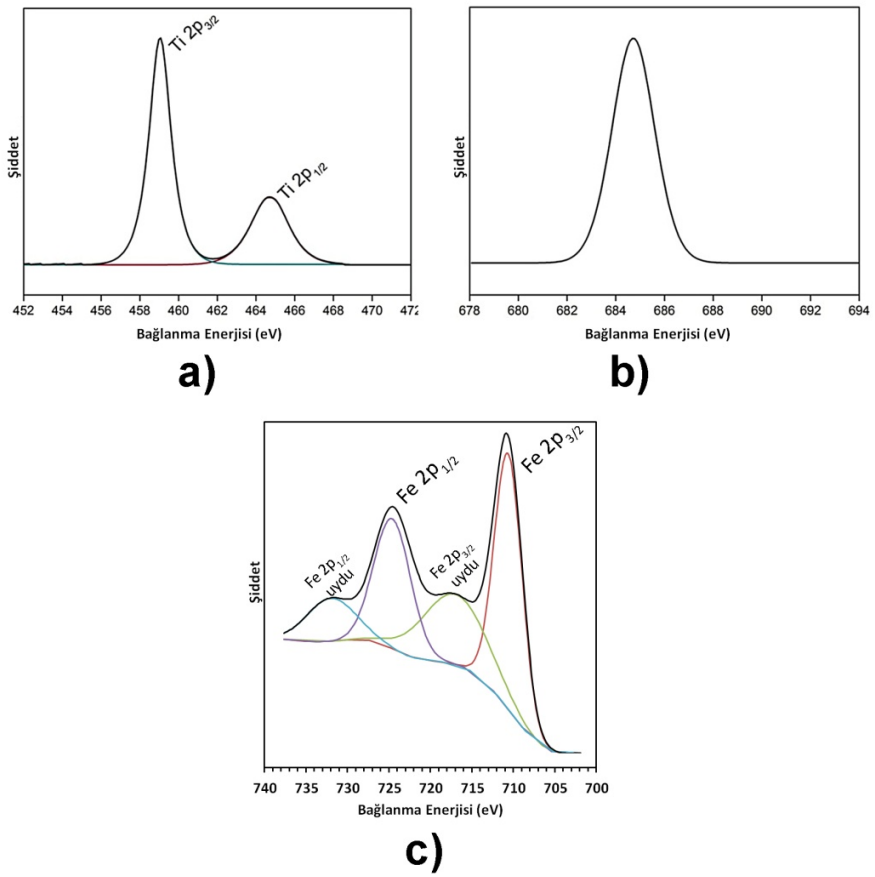


Şekil 49. Aktif yüzeyli TiO_2 parçacıkların demir oksit kaplanmış (üst), ve kaplanmamış (alt) halinin Raman spektroskopisi (A: Anataz, F: α-Fe_2O_3)

4.3.3 Aktif yüzeyli örneklerin XPS karakterizasyonu

Sentezlenen aktif yüzeyli katalizörlerin yüzeysel özelliklerinin tespiti için XPS karakterizasyonunabaşvurulmuştur. Demir oksit kaplanmamış kesik oktahedral şekilli TiO_2 (TiO_2-F12-72 sonike) katalizörün Ti 2p bant enerjilerine bakıldığında (Şekil 50.a), 464.8 eV (Ti $2p_{1/2}$) ve 459.1 eV'ta (Ti $2p_{3/2}$) iki pik götülmüştür. Bu iki pik arasındaki enerji farkı 5.7 eV ölçülmüş ve bu nano boyuttaki TiO_2 parçacıklar için raporlanmış normal değerdir (Bai vd., 2014; Shah vd., 2012). Kesik oktahedral yapıları sentezlerken HF kullanılmıştır ve F atomunun (001) yüzeyine tutunup bu yüzeyin enerjisini düşürdüğü bilinen bir durumdur. Böylece (001) yüzeyi yok olmamaktadır. Bunun teyidi için XPS ile F elementinin 1s enerjisine de bakılmıştır (Şekil 50.b). Bu karakterizasyon sonucu 684.7 eV'ta tek bir pik olduğu görülmüştür. Bu enerji yüzeye tutunmuş F atomlarının varlığını göstermektedir. Yüzey dışında kristalin içinde de F atomları olsaydı, 688.5'te de bir pik gözlenmeliydi (Wang vd., 2015; Yang vd., 2008; Yu vd., 2010) Bu sonuçlar, F atomlarıın sadece yüzeye tutunduğunu doğrulamaktadır.

Katalizörün demir oksitle kaplanmasından sonra Fe 2p enerjisine de bakılmıştır (Şekil 50.c). Bu bölgede 711.0 eV (Fe $2p_{1/2}$) ve 724.6 eV'ta (Fe $2p_{3/2}$) 2 pik gözlemlenmiştir. Bu iki pik arasındaki enerji farkı 13.6 eV'tur. Bu demir atomlarının Fe^{3+} halinde olup, demir oksidin α-Fe_2O_3 fazına tekabül etmektedir (Cong vd., 2014; Kleiman-Shwarsctein vd., 2008). Ayırca bu sonuç Raman karakterizasyonu ile de örtüşmektedir.



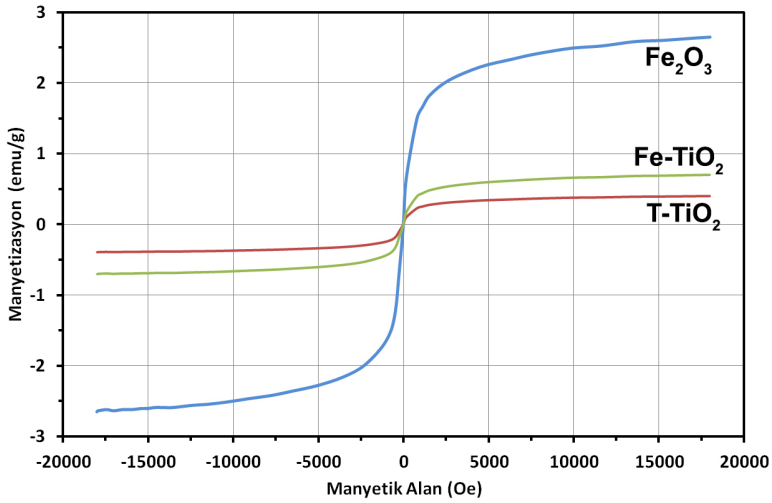
Şekil 50. Kesik oktahedral TiO_2'nin a) Ti 2p, b) F 1s ve c) Fe 2p XPS sonuçları

4.3.4 Manyetik histerisis ölçümleri

Geliştirilen malzemelerin manyetik özellikleri titreşen örnek manyetometrisi (VSM) ile tespit edilmiştir. Bu karakterizasyon ile koersivite (coercivity, H_{ci}, malzemeyi sıfır mıknatıslanmalı hale getirmek için zıt manyetik alan), artık mıknatıslanma (remnant magnetization, M_r, sıfır manyetik alanda mıknatıslanma miktarı) ve manyetik doygunluk (saturation magnetization, MS,

mıknatıslanmanın en yüksek seviyeye geldiği manyetik alan) gibi manyetik özelliklere bakılmıştır. Manyetik özelliklerin karşılaştırılması için saf Fe_2O_3 ve kaplanmamış TiO_2 için de karakterizasyonlar yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 51 ve Tablo 6'da verilmiştir.

Kaplanmamış TiO_2'de bile az da olsa bir ferromanyetizma görülmektedir. Bunun sebebi TiO_2'nin n-tipi bir yarı iletken olmasıdır. TiO_2'yi n-tipi yapan kristal yapıdaki doğal O boşluklarıdır. Bu da kristal yapıda küçük de olsa manyetik bir momentin oluşmasına sebep olmaktadır. Bununla beraber TiO_2, Fe_2O_3 ile kaplandıktan sonra, saf demir oksit kadar olmasa da, yapının manyetik özelliklerinde ciddi bir gelişme gözlenmiştir. Bu durum elde edilen katalizörlerin reaktörde toz olarak kullanılabilmesini ve gerektiğinde uygun bir manyetik alan uygulanarak sudan ayrılabileceğini göstermektedir. Böylece daha verimli bir su arıtımı yapılabilecektir.



Şekil 51. Fe_2O_3, Fe-TiO_2 ve T-TiO_2'nin manyetik histerisis ölçümleri

Tablo 6. Çalışılan malzemelerin manyetik özellikleri

Örnek	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_{ci} (Oe)
Fe_2O_3	2.7	0.93	120
Fe-TiO_2	0.7	0.42	100
T-TiO_2	0.4	0.02	50

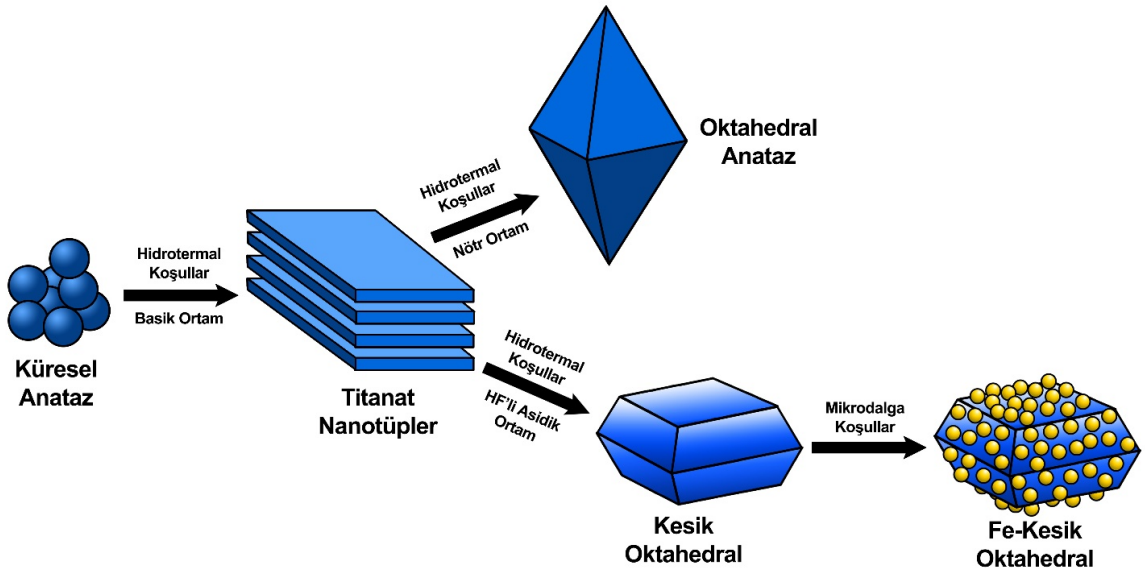
4.3.5 Yüzey alanı ölçümleri

Tablo 5'te demir oksit kaplanmamış örneğe ek olara demir oksit kaplı örneğin yüzey alanı da verilmiştir. 15-25 nm civarı homojen bir şekilde dağılmış α-Fe_2O_3 küreciklerin varlığı malzemenin yüzey alanını iyi yönde etkilemiştir. Yüzey alanın yükselmesi, fotokatalitik reaksiyonlar sırasında hem kirletici ile teması hem de α-Fe_2O_3'ün TiO_2 ile temasını arttıracaktır. Bu da daha verimli reaksiyonlar elde edilmesini sağlayacaktır.

Bu sonuçlardan görülüyor ki kullanılan hidrotermal ve mikrodalga yöntemler, uygun parçacık boyutunda aktif yüzeyleri ortaya çıkmış TiO_2 üretilmesi ve α-Fe_2O_3 kaplanması için uygundur.

4.4 Fotokatalitik karakterizasyon deneyleri

Fotokatalitik karakterizasyon deneyleri için 4 farklı katalizör 150 W'lık UV ve görünür ışıkta, 100 ppm'lik metil oranj (MO) çözeltisine (UV-Vis'de 464 nm) karşı test edilmiştir. Deneyler için 750 mL'lik kuvars reaktör kullanılmıştır ve katalizör yüklemesi 0.4 g katalizör/L reaktör olarak belirlenmiştir. Proje boyunca birçok sentez yapılmış ve belirli noktalarda optimizasyonlar gerçekleştirilmiştir (Şekil 52).



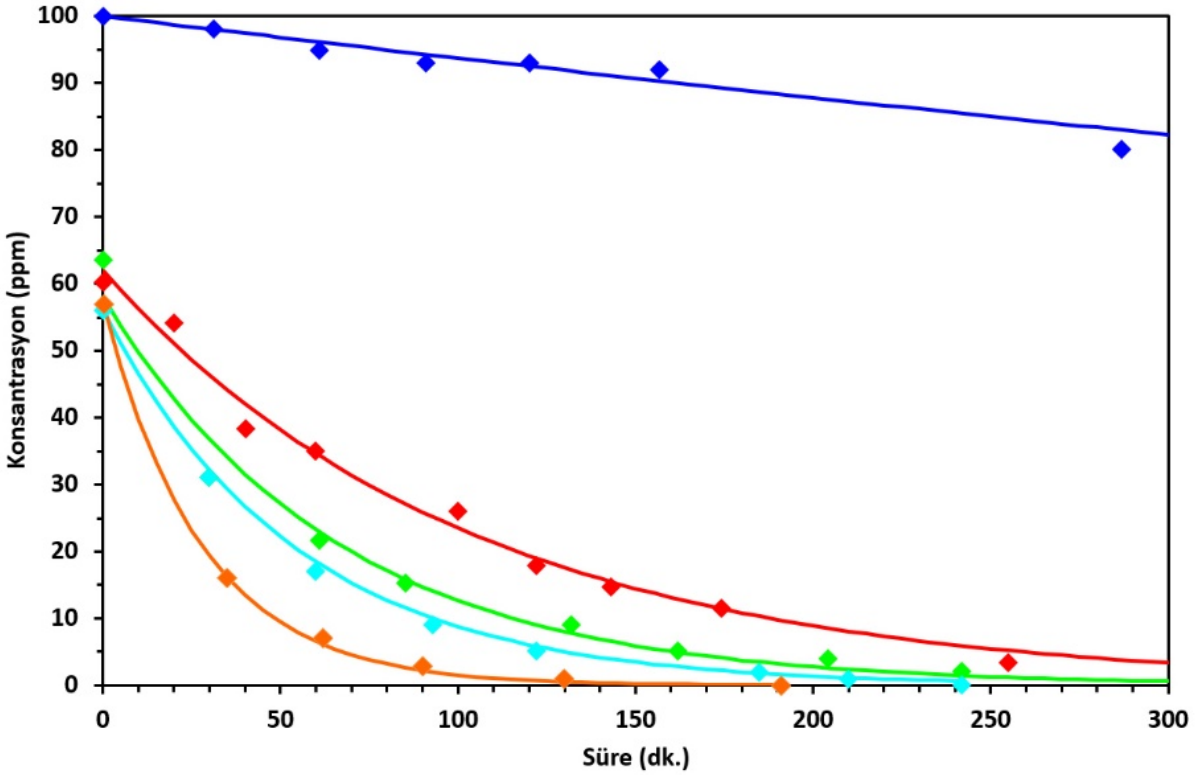
Şekil 52. Katalizör üretim süreci

Yukarıda da belirtildiği gibi testler için 4 tane katalizör seçilmiştir. Bunlar en başta sol-jel yöntemi ile üretilen küresel TiO_2 nanoparçacıklar (SG), titanat nanotüplerin nötr koşullarda dönüştürülmesiyle elde edilen oktahedral TiO_2 nanoparçacıklar (O-TiO_2), titanat nanotüplerin HF ile dönüştürülmesiyle elde edilen kesik oktahedral TiO_2 nanoparçacıklar (T-TiO_2) ve T-TiO_2'nin demir oksit nanoparçacıklar ile kaplanmasıyla elde edilen hibrit yapı (Fe-TiO_2).

Bütün deneylere başlamadan önce katalizörler MO çözeltisinde 1 saat bekletilmiştir. Böylece MO katalizör yüzeyine adsorplanmış ve dengeye ulaşmıştır. Bu 1 saatten sonra ışık kaynağı açılmış ve belirli sürelerde reaktörden örnekler alınmıştır. UV ışıkta çeşitli katalizörlerle MO'ın zaman göre bozunma eğrileri Şekil 53'de verilmiştir. MO çözeltisinin hiçbir katalizör kullanılmadan UV ışık altında bozunduğu görülmüştür. 5 saatlik bir reaksiyondan sonra yaklaşık %15 bir kısmı bozunmuştur. Bu sonuç bu tip bileşiklerde UV ışık altında gözlemlenen bir durumdur. Katalizörlü sonuçlara baktığımızda ise ilk andan itibaren konsatrasyonun önemli bir miktarda düştüğü görülmüştür. Bu malzemelerin yüzey alınına ve MO ile katalizörler arasındaki iyi temasa bağlanmıştır. UV ışık açıldıktan sonra ise her katalizör ile hızlı bir konsantrasyon düşüşü elde edilmiştir. Bütün reaksiyonlar literatürde de belirtildiği gibi 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uygun davranmıştır. Buna göre elde edilen reaksiyon sabitleri Tablo 7'de verilmiştir.

Katalizör performanslarına bakıldığında ise SG her nekadar iyi bir sonuç göstermiş olsa da, 4 katalizör arasında en zayıf perfromans SG ile elde edilmiştir (255 dakika sonunda %97 bozunma, k_{SG}=0.0097 dk^{-1}). SG'ye göre bir üst performansı sergileyen ise O-TiO_2 olmuştur (242 dakika sonunda %98 bozunma, $k_{O\text{-}TiO2}$=0.0152 dk^{-1}). Bu sonuç beklenen bir sonuçtur çünkü O-TiO_2'de bulunan (101) yüzeyleri ve kristal köşeleri daha aktiftir (Şekil 54). (101) yüzeyinde ve köşlerinde tam koordine olamamış Ti ve O atomları vardır ve bunların enerjisi daha yüksektir. Bu yüksek enerjiyi düşürmek için bu atomlar reaksiyon girmeye daha meyillidir. T-TiO_2'nin performansı ise O-TiO_2'ye göre daha iyi olsa da çok büyük bir fark elde edilememiştir (242 dakika sonunda %100 bozunma, $k_{T\text{-}TiO2}$=0.0185 dk^{-1}). Bunun başlıca sebebi T-TiO_2'nin yüzey alanının daha düşük olmasıdır. (001) ve (101) yüzeyleri çok aktiftir. (001) yüzeyi, (101) yüzeyine göre daha aktiftir çünkü yüzeydeki tüm Ti ve O atomları tam koordinasyona sahip değildir (Şekil 55). Bu da bu yüzeyi daha enerjik yapmaktadır. İki kristal yüzeyinin varlığı yük ayrılmasına da yardımcı olmaktadır. Fakat yüzey alanı daha düşük olduğundan katalizörün tümü etkili bir biçimde kullanılamamıştır. Fakat T-TiO_2 demir oksitle kaplandığında (Fe-TiO_2) çok ciddi bir performans artışı elde edilmiştir (191 dakika sonunda %100 bozunma, $k_{Fe\text{-}TiO2}$=0.0230 dk^{-1}).

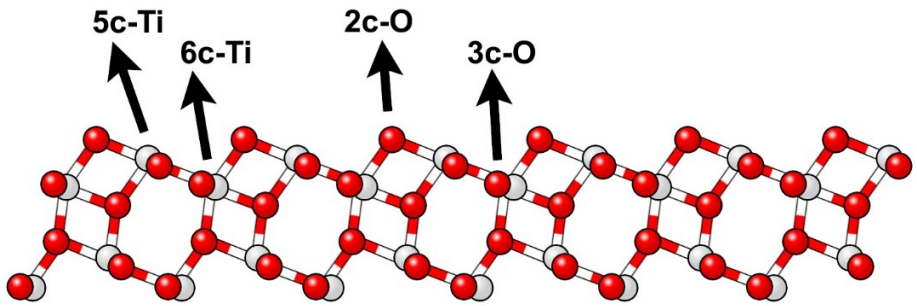
Demir oksit nanoparçacıklar etkili bir biçimde yük ayrımı sağlamış ve aynı zaman katalizörün efektif yüzeyini arttırmıştır. Sonuçlara sayısal olarak bakıldığında Fe-TiO_2'nin SG'ye göre performansı 2.4 kat artmıştır. Bu çok ciddi bir performans artışıdır ve reaktör ile katalizör maliyetleri önemli ölçüde azaltılabilir. T-TiO_2'ye göre ise performans 1.2 kat artmıştır. Sonuç olarak demir oksidin de bu morfolojide ne kadar etkili olduğu anlaşılmıştır.



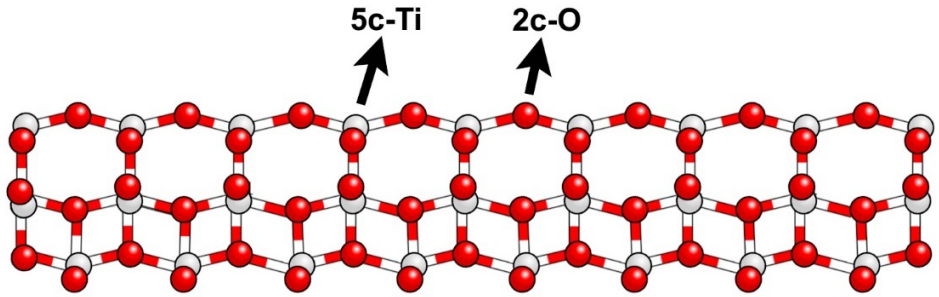
Şekil 53. UV altında katalizörsüz (lacivert), SG (kırmızı), O-TiO_2 (yeşil), T-TiO_2 (açık mavi) ve Fe-TiO_2 (turuncu) ile MO'ın bozunma eğrileri.

Tablo 7. Katalizörlerin reaksiyon sabitleri

Örnek	**Reaksiyon Sabiti (UV ışık) (dk^{-1})**	**Reaksiyon Sabiti (Görünür ışık) (dk^{-1})**
Metil oranj kontrol	0.0007	0.0002
SG	0.0097	0.0021
O-TiO_2	0.0152	0.0035
T-TiO_2	0.0185	0.0044
Fe-TiO_2	0.0230	0.0071



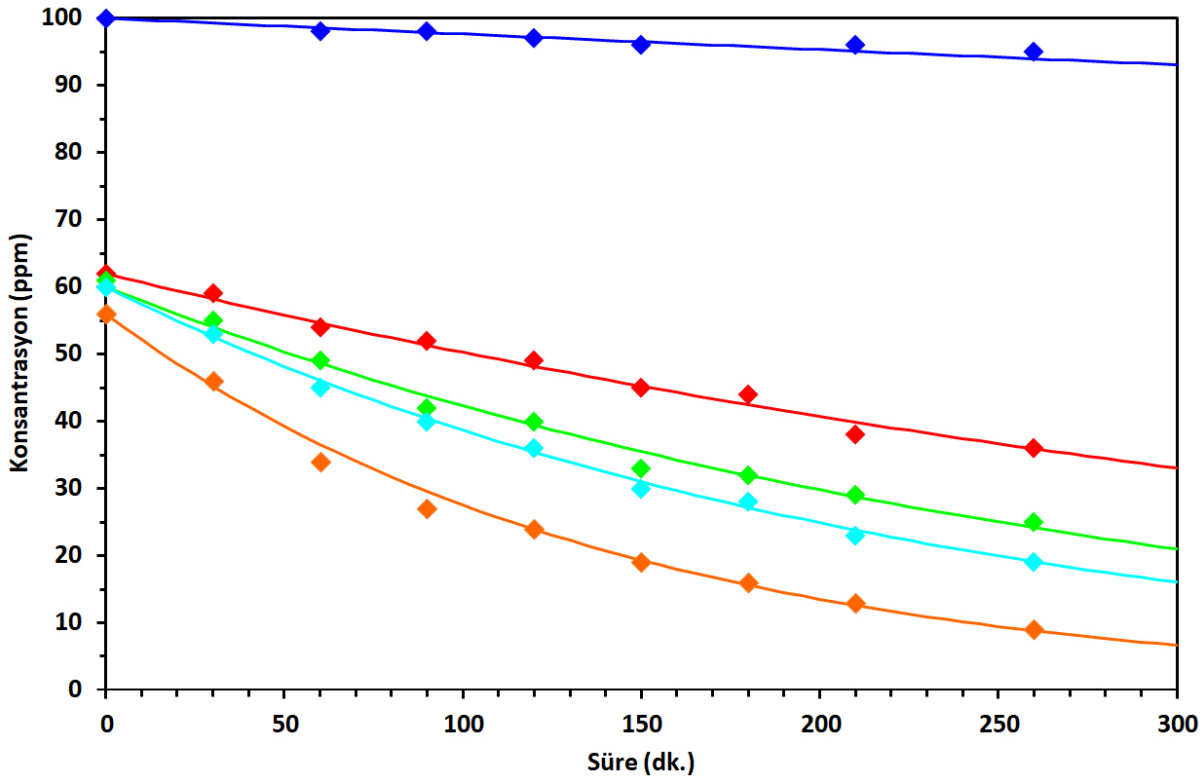
Şekil 54. TiO_2'nin anataz fazının (101) yüzeyi



Şekil 55. TiO_2'nin anataz fazının (001) yüzeyi

Görünür ışıkta çeşitli katalizörlerle MO'ın zaman göre bozunma eğrileri Şekil 56'da verilmiştir. MO çözeltisinin hiçbir katalizör kullanılmadan görünür ışık altında çok az bozunduğu görülmüştür. 5 saatlik bir reaksiyondan sonra yaklaşık %5 bir kısmı bozunmuştur. Bu deney setinde kullanılan lamba görünür ışık verse de bir miktar da UV ışık vermektedir. Bu sebeple bu seviyede bir bozunma görülmesi normaldir. Görünür ışık altında katalizörlü sonuçlara baktığımızda ise UV'deki gibi bir sonuç olmasa da konsantrasyonda düşüşler elde edilimiştir. Demir oksitsiz örneklerde bile bir miktar aktivite elde edilmilştir. Bu yine lambanın bir miktar UV saçmasına bağlanmıştır. Yine UV'de oluğu gibi MO bozunması bu katalizörlerle 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uygun davranmıştır. Buna göre elde edilen reaksiyon sabitleri Tablo7'de verilmiştir.

Katalizör performanslarına bakıldığında ise SG yine en düüşük performansı sergilemiştir (260 dakika sonunda %64 bozunma, k_{SG}=0.0021 dk^{-1}). Aslında diğer örnekler de UV sonuçlarına paralel bir davranış göstermiştir ve Fe-TiO_2 ile en iyi sonuç elde edilmiştir (260 dakika sonunda %91 bozunma, $k_{Fe\text{-}TiO2}$=0.0071 dk^{-1}). Paralel performanslar elde edilmesi beklenen bir sonuçtur. Fakat burada kritik olan şey Fe-TiO_2'nin görünür ışıktaki performansı ($k_{Fe\text{-}TiO2}$=0.0071 dk^{-1}) ile SG'nin UV ışık altındaki performansının (k_{SG}=0.0097 dk^{-1}) birbirine çok yakın olmasıdır. Bu reaktör tasarımı açısından çok büyük farklar yaratabilir. UV ışık maliyetleri çok yüksektir. Bunu yerine görünür ışık lambaları kullanmak önemli yararlar sağlayabilir. Hatta uygun tasarımlarla doğrudan güneş ışığı kullanımı bile tercih edilebilir. Sonuç olarak demir oksidin görünür ışıkta da bu morfoloji için ne kadar etkili olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 56. Görünür ışık altında katalizörsüz (lacivert), SG (kırmızı), O-TiO_2 (yeşil), T-TiO_2 (açık mavi) ve Fe-TiO_2 (turuncu) ile MO'ın bozunma eğrileri.

5. SONUÇ

Bu projede aktif yüzeyli TiO_2 nanoparçacıklar üzerinde Fe_2O_3 nanoparçacıklar büyüterek hibrit yapılı katalizörün fotokatalitik performansının arttırılması amaçlanmıştır. Bunun için öncelikle TiO_2 nanoparçacıklar sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş, ardından hidrotermal koşullarda titanat nanotüplere dönüştürülmüştür. Bu nanotüpler aktif yüzeyli TiO_2 nanoparçacıklar için baz malzeme olmuştur. Son adımda ise nanotüplerden aktif yüzeyli TiO_2 elde edildikten sonra parçacıklar Fe_2O_3 ile kaplanmıştır.

Bu sürecin sonunda 500-1000 nm boyutunda (001) ve (101) kristal yüzeyli anataz TiO_2 üzerinde 15-25 nm'lik α-Fe_2O_3 olan yapılar elde edilmiştir. Bu hibrit katalizör, hem aktif yüzeyleri sayesinde, hem de iki farklı metal oksit arasındaki etkileşim ile fotokatalitik performansı daha yüksek bir malzeme haline gelmiştir.

TiO_2'nin (001) yüzeyi (101) yüzeyinden daha aktiftir. Fakat aynı anda (001) ve (101) yüzeylerinin varlığı UV ışık altında oluşturulan elektron ve deşiklerin geri birleşmesini geciktirmektedir. Buna ek olarak TiO_2'ye temas eden Fe_2O_3'ün olması elektronları daha da uzağa göndermektdir. Bu yapıyla UV ışık altında fotokatalitik performans artmıştır. Yeni hibrit yapının katalitik performansı modfiye edilmemiş TiO_2'ye göre 2.4 kat artmıştır. Elde edilen bu özgün yapı görünür ışıkta da iyi performans göstermiştir. Fe_2O_3 görünür ışıkta etki gösterebilen bir katalizördür ve demir oksitli bu özgün yapı görünür ışıkta da performans artışı sergilemiştir. Özgün yapının görünür ışık altında MO'ya karşı katalitik performansı, UV ışık altında modifiye edilmemiş TiO_2 performansına yaklaşmıştır. Bu katalizör yapısı su arıtımı için yeni bir bakış açısı getirmiş olup daha etkili reaktörler için bir başlangıç olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Anpo, M. 2004. "Preparation, characterization, and reactivities of highly functional titanium oxide-based photocatalysts able to operate under UV-visible light irradiation: Approaches in realizing high efficiency in the use of visible light", B Chem Soc Jpn, 77, 1427-1442.

Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y. 2001. "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides", Science, 293, 269-271.

Ayodele, O.B., Hameed, B.H. 2013. "Synthesis of copper pillared bentonite ferrioxalate catalyst for degradation of 4-nitrophenol in visible light assisted Fenton process", J Ind Eng Chem, 19, 966-974.

Bai, X., Zhang, X.Y., Hua, Z.L., Ma, W.Q., Dai, Z.Y., Huang, X., Gu, H.X. 2014. "Uniformly distributed anatase TiO2 nanoparticles on graphene: Synthesis, characterization, and photocatalytic application", J Alloy Compd, 599, 10-18.

Bem, V., Neves, M.C., Nunes, M.R., Silvestre, A.J., Monteiro, O.C. 2012. "Influence of the sodium/proton replacement on the structural, morphological and photocatalytic properties of titanate nanotubes", J Photoch Photobio A, 232, 50-56.

Ben Mansour, L., Kesentini, I. 2008. "Treatment of effluents from cardboard industry by coagulation-electroflotation", J Hazard Mater, 153, 1067-1070.

Bessekhouad, Y., Robert, D., Weber, J. 2004. "Bi2S3/TiO2 and CdS/TiO2 heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant", J Photoch Photobio A, 163, 569-580.

Beydoun, D., Amal, R., Low, G.K.C., McEvoy, S. 2000. "Novel photocatalyst: Titania-coated magnetite. Activity and photodissolution", J Phys Chem B, 104, 4387-4396.

Biati, A., Moattar, F., Karbassi, A.R., Hassani, A.H. 2010. "Role of Saline Water in Removal of Heavy Elements from Industrial Wastewaters", Int J Environ Res, 4, 177-182.

Bouras, P., Stathatos, E., Lianos, P. 2007. "Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis", Appl Catal B-Environ, 73, 51-59.

Bressan, M., Liberatore, L., D'Alessandro, N., Tonucci, L., Belli, C., Ranalli, G. 2004. "Improved combined chemical and biological treatments of olive oil mill wastewaters", J Agr Food Chem, 52, 1228-1233.

Burda, C., Lou, Y.B., Chen, X.B., Samia, A.C.S., Stout, J., Gole, J.L. 2003. "Enhanced nitrogen doping in TiO2 nanoparticles", Nano Lett, 3, 1049-1051.

Centi, G., Perathoner, S., Torre, T., Verduna, M.G. 2000. "Catalytic wet oxidation with H2O2 of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts", Catal Today, 55, 61-69.

Chalasani, R., Vasudevan, S. 2013. "Cyclodextrin-Functionalized Fe3O4@TiO2: Reusable, Magnetic Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Endocrine-Disrupting Chemicals in Water Supplies", Acs Nano, 7, 4093-4104.

Chen, Q., Du, G.H., Zhang, S., Peng, L.M. 2002. "The structure of trititanate nanotubes", Acta Crystallogr B, 58, 587-593.

Chen, X.B., Shen, S.H., Guo, L.J., Mao, S.S. 2010. "Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation", Chem Rev, 110, 6503-6570.

Cho, C.H., Han, M.H., Kim, D.H., Kim, D.K. 2005. "Morphology evolution of anatase TiO2 nanocrystals under a hydrothermal condition (pH=9.5) and their ultra-high photo-catalytic activity", Mater Chem Phys, 92, 104-111.

Chung, Y.S., Park, S.B., Kang, D.W. 2004. "Magnetically separable titania-coated nickel ferrite photocatalyst", Mater Chem Phys, 86, 375-381.

Cong, Y.Q., Chen, M.M., Xu, T., Zhang, Y., Wang, Q. 2014. "Tantalum and aluminum co-doped iron oxide as a robust photocatalyst for water oxidation", Appl Catal B-Environ, 147, 733-740.

Daghrir, R., Drogui, P., Robert, D. 2013. "Modified TiO2 For Environmental Photocatalytic Applications: A Review", Ind Eng Chem Res, 52, 3581-3599.

Daiem, M.M.A., Rivera-Utrilla, J., Ocampo-Perez, R., Sanchez-Polo, M., Lopez-Penalver, J.J. 2013. "Treatment of water contaminated with diphenolic acid by gamma radiation in the presence of different compounds", Chem Eng J, 219, 371-379.

Devi, L.G., Kavitha, R. 2013. "A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity", Appl Catal B-Environ, 140, 559-587.

Diebold, U. 2003. "The surface science of titanium dioxide", Surf Sci Rep, 48, 53-229.

Erdural, B.K., Yurum, A., Bakir, U., Karakas, G. 2008. "Hydrothermal synthesis of nanostructured TiO2 particles and characterization of their photocatalytic antimicrobial activity", J Nanosci Nanotechno, 8, 878-886.

Ferreira, A.D., Marchesiello, M., Thivel, P.X. 2013. "Removal of copper, zinc and nickel present in natural water containing Ca2+ and HCO3- ions by electrocoagulation", Sep Purif Technol, 107, 109-117.

Fuerte, A., Hernandez-Alonso, M.D., Maira, A.J., Martinez-Arias, A., Fernandez-Garcia, M., Conesa, J.C., Soria, J. 2001. "Visible light-activated nanosized doped-TiO2 photocatalysts", Chem Commun, 2718-2719.

Ghosh, P., Samanta, A.N., Ray, S. 2011. "Reduction of COD and removal of Zn2+ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation", Desalination, 266, 213-217.

Hanay, O., Hasar, H. 2011. "Effect of anions on removing Cu2+, Mn2+ and Zn2+ in electrocoagulation process using aluminum electrodes", J Hazard Mater, 189, 572-576.

Heikkinen, M., Poutiainen, H., Liukkonen, M., Heikkinen, T., Hiltunen, Y. 2011. "Subtraction analysis based on self-organizing maps for an industrial wastewater treatment process", Math Comput Simulat, 82, 450-459.

Hernandez-Hipolito, P., Juarez-Flores, N., Martinez-Klimova, E., Gomez-Cortes, A., Bokhimi, X., Escobar-Alarcon, L., Klimova, T.E. 2015. "Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium", Catal Today, 250, 187-196.

Hu, X.L., Li, G.S., Yu, J.C. 2010. "Design, Fabrication, and Modification of Nanostructured Semiconductor Materials for Environmental and Energy Applications", Langmuir, 26, 3031-3039.

Iliev, V., Tomova, D., Rakovsky, S. 2010. "Nanosized N-doped TiO2 and gold modified semiconductors - photocatalysts for combined UV-visible light destruction of oxalic acid in aqueous solution", Desalination, 260, 101-106.

Ishibashi, K., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K. 2000. "Detection of active oxidative species in TiO2 photocatalysis using the fluorescence technique", Electrochem Commun, 2, 207-210.

Izadyar, S., Fatemi, S. 2013. "Fabrication of X Zeolite Based Modified Nano TiO2 Photocatalytic Paper for Removal of VOC Pollutants under Visible Light", Ind Eng Chem Res, 52, 10961-10968.

Katsumata, K., Okazaki, S., Cordonier, C.E.J., Shichi, T., Sasaki, T., Fujishima, A. 2010. "Preparation and Characterization of Self-Cleaning Glass for Vehicle with Niobia Nanosheets", Acs Appl Mater Inter, 2, 1236-1241.

Katsumata, K., Shichi, T., Fujishima, A. 2010. "Photo-induced hydrophilicity of polycrystalline SrTiO3 thin films", J Ceram Soc Jpn, 118, 43-47.

Kim, H.S., Moon, W.T., Jun, Y.K., Hong, S.H. 2006. "High H-2 sensing performance in hydrogen trititanate-derived TiO2", Sensor Actuat B-Chem, 120, 63-68.

Kim, S., Kang, M. 2012. "Hydrogen production from methanol steam reforming over Cu-Ti-P oxide catalysts", J Ind Eng Chem, 18, 969-978.

Kleiman-Shwarsctein, A., Hu, Y.S., Forman, A.J., Stucky, G.D., McFarland, E.W. 2008. "Electrodeposition of alpha-Fe2O3 doped with Mo or Cr as photoanodes for photocatalytic water splitting", J Phys Chem C, 112, 15900-15907.

Koci, K., Obalova, L., Matejova, L., Placha, D., Lacny, Z., Jirkovsky, J., Solcova, O. 2009. "Effect of TiO2 particle size on the photocatalytic reduction of CO2", Appl Catal B-Environ, 89, 494-502.

Koide, S., Nonami, T. 2007. "Disinfecting efficacy of a plastic container covered with photocatalyst for postharvest", Food Control, 18, 1-4.

Kumarasinghe, A.R., Flavell, W.R., Thomas, A.G., Mallick, A.K., Tsoutsou, D., Chatwin, C., Rayner, S., Kirkham, P., Warren, S., Patel, S., Christian, P., O'Brien, P., Grazel, M., Hengerer, R. 2007. "Electronic properties of the interface between p-CuI and anatase-phase n-TiO2 single crystal and nanoparticulate surfaces: A photoemission study", J Chem Phys, 127,

Lee, S.Y., Park, S.J. 2013. "TiO2 photocatalyst for water treatment applications", J Ind Eng Chem, 19, 1761-1769.

Lei, W.W., Portehault, D., Liu, D., Qin, S., Chen, Y. 2013. "Porous boron nitride nanosheets for effective water cleaning", Nat Commun, 4,

Li, G.H., Chen, L., Graham, M.E., Gray, K.A. 2007. "A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid-solid interface", J Mol Catal a-Chem, 275, 30-35.

Liberatore, L., Bressan, M., Belli, C., Lustrato, G., Ranalli, G. 2012. "Chemical and Biological Combined Treatments for the Removal of Pesticides from Wastewaters", Water Air Soil Poll, 223, 4751-4759.

Lin, S.H., Chang, C.C. 2000. "Treatment of landfill leachate by combined electro-fenton oxidation and sequencing batch reactor method", Water Res, 34, 4243-4249.

Liu, C.G., Lei, Z.F., Yang, Y.N., Wang, H.F., Zhang, Z.Y. 2013. "Improvement in settleability and dewaterability of waste activated sludge by solar photocatalytic treatment in Ag/TiO2-coated glass tubular reactor", Bioresource Technol, 137, 57-62.

Liu, Y., Li, J., Qiu, X., Burda, C. 2006. "Novel TiO2 nanocatalysts for wastewater purification: tapping energy from the sun", Water Sci Technol, 54, 47-54.

Lopez, L., Daoud, W.A., Dutta, D., Panther, B.C., Turney, T.W. 2013. "Effect of substrate on surface morphology and photocatalysis of large-scale TiO2 films", Appl Surf Sci, 265, 162-168.

Lu, J.F., Tsai, C.J. 2014. "Hydrothermal phase transformation of hematite to magnetite", Nanoscale Res Lett, 9,

Luan, Y.B., Jing, L.Q., Xie, Y., Sun, X.J., Feng, Y.J., Fu, H.G. 2013. "Exceptional Photocatalytic Activity of 001-Facet-Exposed TiO2 Mainly Depending on Enhanced Adsorbed Oxygen by Residual Hydrogen Fluoride", Acs Catal, 3, 1378-1385.

Ma, X.C., Dai, Y., Guo, M., Huang, B.B. 2013. "Relative Photooxidation and Photoreduction Activities of the {100}, {101}, and {001} Surfaces of Anatase TiO2", Langmuir, 29, 13647-13654.

Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C. 2002. "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview", Appl Catal B-Environ, 37, 1-15.

Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. 2009. "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends", Catal Today, 147, 1-59.

Martin, M.M.B., Perez, J.A.S., Lopez, J.L.C., Oller, I., Rodriguez, S.M. 2009. "Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation", Water Res, 43, 653-660.

Martins, R.C., Quinta-Ferreira, R.M. 2011. "Remediation of phenolic wastewaters by advanced oxidation processes (AOPs) at ambient conditions: Comparative studies", Chem Eng Sci, 66, 3243-3250.

Mercado, C.C., Knorr, F.J., McHale, J.L., Usmani, S.M., Ichimura, A.S., Saraf, L.V. 2012. "Location of Hole and Electron Traps on Nanocrystalline Anatase TiO2", J Phys Chem C, 116, 10796-10804.

Miranda-Garcia, N., Suarez, S., Sanchez, B., Coronado, J.M., Malato, S., Maldonado, M.I. 2011. "Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO2 in a solar pilot plant", Appl Catal B-Environ, 103, 294-301.

Mo, J.H., Zhang, Y.P., Xu, Q.J., Lamson, J.J., Zhao, R.Y. 2009. "Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review", Atmos Environ, 43, 2229-2246.

Monteagudo, J.M., Duran, A., Martin, I.S., Aguirre, M. 2010. "Catalytic degradation of Orange II in a ferrioxalate-assisted photo-Fenton process using a combined UV-A/C-solar pilot-plant system", Appl Catal B-Environ, 95, 120-129.

Mu, W., Herrmann, J.M., Pichat, P. 1989. "Room-Temperature Photocatalytic Oxidation of Liquid Cyclohexane into Cyclohexanone over Neat and Modified Tio2", Catal Lett, 3, 73-84.

Muthuraman, G., Moon, I.S. 2012. "A review on an electrochemically assisted-scrubbing process for environmental harmful pollutant's destruction", J Ind Eng Chem, 18, 1540-1550.

Nakaso, K., Okuyama, K., Shimada, M., Pratsinis, S.E. 2003. "Effect of reaction temperature on CVD-made TiO2 primary particle diameter", Chem Eng Sci, 58, 3327-3335.

Nakata, K., Sakai, M., Ochiai, T., Murakami, T., Takagi, K., Fujishima, A. 2011. "Antireflection and Self-Cleaning Properties of a Moth-Eye-Like Surface Coated with TiO2 Particles", Langmuir, 27, 3275-3278.

Nevins, J.S., Coughlin, K.M., Watson, D.F. 2011. "Attachment of CdSe Nanoparticles to TiO2 via Aqueous Linker-Assisted Assembly: Influence of Molecular Linkers on Electronic Properties and Interfacial Electron Transfer", Acs Appl Mater Inter, 3, 4242-4253.

Ohno, T., Sarukawa, K., Matsumura, M. 2002. "Crystal faces of rutile and anatase TiO2 particles and their roles in photocatalytic reactions", New J Chem, 26, 1167-1170.

Ohsaka, T. 1980. "Temperature-Dependence of the Raman-Spectrum in Anatase Tio2", J Phys Soc Jpn, 48, 1661-1668.

Pant, H.R., Pandeya, D.R., Nam, K.T., Baek, W.I., Hong, S.T., Kim, H.Y. 2011. "Photocatalytic and antibacterial properties of a TiO2/nylon-6 electrospun nanocomposite mat containing silver nanoparticles", J Hazard Mater, 189, 465-471.

Park, Y., Kim, W., Monllor-Satoca, D., Tachikawa, T., Majima, T., Choi, W. 2013. "Role of Interparticle Charge Transfers in Agglomerated Photocatalyst Nanoparticles: Demonstration in Aqueous Suspension of Dye-Sensitized TiO2", J Phys Chem Lett, 4, 189-194.

Paz, Y., Heller, A. 1997. "Photo-oxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on soda lime glass: The deleterious effect of sodium contamination and its prevention", J Mater Res, 12, 2759-2766.

Pena-Flores, J.I., Palomec-Garfias, A.F., Marquez-Beltran, C., Sanchez-Mora, E., Gomez-Barojas, E., Perez-Rodriguez, F. 2014. "Fe effect on the optical properties of TiO2:Fe2O3 nanostructured composites supported on SiO2 microsphere assemblies", Nanoscale Res Lett, 9,

Peng, F., Cai, L.F., Huang, L., Yu, H., Wang, H.J. 2008. "Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method", J Phys Chem Solids, 69, 1657-1664.

Pinho, L., Mosquera, M.J. 2013. "Photocatalytic activity of TiO2-SiO2 nanocomposites applied to buildings: Influence of particle size and loading", Appl Catal B-Environ, 134, 205-221.

Pint, C.L., Takei, K., Kapadia, R., Zheng, M., Ford, A.C., Zhang, J.J., Jamshidi, A., Bardhan, R., Urban, J.J., Wu, M., Ager, J.W., Oye, M.M., Javey, A. 2011. "Rationally Designed, Three-Dimensional Carbon Nanotube Back-Contacts for Efficient Solar Devices", Adv Energy Mater, 1, 1040-1045.

Rajeshwar, K., de Tacconi, N.R., Chenthamarakshan, C.R. 2001. "Semiconductor-based composite materials: Preparation, properties, and performance", Chem Mater, 13, 2765-2782.

Rehman, S., Ullah, R., Butt, A.M., Gohar, N.D. 2009. "Strategies of making TiO2 and ZnO visible light active", J Hazard Mater, 170, 560-569.

Robert, D. 2007. "Photosensitization of TiO2 by MxOy and MxSy nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications", Catal Today, 122, 20-26.

Rodell, M., Velicogna, I., Famiglietti, J.S. 2009. "Satellite-based estimates of groundwater depletion in India", Nature, 460, 999-U980.

Rozhkova, E.A., Ulasov, I., Lai, B., Dimitrijevic, N.M., Lesniak, M.S., Rajh, T. 2009. "A High-Performance Nanobio Photocatalyst for Targeted Brain Cancer Therapy", Nano Lett, 9, 3337-3342.

Scanlon, D.O., Dunnill, C.W., Buckeridge, J., Shevlin, S.A., Logsdail, A.J., Woodley, S.M., Catlow, C.R.A., Powell, M.J., Palgrave, R.G., Parkin, I.P., Watson, G.W., Keal, T.W., Sherwood, P., Walsh, A., Sokol, A.A. 2013. "Band alignment of rutile and anatase TiO2", Nat Mater, 12, 798-801.

Selloni, A. 2008. "Crystal growth - Anatase shows its reactive side", Nat Mater, 7, 613-615.

Serpone, N., Maruthamuthu, P., Pichat, P., Pelizzetti, E., Hidaka, H. 1995. "Exploiting the Interparticle Electron-Transfer Process in the Photocatalyzed Oxidation of Phenol, 2-Chlorophenol and Pentachlorophenol - Chemical Evidence for Electron and Hole Transfer between Coupled Semiconductors", J Photoch Photobio A, 85, 247-255.

Shah, M.S.A.S., Park, A.R., Zhang, K., Park, J.H., Yoo, P.J. 2012. "Green Synthesis of Biphasic TiO2-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Highly Enhanced Photocatalytic Activity", Acs Appl Mater Inter, 4, 3893-3901.

Shahrezaei, F., Mansouri, Y., Zinatizadeh, A.A.L., Akhbari, A. 2012. "Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO2 nanoparticles", Powder Technol, 221, 203-212.

Sun, L., Li, J., Wang, C.L., Li, S.F., Chen, H.B., Lin, C.J. 2009. "An electrochemical strategy of doping Fe3+ into TiO2 nanotube array films for enhancement in photocatalytic activity", Sol Energ Mat Sol C, 93, 1875-1880.

Sun, X.M., Li, Y.D. 2003. "Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes", Chem-Eur J, 9, 2229-2238.

Tachikawa, T., Yamashita, S., Majima, T. 2011. "Evidence for Crystal-Face-Dependent TiO2 Photocatalysis from Single-Molecule Imaging and Kinetic Analysis", J Am Chem Soc, 133, 7197-7204.

Tahir, M.S., Saleem, M., Malik, S.R., Khan, J.R., Siebenhofer, M. 2012. "An innovative and advanced oxidation process for effluent treatment through wet tube-type electrostatic precipitation", Chem Eng Process, 52, 16-20.

Tajeddine, L., Nemmaoui, M., Mountacer, H., Dahchour, A., Sarakha, M. 2010. "Photodegradation of fenamiphos on the surface of clays and soils", Environ Chem Lett, 8, 123-128.

Tang, G.G., Liu, S.S., Tang, H., Zhang, D., Li, C.S., Yang, X.F. 2013. "Template-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of novel TiO2 hollow nanostructures", Ceram Int, 39, 4969-4974.

Teh, C.M., Mohamed, A.R. 2011. "Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review", J Alloy Compd, 509, 1648-1660.

Tollefson, J. 2011. "How green is my future?", Nature, 473, 134-134.

Umebayashi, T., Yamaki, T., Tanaka, S., Asai, K. 2003. "Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO2", Chem Lett, 32, 330-331.

Viswanathan, B., Krishanmurthy, K.R. 2012. "Nitrogen Incorporation in TiO2: Does It Make a Visible Light Photo-Active Material?", Int J Photoenergy,

Wang, C., Liu, H., Qu, Y.Z. 2013. "TiO2-Based Photocatalytic Process for Purification of Polluted Water: Bridging Fundamentals to Applications", J Nanomater,

Wang, H., Lewis, J.P. 2005. "Effects of dopant states on photoactivity in carbon-doped TiO2", J Phys-Condens Mat, 17, L209-L213.

Wang, H., Lewis, J.P. 2006. "Second-generation photocatalytic materials: anion-doped TiO2", J Phys-Condens Mat, 18, 421-434.

Wang, H.G., Fei, X.L., Wang, L., Li, Y.P., Xu, S.F., Sun, M.D., Sun, L., Zhang, C.Q., Li, Y.X., Yang, Q.B., Wei, Y. 2011. "Magnetically separable iron oxide nanostructures-TiO2 nanofibers hierarchical heterostructures: controlled fabrication and photocatalytic activity", New J Chem, 35, 1795-1802.

Wang, M.C., Lin, H.J., Yang, T.S. 2009. "Characteristics and optical properties of iron ion (Fe3+)-doped titanium oxide thin films prepared by a sol-gel spin coating", J Alloy Compd, 473, 394-400.

Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., Watanabe, T. 1997. "Light-induced amphiphilic surfaces", Nature, 388, 431-432.

Wang, Y.F., Li, L.P., Huang, X.S., Li, Q., Li, G.S. 2015. "New insights into fluorinated TiO2 (brookite, anatase and rutile) nanoparticles as efficient photocatalytic redox catalysts", Rsc Adv, 5, 34302-34313.

Watson, S., Beydoun, D., Amal, R. 2002. "Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO2 crystals onto a magnetic core", J Photoch Photobio A, 148, 303-313.

Wong, R.S.K., Feng, J.Y., Hu, X.J., Yue, P.L. 2004. "Discoloration and mineralization of non-biodegradable azo dye orange II by copper-doped TiO2 nanocatalysts", J Environ Sci Heal A, 39, 2583-2595.

Xiang, Q.J., Yu, J.G., Wong, P.K. 2011. "Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts", J Colloid Interf Sci, 357, 163-167.

Xiao, Y.T., Xu, S.S., Li, Z.H., An, X.H., Zhou, L., Zhang, Y.L., Shiang, F.Q. 2010. "Progress of applied research on TiO2 photocatalysis-membrane separation coupling technology in water and wastewater treatments", Chinese Sci Bull, 55, 1345-1353.

Xu, M.W., Bao, S.J., Zhang, X.G. 2005. "Enhanced photocatalytic activity of magnetic TiO2 photocatalyst by silver deposition", Mater Lett, 59, 2194-2198.

Yang, H.G., Sun, C.H., Qiao, S.Z., Zou, J., Liu, G., Smith, S.C., Cheng, H.M., Lu, G.Q. 2008. "Anatase TiO2 single crystals with a large percentage of reactive facets", Nature, 453, 638-U634.

Yu, J.C., Yu, J.G., Ho, W.K., Jiang, Z.T., Zhang, L.Z. 2002. "Effects of F- doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO2 powders", Chem Mater, 14, 3808-3816.

Yu, J.G., Xiang, Q.J., Ran, J.R., Mann, S. 2010. "One-step hydrothermal fabrication and photocatalytic activity of surface-fluorinated TiO2 hollow microspheres and tabular anatase single micro-crystals with high-energy facets", Crystengcomm, 12, 872-879.

Yu, J.G., Yu, X.X. 2008. "Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres", Environ Sci Technol, 42, 4902-4907.

Yu, X.X., Liu, S.W., Yu, J.G. 2011. "Superparamagnetic gamma-Fe2O3@SiO2@TiO2 composite microspheres with superior photocatalytic properties", Appl Catal B-Environ, 104, 12-20.

Yurum, A., Karakas, G. 2017. "Synthesis of Na-, Fe-, and Co-promoted TiO2/multiwalled carbon nanotube composites and their use as a photocatalyst", Turk J Chem, 41, 440-454.

Yurum, A., Kocabas-Atakli, Z.O., Sezen, M., Semiat, R., Yurum, Y. 2014. "Fast deposition of porous iron oxide on activated carbon by microwave heating and arsenic (V) removal from water", Chem Eng J, 242, 321-332.

Zeng, Y., Cheng, G.F., Wen, M., Wu, W. 2008. "Effect of external bias voltage and coating thickness on the photocatalytic activity of thermal sprayed TiO2 coating", Prog Org Coat, 61, 321-325.

Zhang, H., Hou, R., Lu, Z.L., Duan, X. 2009. "A novel magnetic nanocomposite involving anatase titania coating on silica-modified cobalt ferrite via lower temperature hydrolysis of a water-soluble titania precursor", Mater Res Bull, 44, 2000-2008.

Zhang, H.J., Chen, G.H., Bahnemann, D.W. 2009. "Photoelectrocatalytic materials for environmental applications", J Mater Chem, 19, 5089-5121.

Zhang, J.H., Zhang, L.L., Zhou, S.Y., Chen, H.Q., Zhong, H., Zhao, Y.J., Wang, X. 2014. "Magnetically separable attapulgite-TiO2-FexOy composites with superior activity towards photodegradation of methyl orange under visible light radiation", J Ind Eng Chem, 20, 3884-3889.

Zhang, J.L., Wu, Y.M., Xing, M.Y., Leghari, S.A.K., Sajjad, S. 2010. "Development of modified N doped TiO2 photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides", Energ Environ Sci, 3, 715-726.

Zhang, X.T., Cao, Y.A., Kan, S.H., Chen, Y.M., Tang, J., Jin, H.Y., Bai, Y.B., Xiao, L.Z., Li, T.J., Li, B.F. 1998. "Study on the photo-induced interfacial charge transfer in TiO2/Fe2O3 heterostructured composite film", Thin Solid Films, 327, 568-570.

Zhang, Z.L., Liu, G.S., Mao, Y.L. 2013. "Improved separation efficiency of photogenerated carriers for Fe2O3/SrTiO3 heterojunction semiconductor", Int J Hydrogen Energ, 38, 9349-9354.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Dr. ALP YÜRÜM
Proje No:	114M184
Proje Başlığı:	Elektron Ve Deşikleri Etkili Bir Biçimde Ayıran Manyetik Tio2/Fe2o3 Nano Kompozitlerin Üretilmesi Ve Yüksek Fotokatalitik Aktivite Elde Edilmesi
Proje Türü:	3501 - Kariyer
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	İLKER DİNÇER
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	SABANCI Ü. NANOTEKNOLOJİ ARAŞTIRMA VE UYGULAMA MERKEZİ (SUNUM)
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/11/2014 - 01/11/2017
Onaylanan Bütçe:	274178.0
Harcanan Bütçe:	232870.32
Öz:	19. yüzyıldan bu yana dünya nüfusu 3 kat artmasına rağmen, su kullanımını 6 kat artmıştır. Bunun sonucunda da tüm dünyada su krizi kaçınılmaz olmuştur. Böyle bir durumda su kirliliği ve arıtımı çok önemli bir konu haline gelmiştir. Her geçen gün daha da karmaşıklaşan kirleticiler yüzünden etkili ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulmaya başlanmıştır. Titanyum dioksit (TiO2) temelli fotokatalizörler bu ihtiyaca cevap verebilecek etkili oksidatif bileşiklerdir. Ancak TiO2?nin büyük ölçekte kullanılabilmesi için bazı yönlerden geliştirilmesi lazımdır. Standart TiO2 parçacıklar, sadece ultraviyole (UV) ışıkta aktivite gösterdiği için güneş ışığının çok azından yararlanabilir. Bu durumda büyük ölçekli arıtma yapmak zorlaşmaktadır. Bu projede ileri su arıtımı teknolojileri ihtiyacına cevap vermek için özgün yapıya sahip TiO2/Fe2O3 nano kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Bu özgün yapıda, TiO2?nin en aktif (001) ve (101) yüzeyleri hidrotermal yöntemlerle açığa çıkarılmıştır. Yüzeylerin her ikisi de açıkta olduğu zaman, üretilen elektronlar (101) yüzeyine, deşikler de [001] yüzeyine hareket etmektedir. Elektron ve deşiklerin etkili bir biçimde ayrılmasından dolayı, bu yapılar, standart TiO2 parçacıklara göre daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir. Ardından TiO2?nin yüzeyi, mikrodalga hidrotermal yöntem kullanılarak demir III oksit (Fe2O3) nano parçacıklarla kaplanmıştır. Bu yapıda da elektron ve deşil ayrılması sağlanmıştır. Bu özgün tasarımla da benzeri görülmemiş bir fotokatalitik aktivite elde edilmiştir. Üretilen malzemelerin yüzey alanı ve yapısı, kristal yapısı ve morfolojisi gibi katalizör aktivitesini doğrudan etkileyecek olan özellikleri incelendikten sonra toz malzemelerin metil oranj (MO)?a karşı performansı yapay ışık koşullarında test edilmiştir. TiO2/Fe2O3 özgün yapısının UV ışık altındaki performansı normal TiO2?ye göre 2.4 kat artmıştır. Buna ek olarak aynı hibrit yapı görünür ışıkta, normal TiO2?nin UV ışık altındaki performansına yakın performans göstermiştir.
Anahtar Kelimeler:	TiO2, anataz, oktahedral, Fe2O3, fotokatalizör, heterobitiştirme
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Carbon-based Supports with Special Metal Oxides for Environmental and Energy Applications (Bildiri - Uluslararası Konferans - Davetli Konuşmacı), 2- Octahedral TiO2/Fe2O3 heterojunctions (Bildiri - Uluslararası Konferans - Davetli Konuşmacı), 3- Novel nanostructured TiO2/Fe2O3 octahedra for effective waste water treatment (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),

TÜBİTAK