T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GEÇİŞ ELEMENTİ KATKILI $BiVO_4$ KATALİZÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Saliha KUNDUZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Danışman

Doç. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

Şubat, 2014

İSTANBUL

Bu çalışma 17/02/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:

İmza
Doç.Dr. Gülin S. POZAN SOYLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

İmza
Doç.Dr. S.Naci KOÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

İmza
Prof.Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

İmza
Doç.Dr. M.A.Faruk ÖKSÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

İmza
Doç.Dr. Tuba ŞIŞMANOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 22475 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerini esirgemeyerek bana destek veren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU'ya teşekkür ederim.

Ayrıca gerek lisans gerekse yüksek lisans eğitimim boyunca yardımlarını esirgemeyen ve yolumu aydınlatan tüm bölüm hocalarıma ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında yapmam gereken bazı analizler için laboratuvarlarını ve imkanlarını esirgemeyen İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim görevlisi Sayın Doç. Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER'e, Koç Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim görevlisi Sayın Yrd. Doç. Dr. Uğur ÜNAL'a, İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim görevlisi Sayın Yrd. Doç. Dr. Adem ÇINARLI'ya, İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim görevlisi Sayın Yrd. Doç. Dr. Ülkü Alver'e, Yrd. Doç. Dr. Yalçın Öktem'e ve araştırma görevlisi Burak YÜZER'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca hem deneysel çalışmalarımdaki yardımları hem de güzel arkadaşlıkları için Eda SINIRTAŞ, Meltem İŞLEYEN ve Beysim ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Hem lisans hem yüksek lisans eğitimim boyunca her daim yanımda olup sıkıntılarımı paylaşan ve bundan sonra da paylaşacak olduğum dostlarım Tuğba ÖZDEMİR, Pınar ACAT ve Elif GÜNGÖR'e teşekkür ederim.

Benden bugüne kadar maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyen, varlıklarını bütünüyle ruhumda hissettiren aileme ve varlığıyla dünyanın en mutlu insanı olmamı sağlayan canım kuzum Makbule KARUL'a en içten duygularımla teşekkür ederim.

Son olarak yardımı olup da burada sayamadığım herkese teşekkürlerimi sunarım.

Şubat, 2014 **Saliha KUNDUZ**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **i**
İÇİNDEKİLER ..... **ii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **v**
TABLO LİSTESİ ..... **viii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **ix**
ÖZET ..... **xi**
SUMMARY ..... **xii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **4**
2.1. FENOL HAKKINDA GENEL BİLGİ 4
2.1.1. Fenol Tanımı ve Özellikleri 4
2.1.2. Fenol'ün Kullanım Alanları 5
2.1.3. Fenol'ün Toksik Etkisi 6
2.1.4. Fenol'ün Oluşturduğu Kirlilik 7
2.1.5. Fenolik Atıkların Giderilmesi 8
2.2. NANOTEKNOLOJİ, NANO MATERYALLER VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİ 12
2.3. FOTOKİMYA 15
2.3.1. Fotokimyasal Reaksiyonların Özellikleri 17
2.3.2. Fotokimya Uygulamaları 19
2.4. FOTOKATALİTİK REAKSİYONLAR İÇİN KATALİZÖRLER 20
2.4.1. Fotokatalizörler 20
2.4.1.1. Yarı İletken Fotokatalizörlerin Yüzey Morfolojisi ve Fotokatalitik Verim 26
2.4.1.2. Kuantum Verimi 28
2.5. FOTOKATALİTİK AKTİVİTEYİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER 29
2.5.1. Yüzey Alanı ve Partikül Boyutu 30
2.5.2. Metal İyonu İlavesi 31
2.5.3. Işık Şiddeti 33

2.5.4. Başlangıç Kirlilik Derişimi 34
2.5.5. Fotokatalizör Miktarı 35
2.5.6. Su Molekülünün Etkisi 36
2.6. İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ 36
2.6.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri 38
2.6.1.1. Fotokimyasal Olmayan Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri 39
2.6.1.2. Fotokimyasal Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri 43
2.6.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri 46
2.6.2.1. Katalizör/H_2O_2/UV Prosesi 46
2.6.2.2. Elektro-Fenton Prosesi 50
2.7. FOTOREAKTÖRLER 51
2.8. FOTOKATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ 53
2.8.1. Hidrotermal Yöntem 54
2.8.2. Katı Hal Dağıtma (SSD) Yöntemi 57
2.8.3. Birlikte Çöktürme Yöntemi 58
2.8.4. Bizmut Vanadat'ın Yapısı ve Fotokatalitik Reaksiyonlar İçin Önemi 59
3. MALZEME VE YÖNTEM 64
3.1. MALZEME 64
3.1.1. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Malzemeler 64
3.1.2. Fotokatalitik Fenol Bozunması Reaksiyonlarında Kullanılan Malzemeler 64
3.1.3. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı sıvı Kromatografisi (HPLC)'nde Kalibasyonunda Kullanılan Malzemeler 65
3.2. YÖNTEM 65
3.2.1. $BiVO_4$ Katalizörlerinin Hidrotermal Yöntem ile Hazırlanması 65
3.2.2. Metal Oksit Katkılı $BiVO_4$ Katalizörlerinin Hazırlanması 68
3.2.2.1. Metal Oksitlerin Hazırlanması 68
3.2.2.2. Metal Oksit Katkılı $BiVO_4$ Katalizörlerinin Hazırlanması 68
3.2.3. Katalizör Karakterizasyonu Teknikleri 70
3.2.3.1. Braun-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi 70
3.2.3.2. X-ışını Kırınımı (XRD) ile Yapı Tayini 73
3.2.3.3. Fourier Infrared Dönüşümü (FT-IR) Spektroskopisi Analizi 74
3.2.3.4. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analizleri 75
3.2.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 75
3.2.3.6. Fotoluminesans (FL) Tekniği 76

3.2.4. Fotokatalitik Reaksiyonların Çalışma Şartları 77
3.2.5. Fenol ve ve Reaksiyon Ürün Konsantrasyonlarının Tayin Edilmesi 78
4. BULGULAR 82
4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU SONUÇLARI 82
4.1.1. Braun-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi Sonuçları 82
4.1.2. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları 84
4.1.2.1. Saf $BiVO_4$ Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları 85
4.1.2.2. Metal Oksit Katkılı $BiVO_4$ Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları 88
4.1.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları 92
4.1.4. Fourier Infrared Dönüşümü (FT-IR) Spektroskopisi Sonuçları 97
4.1.5. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Sonuçları 100
4.1.6. Fotoluminesans (FL) Analizi Sonuçları 106
4.2. FOTOKATALİTİK FENOL BOZUNMASI REAKSİYONLARININ SONUÇLARI 107
4.2.1. Farklı ışık Kaynaklarının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi 107
4.2.2. Başlangıç Fenol Konsantrasyonunun Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi 108
4.2.2. Kullanılan Katalizör Miktarının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi 111
4.2.3. Hidrojen Peroksit Kullanımının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi 113
4.2.5. Fotoliz ve Adsorpsiyonun Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi 115
4.2.6. Katalizör pH'ının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi .. 116
4.2.7. Hidrotermal Reaksiyon Sıcaklığının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi 118
4.2.8. Saf $BiVO_4$ Katalizörü Üzerine Metal Oksit Katkısının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi 121
4.2.9. Reaksiyon Mekanizması ve Ürün Dağılımı 126
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 131
KAYNAKLAR 138
ÖZGEÇMİŞ 155

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Fenol'ün açık formülü ve yapısı. 4

Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrum. 16

Şekil 2.3: Heterojen katalizör yüzeyinde soğurma, tepkime ve desorpsiyon adımları (Karakaş ve diğ., 2008). 18

Şekil 2.4: İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri. 21

Şekil 2.5: n-tipi ve p-tipi yarı iletkenlere ait enerji seviyeleri (Sarı, 2008). 22

Şekil 2.6: Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjileri (Sayılkan, 2007). 23

Şekil 2.7: İleri oksidasyon sistemi (Thiruvenkatachari ve diğ., 2007). 38

Şekil 2.8: Yarı iletken tanecik üzerinde fotokimyasal elektron-boşluk (e^-/h^+) tepkimeleri (Karakaş ve diğ., 2008). 48

Şekil 2.9: Manyetik spektrumda UV bölgesinin gösterimi. 52

Şekil 2.10: Fotoreaktörlerde en yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri (Arslan, 2007). 52

Şekil 2.11: Otoklav. 55

Şekil 2.12: a) Clinobisvanite $BiVO_4$ b) Dreyerite $BiVO_4$ c) Pucherite $BiVO_4$. 60

Şekil 2.13: $BiVO_4$ yarı iletkenine ait kristal formları a) ortorombik (pucherite) b) tetragonal zirkon (dreyerite) c) monoklinik scheelite (clinobisvanite) d) monoklinik yapının yandan görünüşü (Abdi, 2013) 61

Şekil 3.1: Hidrotermal çöktürme işleminin gerçekleştirildiği otoklav. 66

Şekil 3.2: $BiVO_4$ hazırlanması akış şeması. 67

Şekil 3.3: Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerinin hazırlanma şeması. 69

Şekil 3.4: Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fotoreaktörün reaksiyon esnasında iç ve dış görünümü. 78

Şekil 3.5: Benzokkinon için kalibrasyon eğrisi. 80

Şekil 3.6: Hidrokinon için kalibrasyon eğrisi. 80

Şekil 3.7: Fenol için kalibrasyon eğrisi. 81

Şekil 3.8: Kateşol için kalibrasyon eğrisi. 81

Şekil 4.1: Farklı pH'larda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerine ait XRD diyagramları. 86

Şekil 4.2: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerine ait XRD diyagramları. 87

Şekil 4.3: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerine ait 27,5˚-30,0˚ aralığındaki 2θ değişimleri. 88

Şekil 4.4: Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerine ait XRD diyagramları. 90

Şekil 4.5: Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerine ait 28,0˚-30,0˚ aralığındaki 2θ değişimleri. 91

Şekil 4.6: a-b) $BiVO_4$(2-100) c-d) $BiVO_4$(7-100) e-f) $BiVO_4$(10-100) g-h) $BiVO_4$(13-100) katalizörlerine ait SEM görüntüleri. 93

Şekil 4.7: a-b) $BiVO_4$(2-80) c-d) $BiVO_4$(2-140) e-f) $BiVO_4$(2-180) katalizörlerine ait SEM görüntüleri. 94

Şekil 4.8: a-b) $BiVO_4$(2-100)-7CuO c-d) $BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3 e-f) $BiVO_4$(2-100)-7NiO katalizörlerine ait SEM görüntüleri. 96

Şekil 4.9: Farklı pH ve sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerinin FT-IR spektrumları. .98

Şekil 4.10: Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerinin FT-IR spektrumları. 99

Şekil 4.11: Örnek bir DRS spektrumu. 101

Şekil 4.12: Farklı pH'larda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerine ait DRS spektrumları. 101

Şekil 4.13: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerine ait DRS spektrumları. 103

Şekil 4.14: Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerine ait DRS spektrumları. 105

Şekil 4.15: Farklı pH ve sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerine ait FL spektrumları. 106

Şekil 4.16: Farklı ışık kaynaklarının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi. 108

Şekil 4.17: Başlangıç fenol konsantrasyonunun fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi. 109

Şekil 4.18: Langmuir izotermi. 110

Şekil 4.19: Katalizör miktarının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi. 112

Şekil 4.20: H_2O_2 kullanımının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi. 113

Şekil 4.21: H_2O_2 miktarının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi. 115

Şekil 4.22: $BiVO_4$(2-100)+H_2O_2+güneş, $BiVO_4$(2-100)+H_2O_2+karanlık, Güneş+H_2O_2 ortamlarının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi. 116

Şekil 4.23: Katalizör pH'ının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi. 117

Şekil 4.24: Hidrotermal reaksiyon sıcaklığının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi. 118

Şekil 4.25: Farklı oranlarda CuO katkısı ile hazırlanan $BiVO_4$(2-100) katalizörlerinin fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi. 122

Şekil 4.26: %7 oranında farklı metal oksitler kullanılarak hazırlanmış $BiVO_4$(2-100) katalizörlerinin fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi. 123

Şekil 4.27: Fotokatalitik fenol bozunmasına ait reaksiyon mekanizması. 127

Şekil 4.28: $BiVO_4$(2-100) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunma reaksiyonuna ait ürün dağılımı. 128

Şekil 4.29: $BiVO_4$-7CuO katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunma reaksiyonuna ait ürün dağılımı. 129

Şekil 4.30: $BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3 katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunma reaksiyonuna ait ürün dağılımı. 129

Şekil 4.31: $BiVO_4$(2-100)-7NiO katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunma reaksiyonuna ait ürün dağılımı. 130

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Fenol'ün fiziksel özellikleri (Kirk Othmer, 1982) 5

Tablo 2.2: Ana atığı fenol olan endüstriler (Metcalf ve Eddy, 2003).....8

Tablo 2.3: Fenol'ün fotokatalitik bozunmasında kullanılan katalizörler. 26

Tablo 2.4: Bazı oksitleyici türlerinin redoks potansiyelleri. 46

Tablo 2.5: Clinobisvanite, pucherite ve dreyerite $BiVO_4$ yapılarına ait teorik kafes parametreleri. 62

Tablo 3.1: Hazırlanan $BiVO_4$ katalizörlerine ait bilgiler. 68

Tablo 3.2: Metal oksit katkılı $BiVO_4$(2-100) katalizörlerine ait bilgiler. 70

Tablo 4.1: $BiVO_4$ katalizörlerine ait BET yüzey alanı analizi sonuçları. 82

Tablo 4.2: Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerine ait BET yüzey alanı analizi sonuçları. 83

Tablo 4.3: Saf $BiVO_4$ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları. 85

Tablo 4.4: Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.....88

Tablo 4.5: Metal oksit katkılı $BiVO_4$(2-100) katalizörlerine ait tane boyutları. 95

Tablo 4.6: Farklı pH ve sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerine ait bant boşluk enerjileri.....104

Tablo 4.7: Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerinin bant boşluk enerjileri. 106

Tablo 4.8: Farklı başlangıç fenol konsantrasyonlarında hesaplanan reaksiyon hız sabitleri. ...111

Tablo 4.9: Saf $BiVO_4$ katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve % fenol bozunma etkinlikleri. 120

Tablo 4.10: Farklı CuO oranlarıyla hazırlanmış $BiVO_4$(2-100) katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve % fenol bozunma etkinlikleri.122

Tablo 4.11: Farklı metal oksit katkısı ile hazırlanmış $BiVO_4$(2-100) katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve % fenol bozunma etkinlikleri.125

Tablo 5.1: Metal oksit katkılı $BiVO_4$(2-100) katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları ve doğal güneş ışığı altında 45 dakika sonundaki fenol bozunma etkinlikleri. 136

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

A : Toprak alkali metal
α : Yüzey üzerindeki molekülün izdüşüm alanı
A_0 : Katsayı
B : Geçiş metali
β : Maksimum yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği
c : Kristalit şekle göre değişen bir faktör
c_B : İletim bandı
C_0 : Başlangıç kirletici konsantrasyonu
e^- : Elektron
E_f : Enerji seviyesi
E_g : Bant boşluk enerjisi
E_i : Başlangıç enerjisi
E_0 : Temel hal enerjisi
h : Planck sabiti
h^+ : Elektron boşluğu
I : Bağıl yoğunluk
I_a : Işık şiddeti
K_{ads} : Langmuir adsorpsiyon sabiti
k_b : Boltzman sabiti
k_r : Langmuir-Hinshelwood reaksiyon hız sabiti
M : Adsorplanan molekül ağırlığı
n : Sabit
n_i : Taşıyıcı başlangıç yoğunluğu
N_0 : Avogadro sayısı
η_{mono} : Monoklinik faz yüzdesi
p : Gaz kısmi basıncı
p_0 : Doygunluk basıncı
ppm : Milyonda bir madde derişimi
pH : Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu
R : Reflektans
r_0 : Başlangıç reaksiyon hızı
S_g : Yüzey alanı
t : Kristalit boyut
T : Sıcaklık
V : Katı yüzey üzerine adsorplanan gaz hacmi
V_B : Değerlik bandı
V_m : Tek bir tabaka oluşması için adsorplanan gaz hacmi
ν : Elektromanyetik radyasyon frekansı
λ : Dalga boyu
θ : Yansıma açısı

Kısaltmalar	Açıklama
CT	**:** Kateşol
DPT	**:** Devlet planlama teşkilatı
FL	**:** Fotoluminesans
FWHM	**:** Yarı yükseklikteki pik genişliği
HPLC	**:** Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HT	**:** Hidrotermal yöntem
İOP	**:** İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	**:** Kimyasal oksijen ihtiyacı
SSD	**:** Katı hal dağıtma yöntemi
UV	**:** Ultraviyole
WHO	**:** Dünya sağlık örgütü
Xe	**:** Ksenon lambası

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GEÇİŞ ELEMENTİ KATKILI $BiVO_4$ KATALİZÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Saliha KUNDUZ

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

Bu projede, atıksularda bulunan organik kirleticilerin, UV ve özellikle görünür ışık altında etkili olabilecek, geçiş elementleriyle iyileştirilmiş hibrit kompozit $BiVO_4$ katalizörleri ile kısa sürede daha az zararlı bileşiklere dönüştürülmesi veya tam mineralizasyonu amaçlanmıştır.

Bu amaçla, hidrotermal yöntem ile saf $BiVO_4$ katalizörleri sentezlenmiş ve bzunma etkinliğini iyileştirmek için yapıya bazı metal oksit (Fe_2O_3, Co_3O_4, NiO, CuO) katkısı yapılmıştır. Katalizör hazırlama aşamasında katalizörü oluşturan maddelerin ağırlıkça yüzdeleri, çözelti pH'ı, reaksiyon süresi ve sıcaklığı, gibi değişkenler göz önünde bulundurulmuştur. Ayrıca ışık şiddeti, katalizör miktarı, H_2O_2 miktarı, başlangıç reaktan konsantrasyonu gibi bazı parametreler de reaksiyon kinetiği açısından dikkate alınmıştır. XRD, BET, FT-IR, SEM, DRS ve PL analizleri ile katalizörlerin optik ve yapısal özellikleri belirlenmiştir.

Fotokatalitik bozunma sonrası elde edilen ürün konsantrasyonları yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve gaz kromatografisi-kütle spektroskopisinde (GC-MS) takip edilmiş ve bozunma hızları hesaplanarak katalizör aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Güneş ışığı varlığında, $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörü ile 45 dakikada %100 fenol bozunması ile tam mineralizasyon gerçekleştiği görülmüştür.

Şubat, 2014, 171 sayfa.

Anahtar kelimeler: $BiVO_4$, metal oksit, fotokatalitik, karakterizasyon, H_2O_2.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

DEVELOPMENT AND CHARACTERİZATİON OF TRANSİTİON METAL DOPED BİVO$_4$ CATALYSTS AND INVESTİGATİON OF THEİR PHOTOCATALYTİC ACTİVİTİES

Saliha KUNDUZ

İstanbul University

Graduate School of Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Doç. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

The aim of this project is total mineralization of organic pollutants found in waste waters or to convert them less harmful products with hybrid composite $BiVO_4$ catalysts improved with the transition elements to be effective under UV and especially visible light in short reaction times.

For this purpose, pure $BiVO_4$ catalysts by facile hydrothermal method, metal oxide doped (Fe_2O_3, Co_3O_4, NiO, CuO) catalysts via solid state dispersion method were prepared. During catalyst preparation stage, specific features of the catalysts and their percent of weight, pH of the solution, reaction time and temperature were considered. Moreover, some other parameters like light intensity, the amount of catalyst, amount of H_2O_2 and initial input concentration were considered for reaction kinetics. The optical and structural properties of catalysts were determined by XRD, BET, FT-IR, SEM, DRS and PL techniques.

The main intermediates in photocatalytic degradation were analyzed in high pressure liquid chromatography (HPLC) and gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS). The degradation reaction rates were calculated and the activities of catalysts were compared. A complete mineralization was obtained with 100% phenol degradation in 45 minutes by $BiVO_4$(2-100)-7CuO catalyst under natural sunlight.

February, 2014, 171 pages.

Keywords: $BiVO_4$, metal oxide, phenol, characterization, H_2O_2.

1. GİRİŞ

Değişik endüstri kuruluşlarının (kâğıt, boya, kozmetik, tekstil vs.) sebep olduğu endüstriyel kirlilikler ve atmosferin her geçen gün biraz daha kirlenmesi, yeni teknolojiler sayesinde canlı ortamının sürekli temiz tutulmasını zorunlu hale getirmektedir. Bunun yanı sıra günümüzde kuraklığın ortaya çıkardığı su sıkıntısının yaşandığı ülkemizde, temiz su kaynaklarının en optimum şekilde kullanılması gerekliliği, endüstrilerde alternatif su kullanım yollarının aranmasına neden olmuştur. Bu nedenle endüstriyel üretim sonucunda oluşan atık suların çevreye zararsız hale getirilecek düzeyde arıtılması ve geri kazanılarak endüstride tekrar kullanılması konuları araştırmaların ana konusu olmuştur. Endüstriyel atık suyun geri dönüşümü ile elde edilen geri kazanılmış suyun endüstride tekrar kullanımı, ilave ve güvenilir su kaynaklarının temin edilmesi veya var olan temiz su kaynaklarının çoğaltılması, net su tüketimi ile atık su oluşumunun ve atık su arıtma maliyetlerinin azaltılması açısından önemli faydalar sağlamaktadır.

Endüstriyel atıklarda bulunan zararlı klorlu organik bileşikler, deterjanlar, pestisitler, boyarmaddeler, kötü kokular, fenoller, bakteriler, nikotin gibi organik kirlilikler son derece etkin olan yeni teknolojiler sayesinde uygun mekanizmalarla temizlenebilir duruma getirilebilir. Endüstriyel atıklarda bulunan organik maddeler ve ağır metal iyonlarının hemen hepsi kanserojen özellikte olmalarının yanı sıra, son derece kararlı olmaları nedeniyle potansiyel bir tehlike oluşturmaktadırlar.

Bu kirliliklerin büyük bir kısmı genellikle biyolojik parçalanmaya karşı da son derece dirençlidirler. Bu nedenle bunların, bilinen biyolojik prosesler ile uzaklaştırılmaları da son derece zor olmaktadır. Buna rağmen, bu maddeleri sulardan uzaklaştırmak için kullanılmakta olan pek çok yöntem bulunmakla birlikte her yöntemin kendine göre bir zorluğu bulunmaktadır. Kimyasal oksidasyon oldukça pahalı bir yöntemdir ve aynı zamanda sulara başka zehirli kirleticilerin ilave edilmesine neden olur. Ozonlama ise çok büyük enerji gerektiren bir yöntemdir. Bu nedenle, endüstriyel atıklardaki, canlılara

zarar veren kirliliklerin uzaklaştırılması için etkin metot ve maddelere ihtiyaç bulunduğundan, etkin alternatif çözüm yöntemlerinin ortaya konması ve yeni malzemelerin sentezlenmesi, üzerinde en çok çalışılan konulardan bir tanesi olmuştur.

1976 yılından başlayarak, sulardan organik kirleticileri uzaklaştırmak için literatürde yeni bir yöntem önerilmektedir. Bu yöntem, "Heterojen Fotokatalitik Degradasyon" dur. Yöntem, düşük enerjili UV-A ışığının ve yarı iletkenlerin, suda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla bir arada kullanılması ilkesine dayanır. Yeryüzündeki nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde doğal arıtma güneş ışığı tarafından gerçekleştirilir. Güneş ışınları, büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonunda CO_2, H_2O ve diğer bazı moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar. Heterojen Fotokatalitik Degradasyon da bu doğal olaya dayanılarak geliştirilmeye başlanmıştır.

Heterojen fotokataliz yarı iletkenlerin çok ucuz ve aromatik maddeleri parçalayacak kapasitede oluşları nedeni ile kullanılmakta olan diğer yöntemlerden daha üstündür.

Atık sularda bulunan zararlı organik maddelerin "fotokataliz" ile zararsız ürünlere dönüştürülmesine ilişkin yapılan çalışmaların çoğunda, fotokatalitik aktivitenin sağlanması için UV ışınları kullanılmaktadır. Ancak, yarı iletken bir maddenin çok geniş bir yelpazede fotokatalitik etki gösterebilmesi için sadece UV ışınının kullanılması, "fotokataliz" in ekonomik bir yöntem olmasını engellemektedir.

Son yıllarda, "görünür bölge" ışınları ile çok etkin bir şekilde fotokatalitik aktiviteye sahip yarı iletkenlerin sentezlenerek uygulanması oldukça popüler bir konu olmuştur. Güneşten gelen ışınların çok büyük bir kesrinin "görünür bölge ışınları" olduğu düşünülürse, bu ışınlarla etkin bir fotokatalitik aktivite gösterecek yarı iletkenlerin elde edilmesi, önemli sorunu ortadan kaldıracaktır.

Güneş ışığından yararlanarak sulardaki kirleticilerin bozunumu diğer arıtım teknolojileri ile kıyaslandığında, dikkate değer ölçüde düşük enerji gereksinimi ve yerinde arıtım imkanı gibi avantajlara sahiptir. Çeşitli araştırıcılar tarafından arazide pilot ölçekte gerçekleştirilen çalışmalarda, laboratuarda UV lambası ile gerçekleştirilen fotokatalitik

bozunma çalışmalarında elde edilen verimlere ulaşıldığı literatürden bilinmektedir. Bu çalışmalarda ayrıca, doğal ortamda katalizör varlığında güneş ışığı etkisiyle kirleticilerin bozunumunun yalnızca Akdeniz ülkeleri gibi bol güneş alan ülkelerde etkin olmadığı, güneşten az veya çok yararlanabilen tüm alanlarda etkili olduğu ifade edilmektedir.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan nano boyutlu katalizörler varlığında su kirleticilerinden olan fenol'ün fotokatalitik bozunması gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerde temel amaç; basit ve ucuz nitelikte katalizör üretim metodolojisi oluşturmak, fenol'ün bozunma reaksiyonu sonrasında daha az tehlikeli ürünlerin oluşumunu sağlamaktır. Ayrıca sentezlenen katalizörlerin ($BiVO_4$ ve geçiş elementi katkılı katalizörler) yüksek mekanik dayanım, kimyasal kararlılık, hidrofobik özellik ve en ideal durumlarda da bozunma sonrası kullanılabilir zararsız bileşiklere dönüşümü sağlayabilecek özellikte seçici ve etkin olması gerekmektedir.

Yapılan çalışmalarda Pd, Pt, Ce, Au gibi değerli elementler yüksek aktivite göstermekte fakat yüksek fiyatları ve sınırlı elde edebilme özelliklerinden dolayı, hem daha ucuz hem de etkili olabilecek katalizörler daha fazla tercih edilmektedir. Geçiş elementleri reaksiyona girme eğilimlerinin yüksek oluşu, düşük sıcaklıklarda yüksek katalitik aktivite göstermesi, termal dayanıklılık ve redoks özelllikleri, oksijen depolama kapasitesinin yüksek oluşu nedeniyle tercih edilmiştir.

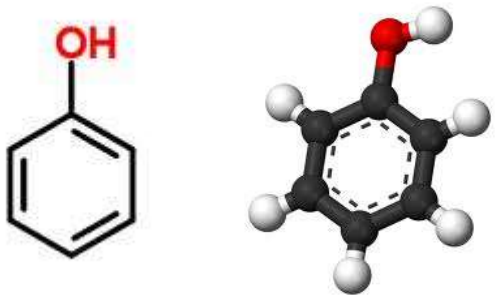
Çalışmanın amacı, bozunmanın tam ve düşük reaksiyon sürelerinde tamamlanabilmesini sağlayacak bir katalizörün geliştirilmesi, sentezlenmesi, karakterize edilmesi ve bu katalizör ile su kirleticilerinden olan fenol'ün UV ve özellikle görünür ışık altında bozunmasını sağlamaktır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. FENOL HAKKINDA GENEL BİLGİ

2.1.1. Fenol Tanımı ve Özellikleri

Eski adıyla "karbolik asit" olarak bilinen fenol, tatlımsı katran kokulu renksiz kristaller halindedir. Fenoller, benzen halkasına doğrudan bağlı hidroksil grubu bulunduran bileşiklerdir. Fenol monohidroksibenzenin (C_6H_5OH) özel adı ve ayrıca hidroksibenzenden türemiş olan bileşik sınıfının genel adıdır (Odabaşoğlu, 2005).



Şekil 2.1: Fenol'ün açık formülü ve yapısı.

Fenol ilk defa 1839 yılında F. Runge tarafından kömür katranından ayrılmış ve "karbolik asit" olarak adlandırılmıştır. Bu tarihten sonra fenol'ün benzenin sülfolanması ve sülfonun hidrolizi yoluyla ilk defa sentetik olarak elde edilmesine kadar geçen sürede kömür katranı fenol elde edilmesinde kullanılan tek kaynak olma özelliğini korumuştur (Ullman, 1962).

Günümüzde kömür katranından çok az fenol elde edilmekte, fenol üretiminin hemen tamamı sentetik yollardan gerçekleştirilmektedir (DPT, 1991).

Fenol'ün bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1: Fenol'ün fiziksel özellikleri (Kirk Othmer, 1982)

ÖZELLİKLER	
Formül	$C_6H_5O_6$
Molekül ağırlığı, g	94,144
Erime noktası, ˚C	40,90
Kaynama noktası, ˚C	181,75
Yoğunluğu, g/cm^3	1,05760
Parlama noktası, ˚C	79
Erime ısısı, kal/g	29
Buharlaşma ısısı, kal/g	103,4
Yanma ısısı, kal/g	779
Refraktif indeksi (n)	1,5425
200˚C'de disosiasyon sabiti (K)	$1,28*10^{-10}$

Fenol'ün erime noktası su içeriği ile değişir. 65,3 ˚C sıcaklığın üzerinde fenol ve su her oranda birbirine karışabilir. Fenol etil eter, metil alkol, karbon tetra klorür, asetik asit, gliserol, sıvı kükürt ve benzende çözünür (Kirk Othmer, 1982).

Fenol bileşiği su molekülleri ile hidroksil gruplarının varlığı nedeniyle kuvvetli hidrojen bağları yapabilirler ve bu nedenle suda çözünebilirler. Bu hidrojen bağları fenollerin asosiye olmasına neden olduğundan aynı molekül ağırlığına sahip olan hidrokarbonlardan daha yüksek kaynama noktasına sahiptirler (Odabaşoğlu, 2005).

Fenol'ün kimyasal özellikleri, hidroksil grubuyla aromatik halkanın birbiri üzerindeki etkileriyle belirlenir. Elektronegatif fenil grubu hidroksil gruba bir miktar asitlik kazandırdığından fenol alkole nazaran daha asidiktir (DPT, 1991). Sulu çözeltide ve 25˚C'de pKa=$1,3*10^{-10}$'dur. Alkollerin pek çoğunun pKa değeri 18 civarındadır. Fenollerin pKa değeri ise 11'den düşüktür (Odabaşoğlu, 2005).

2.1.2. Fenol'ün Kullanım Alanları

Fenol'ün en çok kullanıldığı alan, fenolik reçine üretimidir. Fenolik reçineler ise inşaat, otomotiv ve ev aletleri endüstrilerinde kullanılmaktadır (DPT, 1990). Patlayıcı maddelerin, farmasotik ürünlerin, boyar maddelerin, emülgatörlerin, yumuşatıcıların, yağlama yağlarının, bitki koruma ilaçlarının, plastik maddelerin ve diğer birçok kimyasal ürünlerin üretiminde fenol'ün ara ürün olarak önemli bir yeri vardır (Alpağu,

1995). Fenol ve türevleri sentetik reçinelerin, kauçuk isleme ve yalıtım malzemelerinin, yüksek sürtünmeye dayanıklı maddelerin üretiminde, biyosid, dezenfektan, boya, antioksidan, orlon üretimi, azot isleme, tekstil sanayi, fiberglas üretimi, dökümhaneler, patlayıcı maddeler ve fotoğrafçılıkta kullanılan bazı kimyasalların üretiminde ayrıca katı ve sıvı yakıtların islenmesi sırasında yan ürün olarak kullanılmaktadırlar (Yıldız, 2004).

2.1.3. Fenol'ün Toksik Etkisi

Fenol bileşiği çok düşük konsantrasyonda dahi suda tat ve koku problemi oluşturan, yüksek konsantrasyonlarda ise insan ve su yaşamı bakımından toksik etkisi bulunan bir grup organik bileşiklerdir. Protoplazmik zehir olduklarından tüm canlı hücre türlerine zarar verirler. Fenolik bileşiklerin pek çoğunun tehlikeli ve zehirli yapısından dolayı çevre koruma dernekleri tarafından denetlenmeleri istenmektedir. Çünkü önlem alınmadığı için veya kaza ile yüzey sularına karışan fenoller yok olmaksızın uzun süre sularda kalabilirler.

Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından fenoller için sularda izin verilebilir konsantrasyon 0,5 μg/L ve izin verilebilecek maksimum konsantrasyon 0,002 μg/L olarak belirlenmiştir. Türk standartlarında da izin verilebilecek maksimum fenol konsantrasyonu 0,002 μg/L olarak belirlenmiştir. 2 mg/L fenol konsantrayonu balıklar için toksiktir ve 10-100 mg/L arasındaki konsantrasyonlar 96 saat içinde sucul yaşamın ölümüyle sonuçlanmaktadır (Körbahti ve Tanyolaç, 2003). Fenolik bileşikler, WHO tarafından belirlenen 126 öncelikli kirletici arasında 11. sırada yer almaktadır (Caturla ve diğ., 1988). En önemli nokta zehirli kirleticilerin besin zinciri içinde birikmeleridir. Bu ise insanlar için kanserojen etkiye neden olmaktadır (Anthony, 1981).

Fenol'ün kullanıldığı endüstrilerde ölümler rapor edilmiştir, fenol-formaldehit endüstrisinde çalışanların yaklaşık % 20'sinde dermatolojik problemlere rastlanmaktadır. Derinin tahrişi, egzama, solunum organlarının tahrişi, sindirim bozukluğu, böbrek rahatsızlığı, kanda bozulma, sinir sistemi rahatsızlıkları, nefrit, kangren, sarılık fenolün neden olduğu rahatsızlıklardan bazılarıdır (WHO, 1994).

Fenol; ağız, solunum, deri ve diğer tüm yollardan vücuda kolaylıkla alınabilir. Fenol'ün yaklaşık 10 cm^2'lik bir deri yüzeyinden absorbe olması halinde ölüm meydana gelir. Ölümden önce böbreklere, karaciğere, pankreasa' dalağa ve akciğere tahribat yapabilir. Emilen fenol böbrekler tarafından kısmen atılır, kısmen okside olur (Sax, 1975). Derinin üzerine fenol dökülmesini takiben 15-20 dakika içinde belirtiler hızla gelişir. Baş ağrısı, baş dönmesi, adale zayıflaması, görme bozukluğu, kulak çınlaması, düzensiz ve hızlı nefes alma, zayıf nabız ve hazımsızlık görülür. Bunu takiben şuur kaybı, bayılma ve ölüm gelir (Sax, 1975).

Fenol buharı solunduğunda solunum yollarına ciddi şekilde zarar verir. Kapalı çalışma alanlarında izin verilen maksimum fenol konsantrasyonu 5 ppm'dir. Uzun süreli fenol buharına maruz kalındığında ise kronik zehirlenme ortaya çıkar. Kronik zehirlenme karaciğer ya da böbreklere aşırı zarar verdiği durumda ölüm ile sonuçlanabilir (Sax, 1974). Ancak solunum yolları zehirlenmesi oldukça seyrektir (Alpağut, 1995).

Fenol buharları, gözler, burun ve deriyi rahatsız eder. ABD'deki Mesleki Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü'ne (NIOSH) göre, işçiler 20 mg/m^3'den daha fazla oranlardaki fenol konsantrasyonlarına maruz kalmamalıdır. Bu oran 10 saatlik iş günü ve 40 saatlik iş haftası esas alınarak bulunmuş zaman ağırlıklı ortalama konsantrasyonu göstermektedir (DPT, 1991).

2.1.4. Fenol'ün Oluşturduğu Kirlilik

Endüstride fenol kullanım alanlarının her biri birer endüstriyel fenolik kirletici kaynağıdır. Petrokimya, petrol rafinerileri, kok fabrikaları, plastik ve reçine, deri ve tekstil üretim fabrikalarının içinde bulunduğu pek çok endüstrinin atık suyunda fenolikler bulunmaktadır (Rengaraj ve diğ., 2002). Kömür dönüştürme atıklarında, organik bileşiklerin % 60–80 'i fenolik bileşiklere aittir ve kömür gazlaştırma işlemlerinin sonucunda oluşan atıklar 1,7–6,6 g/L fenol içermektedir (Körbahti, Tanyolaç, 2003). Tablo 2.2'de temel atığı fenol olan endüstriler ve rapor edilen fenol konsantrasyonları yer almaktadır.

Tablo 2.2: Ana atığı fenol olan endüstriler (Metcalf ve Eddy, 2003).

Sanayi	Fenol Konsantrasyonu (mg/L)
Petrol rafinerileri	40-185
Petrokimya	200-1220
Tekstil	100-150
Deri	4,4-5,5
Kok fırınları	600-3900
Kömür gazlaştırma	1700-7000
Demir sanayi	5,6-9,1
Kauçuk sanayi	3-10
Selüloz ve kağıt sanayi	22
Fenolik reçine	1600
Fiber glas	40-2564
Boya üretimi	1,1

Fenolik atık suların arıtımı atık konsantrasyonuna göre 3 grupta incelenebilir.

- Konsantre fenolik atıkların arıtılması
- Orta derece konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtılması
- Seyreltik fenolik atıkların arıtılması

500 mg/L konsantrasyonun üzerindeki fenolik atıklar konsantre atık grubuna girmektedir. 5–500 mg/L fenol konsantrasyonu içeren atık sular orta derece konsantre atık grubuna girmektedir. 5 mg/L' nin altındaki atıklar ise seyreltik atıklar grubuna girmektedir.

2.1.5. Fenolik Atıkların Giderilmesi

Son yirmi yıldan bu yana, çevre kirliliği problemi giderek artan çevre bilinci sayesinde, ulusal ve uluslararası politik düzeyde en önemli problemlerden biri haline gelmiştir. Yüzeysel ve yeraltı sularının kirlenmesine neden olan en önemli kaynaklar endüstriyel atık sulardır.

Atık suların içeriğindeki organik madde, askıda katı madde ve toksik maddelerin çeşitli arıtma yöntemleriyle istenen düzeye indirgenme gerekliliği son derece önemlidir.

Günümüzde kuraklıkla bağlantılı olarak ortaya çıkan su sıkıntısının yaşandığı ülkemizde, atık suların deşarj kriterlerini sağlayacak düzeyde arıtıldıktan sonra geri

kazanılması ve endüstrilerde tekrar kullanımının sağlanması gerek işletmelere gerekse ülkemize büyük yararlar sağlayacaktır.

Endüstriyel atık suyun geri dönüşümü ile elde edilen geri kazanılmış suyun endüstride tekrar kullanımı endüstriye ilave ve güvenilir su kaynaklarının temin edilmesi veya var olan temiz su kaynaklarının çoğaltılması, net su tüketimi ile atık su oluşumunun ve atık su arıtma maliyetlerinin azaltılması açısından önemli faydalar sağlamaktadır. Dünya çapında geri kazanılan atık suyun yaklaşık % 25'i endüstride tekrar kullanılmaktadır (Metcalf ve Eddy, 1991; Lenis ve diğ., 2002). Endüstriyel atık suların arıtımında mekanik, biyolojik, fiziksel ve kimyasal bir takım arıtma yöntemleri ayrı veya birlikte kullanılmaktadır.

Atık sulardaki yüksek konsantrasyondaki (500 mg/L konsantrasyonun üzeri) fenol giderilmesi ekonomiktir. Bu amaçla kullanılan yöntemler, organik bir maddenin uygun bir çözücü ile ekstraksiyonu esasına dayanır ve % 98-99 oranında giderme yapılabilmektedir. Ancak, bu derece yüksek verimlilik bile konsantre fenolik atık suların arıtılmasında belli miktarda fenol artığı bırakmaktadır (Patterson, 1975). Koppers (Fischer, 1965) hafif yağ ekstraksiyonu ile 1500-2000 mg/L'lerdeki fenol konsantrasyonunun 10-30 mg/L'ye düştüğünü bildirmiştir. Buradan da görüldüğü gibi, yüksek konsantrasyonlardaki fenollü çözeltiler için arıtma mümkün olsa da sonuçta artık fenol konsantrasyonu standartların üzerinde kalmaktadır (Patterson, 1975).

Orta derecede fenol konsantrasyonuna sahip atıkların arıtımında fiziksel, biyolojik, kimyasal ve fizikokimyasal arıtım teknikleri uygulanmaktadır. Fenol konsantrasyonu daha düşük olduğunda arıtma teknolojisinin seçimi daha zordur ve çeşitli arıtma prosesleri alternatif oluştururlar (Canizares ve diğ., 2004). Ekonomik açıdan genellikle biyolojik proseslerin kullanımı tavsiye edilir, bununla beraber fenolik bileşikler yüksek oranda toksiktir ve bazı koşullarda biyolojik arıtım için elverişsizdir (Canizares ve diğ., 2004).

5 mg/L' nin altındaki atıklar seyreltik atıklar grubuna girmektedir. Çok yüksek konsantrasyonlar dışında, biyolojik arıtma genellikle fenol'ü 0,5–1 mg/L' ye kadar düşürebilmektedir. Seyreltik fenolik atıkların arıtılmasında kimyasal ya da

fizikokimyasal yöntemler biyolojik yöntemlerin yerini tutmaktadır. Aynı zamanda adsorpsiyon yöntemi de seyreltik atık suların arıtılmasında etkili bir yöntemdir (Alpağut, 1995).

Kullanılan bu yöntemlerle kalıcı, toksik organik madde giderimi verimi düşük olmaktadır. Biyolojik yöntemler, organik atıkların arıtılmasında en çok kullanılan yöntemler olmakla birlikte, birçok toksik karışımın mikroorganizmalara karşı öldürücü olması, bazı kimyasal maddelerin biyolojik olarak bozulması sonucunda ise daha toksik ürünlerin meydana gelebilmesi nedeniyle yöntemin uygulanabilirliği sınırlıdır. Fizikokimyasal yöntemler (koagulasyon-floklaştırma, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) ise etkili olabilmelerine rağmen, kirleticinin bir ortamdan başka bir ortama geçirilmesinden dolayı pek tercih edilmemektedir. Distilasyon ve adsorpsiyon üniteleri ile kalıcı ve toksik organik madde gideriminde yüksek verimler elde edilmesine rağmen, oldukça pahalı yöntemlerdir. Bundan dolayı, son yıllarda toksik maddelerin zararsız bileşenlere dönüşümünün sağlandığı prosesler ile ilgili araştırmalar sürdürülmektedir.

Son yıllarda ileri oksidasyon prosesleri (İOP), bu tür atık suların arıtımında oldukça etkili yöntemler olarak önem kazanmaktadır. İOP yöntemleri oldukça etkili hidroksil radikallerin ($OH^{\bullet}$ redoks potansiyeli = 2,8 eV) (Masten ve diğ., 1994) oluşumuna dayalı bir yöntem olup, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir (Esplugas ve diğ., 1994). Hidroksil radikalleri hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan reaksiyona girmektedir (Buxton ve diğ., 1998). Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesine, kirletici organik maddelerin tamamen mineralizasyona uğramasına, CO_2 ve H_2O gibi son ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır (Legrini ve diğ., 1993).

İleri oksidayon prosesleri, verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle ümit verici bir yöntem olarak görünmektedirler. Hidroksil radikalleri, suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler. Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslere bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidanlardır (Akbal ve Balkaya, 2002; Üstün ve diğ., 2007).

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında, O_3 ya da H_2O_2 gibi oksitleyici maddelerin, TiO_2 gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri yer almaktadır (Akbal ve Balkaya, 2002). Bu sistemler içerisinde heterojen fotokataliz ise birçok organik kirliliğin tam mineralizasyonunu sağlayan önemli yıkıcı bir teknoloji olarak bilinmektedir (Kansal ve diğ., 2007).

Fotokatalitik oksidasyonla kirlilikler giderilirken, sistemde TiO_2, $BiVO_4$ gibi zehirli olmayan, ucuz, kararlı yarı iletkenler katalizör olarak kullanılmakta ve uygun dalga boylu bir ışınla (UV) ışınlanmaktadır. Böylece katalizör yüzeyinde elektron-boşluk çiftleri oluşmakta ve bu çiftler redoks tepkimelerine girerek hidroksil radikalleri üretmektedir.

UV ışığı ile gerçekleştirilen İOP proseslerinin en önemli problemlerinden biri UV lambasının yüksek derecede elektrik enerjisi gereksinimi olup, işletme masraflarının artmasına neden olmaktadır. Bu nedenden dolayı reaksiyon süresinin minimize edilmesi ve ayrıca diğer reaksiyon koşullarının (pH, kimyasal madde seçimi ve konsantrasyonu, kirletici/oksidant madde oranı vb.) optimize edilerek, enerji gereksiniminin azaltılması gerekmektedir. UV kullanımından kaynaklanan yüksek enerji gereksiniminden dolayı UV ışığı üretiminde doğal bir kaynak olan güneş kullanılmaya başlanmıştır (Malato ve diğ., 2002; Malato ve diğ., 2003; Bahnemann, 2004).

Güneş ışığı etkisiyle fotokatalizör varlığında kirleticilerin bozunumu ile ilgili en azından son 30 yıldır bilimsel araştırmalar gerçekleştirilmesine rağmen, prosesin endüstriyel ve ticari uygulamaları, mühendislik ve mühendislik projelendirme sistemleri yalnızca son yıllarda gelişme göstermiştir (Malato ve diğ., 1997). Bu yöntemle atık suların arıtımı, halen birkaç deneysel işletme ile sınırlıdır. Bu tesislere örnek olarak, Almanya ve Amerika Birleşik Devletleri'nde 1-6 m^3/saatlik akış hızları ile işletilen tesisler örnek verilebilir (Goswami, 1995; Freudenhammer ve diğ, 1997).

Güneş ışığından yararlanarak sulardaki kirleticilerin bozunumu diğer arıtım teknolojileri ile kıyaslandığında, dikkate değer ölçüde düşük enerji gereksinimi ve yerinde arıtım imkanı gibi avantajlara sahiptir (Mehos ve Turchi, 1993). Çeşitli araştırıcılar tarafından

arazide pilot ölçekte gerçekleştirilen çalışmalarda, laboratuarda UV lambası ile gerçekleştirilen fotokatalitik bozunma çalışmalarında elde edilen verimlere ulaşıldığı literatürlerden bilinmektedir (Freudenhammer ve diğ., 1997; Goslich ve diğ., 1997). Bu çalışmalarda ayrıca, doğal ortamda katalizör varlığında güneş ışığı etkisiyle kirleticilerin bozunumunun yalnızca Akdeniz ülkeleri gibi bol güneş alan ülkelerde etkin olmadığı, güneşten az veya çok yararlanabilen tüm alanlarda etkili olduğu ifade edilmektedir. En önemlisi, bu teknolojinin doğanın kendi kendini temizleme mekanizması ile pek çok benzerliklere sahip olmasıdır. Bu prosesler gelişmiş ülkelerde olduğu kadar gelişmekte olan ülkelerde de çeşitli alanlarda kullanıma sunulabilmektedir.

Güneş oksidasyonu, Türkiye gibi uzun bir yaz dönemine sahip ülkeler için oldukça ekonomik ve yüksek verim elde edilebilen bir yöntemdir.

2.2. NANOTEKNOLOJİ, NANO MATERYALLER VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİ

Nano kelimesi, Yunanca "cüce" anlamındaki "nanos"tan gelmekte olup, herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Nanoyapılar uzunluk olarak bakıldığında yaklaşık 10-100 atomluk sistemlere (10^{-9} metre) karşılık gelmektedir. İnsan saç teli çapının yaklaşık 100000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılmaktadır. Bir başka deyişle, bir nanometre içine yan yana ancak 2-3 atom dizilebilmektedir.

Nanoteknoloji en az bir boyutu nanometre ölçeğinde olan materyal ve aletlerin tasarımı, sentezi, karakterize edilmesi ve uygulanmasıyla ilgili mühendislik ve bilim dalı şeklinde tanımlanır. Nanoteknoloji, atomları tek tek kullanarak, yalnızca çalışabilen değil, iş gören, makro dünyada olmayan niteliklere sahip aygıtların üretilmesini ve kullanılmasını amaçlayan bir alandır.

Yapılan araştırmalar bir malzemenin boyutu küçüldükçe malzemeye ait yeni özelliklerin ortaya çıktığını göstermektedir. Boyutlar nanometre ölçeklerine yaklaşırken malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne girmekte, elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin bir hal almaktadır.

Daha da önemlisi, malzemeyi oluşturan atom sayısı 100'ler düzeyine inince, atomsal yapının geometrisi hatta atom sayısının kendisi bile fiziksel özelliklerin belirlenmesinde etken rol oynuyor. Nano ölçeklerdeki bir yapıya yeni eklenen her atomun fiziksel özelliklerde neden olduğu değişiklikler, bu atomun cinsine, nano yapının türüne ve geometrisine bağlı olarak farklılık gösteriyor. Nano ölçeklerde atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmekte; mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir (Çıracı, 2005; Aydınlı ve Dana, 2005).

Olağan halde elektriği ve ışığı iletmeyen maddelerin, nano boyutta tam tersi özellikler göstermesi ve olağan boyutta sert olmayan maddelerin nano boyutta elmastan bile sert davranış göstermelerinin anlaşılması, günümüzde nanoteknolojiyi gündeme getirmiştir. Malzemeler nano boyutta küçültüldüğü zaman, normalde görmediğimiz yeni üstün özelliklerin ortaya çıkması; böylece üretilen nanoteknoloji ürünlerinin daha dayanıklı, daha hafif ve daha hassas özellikle donatılmış olması günümüzde nanoteknolojiyi ilgi odağı haline getirmiştir.

Son yıllarda, kimyasal tepkimelerin kontrolü, kinetiği, akıllı moleküllerle kimyasal tepkimelerin ve enzimatik olayların yönlendirilmesi, kristal düzeni, yüzey kimyası ve yüzey/ara yüzey özellik ve ilişkilerinin araştırılması, bu tekniklere uygun analiz ve kontrol sistemlerinin geliştirilmesi alanındaki gelişmeler kimyacıları nanoteknolojiye yönlendirmiştir (Gürkaynak, 2007).

İstenilen ve özellikleri tasarlanabilen nano boyutlu partiküllerin sentezlenebilmesi katı hal kimyası çalışmaları kapsamındaki en yeni konular arasındadır. İyi kalitede bir nano partikülden beklenen özellikler; uygun bir partikül büyüklüğüne, yüksek yüzey alanına ve geniş por hacmine sahip olabilmesi ve aynı zamanda da kimyasal, termal, hidrotermal ve mekanik dayanıklılığın yüksek olmasıdır. Partikülleri boyutlarına göre şu şekilde sıralayabiliriz;

- ❖ Mikro-gözenekliler: por büyüklüğü < 2 nm
- ❖ Mezo-gözenekliler: 2 nm < por büyüklüğü < 50 nm
- ❖ Makro gözenekliler: por büyüklüğü > 50 nm

Halen makro-gözenekli yapıdaki bileşiklerin düşük yüzey alanları, büyük ve homojen olmayan por dağılımları nedeni ile kullanım alanları sınırlıdır. Buna karşılık mikro ya da mezo gözenekli yapıdaki partiküller ki; genellikle nanopartiküller olarak adlandırılan materyaller partikül büyüklüğünün çok önemli olduğu birçok katalitik reaksiyonlarda ve ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır (Gürkaynak, 2007).

Katı hal kimyası en çok yeni sentez metotlarının geliştirilmesi, sentezlenen maddelerin karakterize edilmesi ve yapılarının aydınlatılmasını incelemektedir. İstenilen maddelerin mikro ve nano boyutta sentezlenebilmesi esas zor olan kısımdır. Nano kimyanın ilgilendiği kısım daha çok büyüklüğü 1-100 nm arasında olan maddelerin sentezi ve karakterizasyonu için yeni metotlar geliştirilmesidir. Nano boyutlu maddeler bileşimlerine, büyüklüklerine ve şekil özelliklerine bağlı olarak, kullanım alanlarına göre yeni ve farklı elektronik, optik, magnetik, fotokimyasal, elektrokimyasal, katalitik ve mekanik özellikler göstermektedir (Chakravorty, 1993).

Yığın kristaller durumunda malzemenin özellikleri çoğunlukla kimyasal bileşime bağlıdır ve genellikle partikül büyüklüğünden bağımsızdır. Fakat kristallerin büyüklüğü nanometre seviyesine indiğinde, kristalin elektronik yapısı bilinen bant modellerinden farklı ve kuntum enerji seviyelerine modifiye olur. Bu durumda malzemenin özellikleri büyük oranda partikül büyüklüğüne bağlıdır (Gürkaynak, 2007).

Nano malzemelerin karakteristiği temel olarak aşağıdaki özelliklerle belirlenir.

1- Tane boyutu ve dağılımı
2- Yüzey enerjisi
3- Yüzey yapısı
4- Yüzey özellikleri

Yüzey özellikleri dahilinde incelenebilecek yüzey/hacim oranı nano malzemeler için önemli bir parametredir. Mikro veya mezo gözenekli yapıdaki malzemenin partikül boyutu küçüldükçe yüzey/hacim oranı artacaktır. Yüksek yüzey/hacim oranı yüksek katalitik aktiviteyi sağlamaktadır. Nano kristal atomların çoğu yüzeyde bulunduklarından nano parçacıkların yüzeyi, malzemenin özelliklerinin belirlenmesinde

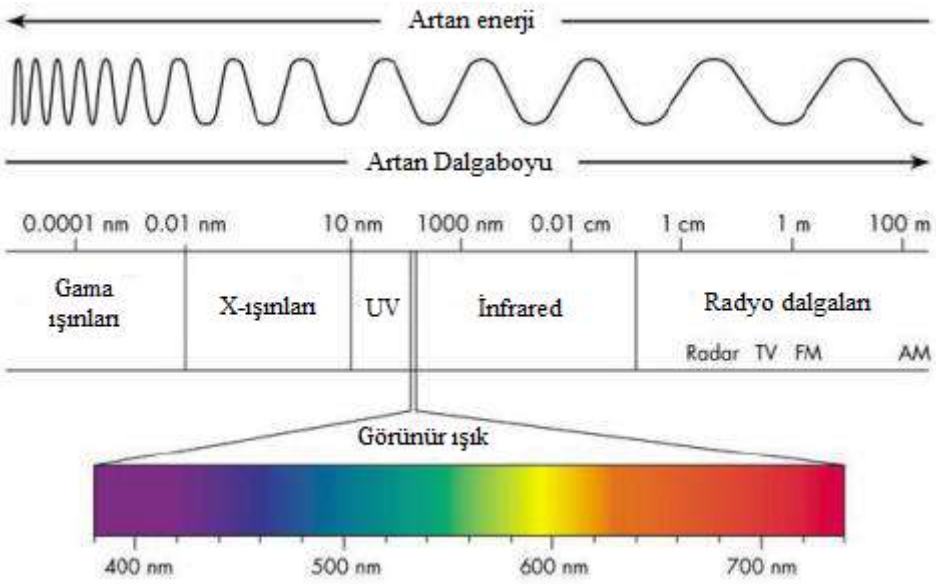
büyük önem taşır. Bu atomlar yığın halinde bulunan atomlara kıyasla kimyasal olarak daha aktiftirler.

Katı katalizörlerin kullanıldığı heterojen proseslerde reaksiyonlar katalizörün iç ve dış yüzeyinde gerçekleşir. Dolayısıyla ürün oluşum hızı, reaktanın katalizör yüzeyinde ulaşabildiği alan ile doğru ilişkilidir (Smith, 1981). Reaktanın katalizör yüzeyinde ulaştığı alan ne kadar büyükse birim zamanda katalizör miktarı başına ürüne dönüşen reaktan miktarı da o kadar fazladır. Daha önce bahsedilen nano malzemelerin sahip olduğu yüksek yüzey/hacim oranı, heterojen proseslerde gerçekleşen reaksiyon mekanizmasının yüzeyle ilişkili olduğunun açıklanmasıyla değer kazanmaktadır. Yani geniş yüzey alanına sahip olma özellikleri sayesinde nano malzemeler kimyasal reaksiyonlarda yüksek katalitik aktivite gösterirler ve nanokatalizör olarak nitelendirilirler. Fakat, katalitik etkiyi belirlemede yüzey alanı tek bir parametre değildir, reaktanın katı katalizör yüzeyinde adsorplandığı, reaksiyonun gerçekleşmesinden sorumlu aktif sitelerin varlığı da önemli bir parametredir (Smith, 1981).

Nanoteknoloji ile katalizörler birbirini tamamlamaktadır. Böylelikle nanokatalizörle nanoteknolojinin çok önemli bir parçası olmuştur. Nanokatalizörlerin bilinen katalizörlere göre daha yüksek aktiviteleri ve daha iyi seçicilikleri vardır. Bu yüksek aktivite ve seçicilik nanokatalizörlerin daha büyük yüzey alanlarından, yüzeyde bulunan atomlarının daha büyük oranlarından ve kendilerine özel kristal yapılarından kaynaklanmaktadır (Kerkez, 2008).

2.3. FOTOKİMYA

Fotokimya, 100-1000 nm dalgaboyundaki ışığın atom ya da moleküller tarafından absorplanması sonucunda meydana gelen kimyasal olayların incelendiği bilim dalıdır. Şekil 2.2'de elekromanyetik spektrum görülmektedir.



Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrum.

Organik, inorganik kimya ve biyokimyayı kapsayan pek çok fotokimyasal reaksiyon bulunmaktadır. Fotokimya kimya ile fiziğin dönüm noktasında bulunmaktadır. Fotokimyasal prosesler absorbsiyon ve emisyon gibi kimyasal bir değişim içermeyen fiziksel prosesleri de kapsamaktadır (Kambur, 2010).

Molekül tarafından absorplanan ışımanın, moleküldeki fotokimyasal reaksiyonların oluşmasında etkli olduğu ilk defa Grotthus (1817) ve Draper (1843) tarafından ileri sürülmüştür. Stark (1908-1912) ve Einstein (1912-1913) ise, ışık ile oluşturulan kimyasal reaksiyonlarda rol alan her molekülün, reaksiyona neden olan ışımanın bir kuantumunu absorpladığını söylemişlerdir.

Genel olarak fotokimyada dört kural bulunmaktadır:

1) Bir sistemdeki fotokimyasal reaksiyonlara, sadece absorplanan ışıma neden olur.
2) Molekül, fotokimyasal olaylar zincirindeki ilk uyarılmış seviyeye, absorpladığı foton tarafından çıkarılır.
3) Molekül tarafından absorplanan her fotonun, en düşük uyarılmış singlet S_1 veya triplet T_1 seviyelerini belli bir doldurma olasılığı vardır.
4) En düşük uyarılmış singlet veya triplet seviyeler, hemen bütün organik fotokimyasal olaylarda başlama noktasıdır.

2.3.1. Fotokimyasal Reaksiyonların Özellikleri

Fotokatalitik tepkimeler gaz ya da sıvı fazda katalizör tarafından üretilen serbest radikal tepkimeleridir ve birçok redoks tepkimesi fotokatalitik yöntemle gerçekleştirilebilir.

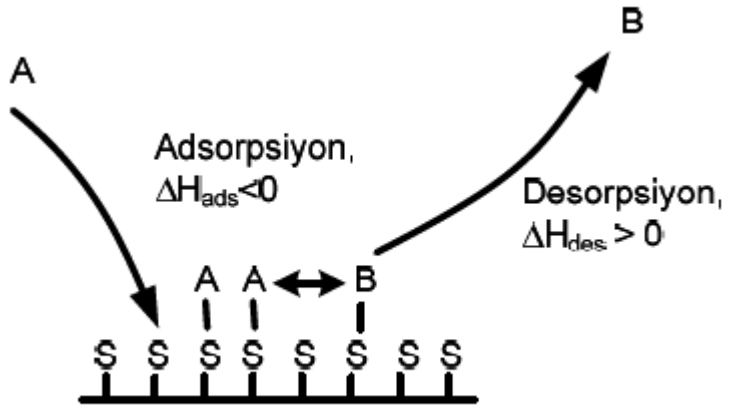
Fotokimyasal tepkimeler genellikle oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta gerçekleşebildikleri, şekil seçici olmamaları nedeniyle birçok farklı reaktifin oksitlenme, indirgenme tepkimesini gerçekleştirebilmeleri, dışarıdan ısı enerjisine gerek duymamaları nedeniyle oldukça önemli avantajlar sağlamaktadır.

Herhangi bir heterojen katalitik tepkime sistemi göz önüne alındığında, katalitik tepkime hızını belirleyen faktörler katalizör taneciği dışındaki ve içindeki faktörler olmak üzere ayrı başlıklar altında incelenmelidir.

Fotokatalitik reaksiyonlar yarı iletkenlerin yüzeylerinde gerçekleşir (Diller, 2010). Katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonda, reaktanın katalizör yüzeyinde adsorplanması ile başlayıp, parçalanma olayı sona erinceye kadar devam eder.

Fotokataliz temel olarak birbirinden bağımsız beş basamakta gerçekleşir. Heterojen katalizör yüzeyinde gerçekleşen olaylar Şekil 2.3'te gösterilmiştir

1- Reaktiflerin akışkan ortamından katalizör dış yüzeyine transferi,
2- En az bir reaktifin yüzeye soğurulması,
3- Reaktifin yüzeyde tepkimesi ve ürünün yüzeyde oluşması,
4- Ürünün katalizör dış yüzeyinden desorpsiyonu,
5- Ürünün akışkan ortamına transferi.



Şekil 2.3: Heterojen katalizör yüzeyinde soğurma, tepkime ve desorpsiyon adımları (Karakaş ve diğ., 2008).

Heterojen fotokatalizörler katı fazındaki katalizörlerin gaz ya da sıvı fazında bulunan tepkime ortamındaki fotonların soğurulması sonucunda serbest radikallerin üretilmesini hızlandırır. Valens bandı ile iletim bandı arasındaki enerji seviyelerinin çok yüksek olması nedeniyle ametaller, UV ve görünür dalga boyundaki ışıkla uyarılamazlar.

Benzeri şekilde valens bantları ile iletim bantları arasındaki elektronların enerji farkı negatif olan metaller, UV ve görünür dalga boyundaki ışığı soğurarak sadece ısıya çevirebilirler. Heterojen fotokatalizörler UV ve görünür dalga boyundaki fotonları soğurabildikleri için yarı iletken temellidir. Yarı iletken metal oksit yüzeylerde enerjetik fotonların soğurulması ve bunun sonucunda fotokatalitik tepkimenin meydana gelmesi birçok adımdan oluşan zincir tepkimeleridir. Sistematik olarak incelendiğinde, bu tepkimeleri aşağıdaki gibi gruplamak mümkündür:

1- Yük taşıyıcıların oluşması,
2- Yük taşıyıcıların tutuklanması,
3- Yük taşıyıcıların tekrar birleşmesi,
4- Fotokatalitik degredasyon.

Işığın soğurulması bir fotokatalitik tepkime sisteminin ilk adımı olup bant aralığı enerjisinden daha yüksek enerjiye sahip, genellikle UV dalga boyundaki fotonların malzeme tarafından soğurulmasıdır. Foton enerjisinin soğurulması sonucunda yarı

iletken malzemelerin (MO) valens bandında bulunan elektronlar, iletim bandına geçerek malzeme yüzeyinde elektron/boşluk (e^-/h^+) çiftlerinin oluşmasına neden olurlar (Jaeger, 1979; Prairie, 1993).

$$MO + h\nu \Rightarrow MO\ (h^+ - e^-) \qquad (2.1)$$

Metallerde valens ve iletim bandı arasında süreklilik olduğundan elektron ve boşluklar oldukça kısa bir sürede tekrar birleşirler. Ancak, yarı metaller ya da iletkenlerde elektron ve boşluklar kristalit yüzeyine kadar difüzyon ile aktarılabilir, yüzeyde soğurulmuş ve denge derişimlerinde bulunan su (H_2O), oksijen (O_2) gibi moleküllerle etkileşime girerek tutuklanırlar. Tutuklanma tepkimeleri sırasında elektronlar (e^-) için elektron akseptörü (alıcı) ve boşluklar (h^+) ise elektron donorları (verici) ile sahip oldukları yükle uyumlu olarak tepkimeye girerler ve hidroksil radikalini oluştururlar.

Fotokimyasal reaksiyonların avantajları şu şekilde sıralanabilir:

1-Işık, büyük oranda spesifik ve ekolojik bir reaktif olarak düşünülebilir.
2-Fotokimyasal reaksiyonlar termal olanlara göre daha ılımlı koşullarda (basınç ve sıcaklık) gerçekleşir.
3-Genellikle oda sıcaklığında ya da altında çalışıldığı için endüstriyel proseslerin güvenliği açısından önemli bir durumdur.
4-Pek çok geleneksel sentez fotokimyasal adımlar eklenerek kısaltılabilir.

2.3.2. Fotokimya Uygulamaları

Endüstrideki fotokimya uygulamaları aşağıdaki gruplar altında toplanmaktadır.

- Lüminesans
- Işıksız deaktivasyon
- Elektron transferi
- Enerji transferi
- İzomerleşme
- Katılma
- Hidrojen ayrılması

- Parçalanma

2.4. FOTOKATALİTİK REAKSİYONLAR İÇİN KATALİZÖRLER

2.4.1. Fotokatalizörler

Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması gereklidir:

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

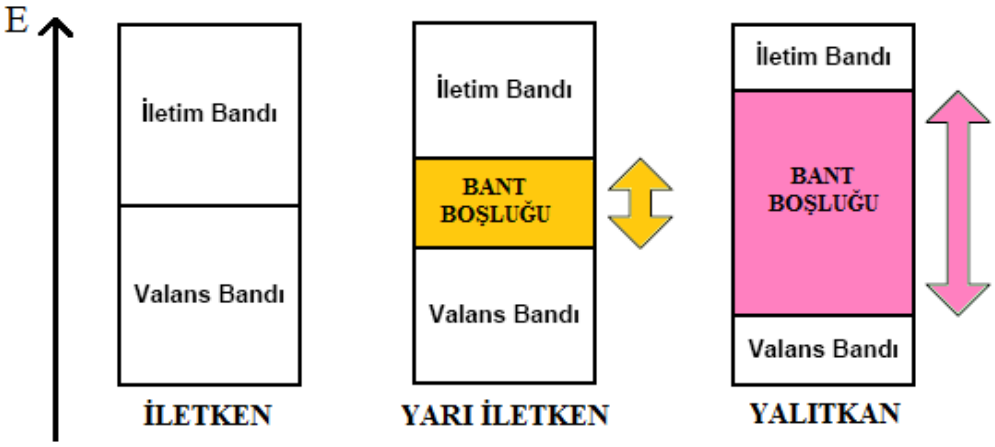
Yukarıdaki özelliklerden biri sağlanamıyorsa ideal bir fotokatalizörden bahsetmek oldukça zordur (Sayılkan, 2007).

Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde, fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir (Mylonas, 1994).

Heterojen fotokatalizörler ılımlı veya tam yükseltgenme, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, suların ve değişik yüzeylerin temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterilerin, virüslerin, kötü kokuların katalitik olarak parçalanması sonucu uzaklaştırılması gibi birçok amaca yönelik tepkimelerde kullanılmaktadır. Bu tepkimelerin yer aldığı teknoloji ise, ileri oksidasyon teknolojileri olarak tanımlanmaktadır. Heterojen

fotokatalizörler normal olarak katı/sıvı veya katı/gaz ara yüzeyinde, gaz faz, sulu çözelti veya saf organik sıvı faz gibi değişik ortamlarda etkili olabilirler.

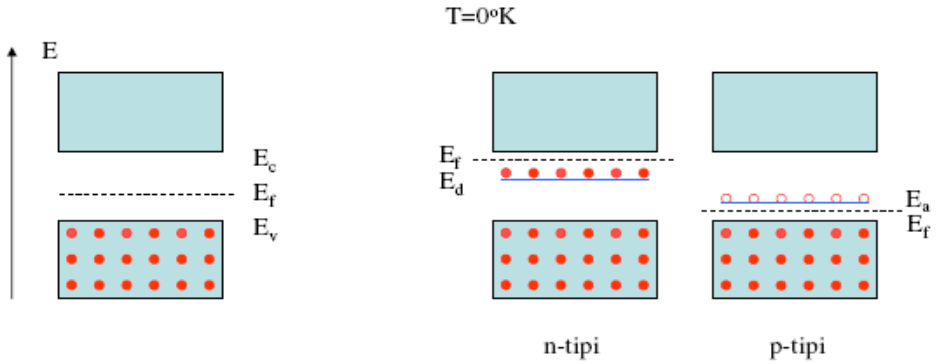
Heterojen fotokatalizörler olarak yarı iletken metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yarı iletken maddeler, "bant teorisi" ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri "bant" adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar (Lubkin, 1996). Materyaller bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. İletken maddelerde değerlik bandı (valans bandı) ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerde bu bant boşluğu yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine neden olan etki ışık ise bu tür maddelere "fotokatalizör" adı verilir. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları Şekil 2.4'te görülmektedir.



Şekil 2.4: İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri.

Bant teorisine göre, değerlik bandı uygulanacak bir dış etki ile uyarılabilecek elektronlarla dolu enerji seviyesi olarak, iletkenlik bandı ise, elektronlar uyarılıncaya kadar boş kalan enerji seviyesi olarak tanımlanır. Şekil 2.4'te gösterilen bant boşluğu, bant enerji aralığının ortasındaki enerji seviyesidir. Bu enerji seviyesi, yarı iletkenin sentez aşamasında ilave edilen herhangi bir katkı maddesinin türüne ve derişimine göre değişmektedir. İlave edilen katkı maddesinin (genellikle geçiş metal iyonu ve az da olsa

ametaller) türüne göre yarı iletken, n-tipi veya p-tipi yarı iletken özelliği kazanmaktadır. Bu iki tip yarı iletken için enerji aralıkları Şekil 2.5'te gösterilmektedir.



Şekil 2.5: n-tipi ve p-tipi yarı iletkenlere ait enerji seviyeleri (Sarı, 2008).

Bu tip yarı iletkenler için E_f olarak tanımlanan enerji seviyesi,

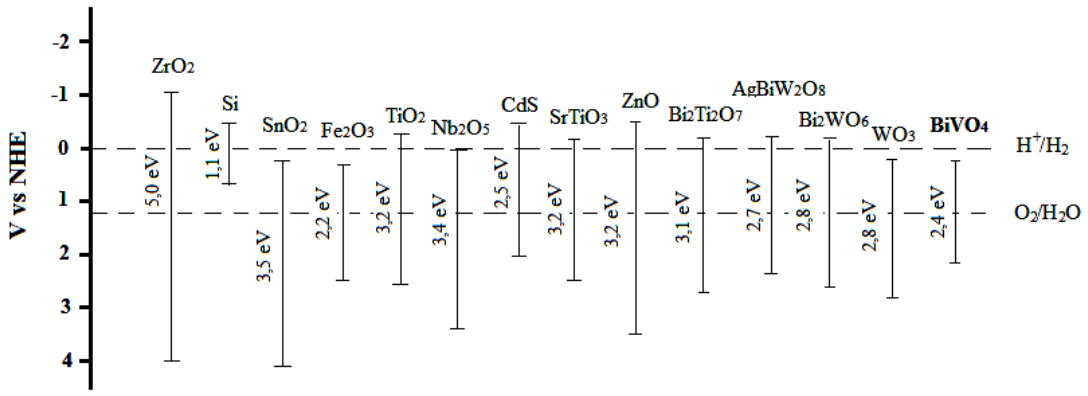
$$E_f = E_i + k_b T_{ln}[N_d/n_i] \quad (2.2)$$

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

Yarı iletkenlerin fotokatalitik reaksiyonlarda kullanımına ait reaksiyon mekanizması ilerleyen konularda yer alacaktır.

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

maddenin redoks potansiyeline bağlıdır. Şekil 2.6'da bu yarı iletkenlerden bazılarının bant boşluğu enerjileri görülmektedir (Sayılkan, 2007).



Şekil 2.6: Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjileri (Sayılkan, 2007).

Elektron transferinin gerçekleşmesi için, fotokatalizör yüzeyine adsorplanan maddenin indirgenme potansiyeli, yarı iletkenin iletkenlik bant potansiyelinden düşük olmalıdır. Elektronun uyarılması sonucu değerlik bandında oluşan boşluğun enerji seviyesi ise, suyun yükseltgenme potansiyelinden daha büyük olmalıdır ki ancak bu koşulda elektroliz olayı gerçekleşebilir.

Bazı yarı iletkenler kimyasal olayları katalizleyecek veya hızlandıracak yeterli bant boşluk enerjisine sahip olmalarına rağmen çeşitli nedenlerle fotokatalizör olarak kullanılmazlar. Örneğin; ZrO_2'in bant boşluk enerjisi, suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak şekilde oldukça büyük olarak görülmektedir (5 eV). Fotokatalizörün uyarılması için gerekli olan enerji arttıkça, onu uyaracak olan fotonun dalga boyu küçülmekte ve elektromanyetik spektrumun uzak ultraviyole bölgesine doğru kaymakta (Karunakaran ve Senthilvelan, 2007), bu da fotokatalizörün uygulama alanlarını daraltmaktadır.

CdS'nin bant boşluğu enerjisi 2.5 eV değerinde ve suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak şekildedir. Ancak bu bileşiğin ışık ile uyarılması sonucu, iletkenlik bandına geçen elektronun, iletkenlik bandında kalma süresi oldukça kısadır (Reutergardh ve Langphasuk, 1997). Uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi arttıkça

fotokatalitik etkinlik artacağından, kadmiyum sülfürün fotokatalizör olarak etkin bir şekilde kullanılamayacağı söylenebilir.

Fotokatalizörlerin redoks potansiyelleri, sahip oldukları bant boşluk aralığında olmalıdır ki, bu durum; Şekil 2.6'da görüldüğü gibi sadece TiO_2, ZnO, $Bi_2Ti_2O_7$, $AgBiW_2O_8$ ve Bi_2WO_6'da görülmektedir. $BiVO_4$ hidrojen üretimi için elverişli değildir, ancak çevresel iyileştirme için iyi bir fotokatalizördür.

ABO_3 yapısında ve (A: Toprak alkali metal ve B: Geçiş metali) yüksek saflıkta olan perovskit oksit tozlar, yaygın olarak elektro optik malzemelerin, ince film elektronik bileşenlerin ve yoğun ferroelektrik malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca perovskitlerin yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinde iyi bir katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir (Arai ve diğ., 1986; Lennikov ve diğ., 2007). Ancak, küçük yüzey alanı ve katıların homojenliğinin az olması, reaksiyonu başlatıcılar ve katı faz arasındaki reaksiyonun tamamlanması gibi nedenlerden dolayı, katalizörlerin hazırlanması için ilgi çekici değildir. Yaygın olarak titanatların ($MTiO_3$; M: iki değerlikli metal) hazırlanması, metal karbonat ve titanyum oksidin 1000 °C' nin üzerinde kalsinasyonu ve sürekli öğütmeyi gerektirmektedir (Mo ve Ching, 1995). Bu oksitlerin sentezi ucuz, basit ve kolaydır. Ancak, hazırlanan bu malzemeler, yaklaşık 1 m^2/g kadar küçük olan yüzey alanına ve oldukça düşük homojenliğe sahip oldukları için, katı başlatıcıyla aralarındaki reaksiyonu tamamlayamazlar (Arai ve diğ., 1986). ZnO ise sulu ortamda uzun süre kararlı olamadığı ve hidroksitine, $Zn(OH)_2$, dönüştüğü için kullanılmamaktadır. Ayrıca, Şekil 2.5'de görülen yarı iletkenlerden bazıları, sulu ortamda uzun süre kararlı olamamaktadır. Hatta n-Si örneğinde olduğu gibi, bazı durumlarda foto yükseltgenme kinetikleri de zayıf olabilmektedir. Örneğin, Fe_2O_3 fotokatodik korozyona uğrarken, metal sülfürler fotoanodik korozyona uğradıkları için kararsızdırlar (Fox ve Dulay, 1993).

Diğer bütün metal oksitlerin fotokatalizör olarak kullanılmasındaki eksiklikleri değerlendirildiğinde, en etkin olanının (bant boşluğu enerjisinin değeri, bu enerji aralığının pozisyonu ve daha sonra anlatılacak olan birçok faktör açısından) TiO_2 olduğu net bir şekilde görülmektedir (Sayılkan, 2007). Ancak, TiO_2 yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3,2 eV bant boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV-A

ışık (λ< 387 nm) veya görülür ışık ile uyarılabilir. Bu ışık güneş ışınlarının yalnızca % 4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır. Ayrıca TiO_2 taneciklerindeki elektron-delik (e^-/h^+) çiftlerinin yeniden birleşmesi nano saniyeler boyutundadır. Dolayısıyla bu durum kuantum verimini düşürmektedir ve TiO_2'nin pratik uygulamalardaki kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle, yüksek fotokatalitik aktivite gösterebilen orijinal malzemelerden sentezlenen, dar bant boşluğuna (Eg<3,0 eV) sahip, özellikle görünür alanda aktif olabilecek yeni katalizörlerin sentezlenmesi gereksinimi ortaya çıkmaktadır.

Son yıllarda, görünür ışığa duyarlı fotokataliz reaksiyonları geliştirmek için $CdIn_2S_4$, Ag_3VO_4, $BiVO_4$, $InNbO_4$, $InVO_4$, $FeVO_4$, $CeVO_4$, $LaVO_4$, $PrVO_4$, $GdVO_4$ ve $NdVO_4$ gibi dar bant boşluğuna sahip yarı iletkenler kullanılarak çok sayıda yeni yarı iletken fotokatalizör sentezlenmiştir (Kohtani ve diğ., 2002; Deng ve diğ., 2008). Bu yeni fotokatalizörlerin dar bant boşluğu, elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına geçişini kolaylaştırmakta, böylece malzemenin fotokatalitik aktivitesi artmış olmaktadır.

Bu katalizörler arasında $BiVO_4$, görünür ışık altındaki mükemmel fotokatalitik performansı, düşük bant boşluk enerjisi (2,4 eV), zehirli olmaması, ferroelastiklik ve iyonik iletkenlik gibi ilginç teknolojik özelliklere sahip olması nedeniyle son yıllarda dikkatleri üzerine çekmektedir.

Literatürde fotokatalitik fenol bozunması ile ilgili yapılan çalışmalarda yaygın olarak kullanılan katalizörler ve bu katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlar sonucunda elde edilen dönüşümler Tablo 2.3'te görülmektedir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, fenol bozunması üzerine pek çok katalizörle çalışılmış olsa da bozunma reaksiyonlarının uzun sürelerde gerçekleştiği görülmektedir. Kullanılan bu fotokatalizörler arasında $BiVO_4$ katalizörleri de bulunmaktadır. Ancak, $BiVO_4$ katalizörleri ile yapılan çalışmalarda, elde edilen en kısa süre F-$BiVO_4$ katalizörü varlığında 120 dakikadır (Jiang ve diğ., 2013). Bu konuda sentezlenecek kompozit yapıdaki $BiVO_4$ katalizörü ile daha kısa sürede hızlı bir

bozunma sağlanabilmesi açısından literatürdeki bu çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

Tablo 2.3: Fenol'ün fotokatalitik bozunmasında kullanılan katalizörler.

Katalizör	Fenol dönüşümü (%)	Süre (dak)	Kaynak
$Bi_2WO_6/BiVO_4$	81	360	Zhang ve diğ. (2012)
$Cu_2O/BiVO_4$	40	360	Wang ve diğ. (2013)
$BiVO_4$(P123+H_2O_2)	91	240	Jiang ve diğ. (2012)
$BiVO_4$(DA+H_2O_2)	96	240	Jiang ve diğ. (2011)
Cu-$BiVO_4$	93	210	Gao ve diğ. (2013)
$BiVO_4$(KIT-6)	100	210	Zhang ve diğ. (2013)
Cr(VI)-$BiVO_4$	52	180	Xie ve diğ. (2005)
Co_3O_4-$BiVO_4$	96	180	Long ve diğ. (2006)
F-$BiVO_4$+H_2O_2	100	120	Jiang ve diğ. (2013)
BBN/$BiVO_4$	75	80	Liu ve diğ. (2010)
TiO_2(P25)	90	300	Zainudin ve diğ. (2010)
TiO_2(P25+H_2O_2)	98	180	Chiou ve diğ. (2008)
TiO_2(H_2O_2)	45	300	Tryba ve diğ. (2006)
ZrO_2-TiO_2	100	75	McMonomon ve diğ. (2011)
CM-n-TiO_2	100	90	Shabon ve diğ. (2013)
Fe-C-TiO_2(H_2O_2)	90	300	Tryba, (2008)
ZnO/α-MnO_2	90	150	Li ve diğ. (2008)
K-ZnO/La_2O_3	98	150	Li ve diğ. (2013)
$ZnFe_2O_4$	73	360	Cao ve diğ. (2009)
Ag_3PO_4/Bi_2WO_6	100	45	Fu ve diğ. (2013)
NiO	100	60	Hayat ve diğ. (2011)
CeO_2/MgAl	50	420	Valente ve diğ. (2011)
Bi_2MoO_6	90	480	Yin ve diğ. (2010)

2.4.1.1. Yarı İletken Fotokatalizörlerin Yüzey Morfolojisi ve Fotokatalitik Verim

Herhangi bir fotokatalitik tepkimenin meydana gelmesi için dış yüzeye ulaşan elektron ve boşluk (e^-/h^+) çiftlerinin tekrar birleşme tepkimesi ile etkisiz hale gelmemesi, diğer bir deyişle kuantum veriminin artması için tanecik yüzeyine yeterli miktarda su (H_2O) ve oksijen (O_2) molekülünün transferi ve tanecik tarafından soğurulan foton miktarına yakın bir yüzey derişimine sahip olması beklenmelidir.

Daha önceki bölümlerde özetlendiği gibi, yük taşıyıcıların tanecik dış yüzeyinde soğurulmuş halde bulunan OH^-, H_2O ve O_2 tarafından tutuklanması, ve serbest radikallere çevrilmesi tamamen tanecik dış yüzeyinde bulunan su ve oksijen derişimine bağlıdır. Fotokatalitik tepkimelerde yüzeye ulasan elektron boşluk çiftlerinin yüzeyde bulunan hidroksi ve oksijen molekülleri ile tutuklanması adımının sınırlayıcı olması

nedeniyle bu derişimin arttırılabilmesi ya da daha fazla yüzey derişimine ulaşılabilmesi için aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

1- Daha yüksek yüzey alanına sahip, dolayısı ile gözenekli katalizör taneciklerinin sentezlenmesi.
2- Yüzeydeki kristal düzensizliklerinin arttırılması, yüzeyde daha asidik merkezlerin yaratılması ve daha yüksek OH^- derişimi sağlanması: Bu amaçla yüksek yüzey enerjisine sahip nano tanecikler ya da mikro mezo gözenekli yapıya sahip yarıiletkenler sentezlenebilir.
3- Pd, Pt, Au, Ag, Fe gibi metalik katalizörlerle desteklenmiş yüzeylerde H_2O ve O_2 için soğurma ve yayılma merkezleri oluşturmak.

Daha geniş yüzey alanına sahip fotokatalizörlerin daha yüksek kuantum verimine sahip oldukları, yüzey alanının özellikle kristalit boyutu küçüldükçe fotokatalitik verim üzerinde daha etkili olduğu literatürde yer alan çalışmalarda tartışılmıştır. Özellikle 10 nm ve daha altında karakteristik boyuta sahip taneciklerde yüksek fotokatalitik verim rapor edilmiştir (Tahiri ve diğ., 1996; Carraway ve diğ., 1994; Zhang ve diğ., 1998). Bu çalışmalarda, nano yapılı yarı iletken tanecik yüzeylerinde elektron ve boşlukların daha hızlı tutuklandıkları, kristalit içerisinde ise tekrar birleşme olasılığının azaldığı sonucu yer almaktadır.

Nano yapılı tanecikler, yüzey atomlarının diğer atomlara oranının çok çok yüksek olması nedeniyle serbest yüzey enerjileri yüksek yapılardır. Serbest yüzey enerjisinin yüksek olması, nano yapı taneciklerin yüzeylerinin daha yüksek kimyasal potansiyele sahip olması ve çevrede bulunan diğer moleküllerle daha güçlü etkileşimde bulunması anlamı taşımaktadır. Bu nedenle, nano yapılı taneciklerin dış yüzeylerde daha fazla oksijen ve hidroksil grubu bulunmakta, yük taşıyıcıların yüzeyde tutuklanma tepkimeleri daha kısa sürede olmakta ve yüklerin tekrar birleşme olasılığı azalmaktadır. Ancak nano taneciklerin en önemli avantajı olan yüksek serbest yüzey enerjilerinin aynı zamanda kararsız olmalarına neden oldukları ve sıcaklık, sıvıların varlığı gibi çevre etkileri ile kolayca yapılarının bozulduğu bilinmektedir. Bu etkileşimlerin başlıca mekanizmaları çok düşük sinterlenme sıcaklığı ve Oswald olgunlaşmasıdır (Deiss ve diğ., 1996; Li ve diğ., 2004). Ancak, yarı iletken metal oksit nano fiberler ve tüpler

(Tian ve diğ., 2003; Li ve Xia, 2003; Tsai ve Teng, 2006), nano plakalar (Ho ve diğ., 2005), nano kürecikler (Curri ve diğ., 2003; Zhou ve Antonietti, 2003) gibi nano yapılı malzemeler konusunda birçok çalışma yapılmaktadır (Chang ve diğ., 2008). Nano taneciklerden oluşan malzemelerin tepkime fazı olan gaz ve sıvı fazında ayırma işlemleri çok güçtür. Bu nedenle, nano tanecikli malzemelerin yüzeye yapıştırılması, ince film haline getirilmeleri ya da aglomerasyon işlemi ile daha büyük tanecikler haline getirilmeleri gerekmektedir. Ancak nano teknolojinin yeni bir alan olmasına ve nano yapılı malzemelerin insan, diğer canlılar ve çevre üzerindeki etkileri henüz tam olarak bilinmemesine rağmen, hava ve suda asılı bulunan nano taneciklerin gelecekte büyük bir sorun teşkil edebileceğini beklemek hayalcilik olmayacaktır (Derfus ve diğ., 2004). Bu nedenle, nano yapılı ince filmlerin üretimi oldukça önem kazanmaktadır.

2.4.1.2. Kuantum Verimi

Üretilen serbest radikallerin kristalit tarafından soğurulan fotonlara olan oranı fotokatalizörün kuantum verimi olarak adlandırılmaktadır.

$$\text{Kuantum Verimi} = \frac{\text{Üretilen Reaktif Sayısı}}{\text{Soğurulan Foton Sayısı}} \tag{2.3}$$

Teorik maksimum değeri 1'e eşittir. Katalizin cinsine, kullanılan deneysel şartlara (konsantrasyonlar, T, m,…) ve özellikle düşünülen reaksiyonun sekline göre geniş aralıkta değişebilir.

Kuantum verimini belirleyen en önemli iki parametre yük taşıyıcıların tekrar birleşme yoluyla kaybedilme düzeyi ile tutuklayıcılar tarafından yakalanması düzeyidir. Yüzeyde herhangi bir elektron alıcı ya da verici (O_2, H_2O vb.) bulunmadığı bir ortamda yük taşıyıcıların birleşme hızı kuantum verimini belirleyen başlıca faktör olmaktadır. Bu nedenle, kuantum verimi elektron-boşluk birleşme hızının diğer tepkime hızlarından daha yüksek olmasından dolayı oldukça düşüktür ve bu nedenle, yüzeydeki yük transferi tepkimelerinin hızlandırılması ile daha yüksek kuantum verimi sağlamak mümkündür (Carp ve diğ., 2004).

Kuantum verimi; aynı reaksiyon için farklı katalizörlerin aktivitesini karşılaştırmak, farklı reaksiyonların izafi fizibilitesini tahmin etmek ve prosesin enerjik (faal) verimini ve maliyeti hesaplamak için imkân verir (Herrmann, 1999).

Bugünkü teknolojide ulaşılan en yüksek kuantum verimi %12 civarındadır (Serpone, 1993). Kuantum veriminin arttırılması için tüm dünyada yoğun çalışmalar sürdürülmekte ve başta yeni jenerasyon güneş pilleri olmak üzere, hidrojen üretimi, su arıtımı, havadaki emisyonların giderimi olmak üzere birçok alanda yavaş da olsa ilerleme sağlanmaktadır.

2.5. FOTOKATALİTİK AKTİVİTEYİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Fotokatalitik aktivite, fotokatalitik reaksiyonun bağıl veya kesin hızı olarak tanımlanmaktadır (Kaneko ve Okura, 2002). Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi; yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu, kristal boyutu ve kristal türü, ilave edilen metal iyonunun türü, miktarı ve bunlardan oluşan oksitler, uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama süresi, ortam sıcaklığı, çözeltideki kirlilik derişimi, ortamda bulunan anyon ve katyonlar ve pH gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Bu faktörlerin hemen hepsi, katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorplanan miktarı, elektron ve boşlukların yeniden birleşmesi ve katalizör yüzeyindeki "aktif kısımların" azlığı veya fazlalığı ile yakından ilişkilidir. Bilindiği gibi elektronların fotokatalizör-çözelti (veya gaz) ara yüzeyine transferi ve $e^-_{İB}$ ile h^+_{DB}'nin yeniden birleşmesine ilişkin yarışmalı reaksiyon özellikle, katalizörün tanecik büyüklüğü, yüzey alanı, kristal ve yüzey yapısı ile son derece ilişkilidir. Fotokatalizörün etkinliğini artırmak için ara yüzeye transfer reaksiyonları zenginleştirilmelidir. Yük ayrımını artırmak ve yük taşıyıcıların tekrar birleşme olasılığını azaltmak kuantum etkisi ile ilişkilidir (Jin ve diğ., 2007). Kristal yapıda meydana gelebilecek kusurların az olması veya hiç olmaması yük taşıyıcılarının birbirinden ayrı tutulmasını sağlayan tuzakların oluşmasına neden olur. Böylece ışın etkisi ile oluşmuş $e^-_{İB}$ ile h^+_{DB}'nin birbirinden ayrı kalma süresinin uzatılmasını sağlar ve yüzeyde adsorbe olan molekülün yükseltgenerek ve/veya indirgenerek parçalanmasını sağlayan transfer olasılığını artırır.

2.5.1. Yüzey Alanı ve Partikül Boyutu

Fotokatalitik olarak herhangi bir kirliliğin katalizör yüzeyinde parçalanarak uzaklaştırılması katalizör yüzeyinde gerçekleştiği için, katalitik aktivite doğrudan adsorpsiyonun gerçekleştiği toplam yüzey alanına ve buna bağlı olarak tanecik boyutuna önemli ölçüde bağlı olacaktır. Bu parametre üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen, fotokatalitik aktivitenin yarı iletkenin yüzey alanından ve tanecik boyutundan nasıl etkilendiği, henüz kesinlik kazanmamıştır (Cazla ve diğ., 2007; Carrera ve diğ., 2007; Jui ve diğ., 2007). Bazı çalışmalarda, katalizörün tanecik boyutu küçük olduğu zaman bu iki yükün ($e^-_{İB}$ ile h^+_{DB}) birbirine çok yakın olacağı ve bunların yeniden birleşme olasılığının fazla olacağı ifade edilirken (Almquist ve Biswas, 2002; Wang ve diğ., 1997), başka çalışmalarda ise bu yüklerin yüzeye daha kolay göç edebileceği ve yüklerin birbirinden ayrı tutulmasını sağlayan tuzakların bulunduğu kısımlara kolayca ulaşabileceği belirtilmektedir (Cao ve diğ., 1999; Kim, 2001).

Tanecik boyutu küçük olan yarı iletkenlerde, iletkenlik bant enerji seviyesi normalden daha yüksek bir değere ulaşırken, değerlik bant seviyesi değişmeden kalır. Bundan dolayı, tanecik boyutu büyüdükçe bant boşluk enerjisi de orantılı olarak daha büyük olacağından yarı iletken, üzerine düşen ışığın çok az kısmını absorplayabilecektir. Bunların sonucunda da yarı iletkenin fotokatalitik etkinliği son derece az olacaktır. Ancak, tanecik boyutunun çok azalmasının da, fotokatalitik aktivitenin her zaman artacağı anlamına gelmediği de bazı deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir (Wang ve diğ., 1997; Zhang ve diğ., 1998).

Bunların yanı sıra, iletkenlik bant enerji seviyesindeki artış, yarı iletkenin yüzeyinde gerçekleşecek olan moleküler oksijenin indirgenme reaksiyonu için gerekli olan redoks potansiyelinin yükselmesine neden olacaktır. Böylece fotokatalizörün etkin aktivitesi için gerekli olan en temel reaksiyonlardan en azından birinin gerçekleşmesini sağlayan potansiyel güç sağlanmış olur (Wang ve diğ., 2000; Choi ve diğ., 1994).

Bunun dışında, katalizörün tanecik boyutu oldukça büyürse, bu kez yük taşıyıcıların hacim birleşmesi olumsuz bir etkiye sebep olmakta ise de bu, tanecik boyutunun

küçülmesi ile aşılacak bir sorun olabilmektedir (Yeung ve diğ., 2003; Martin ve diğ., 1994).

Tanecik boyutundaki azalma aynı zamanda yüzeylerin ve dolayısıyla yüzeyde gerçekleşen adsorpsiyonun artmasına neden olacağından, ara yüz yük taşıyıcıların transfer hızındaki artıştan dolayı etkin bir fotokatalitik aktiviteye sahip olacaktır.

Fotokatalitik çalışmalarda karşılaşılan bir başka sorun ise şudur: Tanecik boyutu belli bir değerin (örneğin 6 nm'nin) altına düştüğünde, yüzey çiftleşmesinin etkin olmaya başlama ihtimalinin olmasıdır. Bunun sonucunda, elektron ve boşlukların büyük bir kısmı yüzeye yakın bölgelerde oluşmakta ve yüzey çiftleşmesi, ara yüzeye yük taşıyıcıların transferinden daha hızlı olmaktadır. Bu nedenle nano-boyuta sahip fotokatalizörler için, uygun boyutta parçacıkların uygun sentez yöntemleri ile sentezi sağlanarak, yüzey rekombinasyon hızındaki artış ve hacim çiftleşmesi hızındaki azalış arasında bir denge sağlanmalıdır.

2.5.2. Metal İyonu İlavesi

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

Yeterli miktarda ışın ile uyarılan elektronlar, değerlik bandından iletkenlik bandına doğru uyarılırken, aktivite göstermek üzere katalizör yüzeyine doğru hareket ederler.

Bunun sonucunda, $e^-_{İB}$ ile h^+_{DB}'nin bir araya gelerek çiftleşmesini engelleyerek, oldukça etkin bir katalitik aktivitenin gerçekleşmesine neden olurlar. Bu potansiyel değişimi, yüzeye ilave edilen metal iyonu (genellikle metal tuzları) aracılığıyla önemli ölçüde değiştirilebilmektedir (Choi ve diğ., 1994; Stathatos ve diğ., 2000). Metal iyonunun ilave edilmesi sonucunda uygun potansiyel değişimi oluşarak, katalizör yüzeyinde indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği bir bölge meydana getirilmiş olur (Sayılkan, 2007).

Yukarıda da bahsedildiği gibi metal veya iyon ilave edilmesinin avantajı, ışınlandırma sırasında $e^-_{İB}$ ile h^+_{DB}'nin yeniden birleşmesini azaltan, ara yüz yük transferinin yani, elektron tutulma hızının artırılmasını sağlar. Diğer bir deyişle bu, yarı iletkenin kristal örgüsü içerisindeki kusurlu bölümlerin azaltılmasına yardımcı olan bir yöntemdir. Taneciklerin iç kısımlarıyla birleştiği zaman, ilave edilen metalin d-elektron konfigürasyonu ve TiO_2'nin bant enerji boşluk seviyesi fotokatalizde oldukça önemli rol oynar. Sonuç olarak, elektron tutulmasının giderek arttığı bu bölgeler, ilave edilen metal iyonunun da etkisi ile yarı iletkenin redoks potansiyelini yük taşıyıcıların örneğin, uyarılan elektronların iletkenlik bandında kalma sürelerini uzatarak, fotokatalitik aktivitenin artmasını sağlarlar. "Yüzey tuzakları" olarak adlandırılan bu bölgeler, şayet elektron derin bölgelerde tutuluyorsa, yük taşıyıcıların ömrünü uzatsa bile, daha düşük redoks potansiyeline sahip olacaklarından fotokatalitik aktivitenin önemli ölçüde azalmasına neden olacaktır.

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

Uygun derişimlerde metal veya iyon ilave edilmesinin en büyük avantajlarından bir tanesi, yarı iletkenin ışık absorpsiyon spektrumunu ultraviyole bölgeden, geniş bir aralıkta görünür bölgeye (>400 nm) yaymasıdır. Örneğin, başlangıçta Sn^{4+} ve Cr^{3+} ilave edilerek sentezlenen TiO_2 yarı iletkenlerin görünür bölgedeki fotokatalitik aktivitesinin, saf TiO_2'ninkine göre son derece yüksek olduğu belirlenmiştir (Venkatachalam ve diğ., 2007; Hung ve diğ., 2007; Kemp ve diğ., 2006). Aynı sonuçlar, niyobyum iyonu,

tungsten oksit ve kobalt iyonunun ilave edilmesi ile de gözlenmiştir (Xie ve Yuan, 2004; Li ve diğ., 2001; Iwasaki ve diğ., 2000).

Fotokatalitik aktivitenin artırılması için, sentez aşamasında ortama genellikle geçiş metal tuzları ilave edilmektedir. Sentez koşullarına bağlı olarak genellikle karışık metal oksitlerden oluşan yarı iletkenler sentezlenmiş olmaktadır. Bu tür karışık oksit yarı iletkenler, başlangıçta geçiş metal oksitlerinin ilave edilmesi ile de doğrudan elde edilebilmektedir. Sentezlenen bu yarı iletkenlerde, her bir metal oksidin sahip olduğu bant enerji aralığı seviyesi, diğerinden farklı olabileceğinden, katalitik aktivite de farklı şekillerde değişebilecektir. Bir metal oksidin bant enerji seviyesi büyük iken, diğerinin küçük veya tersi durum söz konusu olabilir. Burada amaç, farklı bant enerji seviyelerine sahip iki veya daha fazla yarı iletkenin birleştirilerek, yük taşıyıcıların birbirinden ayrı ve kararlı olarak kalmasını sağlayarak, $e^-_{İB}$ ile h^+_{DB}'nin yeniden birleşmesini engellemektedir.

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

2.5.3. Işık Şiddeti

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

ışınlandırıldığında hız, ışık yoğunluğunun karesi ile orantılı olarak artmaktadır (Xiao ve diğ., 2007). Işın şiddeti daha da artırıldığında, gözlenen etki düşük ışın şiddeti ile hemen hemen aynıdır, yani hız ışının yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Eğer çok yüksek ışın şiddeti kullanılacak olursa, bazen elektron ve boşluk çiftinin yeniden bir araya gelmesi söz konusu olabiliyor ki, bu durumda hız arzu edilen oranda artmamış olmaktadır. Işın kaynağı olarak ultraviyole ışın yerine, doğrudan güneş ışınları kullanıldığında, belli bir süre sonunda fotokatalitik parçalanma hızının, başlangıçta arttığı, belirli bir süre sonunda ise sabit kaldığı belirlenmiştir (Almquist ve Biswas, 2002; Ku ve diğ., 2006). Bunun nedeni, belirli bir süre sonunda ışın yoğunluğunda çok fazla değişmenin olmamasıdır.

2.5.4. Başlangıç Kirlilik Derişimi

Fotokatalitik amaçla kullanılacak olan bir yarı iletkenin aktivitesi, ortamda bulunan kirliliğin miktarına da son derece bağlıdır. Genellikle belli bir seviyeye kadar, kirlilik (örneğin boya) derişimindeki artışın, kirliliğin parçalanma hızını artırdığını, ancak derişimde belirli bir seviyeden sonra görülen artışın, kirliliğin parçalanma hızında önemli bir azalmaya sebep olduğu belirlenmiştir. Bir yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesi, dolayısıyla kirliliğin parçalanma hızı, yarı iletken yüzeyinde kirliliği yükseltgeyerek parçalanmasına sebep olan $^{\bullet}OH$ radikalleri ile son derece ilişkilidir. Kirliliğin başlangıç derişimi belirli bir değere kadar arttığı zaman, yükseltgeyici türler ile kirlilik oluşturan moleküller arasında gerçekleşen tepkimenin hızı da artmaktadır. Bu durumda ortamda bulunan kirlilik kolayca yükseltgenerek parçalanmakta ve zararsız türlerin oluşumu kolayca gerçekleşmektedir. Ancak, kirliliği oluşturan molekül derişimi belli bir değerin üzerinde olduğu zaman, yarı iletkenin katalitik aktivitesinde azalma ortaya çıkmaktadır. Çünkü kirlilik oluşturan moleküller, yarı iletkenin yüzeyine düşen ışınla aktif hale geçen bölgelerin kapatılmasına neden olarak, kirliliklerin yükseltgenerek parçalanmasını sağlayan $^{\bullet}OH$ radikallerinin oluşmasını engellemektedir. Diğer bir olası sebep ise, ortamdaki kirlilik moleküllerin derişiminin artması sonucu, katalitik aktivitenin oluşumunu sağlayan ultraviyole ışınlarının önemli bir kısmı, TiO_2 moleküllerine göre, kirlilik oluşturan moleküller tarafından daha çok absorplanarak, yarı iletken yüzeyinde kirlilik moleküllerinin parçalanmasını sağlayan $^{\bullet}OH$ ve $O_2^{\bullet-}$ radikallerinin oluşumunun engellenmesi nedeniyle fotokatalitik parçalanma

tepkimesinin hızının yavaşlamasına neden olmasıdır (Sakthivel ve diğ., 2003; Daneshvar ve diğ., 2003; So ve diğ., 2002).

2.5.5. Fotokatalizör Miktarı

Fotokatalitik tepkimelerde, yarı iletken yüzeyine düşen ışın fotonlarının tamamen soğurulabilmesini sağlamak ve gereksiz yere fazla miktarda yarı iletken kullanımından kaçınmak için, maksimum fotokatalitik aktivite sağlayan katalizör miktarının belirlenmesi gereklidir. Ancak, gerekli olan katalizörün optimum miktarının ne olacağı aynı zamanda ortamdaki kirlilik derişimi ile doğrudan ilişkilidir (Kabra ve diğ., 2004; Neppolian ve diğ., 2002).

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

Bunun dışında, taneciklerin agglomerasyonu ve çökmesi de olumsuz etki eden faktörlerdir. Bu durumda yarı iletken, boya ve ışın absorpsiyonu için uygun olmayan yüzeylere sahip olacaktır. Eğer fotokatalitik tepkime, yarı iletken içeren ince bir film şeklinde kaplanmış yüzeyde gerçekleştiriliyorsa, kaplamanın bileşimi fotokataliz tepkimesini değiştirmekte önemli rol oynamaktadır. İnce film fotokatalizörlerde, kaplamadaki yarı iletkenin katı oranı arttıkça fotokatalitik parçalanma hızı da artış göstermektedir. Bunun nedeni olarak, kaplama yüzeyine düşürülen ışın etkisi ile aktif hale geçecek yüzey alanının artması sonucu, yüzeyin hidrofilik özellik kazanmış olması

ileri sürülebilir. Çünkü bu durumda, hidrofilik özellik sayesinde, çözelti ortamında yükseltgen olarak davranan radikal türlerin de miktarının artması ile katalitik aktivite de artmış olacaktır.

2.5.6. Su Molekülünün Etkisi

Yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesine su moleküllerinin önemli bir etkisi vardır. Fotokataliz ortamında bulunan su molekülleri, yarı iletkenin ultraviyole ışınları ile etkileşmesinin hemen ardından, yüzeyden oksijen atomlarının ayrılması ile oluşan boşluklara, yükseltgen olarak etki yapacak olan hidroksil radikallerini oluşturmak üzere yüzeyden ayrılır. Hemen ardından yarı iletken yüzeyine adsorplanan kirlilik moleküllerinin tam bir mineralizasyona uğrayacağı parçalanma tepkimesi gerçekleşir. Yarı iletkenin yüzeyine adsorplanarak bağlanacak olan su moleküllerinin olmadığı bir reaksiyon ortamında, yükseltgen olarak davranıp kirlilik moleküllerinin parçalanarak zararsız ürünlere dönüşümünde önemli rol oynayan hidroksil ve/veya peroksit radikallerinin oluşumu söz konusu olmayacaktır. Bunun etkisiyle de, fotokataliz tepkimesi önemli ölçüde yavaşlayacaktır. Fotokataliz tepkimelerinde, yarı iletkenin gerek tanecik olarak, gerekse ince bir film şeklinde kullanılmasında, yarı iletken yüzeylerinin hidrofilik özellik kazanması önemli bir rol oynamaktadır.

2.6. İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ

İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktif ara ürünler olduğu düşünülmektedir (Glaze ve diğ., 1993).

Hidroksil radikalleri ($OH^{\bullet}$), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler (Sedlak ve Andren, 1991). Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırlar (Zepp ve diğ., 1987).

Doğal sulardaki $^{\bullet}OH$ konsantrasyonları güneş ışınlarındaki ısıl değişimlere olduğu kadar suyun bileşimine de bağlıdır. Nitrat fotolizi, deniz suyunda önemli bir radikal kaynağıdır. Hidrojen peroksit (H_2O_2) göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir ve bir diğer önemli $^{\bullet}OH$ kaynağıdır. Hidrojen

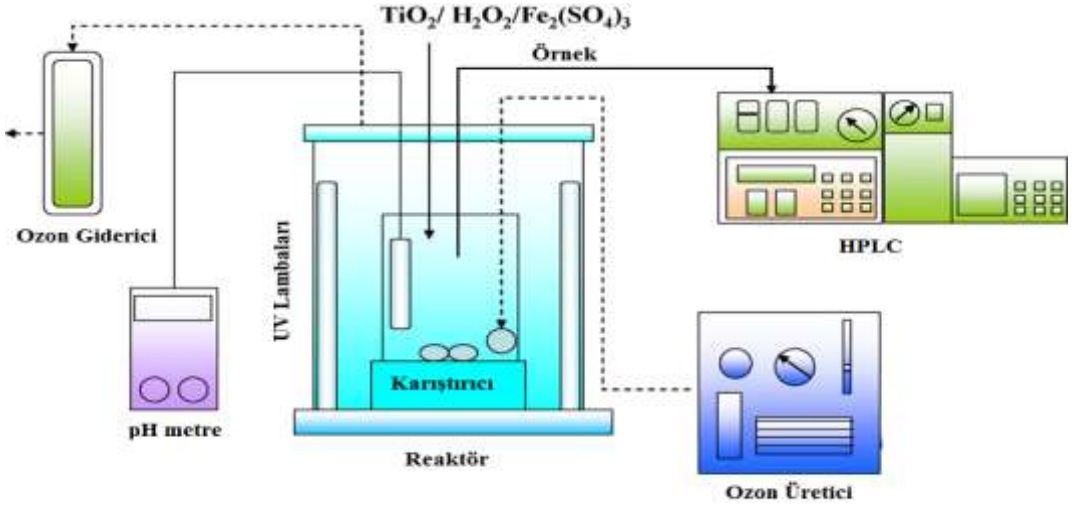
peroksit suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal hümik maddeler oksijeni süperoksit anyonu ($O_2^{\bullet -}$) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de H_2O_2 oluşumuna neden olmaktadırlar (Cooper ve Zika, 1983). Hidrojen peroksidin doğrudan fotolizi $^{\bullet}OH$ oluşturmaktadır, fakat H_2O_2 güneş radyasyonunu zayıf olarak absorbladığı için bu prosesle $^{\bullet}OH$ oluşumu nispeten yavaştır (Zepp ve diğ., 1987).

$$2\ O_2^{\bullet -} + 2\ H^+ \rightarrow\ H_2O_2 + O_2 \qquad (2.4)$$

Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede daha az seçicidirler ve hız sabitleri ozon, H_2O_2 ya da UV radyasyonuyla karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu prosesler çoğunlukla "ileri oksidasyon prosesleri" ya da $^{\bullet}OH$ oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak bilinmektedir (Topudurti ve diğ., 1993).

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları ise, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2, ozon) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır (Kochany ve Bolton, 1992).

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında; hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile hidrojen peroksidin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: İleri oksidasyon sistemi (Thiruvenkatachari ve diğ., 2007).

2.6.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Atık sudan organik kirleticilerin giderilmesi için ozon veya hidrojen peroksit gibi kimyasal oksitleyicilerin kullanıldığı ve çözünmüş karbonlu bileşiklerin yakıldığı oksidasyon prosesleri gerekir (Serpone, 2005). O_3, H_2O_2, TiO_2 veya diğerleri gibi bir yükseltgen ve benzer ışık çiftleri organik karbonlu bileşiklerin CO_2' e mineralizasyonuna izin verir (Poulios ve Tsachpinis, 1999; Qu ve diğ., 1998).

O_3/UV ışık enerjisini kullanmada H_2O_2/UV' den daha etkili olmasına ve miktar olarak aynı H_2O_2'yi vermesine rağmen sadece fotolizleşmiş ozonun %5'i $^{\bullet}OH$ radikallerine dönüşür. UV ışığını soğuracak organik maddelerin bulunduğu çözeltide çok fazla miktar kullanmadıkça H_2O_2 verimsiz olur. O_3/HO_2^- için $^{\bullet}OH$ oluşumu ise alkali ortamda asidik ortamdan daha etkilidir. pH>7'de $^{\bullet}OH$ radikalleri üretimi konusunda O_3/H_2O_2/karanlık'a göre O_3/UV kullanımının avantajları yoktur. Alkali sulu çözeltilerde sık sık tekrarlanan dezavantajı pH'a bağlı olarak CO_3^{2-} ve/veya HCO_3^- 'ün aynı zamanda her yerde bulunmasıdır (Serpone, 2005). Dolayısıyla çözelti pH değerlerinin 6'nın altında olması tercih edilir. Burada $CO_3^{-\cdot}$ ve $^{\bullet}OH$ radikalleri birlikte çalışır, daha sonra radikal yükseltgen türler için baskındır.

Homojen fazda üretilen •OH radikallerinin daha etkili sistemi H_2O_2/UV' dir. H_2O_2/UV' den •OH radikallerinin oluşumu pH ve sıcaklıktan bağımsızdır, fakat uygulamalı verimi pH' a ve atık su içindeki karbonatların miktarına bağlıdır (Serpone, 2005).

2.6.1.1. Fotokimyasal Olmayan Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Hidroksil radikalinin üretimi mor ötesi ışınları olmadığı durumlarda da gerçekleşebilmektedir. Bu proseslerin başında yüksek pH değerlerinde ozonlama, ozon/hidrojen peroksit prosesi, Fenton prosesi en yaygın prosesler olarak sayılırken, elektron-demeti irradyasyonu, kavitasyon, ıslak hava oksidasyonu, sonokimyasal oksidasyon ve termal olmayan plazma sayılabilir (Legrini ve diğ.,1993).

- *Yüksek pH'ta (pH>11) Ozonlama*

Ozonun, OH^- ile olan tam reaksiyonu aşağıdaki gibidir;

$$3O_3 + H_2O \xrightarrow{OH^-} 2OH^{\cdot} + 4\ O_2 \qquad (2.5)$$

Staehlin ve Hoigne (1982), ozonlama prosesinin mekanizmasının yüksek pH değerlerinde değiştiğini göstermişlerdir. Kompleks bir zincir reaksiyon sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır. Bikarbonat, karbonat ve hümik maddelerin organik içeriklerinin parçalanması, ozon ve hidroksit iyonunun zincir reaksiyon başlatması ve radikal-radikal çifti proseslerinin gerçekleşmesi ve hidroksil radikalinin yakalanması reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Ayrıca, reaksiyon ortamındaki makro ve/veya mikro kirleticilerin de •OH radikallerince reaksiyona girmesi mümkün olmaktadır. Ozonla olan reaksiyonlarda, nötral pH seviyelerinde çeşitli kirleticilerin bulunması ile de alakalı olacak şekilde kirletici maddenin hem ozonla hem de •OH radikalleri ile reaksiyonu aynı anda gerçekleşmesi mümkün olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise (pH>10,3) karbonat iyonlarının hidroksil radikalleri üzerindeki avcı etkisi bikarbonatlardan 20 kat daha fazladır (Arslan 2000).

- *Ozon ve Hidrojen Peroksit Prosesi (O_3/H_2O_2)*

Glaze ve arkadaşları (1987), yaptıkları çalışmalarda, hidrojen peroksidin ozonla başlayan ve $^{\bullet}OH$ radikalinin oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonu tetiklediğini belirtmektedirler. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H_2O_2 aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedir. Bu prosesin temel reaksiyonları aşağıdaki gibidir;

$$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+ \quad (2.6)$$

$$HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_3^- \quad (2.7)$$

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow O_2^- + H_2O + H^+ \quad (2.8)$$

$$HO_2^- + {}^{\bullet}OH \rightarrow OH^- + HO_2^{\bullet} \quad (2.9)$$

Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise;

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2\,{}^{\bullet}OH + 3O_2 \quad (2.10)$$

şeklinde verilebilir (Arslan 2000).

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

Bir ileri oksidasyon prosesi olan Fenton yaklaşık 100 yıl önce keşfedilmiştir. Ancak, bir oksidasyon prosesi olarak kullanımı 1960'lardan sonrasına rastlamaktadır. Fenton prosesi biyolojik parçalanabilirliğin artırılması, toksisitenin azaltılması, koku ve renk gideriminde etkili olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem asidik koşullarda $FeSO_4$ ve H_2O_2' nin birbirleriyle reaksiyona girerek kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerinin oluşturulması esasına dayanmaktadır.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\cdot} + OH^- \quad (2.11)$$

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

$$OH^{\cdot} + Fe^{2+} \rightarrow OH^- + Fe^{3+} \quad (2.12)$$

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

$$Fe^{+3} + H_2O_2 \rightarrow Fe\text{-}OOH^{+2} + H^+ \quad (2.13)$$

$$Fe\text{-}OOH^{+2} \rightarrow HO_2^{\bullet} + Fe^{+2} \quad (2.14)$$

$$Fe^{+2} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{+2} + O_2 + H^+ \quad (2.15)$$

$$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \quad (2.16)$$

Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organikleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan organik radikaller üretilmektedir.

$$RH + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O + R^{\bullet} \rightarrow \text{daha ileri oksidasyon} \quad (2.17)$$

Fenton prosesi, genel olarak dört aşamada gerçekleşmektedir: pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürmedir (Bidga, 1995).

Fenton proses H_2O_2/Fe^{+2} oranına bağlı olarak farklı arıtma fonksiyonlarına sahiptir. Fe^{+2} miktarının H_2O_2'den fazla olması halinde arıtımda oksidasyon yerine kimyasal koagülasyon etkili olmaktadır.

Fenton prosesinin başlıca avantajları şunlardır:

- Hem demir hem de hidrojen peroksidin ucuz olması.
- Homojen katalitik yapısından dolayı kütle transfer sınırlamasının olmaması.
- Prosesin teknolojik olarak basit olması.

Fenton proseslerinin en büyük dezavantajı, etkin çalışma pH aralığının sınırlı olması ve kullanılan demirli katalizörün çöktürülmesi sonucu oluşan arıtma çamurunun yeniden arıtılması gerekliliği ve buna bağlı olarak arıtım maliyetinin artması gibi nedenlerden dolayı tek başına uygulanamamasıdır.

Fenton prosesini etkileyen faktörler:

- pH: Fenton prosesle kirleticilerin parçalanmasında isletme pH' ı etkin bir parametredir (Lin ve Lo, 1997; Kang ve Hwang, 2000). Fenton prosesle yapılan çalışmalarda, çoğunlukla optimum pH olarak 3 bulunmuştur (Neyens ve Baeyens, 2003). Daha düşük pH' larda $[Fe^{+2}(H_2O)]^{+2}$ oluşumu meydana geldiğinden daha az hidroksil radikali üretilmektedir. pH>4 olması halinde Fe^{+2} komplekslerinin oluşumundan dolayı parçalanma hızı azalır.

- Demir iyonu konsantrasyonu: Demir iyonu konsantrasyonunun artmasıyla parçalanma hızı artar. Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır. Hatta, fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş veya askıdaki demir miktarı artmaktadır.

- Hidrojen Peroksit konsantrasyonu: Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır (Kang ve Hwang, 2000). Ancak, fazla miktarda hidrojen peroksit konsantrasyonu durumunda hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir. Aynı zamanda fazla hidrojen peroksit konsantrasyonu KOİ' nin artmasına da neden olmaktadır.

- Sıcaklık: Fenton proseste diğer etkin parametre sıcaklıktır. Yapılan bir çalışmada 30˚C optimum sıcaklık olarak bulunmuştur (Lin ve Lo, 1997). Sıcaklığın 10 °C'den 40 °C' ye artmasıyla parçalanma veriminin değişmediği, 40 °C üzerinde hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanmasının artmasından dolayı soğutma işleminin yapılması gerektiği tavsiye edilmiştir (Rivas ve diğ., 2001).

- Kirletici konsantrasyonu: Genellikle, daha düşük kirletici konsantrasyonu uygundur. Endüstriyel atık sular için çoğu zaman Fenton prosesle oksidasyondan önce seyreltme gerekmektedir. Fenton prosesle p-klorofenol'ün oksidasyon karakteristiğinin araştırıldığı çalışmada, p-klorofenol'ün parçalanma ürünü olan klor iyonunun 50 mM olması halinde Fenton prosesle p-

klorofenol'ün parçalanma veriminin oldukça azaldığı bulunmuştur (Kwon ve diğ, 2004).

- Tamponlayıcı tipi: pH ayarlamada kullanılan tamponlayıcının tipi de önemlidir. En yüksek oksidasyon verimini asetat tamponu verirken, en az verim fosfat ve sülfat tamponu ile elde edilmektedir (Benitez ve diğ., 2001).

- *Mn^{2+}/Oksalik Asit/Ozon*

$^{\bullet}HO$ üretecek ozonun ayrışmasını artırmak için bir diğer metod $Mn^{2+/}$oksalik asit sistemi olabilir. Oksalik asitten katalizlenmiş Mn^{2+} ozonlama pH >4,0'da Mn(III) – dioksalat ve Mn(III) – trioksalatın oluştuğu radikal mekanizmaya göre geliştiği gösterildi. Bu şartlar altında muhtemel oksidasyon reaksiyonu şu şekildedir:

$$Mn(III)(AO^{-2})n + O_3 + H^+ \rightarrow Mn(II) + (n-1)(AO^{-2}) + 2CO_2 + O_2 + HO^{\bullet} \qquad (2.18)$$

Manganes kompleksleri ve ozon arasındaki reaksiyonun bir sonucu olarak $OH^{\bullet}$ radikallerinin oluşumundan dolayı devam eder. Sistemin priazin ve pridin gibi ateşe dayanıklı kirleticilerin azaltımı için etkili olduğu kanıtlanmıştır (Daneshvar, 2005).

2.6.1.2. Fotokimyasal Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Fotokimyasal oksidasyon teknolojileri, organik kirleticinin oksidasyonunda, fotokimyasal koşullarda üretilen ($^{\bullet}OH$) radikalini kullanır. Fotokimyasal oksidasyon terimiyle tanımlanan ışık enerjisi, fotokimyasal oksidasyon teknolojilerinin genel bileşenlerinden birisidir. Kullanılan fotokimyasal oksidasyon teknolojisinin tipi $^{\bullet}OH$ radikalinin üretiminde kullanılan UV radyasyonuna (100-400 nm) veya görünür ışık radyasyonuna (400-700 nm) bağlıdır (Bolton 2001b).

- *H_2O_2 Fotolizi*

Hidrojen peroksit kuvvetli bir kimyasal oksidandır. UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidanlardır. Hidrojen peroksit UV ışınlaması altında fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığı ile hidrojen peroksitin ışınlanması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen $^{\bullet}OH$ oluşturmaktadır (İnce, 1990).

Bu yöntem, 280 nm'den daha küçük dalga boylarına sahip UV ışığı ile birlikte H_2O_2 içeren kirletici solüsyonunun ışımasından etkilenmektedir. Bu etkileşim H_2O_2'nin homolitik ayrılmasına neden olur (Daneshvar ve diğ., 2005).

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\ OH^{\bullet} \qquad (2.19)$$

Sulu çözeltide, su moleküllerinin kafes etkisi birinci kuantum verimi 0,5'te azaltılır. H_2O_2'nin kendisi $OH^{\bullet}$ radikallerinden etkilendiği için kuantum verimi 1 olur (Daneshvar ve diğ., 2005).

$$2(H_2O_2 + OH^{\bullet}) \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \qquad (2.20)$$

$$2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (2.21)$$

Bu prosesin önemli dezavantajı sadece 254 nm'de 18,6 $M^{-1}cm^{-1}$ olan H_2O_2'nin küçük molar söndürme katsayısından dolayıdır, bu nedenle sadece gelen ışığın nispi küçük fraksiyonu organik ürünlerin özellikle iç filtreler gibi davranacağı durumlarda kullanılmaktadır. Sulu H_2O_2'nin fotoliz oranının pH'a bağlı olarak ve daha alkali şartlarda kullanıldığı zaman artacağı bulunmuştur. Bu, aslında 254 nm'de 240 $M^{-1}cm^{-1}$ olan HO_2^- peroksit anyonunun daha yüksek molar absorpsiyon katsayısından dolayı olabilir (Daneshvar ve diğ., 2005).

- *Ozon/UV Prosesi (O_3/UV)*

Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olur, ya da ozon UV radyasyonuyla reaksiyona girerek $^{\bullet}OH$ radikali oluşumunu sağlar. Peyton ve Glaze (1988), Ozon/UV prosesi esnasında H_2O_2 oluştuğunu ve bu reaksiyonlardan sonra gerçekleşen reaksiyonların UV/H_2O_2 prosesindekine benzer şekilde geliştiğini belirtmektedirler. Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;

$$O_3 + hv + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (2.22)$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2\ ^{\bullet}OH \qquad (2.23)$$

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

Ozonun nemli havadaki fotolizinden ˙OH radikali de denklem (2.25)'te görüldüğü gibi oluşmaktadır.

$$O(1D) + H_2O \rightarrow 2{\cdot}OH \qquad (2.25)$$

Ozonun 254 nm'deki molar absorpsiyonu 3300 L/M.cm olduğundan dolayı ozonun UV fotolizinde düşük basınçlı civa buharlı UV lambalarının kullanımında hidrojen peroksitteki gibi bir kısıtlama beklemek yanlış olur.

- *Ozon/Hidrojen Peroksit/UV Prosesi ($O_3/H_2O_2/UV$)*

Yukarıdaki bölümde de açıklandığı gibi ozonun kullanımı ile hidroksil radikalinin oluşumu pH değerinin artması ile birlikte artmaktadır. Bu prosese ilave olarak UV ışığının da ortamda kullanılması hidroksil radikalinin oluşumuna ayrı bir katkı yapmaktadır. Bu proses, ilave olarak hidrojen peroksidin de ortama katılması sonucu daha iyi hale getirilmektedir (Hörsch 2000). Prosesin temel reaksiyon kademeleri şöyledir:

$$(H_2O_2 \overset{-H^+}{\Longleftrightarrow}) \; HO_2^- \overset{O_3}{\rightarrow} HO_2^{\bullet} + O_3^{-\bullet} \qquad (2.26)$$

Ortamdaki ozona UV ışığının ilave edilmesi durumunda ozondaki süperoksit iyonu ayrışmakta ve ortamda suyun da etkisi ile hidrojen peroksit oluşmaktadır.

$$O_3 \overset{UV}{\rightarrow} O_2 + O(1D) \overset{H_2O}{\longrightarrow} H_2O_2 + O_2 \qquad (2.27)$$

Bu prosesin bir diğer açıklaması da Contreras ve arkadaşları (2001) tarafından yapılmıştır. Yazarların bildirdiklerine göre, proses hızlı ve tam mineralizasyonu sağlayan çok güçlü bir prosestir. Yüksek kirliliğe sahip atıkların arıtımında kullanılan en etkin metotlardan birisi olarak da adlandırılması mümkündür. Stokiyometrik denkleme göre ozonun 2 molekülü bir peroksit molekülünce elimine edilmekte ve sonuçta hidroksil radikalleri UV ışık bandında meydana gelmektedir.

$$2\,O_3 + H_2O_2 \overset{UV}{\rightarrow} 2\,HO^{\bullet} + 3\,O_2 \qquad (2.28)$$

- *Foto-Fenton Prosesi*

Fe^{+2}, H_2O_2 ve UV ısınının kombinasyonu foto-fenton proses olarak adlandırılmaktadır. Foto-fenton proses, fenton prosese göre daha fazla hidroksil radikali üretir ve organik kirleticinin bozunma hızını ve mineralizasyonunu önemli ölçüde artırır. Fotokimyasal olarak Fe^{+2}'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{+3}'e yükseltgenen demir iyonlarının çevrimi nedeniyle daha az Fe^{+2}/Fe^{+3} iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır (Alaton ve Gürses, 2004).

$$Fe(OH)^{+2} + h\nu \rightarrow [Fe(OH)^{+2}] \rightarrow Fe^{+2} + OH^{\bullet} \qquad (2.29)$$

Foto-fenton reaksiyonlar 400 nm'ye yakın fotonları kullanabilirler.

2.6.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

2.6.2.1. Katalizör/H_2O_2/UV Prosesi

Heterojen fotokatalitik oksidasyon, sudaki organik kirliliklerin giderimi için ümit verici yeni alternatif bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu tepkimenin gerçekleşmesi için üç bileşene gerek vardır: uygun dalga boyunda foton yayan ışın, katalizör yüzeyi (genellikle yarı iletken madde) ve güçlü bir oksitleyici ajan (genellikle oksijen).

Tablo 2.4: Bazı oksitleyici türlerinin redoks potansiyelleri.

Oksitleyici Türü	*Oksidasyon Potansiyeli (eV)*
$OH^{\cdot}$	2,80
Atomik oksijen	2,42
Ozon	2,07
H_2O_2	1,78
$HO_2^{\cdot}$	1,70
Permanganat	1,68
HBrO	1,59
ClO_2	1,57
HClO	1,49
HCl	1,45
Klorür	1,36
Bromür	1,09
İyodür	0,59

Heterojen fotokatalitik proses fotonun enerjisi fotokatalizörün bant boşluk enerjisine eşit ya da daha büyük olduğu zaman başlayıp moleküler uyarılma ile sonuçlanmaktadır. Bu olay sonucunda, katalizörün yüksek enerjili iletkenlik bandında hareketli elektronların ve düşük enerjili değerlik bandında pozitif boşlukların üretildiği gözlenmektedir.

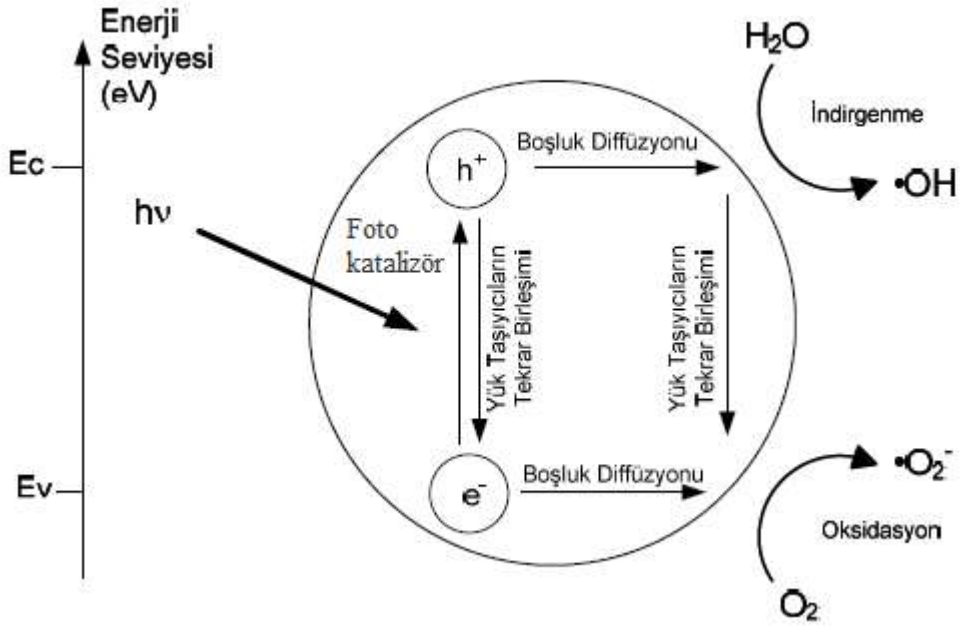
$$\text{Fotokatalizör} \xrightarrow{UV} e^- + h^+ \qquad (2.30)$$

Fotokatalitik tepkime; bir seri kimyasal tepkimeden oluşmakta ve başlangıç adımı elektron boşluk çiftinin oluşumu olarak verilmektedir. Ancak elektron-boşluk yeniden birleşimi gerçekleşirse proseste verim azalmakta ve fotondan sağlanan enerji boşuna harcanmaktadır. Bu nedenle elektron-boşluk yeniden birleşmesi fotokatalitik prosesin verimini sınırlayan en önemli faktörlerden birisi olarak bilinmektedir (Lasa ve diğ., 2005).

Heterojen fotokatalitik oksidasyonla organik kirleticilerin giderimi aşağıdaki eşitlikte görülmektedir.

$$\text{Organik kirletici} + O_2 \xrightarrow{Yarı\ iletken, h\nu} CO_2 + H_2O + \text{Mineral asitler} \qquad (2.31)$$

Bu proseste organik kirleticiler, yarı iletken maddelerle UV ışını etkisiyle oluşturulan hidroksil radikali ile CO_2, H_2O ve mineral asitler gibi toksik olmayan ürünlere dönüştürülmektedir (Kartal, 2000).



Şekil 2.8: Yarı iletken tanecik üzerinde fotokimyasal elektron-boşluk (e^-/h^+) tepkimeleri (Karakaş ve diğ., 2008).

Bir fotokatalitik tepkimede şu adımlar gerçekleşmektedir:

a) Bir yarı iletkenin uygun enerji ile uyarılarak yarı iletkende elektron-boşluk çiftlerinin oluşturulması,
b) Oluşan elektron-boşluk çiftlerinin ayrılması,
c) Ayrılan elektron-boşluk ile redoks tepkimelerinin gerçekleştirilmesi,
d) Tepkime ürünlerinin oluşması ve yüzeyin rejenerasyonu.

Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan değerlik bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini içeren iletim bandından (İB) meydana gelmektedir (Chakrabarti ve Dutta, 2004). Yarı iletkenin bant aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletkende kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir. Değerlik bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.

UV ışınlaması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH^- iyonları ve H_2O molekülleri, katalizör yüzeyine

en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH^- ve H_2O gruplarının katalizörün valans bant boşlukları ile $OH^\bullet$ oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür (Turchi ve Ollis, 1990).

Yarı iletkenlerde $OH^\bullet$ oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

1. Valans bandı boşluklarının adsorblanan H_2O ya da yüzey OH^- grupları ile reaksiyonu yoluyla;
2. Fotokatalizör$\rightarrow e^-_{İB}+h^+_{VB}$ (2.32)

$$h^+_{VB} + H_2O \rightarrow OH^\bullet + H^+ \quad (2.33)$$

$$h^+_{VB} + OH^- \rightarrow OH^\bullet \quad (2.34)$$

$O_2^{\bullet-}$ 'den, H_2O_2 oluşumu yoluyla; yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu ($O_2^{\bullet-}$) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda $O_2^{\bullet-}$ ile H^+ reaksiyonundan perhidroksil radikali ($HO_2^\bullet$) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.

$$O_2 + e^-_{İB} \rightarrow O_2^{\bullet-} \quad (2.35)$$

$$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet \quad (2.36)$$

$$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (2.37)$$

$$O_2^{\bullet-} + HO_2^\bullet \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad (2.38)$$

$$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (2.39)$$

H_2O_2'in herhangi bir reaksiyonla parçalanması $OH^\bullet$ meydana getirmektedir (Pelizzetti vd., 1990). H_2O_2, elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve $OH^\bullet$ meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken tanecik yüzeyinde meydana gelen H_2O_2 fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen H_2O_2 fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir.

$$H_2O_2 + e^-_{İB} \rightarrow OH^\bullet + OH^- \quad (2.40)$$

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^\bullet + OH^- + O_2 \quad (2.41)$$

$$H_2O_2 \rightarrow 2\ OH^\bullet \quad (2.42)$$

Uyarılmış tanecikler üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. Çevre şartlarına bağlı olarak elektron-boşluk prosesinin ömrü, birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında olabilmektedir (Tseng ve Huang, 1991).

$$e^-_{iB} + h^+_{VB} \rightarrow ısı \qquad (2.43)$$

2.6.2.2. Elektro-Fenton Prosesi

Son yıllarda, elektrokimyasal teknolojilerin su ve atık su arıtımı uygulamalarında bir artış vardır.

Elektrokimyasal proses, iki oksidasyon faaliyetine sahiptir: direkt ve indirekt oksidasyon. Direkt oksidasyon anodik yüzeylerde meydana gelirken, indirekt oksidasyon elektrokimyasal proseslerde oluşan güçlü oksidantlarla gerçekleşmektedir (Lin ve Chang, 2000).

Elektro-fenton yönteminde, katodik oksijenin indirgenmesi ile elektrokimyasal hidrojen peroksit oluşturulur ve Fe^{+2} iyonunun ilave edilmesi ile oksidasyon gerçekleştirilir.

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad (2.44)$$

Bu reaksiyon, süperoksit anyonik radikal ($O_2^{\cdot}$) ve hidroperoksit radikal $HOO^{\bullet}$ oluşumunu içeren kompleks bir reaksiyondur.

Elektro-fenton diğer kimyasal proseslere göre hidroksil radikallerinin daha kontrollü üretimi gibi bir avantaja sahiptir.

Hidrojen peroksitin sürekli üretimi ve Fe^{+3} iyonunun katalitik indirgenmesinden dolayı Fe^{+2} iyonlarının birlikte oluşması daha fazla hidroksil radikali üretimini sağlar. Reaktifin minimize edilmesi, işletme maliyetinde azalma sağlar ve böylece bu teknolojinin ekonomik fizibilitesi artar.

2.7. FOTOREAKTÖRLER

Fotoreaktör tasarımındaki ilk aşamalar; ışık kaynağı, ışınlama sistemi, reaktör tipi ve en uygun katalizörün seçilmesidir. Tasarım aşamasında, birçok reaktör tipinin incelenmesi gerekli olabilir. Çoğu durumda, özellikle reaksiyon kinetiği bilinmiyorsa laboratuar deneyleri ve/veya pilot tesis çalışmaları gerçekleştirilir. Bu sonuçlar daha sonra ölçek yükseltilmesinde kullanılabilir (Rajenshwar, 1996).

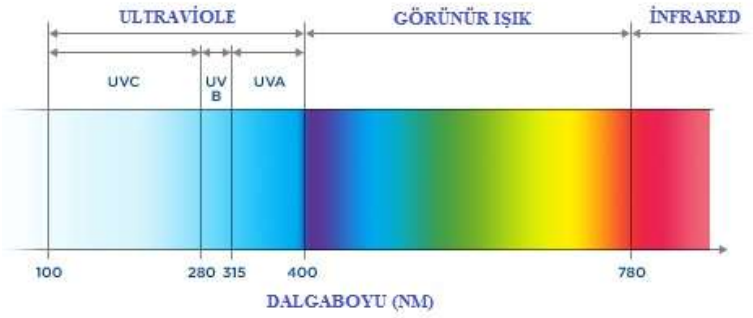
Reaktör tasarımı ya sabit yatak ya da akışkan yatak olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir (Ha ve Anderson, 1996; Mehos ve Turchi, 1993; Haarstrick vd., 1996). Eğer sabit yataklı reaktör kullanılırsa, katalizör ince bir tabaka şeklinde uygulanır ve büyük reaktör hacmi gereklidir. Akışkan yataklı fotoreaktörler temas veriminin arttırılması için daha uygundur. Fotoreaktör tipinin seçilmesinde bazı faktörlere öncelikle dikkat edilmesi gerekmektedir. Bu faktörler aşağıda sırasıyla sunulmaktadır (Rajenshwar, 1996).

1.Işık kaynağı: Bir fotoreaktörün performansı, ışık kaynağına bağlıdır. Lamba seçimi reaksiyon enerji gereksiniminin lamba özellikleriyle karşılaştırılmasıyla yapılır. Eğer ışık kaynağı reaktöre daldırılacaksa çözeltinin ışık ile temas etmemesi için lamba cam bir kılıfa yerleştirilir. Fotokatalitik bozunma prosesinde ışık kaynağı olarak düşük, orta ve yüksek basınçlı cıva lambaları, ksenon lambaları, civa/ksenon lambaları, güneş ışığı kullanılmaktadır (Malati, 1995; Ha ve Anderson, 1996). Güneş enerjisinin kullanılması düşünülüyorsa, güneş ışığının UV bölümünün oldukça az olduğu hatırlanmalıdır.

$BiVO_4$ ışık spektrumundaki görünür alanın ışımaları absorblar. Bu yüzden $BiVO_4$'ün fotoaktivitesi 400 nm'den büyük dalgaboylarındaki ışığın kullanılmasını gerektirmektedir. Maxiumum absorbansı yaklaşık olarak 550 nm'de vermektedir (Kohtani ve diğ., 2003).

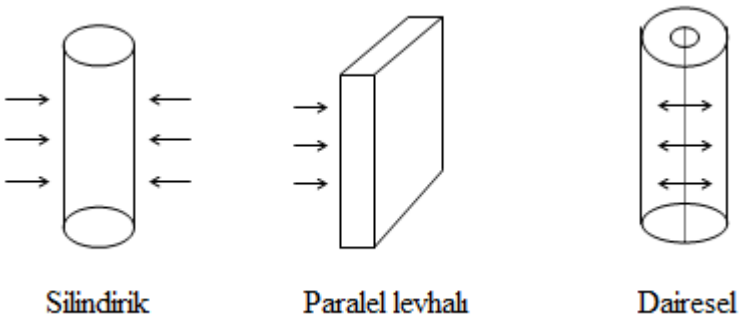
Bir fotokatalitik reaktörde UV-A (320-380 nm) düşük şiddetli UV-A ışınımı sağlayan florasan lamba ile sağlanır. Yüksek, orta ve düşük UV spektrumunda yüksek şiddetli ışınım yayan orta basınçlı civa lambaları da kullanılır. Buna rağmen, eğer reaktör

kuvartzdan yapılmamış işe düşük (UV-C; 200-280 nm) ve orta (UV-B; 280-315 nm) civa lambasından yayılan ışık kesilir (Thiruvenkatachari vd., 2008).



Şekil 2.9: Manyetik spektrumda UV bölgesinin gösterimi.

2. Reaktör geometrisi: Fotoreaktörler için reaktör geometrisi çok önemlidir. Bir fotoreaktörün geometrik şekli genellikle ışınlamadan maksimum fayda alınacak şekilde seçilir. En yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri silindirik, paralel levhalı ve daireseldir. Her üç rektör için ışınlama reaktör yüzeyine dikey yöndedir. Eğer reaktör sürekli ise, reaktörü eksen yönünde ışınlamak da uygundur.



Şekil 2.10: Fotoreaktörlerde en yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri (Arslan, 2007).

3. Reaktör materyali: Fotoreaktörler için inşa materyalinin seçimi, kullanılacak materyalin ışık geçirgenliği sağlayacak özellikte olmasının gerekli oluşu nedeniyle sınırlıdır. Tasarımcı farklı tipte camlar arasında seçim yapmak durumundadır. Ticari olarak bulunabilen materyaller; optik cam, pyreks cam, vycor cam ve kuvarstır. Kuvars en iyi ışık geçirgenliği sağlar, fakat maliyeti diğerlerinden çok daha yüksektir. Bununla birlikte, düşük dalga boylarında (<300 nm) kuvars en uygun materyaldir. Işık geçirgenliğindeki azalma, reaktör duvarının kalınlığı ile de artmaktadır. Bu yüzden

reaktör boyutu, işletme sıcaklığı ve basınç aralıkları da sınırlıdır. Bu çalışmada üç boyunlu, silindirik, düz tabanlı, kuvars bir reaktör kullanılmıştır.

4. **Karıştırma ve akım karakteristikleri:** Homojen fotoreaksiyonlar için reaktanların fotonlarla temasının sağlanması gereklidir. Bu tür temaslar reaktör içindeki karıştırma ve akım karakteristiklerine bağlıdır. Katalizörlerin mevcut olduğu fotoreaktörler için reaktanlar, fotonlar ve katalizörler arasındaki temas çeşitli yollarla sağlanabilir. Reaktörün karıştırılması, karıştırıcılar vasıtasıyla sağlanabilmektedir, özellikle sıvı-katı fotoreaktörler için bu en kolay yöntemdir. Reaktör, katalizörün sürekli hareketini sağlamak için döndürülerek de karıştırılabilmektedir. Bu çalışmada kullanılan fotoreaktör sistemi kendinden karıştırmalı bir yapıya sahiptir. Sistem içerisinde manyetik karıştırma sağlanmaktadır.

2.8. FOTOKATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Yarı iletken fotokataliz tepkimeleri ışın ile uyarılma sonucu oluşan kimyasal tepkimelerdir. Bunlarla ilgili birçok araştırma yapılmış olup, fotokatalitik aktiviteye sahip yarı iletkenlerin sentezi ile ilgili birçok sentez yöntemi literatürde yer almış durumdadır. Hem temel hem de endüstriye yönelik uygulamalı çalışmalarda en önemli faktör, birçok amaca hizmet eden bir yarı iletkenin ekonomik olan bir sentez yöntemi ile sentezlenerek uygulanmasıdır. Çünkü fotokatalitik çalışmalarda geniş özelliklere sahip, üstelik görünür bölge ışınları ile fotokataliz tepkimelerinde kullanılabilecek uygun bir katalizör elde etmek oldukça zordur ve günümüze kadar da bu amaçlara uygun bir katalizörün ortaya konulduğu bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Çünkü yeni veya eski alışılagelmiş yöntemler ile elde edilen fotokatalizörlerin aynı kimyasal formüllere sahip olarak sentezlendikleri ileri sürülse de, katalitik aktivitede aynı özelliklere sahip olmadıkları ortaya çıkmaktadır. Örneğin hangi yöntemle sentezlenmiş olursa olsunlar bu yarı iletkenler, tanecik büyüklüğü, yüzey alanları, kristal formları, sentez aşamalarında ortama ilave edilen metal iyonları veya metal oksitlerinin türü ve ilave edilen miktarları, kaplandıkları yüzeylere kazandırdıkları özellikler bakımından birbirlerinden farklı özelliklere sahiptirler.

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan katalizör hazırlama metodları hakkında bilgi verilmiştir.

2.8.1. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem ilk olarak, 1839 yılında Alman kimyacı Robert Bunsen tarafından, kalın duvarlı cam tüp içerisinde 200 ˚C ve 100 bar üzerindeki sıcaklık ve basınçta, sulu çözelti içerisinde kimyasalları reaksiyona sokarak baryum karbonat ve stronsiyum karbonat sentezlemesi ile gerçekleştirildi. Hidrotermal yöntem genellikle suyun mevcudiyetinde yer alan prosesi ifade etmek için kullanılır. Tek kristallerin sentezinde kullanılan, yüksek basınç altında sıcak su içerisinde malzemenin çözünürlüğüne bağlı olan bir yöntem olarak tanımlanmaktadır. Hidrotermal sentez yöntemi, olağan koşullarda çözünmeyen maddeleri yüksek sıcaklık ve basınçta çözmek ve kimyasal etkileşimlerle ürünü kristal yapıda sentezlemek amacıyla yapılmaktadır. Bu yöntem yüksek sıcaklık katı-hal reaksiyonları için oldukça elverişlidir. Bunun yanında serbest tek kristalin büyütülmesi ve saflaştırılması açısından da önemlidir.

Hidrotermal çözücüler 100 ˚C ve 1 atm üzerindeki sıcaklık ve basınçta özellikle kritik noktalarda değişik özelliklere sahiptir. Hidrotermal reaksiyonları anlamak için hidrotermal koşullar altında çözücü özelliklerinin iyice bilinmesi gerekir. Bu yöntemde kullanılan yüksek sıcaklıktaki su, başlangıç maddelerinin dönüşümü için önemli rol oynamaktadır.

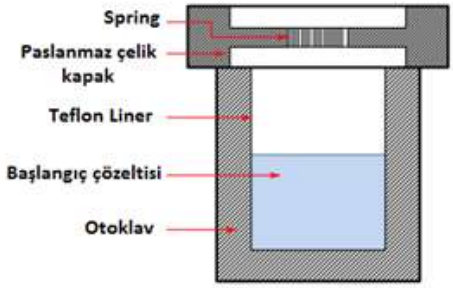
Su, 100-150 ˚C ve 150-375 ˚C arası koşullarda sırasıyla ‘kızgın’ ve ‘süperkritik’ olarak isimlendirilir. Süperkritik akışkanlar hem sıvı hem de gaz özelliği gösterirler. Yüksek viskoziteye sahiptirler ve oda koşullarında çok düşük çözünürlük gösteren kimyasal bileşikleri kolaylıkla çözerler. Süperkritik su, benzersiz meta stabil fazların ve tek kristallerin sentezi için mükemmel bir reaksiyon ortamı sağlar. Kızgın su, reaktifleri çözme yeteneğine sahiptir ve iletimin daha iyi gerçekleşmesi ve reaktiflerin karışması için iyi bir reaksiyon ortamıdır.

Su kullanımının en büyük avantajlarından biri, çevresel olarak yaralı olması ve diğer çözücülerden daha ucuz olmasıdır. Toksik, yanıcı, kanserojen ve mutajen olmayan,

termodinamik olarak kararlı bir maddedir. Bir başka avantajı da çok uçucu bir madde olmasıdır. Böylece ürün çok kolay bir şekilde elde edilebilir.

Bu yöntemde sıcaklık, basınç ve mineralleştiriciler başlangıç maddelerinin çözünürlüğünü arttırmak ve istenilen fazın oluşumu doğrultusunda çözelti koşullarını değiştirmek için kullanılır. Mineralleştiriciler çözünen kompleksler oluşturarak başlangıç maddelerinin çözünürlüğünü arttıran kompleks ajanlarıdır.

Hidrotermal sentezi sonsuz sınırlar içinde tarif etmek gerekir. Hidrotermal sentez 1 atm den daha büyük ve oda sıcaklığının üzerinde sulu ortamdaki her bir heterojen reaksiyona uygulanabilir.



Şekil 2.11: Otoklav.

Hidrotermal sentez yöntemi; cihaz, sıcaklık ve basınç uygulamalarının kontrolünü, çözünürlük ölçümlerini ve kristallenme kinetiğini içerir. Bunların her biri hidrotermal çalışmada son derece önemlidir. Hidrotermal sentezlerde gerekli olan basınçları sağlamak için özel nitelikteki otoklavların kullanılması gereklidir. Genellikle bu iş için ağzı kapatılmış kuartz ve cam ampullerin kullanımı kadar içi teflon kaplı dışı paslanmaz çelikten yapılmış kapların kullanımı oldukça yaygındır.

Kaplar için seçilmiş materyaller hidrotermal reaksiyonlarda çok önemli rol oynarlar. Bu yüzden bu kapları seçerken, arzu edilmiş şartlar altındaki çözeltinin aşındırıcı özellikleri kadar, reaksiyon ürünündeki istenmeyen bir kirliliğinde göz önünde bulundurulması gerekir. Sülfür, selenyum, arsenik, antimon ve bizmut içeren çözeltilerin varlığında, cam veya kuartz camdan yapılmış kaplar kadar, grafit, titanyum ve özellikle de teflon kapların kullanımı oldukça elverişlidir. Hidroflorik asit dışındaki, nötral ve asidik

ortamlarda, ayrıca da aşındırıcı oksidasyon reaksiyonlarının olduğu ortamlarda borosilikat ve kuartz camların kullanımı oldukça uygundur. Bu kaplarda reaksiyon gerçekleştirilirken çıkılabilecek maksimum basınç, ampullerin çapına, duvarların gücüne, sıcaklığa ve kullanılan camın mekanik özelliklerine bağlıdır. İnce duvarlı camdan yapılmış tüpler, ancak birkaç yüz barlık basınçlara dayanabilirler.

Hidrotermal işlemde reaksiyon karışımı suyun kaynama noktası üzerine kadar ısıtılır. Böylece numune yüksek basınç altında buhara maruz bırakılmış olur. Sonuçta dar bir boyut dağılımı, kontrol edilebilir bir bileşim ve morfolojiye sahip tozlar elde edilmiş olur. Son ürünün tanecik boyutu ve kararlılığı pH değerine, reaktif konsantrasyonuna, reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlıdır.

Hidrotermal metod ile nanoparçacıklar/nanokristaller, tek boyutlu malzemeler (nanofibers, nanobelts, nanotubes ve nanorods), iki boyutlu malzemeler (nanosheets ve nanoplates) ve diğer nano yapılı malzemelerin sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Hidrotermal yöntemin avantajları:

Hidrotermal yöntem düşük sıcaklık fazlarının ve meta stabil bileşiklerin sentezinde yararlıdır. Yüksek sıcaklık tekniği olarak kabul edilmesine rağmen, gerçekte bu sıcaklıklar geleneksel erime yöntemleri ile karşılaştırıldığında düşük sıcaklıklardır. Düşük sıcaklıkta kristal büyümesi, diğer sentetik metodlarla hazırlanması zor ya da imkansız olan polymorf büyümesine olanak sağlar.

- ✓ Reaksiyon için çok fazla zaman gerekmez.
- ✓ Hızlı difüzyon sürecinden dolayı hızlı büyüme oranı sağlar.
- ✓ Bu metotta, sol-jel metodunda kullanılan pahalı alkoksitlerin yerine basit asetat ve nitrat tuzları kullanılır.
- ✓ Yüksek kristalinite
- ✓ Yüksek ürün saflığı
- ✓ Dar boyut dağılımı
- ✓ Düşük aggregasyon
- ✓ Kristal boyut ve morfoloji kontrolü
- ✓ Çevre dostu

- ✓ Düşük maliyet
- ✓ Az enerji gereksinimi

Dezavantajları:

- o Yüksek basınç gereksinimi
- o Veri toplama güçlüğü

Mikroporöz maddelerin sentezi ve kristal yapımı, iyonik iletkenler, kompleks oksitler gibi maddelerin sentezinde hidrotermal metodun çok etkili bir sistem olduğu kanıtlanmıştır.

Son 20 yıl süresince solvotermal reaksiyonlar, malzeme kimyasında inorganik malzeme sentezlerinde, orjinal inorganik organik yapının kararlı hale getirilmesinde, mikro ya da nano partiküllerin hazırlanması için çekirdeklenmenin kontrolü ve kristal geliştirmede, yeni proseslerin geliştirilmesinde, oldukça fazla ilerleme kaydetmiştir. Solvotermal metodlar hidrotermal metodlar ile prensip olarak aynı olup, sadece su yerine çözücü farklılığı vardır. Solvotermal reaksiyon için su en önemli çözücü olmasına rağmen, başka çözücüler de kullanılabilir. Kimyasal reaksiyonlarda değişik tipteki çözücüleri kullanmadaki amaç gerekli sıcaklık ve basıncı düşürmeye çalışmaktır. Suda yeterince çözünme olmadığı ya da ürünün suyla reaksiyona girdiği durumlarda diğer çözücülerin kullanılması zorunludur.

2.8.2. Katı Hal Dağıtma (SSD) Yöntemi

Katı haldeki malzemelerin fiziksel olarak karıştırılmaları esasına dayanmaktadır. Diğer yöntemlerde en az bir faz sıvıdır ve genellikle katalitik olarak aktif olan materyal sıvı fazdan katı faza aktarılır. Katı hal dağıtma reaksiyonları ‘’katıdan katıya’’ reaksiyonlar şeklindedir. Başlangıç materyali de sonuçta oluşan da bir katıdır. Katı hal dağıtma metodunda moleküler düzeyde karıştırma olması önemlidir.

Katı hal dağıtma yönteminde, belirlenen ağırlıkça oranlarda katı maddeler tartılarak seramik havana alınmıştır. Seramik çubuk yardımıyla birbiri içerisine iyice yedirilerek ve ezilerek karıştırılmıştır. Her iki maddenin tanecikleri birbirlerinden ayırt

edilemeyecek duruma gelinceye kadar karıştırma işlemi sürdürülmüştür. İlk karıştırma aşamasından sonra pastör pipeti yardımıyla az miktarda mutlak etanol damla damla ilave edilerek pasta kıvamında bir karışım elde edilmiştir. Bu karışım kıvamlı haldeyken karıştırma ve ezme işlemine devam edilmiştir. Son aşamada mutlak etanol az miktarda, damla damla tekrar katılmaktadır ve karışım üzerinde az miktarda sıvı gözlenene kadar ilave edilmiştir. Mutlak etanolün son katılımı sonrası etüvde belirlenen sıcaklık ve sürede kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Katı hal dağıtma yönteminin en önemli özelliği solvent gerektirmemesi, basit araç gereçler yardımıyla yapılabilmesi, hazırlama süresinin kısalığı nedeniyle iş gücü maliyetininde düşük olacağı dikkate alındığında tüm bu nedenlerle ekonomik oluşudur.

2.8.3. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Bu yöntemin temel prensibi iki ya da ikiden fazla çözeltinin karıştırılarak çöktürme işleminin gerçekleştirilmesidir. Bu işlemi filtrasyon, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri takip eder. Sulu metal tuzu çözeltisi sulu alkali ile reaksiyona sokulur ve çözünmeyen metal hidroksit ya da karbonat çöktürülür. Metal hidroksitler ya da karbonatlar ısıtıldığında oksitleri ile yer değiştirir. Çökelti çok fazla kristalden oluşmuşsa, kristallerin büyüklükleri, destekli metal katalizörlerin partikül büyüklükleri üzerinde etkili olabilir. Sonuç olarak ince kristaller destekli metal katalizörlerin yüksek yüzey alanlı olmasını sağlar. Fakat kristallerin çok ince olması filtrasyonu zorlaştırabilir. Çok bileşenli katalizörlerde beraber çöktürme yapılırsa kristaller küçük olabilir. Ayrıca kristal büyüklükleri sıcaklıktan ve karıştırmadan etkilenir.

Bu yöntemin avantajlarından biri katalizörde aktif merkezlerin dağılımının düzgün olmasıdır. Ayrıca gözenek büyüklüğü ve dağılımının kontrolü açısından da oldukça elverişli bir yöntemdir. Sonuçlanan katalizörün fiziksel ve kimyasal yapısı çöktürme pH'ına karşı hassastır. Dolayısıyla çöktürme işlemi devamlı karıştırmalı bir sistemde ve pH kontrolü ile yapılmalıdır.

2.8.4. Bizmut Vanadat'ın Yapısı ve Fotokatalitik Reaksiyonlar İçin Önemi

Bizmut içeren kompozit oksitlerin fotokatalitik kompozitlerdeki elektronik yapıyı değiştirmesi nedeniyle görünür ışıkta genellikle güçlü etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. Tek faz kompozit oksitlerde, Bi (6s) orbitali O (2p) orbitali ile bant boşluğu azaltan yukarı-değişim değerlik bantını oluşturmak için hibrit oluşturmaktadır (Sun ve diğ., 2010). Bizmut titanat, bizmut germanat, bizmut tungstat, bizmut molibdat gibi Bi^{3+} içeren kompozitlerin fotokatalitik özellikleri üzerine çalışmalar yapılmıştır (Amano ve diğ., 2009; Zhao ve diğ., 2007).

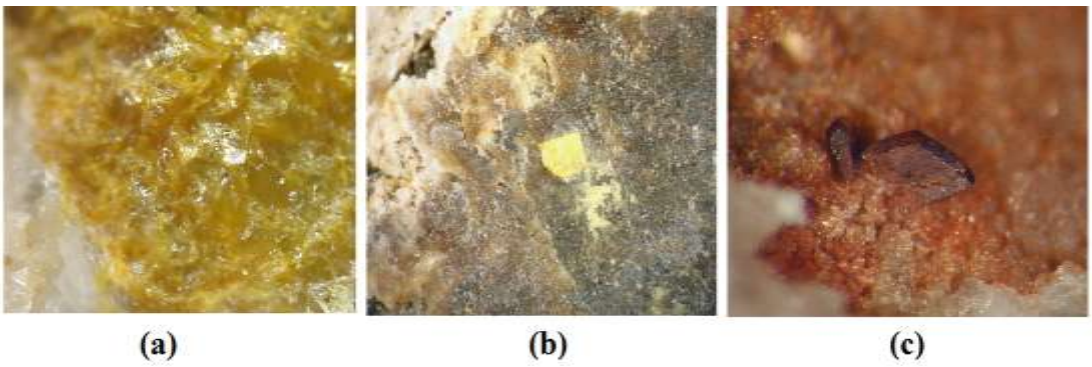
Görünür ışık odaklı fotokatalizörler arasında $BiVO_4$, dar bant boşluğu (2.4 eV) ve görünür ışık altındaki mükemmel fotokatalitik performansı ile öne çıkmaktadır (Yu ve Kudo, 2006). Bu fotokatalitik özelliklerinin yanı sıra, ferroelastiklik ve iyonik iletkenlik gibi ilginç teknolojik özelliklere de sahiptir (David ve Wood, 1983; Hirota ve diğ.,1992). Ayrıca, iyi parlaklık ve gizleme gücü ile mükemmel sarı tonlara sahip, kurşun, kadmiyum, kromat içermeyen inorganik sarı pigment oluşu ile de dikkat çekmektedir (Smith, 2002).

$BiVO_4$, gaz sensörleri, katı hal elektrolitleri, lityum yeniden şarj edilebilir piller için pozitif elektrot malzemesi, yüksek performanslı kurşun içermeyen boyalar için toksik olmayan sarı pigment gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir (Stantha ve Varma, 1999). Ayrıca, çok pahalı ve düşük kararlılığa sahip organik pigmentlerin giderilmesinde kullanılan ticari uygulanabilirliği olan yüksek performansa sahip bir pigmenttir. Buna rağmen, $BiVO_4$'ün pigment renklerini kontrol etmenin zor olduğu bilinmektedir. Renk yoğunluğu; faz bileşimi, sitokiyometri, tanecik boyutu ve morfoloji gibi birçok etkene bağlıdır. Ayrıca, $BiVO_4$'ün fotofiziksel ve fotokatalitik özellikleri hazırlama metodundan ve kristal yapısından fazlasıyla etkilenmektedir.

$BiVO_4$'ün bilinen 3 ana kristal formu bulunmaktadır:

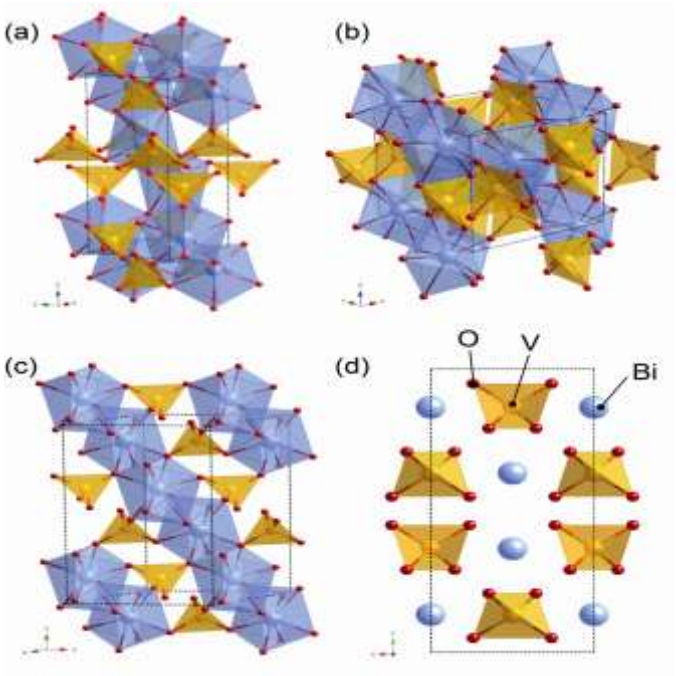
1) Clinobisvanite (Monoklinik scheelite yapı (s-m))
2) Dreyerite (Tetragonal scheelite yapı (s-t) ve tetragonal zircon yapı (z-t))
3) Pucherite (Ortorombik yapı)

Üçünün de kimyasal formulleri aynı ancak yapıları farklıdır. Renklerinde de farklılıklar vardır ve bu farklılıklar yapılarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Clinobisvanite sarı, dreyerite turuncu-sarı, kahverengi-sarı ve pucherite koyu kırmızımsı kahverengi renge sahiptir. Clinobisvanite, dreyerite ve pucherite mineralleri Şekil 2.12'de gösterilmektedir.



Şekil 2.12: a) Clinobisvanite $BiVO_4$ b) Dreyerite $BiVO_4$ c) Pucherite $BiVO_4$.

Zhou ve arkadaşları (2006) monoklinik $BiVO_4$'ün fotokatalitik aktivitesinin tetragonal scheelite ve tetragonal zirkon yapılardan çok daha yüksek olduğunu ve mükemmel renksel özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Ayıca, Zhang ve diğ. (2009)'nin hidrotermal yöntem ile farklı pH'larda $BiVO_4$ katalizörleri hazırlayarak yaptıkları çalışmada, saf monoklinik faza sahip katalizörlerin fotokatalitik aktivitelerinin çok daha yüksek olduğunu, monoklinik faz azaldıkça aktivitenin azaldığı görülmüştür.



Şekil 2.13: $BiVO_4$ yarı iletkenine ait kristal formları a) ortorombik (pucherite) b) tetragonal zirkon (dreyerite) c) monoklinik scheelite (clinobisvanite) d) monoklinik yapının yandan görünüşü (Abdi, 2013).

m-$BiVO_4$ sisteminde V sitesi, VO_4 tetrhedronu oluşturmak için dört oksijen atomu tarafından çevrelenmiştir. Tipik V-O mesafesi 1,86-1,87 Å' dur. Bu VO_4 tetrahedron, onu izleyen tetrahedron ile temas etmez. Bi sitesi sekiz farklı VO_4 tetrahedronun köşelerine yerleşen sekiz oksijen atomu ile çevrilidir. Bi-O arasındaki mesafe 2,3-2,6 Å' dur. V-V arası mesafe 3,9 Å ve en kısa O-O mesafesi 2,6 Å' dur. Bi atomları (100) ya da (010) düzlemi boyunca sürekli zikzak çizgisi oluşturmak için yaklaşık 3,9 Å'luk parçalar tarafından ideal bir şekilde bağlanmaktadır. Bi-V mesafesi 3,6-3,9 Å'dur. Yığın $BiVO_4$'ün elektronik yapısı, aşağıda V-3d atomik orbitali (% 79) tarafından yayılmış iletim bandı ve yukarıda O-2p (% 64) ve Bi-6s (% 18)' den oluşan değerlik bandı olarak özetlenebilir. Dikkat çekici özelliği ise değerlik bandı üzerinde Bi-6s bileşenlerinin büyük katkısıdır. Bi atomlarının varlığı, oksidasyon sürecini teşvik eden nispeten büyük O-O ayrılması nedeniyle yüksek delik hareketliliğine ulaşmadaki dezavantajı belirli bir dereceye kadar telafi edilebilir.

Tetragonal zirkon yapıda ise Bi sitesi ise altı farklı VO_4 tetrahedronu tarafından çevrelenmiştir. Bi-O arasındaki mesafe 2,41-2,55 Å, V-O arası mesafe ise 1,7 Å'dur. Ortorombik yapıda ise Bi sitesi yedi farklı VO_4 tetrahedronu tarafından çevrelenmiştir.

Bi-O arasındaki mesafe 2,2-2,73 Å, V-O arasındaki mesafe ise 1,76-1,95 Å'dur. Üç yapının kafes parmeteleri de birbirinden farklıdır. Clinobisvanite, dreyerite ve pucherite yapıların teorik kafes parametreleri Tablo 2.5'te gösterilmiştir.

Tablo 2.5: Clinobisvanite, pucherite ve dreyerite $BiVO_4$ yapılarına ait teorik kafes parametreleri.

Kristal Yapı	Kafes Parametreleri		
	a (Å)	b(Å)	c (Å)
Clinobisvanite	5,195	11,701	5,092
Dreyerite	7,303	7,303	6,584
Pucherite	5,328	5,052	12,003

Tetragonal faz, fotokatalitik özellikleri olmamasına rağmen belirli koşullar altında monoklinik faz-tetragonal scheelite faz arasındaki faz geçişleri reversible olduğu için monoklinik fazın oluşumunda önemli rol oynamaktadır. Özellikle, faz transfer davranışlarından dolayı bol miktarda yeni morfolojiler üretilebilir. Yapılan çalışmalarda $BiVO_4$ nanosheetlerinin oluşum sürecinin tetragonal nanokristallerden monoklinik $BiVO_4$ nano levhalara farklı dönüşümleri içerdiği (Zhang ve diğ., 2006), mikrodalga ışıması altında yüksek kristalin $BiVO_4$ taneciklerinin hazırlanması sırasında XRD ölçümleri ile tetragonalden monokliniğe faz geçişleri olduğu görülmüştür (Zhang ve diğ., 2008). Monoklinik scheelite yapı ve tetragonal scheelite yapı arasındaki faz geçişi 255 ˚C'de gerçekleşirken, tetragonal zirkon yapıdan monoklinik yapıya tersinmez geçiş 400-500 ˚C'de gerçekleşmektedir.

Tetragonal yapının bant boşluk enerjisi 2,9 eV olarak tespit edilmiştir ve UV bölgede emilim gerçekleştirmektedir. Monoklinik yapının bant boşluk enerjisinin 2,4 eV olduğu bilinmektedir ve UV bölgeye ek olarak görünür ışıkta da etkinlik göstermekte ve 540 nm mavi ışık fraksiyonuna kadar absorplama gerçekleştirebilmektedir (Kudo ve diğ., 1999). Tüm bu olumlu özelliklerinin yanında tek-faz $BiVO_4$ görünür ışık altında, elektron-delik çiftlerin zorlu göçü ve zayıf absorplayıcı performansı nedeniyle hala pratik uygulamalar için tatmin edici değildir (Long ve diğ., 2006). $BiVO_4$'ün fotokatalitik aktivitesini geliştirmek için iki strateji uygulanabilir: Birincisi, fotokatalitik aktivite yüzey alanı ve çap boyutu ile ilişkili olduğundan yüksek yüzey

alanına ve küçük tane boyutuna sahip $BiVO_4$ sentezlemektir. Diğeri ise, geçiş metalleri (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) (Xu ve diğ., 2008), nadir toprak metalleri (Sm, Pr, La, Gd, Nd) (Xu ve diğ., 2009) ya da soy metaller (Au, Pt, Pd)'in doplanması (Ge, 2008; Kothani ve diğ., 2005) ve diğer yarı iletkenler ile karışık oksit yapılı bir çift oluşturulması gibi yöntemlerle $BiVO_4$'ü modifiye etmektir (Long ve diğ., 2006). Bugüne kadar yapılan çalışmalarla Fe, Co, Cu, Pd, Mn, Ag, Ce, W, Mo, V, Bi, ve diğer metal doplamaların fotokatalitik aktivitenin geliştirilmesinde etkili olduğu tespit edilmiştir (Xu ve diğ., 2008; Zhang ve diğ., 2009; Jiang ve diğ., 2009). Bu nedenle, metal iyonları ya da metal oksitleri ile modifiye edilmiş olan $BiVO_4$'ün organik kirliliklerin fotobozunumunda uygulanabilir bir yöntem olduğu görülmüştür.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

3.1.1. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Malzemeler

Bu çalışma kapsamında yapılan fenol'ün fotokatalitik bozunması reaksiyonlarında kullanılmak üzere başta saf $BiVO_4$ olmak üzere metal oksit (Cu, Fe, Ni) katkılı $BiVO_4$ katalizörleri hazırlanmıştır. Katalizörlerin hidrotermal yöntemle hazırlanmasında yüksek sıcaklık ve basınca dayanabilen, paslanmaz çelikten yapılmış bir otoklav (Parr, Model 4843) kullanılmıştır. Katalizör hazırlama işlemlerinde kullanılan kimyasal malzemeler şunlardır:

Amonyak çözeltisi, NH_4OH	(Lachema, % 25)
Amonyum vanadat, NH_4VO_3	(Alfa Aesar, % 99)
Bakır nitrat trihidrat, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$	(Merck, % 99)
Bizmut nitrat pentahidrat, $Bi(NO_3)_3.5H_2O$	(Alfa aesar, % 98)
Demir(III) nitrat nonahidrat, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$	(Merck, %99)
Nikel(II) nitrat hekzahidrat, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$	(Alfa Aesar, %98)
Nitrik asit, HNO_3	(Merck, % 65)
Sodyum Hidroksit, NaOH	(Merck, % 97)
Etil alkol, C_2H_6O	(Sigma Aldrich, absolute)

3.1.2. Fotokatalitik Fenol Bozunması Reaksiyonlarında Kullanılan Malzemeler

Fotokatalitik fenol bozunması reaksiyonunu gerçekleştirmek üzere yaklaşık 100 mL hacimli 3 boyunlu, kuvartz reaktör kullanılmıştır. Güneş ışığı altında yapılan reaksiyonlar, manyetik karıştırıcı üzerinde fotoreaktör güneşi doğrudan alabileceği bir noktaya yerleştirilerek ıştırıcı üzerinde gerçekleştirilmiştir. UV-B, UV-A ve halojen lambalar kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar kendinden karıştırma ve havalandırma sistemine sahip, içerisine 8 adet lamba takılabilen, saat ayarlamalı fotoreaktör sistemi kullanılarak yapılmıştır. Reaksiyonlarda bidestile su ile seyreltilen fenol kullanılmıştır.

3.1.3. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı sıvı Kromatografisi (HPLC)'nde Kalibasyonunda Kullanılan Malzemeler

Bozunma reaksiyonları sonucunda meydana gelen fenol dönüşümü ve oluşan ürünlerin konsantrasyonlarını belirlemek üzere HPLC cihazında fenol, kateşol, hidrokinon ve benzokinonun ayrı ayrı farklı konsantrasyonları analiz edilmiş ve kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur.

Bu amaçla kullanılan kimyasal malzemeler:

Benzokinon	(Merck, % 99)
Fenol, C_6H_5OH	(Merck, % 99)
Hidrokinon	(Merck, % 99)
Kateşol	(Merck, % 99)
Metanol	(Merck, HPLC gradient)
Asetik asit, CH_3COOH	(Sigma aldrich, %100)

3.2. YÖNTEM

3.2.1. $BiVO_4$ Katalizörlerinin Hidrotermal Yöntem ile Hazırlanması

$BİVO_4$ katalizörleri, yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınçta çalışabilen, paslanmaz çelikten yapılmış bir otoklavda (Parr, Model 4843) hidrotermal çöktürme yöntemine göre hazırlanmıştır. Kullanılan otoklava ait resim Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Hidrotermal çöktürme işleminin gerçekleştirildiği otoklav.

$BiVO_4$ katalizörleri, bizmut nitrat pentahidrat tuzundan, 2, 7, 10 ve 13 olmak üzere farklı pH'larda ve 80˚C, 100˚C, 140˚C ve 180˚C olmak üzere farklı olgunlaşma sıcaklıklarında 8 saatlik olgunlaştırma süresi uygulanarak hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler fenol'ün bozunma reaksiyonlarında test edilerek olgunlaştırma sıcaklığının ve pH' ın etkisi incelenmiştir.

Hidrotermal çöktürme yöntemine göre, Bizmut tuzunun 0,2 M'lık sulu çözeltileri hazırlanmış ve bazik (pH = 13) olan bizmut tuzu çözeltisine pH değeri istenilen değere getirilene kadar şiddetli karıştırma altında, damla damla % 65'lik HNO_3 ilave edilmiştir.

$$Bi(NO_3)_3 \rightarrow Bi^{3+} + 3NO_3^- \quad (3.1)$$

$$NH_4VO_3 \rightarrow NH_4^+ + VO_3^- \quad (3.2)$$

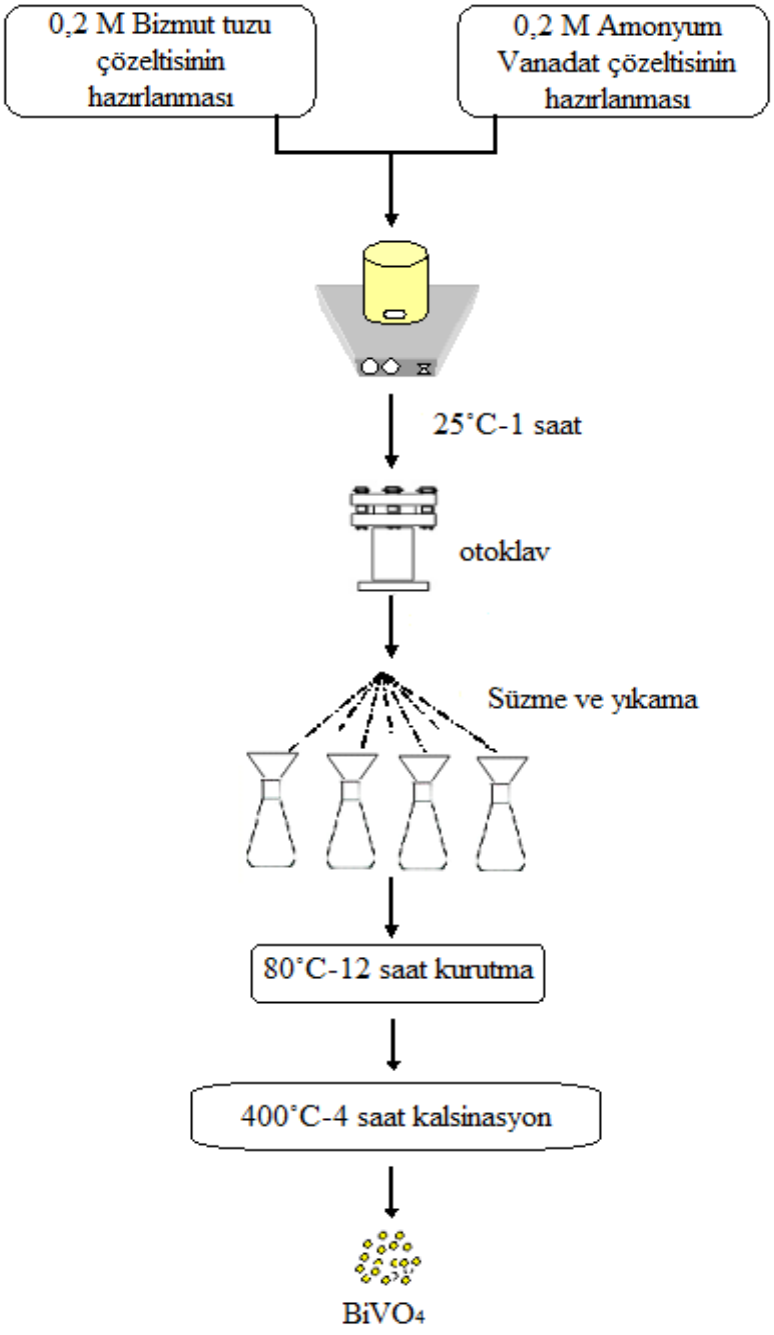
Elde edilen çözelti otoklava alındıktan sonra istenilen sıcaklık değeri ayarlanarak 8 saatlik reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Çözelti, hidrotermal işlem süresince otoklav içerisindeki yüksek sıcaklık ve basınç altında suyunu kaybederek Bizmut Vanadat'a dönüşmüştür.

$$Bi^{3+} + VO_3^- + H_2O \rightarrow BiVO_4 + 2H^+ \quad (3.3)$$

Hidrotermal çöktürme işlemi sonucunda elde edilen çökeltiler süzülmüş ve destile su ve mutlak etanol ile birkaç kez yıkandıktan sonra 80 ˚C'de 12 saat kurutulmuştur. Kurutma işlemiyle nemi uzaklaştırılan katalizör, 10˚C/dak. hızla ısıtma uygulanarak 400

˚C'de 4 saat PROTHERM marka kalsinasyon fırınında kalsine edilip küreli değirmende iyice öğütülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Hazırlanan katalizörler $BiVO_4(x,y)$ (x=pH değeri, y=sıcaklık değeri) şeklinde isimlendirilmiştir.



Şekil 3.2: $BiVO_4$ hazırlanması akış şeması.

Hazırlanan katalizörlere ait kodlar Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Hazırlanan $BiVO_4$ katalizörlerine ait bilgiler.

Katalizör Kodu	pH	İşlem Sıcaklığı (˚C)
$BiVO_4$(2-100)	2	100
$BiVO_4$(7-100)	7	100
$BiVO_4$(10-100)	10	100
$BiVO_4$(13-100)	13	100
$BiVO_4$(2-80)	2	80
$BiVO_4$(2-140)	2	140
$BiVO_4$(2-180)	2	180

3.2.2. Metal Oksit Katkılı $BiVO_4$ Katalizörlerinin Hazırlanması

3.2.2.1. Metal Oksitlerin Hazırlanması

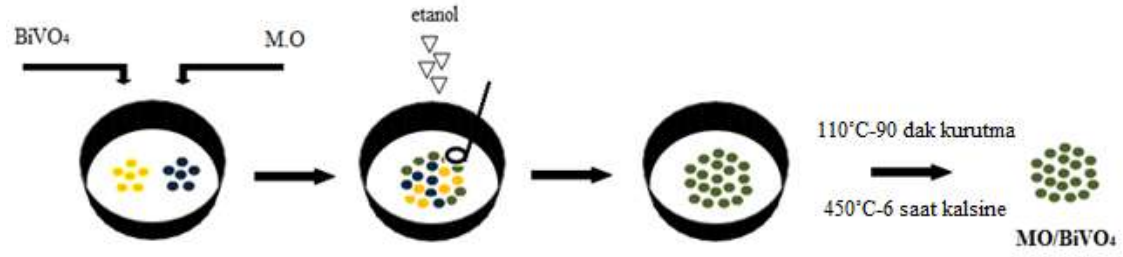
Metal oksit katklı katalizörlerin hazırlanmasında CuO, NiO ve Fe_2O_3 kullanılmıştır. Metal oksitler, nitrat tuzlarından birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Yeterli miktarda metal nitrat ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) sıcak deiyonize su içerisinde çözülmüştür. Meydana gelen çözelti 65 ^oC'ye ısıtılmıştır. Çözelti üzerine yavaş yavaş NH_3 çözeltisi (%25 ağ.) ilave edilerek çöktürme işlemi gerçekleştirilmiş ve pH değeri 10'a ayarlanmıştır. Oluşan çözeltiye 65 ^oC'de 2 saat manyetik karıştırma uygulanmıştır. Bundan sonra çözeltiye 3 dakika 500W mikrodalga ışınlanması uygulanmıştır. Çökelti filtre edilmiş bir kaç kez deiyonize su ile yıkanıp, 100 ^oC'de 20 saat kurutulmuş ve 500 ^oC'de 5 saat kalsine edilmiştir. Tez kapsamında kullanılan metal oksitlerin tamamı bu yöntemle ayrı ayrı hazırlanmıştır.

3.2.2.2. Metal Oksit Katkılı $BiVO_4$ Katalizörlerinin Hazırlanması

Hidrotermal yöntem ile hazırlanan $BiVO_4$ katalizörleri arasında en yüksek aktiviteyi gösteren $BiVO_4$(2-100) katalizörü üzerine farklı metal oksitler (CuO, Fe_2O_3, NiO) ilave edilerek aktiviteye olan etkileri incelenmiştir. Metal oksit katkılı $BiVO_4$(2-100) katalizörleri katı hal dağıtma yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır.

Katı hal dağıtma yönteminde, belirlenen ağırlıkça oranlarda $BiVO_4$(2-100) ve metal oksitler (CuO, Fe_2O_3, NiO) tartılarak seramik havana alınmıştır. Seramik çubuk yardımıyla birbiri içerisine iyice yedirilerek ve ezilerek karıştırılmıştır. Her iki

maddenin tanecikleri birbirlerinden ayırt edilemeyecek duruma gelinceye kadar karıştırma işlemi sürdürülmüştür. İlk karıştırma aşamasından sonra pastör pipeti yardımıyla az miktarda mutlak etanol damla damla ilave edilerek pasta kıvamında bir karışım elde edilmiştir. Bu karışım kıvamlı haldeyken karıştırma ve ezme işlemine devam edilmiştir. Son aşamada mutlak etanol az miktarda, damla damla tekrar katılmaktadır ve karışım üzerinde az miktarda sıvı gözlenene kadar ilave edilmiştir. Mutlak etanolün son katılımı sonrası etüvde belirlenen sıcaklık (110°C) ve sürede (90 dakika) kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma sonunda elde edilen toz halindeki ürün 10°C/dak hızla ısıtma uygulanarak PROTHERM marka kalsinasyon fırınında 450 ˚C'de 6 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası ürün bilyalı öğütücüde 10 dakika öğütülmüştür.



Şekil 3.3: Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerinin hazırlanma şeması.

Tez çalışması kapsamında öncelikle ağırlıkça %5 metal oksit katkılı katalizörler hazırlanmış ve fotokatalitik reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörler içerisinde %5 CuO katkılı katalizör ile en iyi sonuca ulaşıldığından ağırlıkça farklı oranlarda CuO kullanılarak $BiVO_4$ katalizörleri sentezlenmiş ve fenol bozunma reaksiyonlarındaki aktiviteleri test edilmiştir. Hazırlanan bu katalizörler içerisinde ağırlıkça %7 CuO katkılı katalizörün en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Bu bulgu sonrası diğer tüm metal oksitler ağırlıkça %7 oranında $BiVO_4$(2-100) katalizörü üzerine katılarak katalizörler sentezlenmiş ve fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Hazırlanan katalizörler $BiVO_4$-XY (x= ağırlıkça metal oksit oranı, y= kullanılan metal oksit) şeklinde isimlendirilmiştir.

Tüm bu hazırlanan katalizörlere ait bilgiler Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Metal oksit katkılı $BiVO_4$(2-100) katalizörlerine ait bilgiler.

Katalizör Kodu	$BiVO_4$(2-100) (%)	Doplanan Metal Oksit (%)
$BiVO_4$(2-100)-1CuO	99	1
$BiVO_4$(2-100)-3CuO	97	3
$BiVO_4$(2-100)-5CuO	95	5
$BiVO_4$(2-100)-7CuO	93	7
$BiVO_4$(2-100)-10CuO	90	10
$BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3	93	7
$BiVO_4$(2-100)-7NiO	93	7

3.2.3. Katalizör Karakterizasyonu Teknikleri

3.2.3.1. Braun-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi

Katalizörlerin yüzey alanlarını ölçmek için uygulanan standart metot, bir gazın katı yüzeyi üzerine adsorplanması esasına dayanır. Genellikle dengede (1 atm ve 0 ºC) ve normal kaynama noktasında (-195,8 ºC) yüzeye adsorplanan azot miktarı 1 atm'den düşük farklı azot basınçlarda ölçülür. Bu metot Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu olarak bilinir. Dengede adsorplanan azot miktarları cm^3 cinsine çevrilir ve mm cinsinden basınç değerlerine karşılık gelen grafikleri çizilir. Elde edilen grafiğe adsorpsiyon izotermi adı verilir. Brunauer ve Emmett, 0,606 silika üzerinde çeşitli gazların adsorpsiyonunu gerçekleştirerek adsorpsiyon izotermini elde etmişlerdir. Klasik prosedürü kolaylaştırmak için helyum (adsorplanamayan gaz) ve azot karışımının katı yüzeye adsorplandığı bir metot geliştirilmiştir. Çalışma basıncı sabit tutulurken adsorplanacak gazın kısmi basıncı, gaz karışımının kompozisyonun değiştirilmesiyle çeşitlendirilmiştir. Bu metoda göre ortam dengeye gelene kadar kompozisyonu bilinen gaz karışımı katı yüzeyine adsorplanmış ve ardından yüzeye adsorplanan azot, ısıtma ve helyum akışı altında yüzeyden desorplanmıştır. Desorplanan azot miktarı termal iletkenlik dedektörü ile belirlenmiştir. Her bir karışım için elde edilen sonuç bir noktayı gösterir. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan bütün gaz karışımları katıya adsorplanarak bütün izoterm tamamlanmıştır. Elde edilen adsorpsiyon izoterminde düşük basınçlarda yapılan çalışmalarda doğrusal bir grafik elde edilmiştir. Basınç yükseldikçe doğrusallık bozulmuştur ve sapmalar görülmüştür. İşte bu doğrusal alan tek tabakalı adsorpsiyona karşılık gelmektedir. Yani bu bölgede adsorplanan azot katı yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşturmaktadır. Basınç

artışıyla katı yüzeyinde oluşan tabaka sayısı artmakta yani çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşmektedir (Smith, 1981).

Brunauer, Emmett ve Teller, Langmuir izotermine ait denklemi (3.4) genişleterek çok tabakalı adsorpsiyona uyarlamışlardır (Smith, 1981).

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{p}{V_m} \tag{3.4}$$

Bu denklemde p, gazın kısmi basıncını; K, adsorpsiyon denge sabitini; V, katı yüzey üzerine adsorplanan gaz hacmini; V_m ise katı yüzey üzerinde bütün aktif sitelerin kaplanması yani tek bir tabaka oluşması için adsorplanan gaz hacmini temsil etmektedir. Brunauer, Emmett ve Teller bu denklemi genişleterek, çok tabakalı adsorpsiyon denklemini (3.5) elde etmişlerdir (Smith, 1981).

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)p}{cV_m p_0} \tag{3.5}$$

Genişletilmiş bu denklemde p_0, doygunluk basıncı olup c ise gaz-katı sistemi için belli bir sıcaklıktaki sabit bir sayıdır. $p/V(p_0 - p)$ ve p/p_0 arasında çizilen grafik lineer bir doğru verir. x değeri p/p_0 ve y değeri $p/V(p_0 - p)$ olan bu denklemin y eksenini kesen noktası (3.4) ve doğrunun eğimi (3.5) V_m'nin elde edilmesini sağlayan denklemlerdir (Smith, 1981).

$$1 = \frac{1}{cV_m} \qquad P/P_0=0 \tag{3.6}$$

$$s = \frac{c-1}{cV_m} \tag{3.7}$$

(3.6) ve (3.7) denklemlerinin ortak çözümüyle V_m değerini veren (3.8) denklemi elde edilmiştir (Smith, 1981).

$$V_m = \frac{1}{1+s} \tag{3.8}$$

Yüzeye adsorplanan gaz hacmi (V_m) kolayca molekül sayısına dönüştürülmüştür. Katı malzemenin yüzeyinde bir tane molekülün kapladığı alan α ile gösterilmiş ve yüzeyde adsorplanan toplam molekül sayısı ile bir tane molekülün yüzeyde kapladığı alan çarpıldığında katının toplam yüzey alanı (3.9) elde edilmiştir (Smith, 1981).

$$S_g = \left(\frac{V_m N_0}{V}\right) \times \alpha \qquad (3.9)$$

(3.9) denkleminde N_0, Avogadro sayısını (6.023×10^{23} molekül/mol) V ise V_m'nin ölçüldüğü şartlarda gazın mol başına hacmini göstermektedir. V_m'nin standart şartlarda (1 atm basınç ve 0 ºC sıcaklık) ölçülmesiyle V=22,4 cm^3/g mol alınmaktadır. $(V_m N_0/V)$ adsorplanan molekül sayısını ve S_g ise katının gramı başına karşılık gelen yüzey alanını göstermektedir (Smith, 1981). Sorptometre cihazında yapılan analizde katalizörlerin yüzey alanları bu teoriye dayanılarak elde edilmiştir.

Brunauer ve Emmett, molekülerin iki boyutlu olması nedeniyle α değerinin yüzey üzerindeki molekülün izdüşüm alanı olduğunu önermiştir. Adsorplanan molekülün küresel olduğu düşünülürse bu değer daha büyük olacak ve yüzey üzerindeki izdüşüm alanı da dairesel olacaktır. α değeri (3.10) denklemi ile gösterilmiştir (Smith, 1981).

$$\alpha = 1.09 \times \left(\frac{M}{N_0 \rho}\right)^{2/3} \qquad (3.10)$$

Bu denklemde M, adsorplanan moleküllerin ağırlığını ve ρ ise adsorplanan moleküllerin yoğunluğunu temsil etmektedir. $(M/N_0\rho)$ adsorplanan bir molekülün hacmini göstermektedir. Yoğunluk olarak, saf likidin adsorpsiyon sıcaklığındaki yoğunluğu alınmıştır. Azotun -195,8 ºC'deki yoğunluğu 0,808 g/cm^3 olup (3.10) denkleminden α değeri $16{,}2 \times 10^{-16}$ bulunmuştur. Bu sonuç (3.9) denkleminde yerine konulduğunda katı malzemenin gram başına yüzey alanı (3.11) elde edilmiştir. Birimi cm^2/g'dır (Smith, 1981).

$$S_g = 4.35 \times 10^4 \, V_m \qquad (3.11)$$

Hazırlanan katalizörlerin, bu teoriye dayanılarak elde edilen BET yüzey alanı ve por dağılım değerleri, Costech marka 1042 model sorptometrede gerçekleştirilen analizler ile elde edilmiştir. Katalizörlerin yüzey alanı por dağılım ölçümleri, örneklerin nemini gidermek amacıyla 200 ºC'de 4 saat boyunca ön işleme tabi tutulmasından sonra yapılmıştır.

3.2.3.2. X-ışını Kırınımı (XRD) ile Yapı Tayini

XRD analizi, UV ışınından daha kuvvetli, gama ışınından daha zayıf bir ışın olan X-ışınının kullanılmasıyla yapılan bir analizdir. Katı maddelerin tanımlanmasında ve kristal yapıların belirlenmesinde kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Katı maddelerdeki atomik ve moleküler düzenlenmelerin ve düzlemler arası uzaklıkların anlaşılmasını sağlar. Cihazın çalışma prensibi, katı numuneye X-ışınının gönderilerek kırılma ve dağılma verilerinin toplanmasına dayanır. Gönderilen ışın, düzenli olarak dizilmiş atomlardan oluşan katı numuneyle karşılaştığı zaman kırınım gerçekleşir. Katıyı oluşturan atomik düzenlenme ya dalgayı dağıtma kapasitesine sahiptir ya da dalgaboyunun büyüklüğüne denk gelecek kadar boşluklara (d) sahiptir. X-ışınlarının dalga boyu (λ), katıların sahip oldukları düzlemler arası boşluklara denk gelecek kadar kısadır. Farklı atomik düzenlenmelere sahip katılar ışını farklı açıyla ve şiddetle kırarlar. X-ışınları katıya çarptığı zaman, kırılarak birim hücre içinde düzenli bir biçimde dizilmiş atomlar tarafından "Bragg Bentano" yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlenirler. Katı numuneye çarpan ve yansıyan ışın "Bragg" açısı adı verilen belirli bir θ açısına sahiptir. Bragg yasasına ($n\lambda = 2d\sin\theta$) göre, X-ışınlarının sahip olduğu dalga boyu, atomik düzenlenmeler arasındaki boşluklar ve yansıma açısı ile bir ilişki içerisindedir.

Cihazda gonyometre merkezine yerleştirilmiş, paralel X-ışınları üreten bir kollimatör bulunmaktadır. Cihazın çalışma prensibine göre gonyometrenin döndürülmesiyle belirli yansıma açıları ayarlanır ve istenilen dalga boyundaki X-ışını kristal üzerine düşürülür. Kristal üzerine gelen X-ışınları Bragg yasasına uyarak dalga boylarına göre farklı fakat belirli açılarla yansırlar. Bir kristalin kırınım diyagramı, belirli Bragg açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepeleri (pikleri) içerir. Elde edilen bu diyagramlardan pik pozisyonlarına göre hangi fazların mevcut olabileceği, pik yüksekliklerinden fazların derişimi ve pik genişliklerinden de kristalit boyutu

hesaplanabilir. Kristalit boyut, Scherer denklemi ($t = C\lambda / B\cos\theta$) kullanılarak hesaplanır. Burada λ, X-ışınının dalga boyu olup birimi angström (A°)'dür. B, 100'lük pik için yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği (FWHM); θ, Bragg açısı ya da yansıma açısı; C kristalit şekle göre değişen bir faktör ve t ise kristalit boyut olup birimi angström (Å)'dür.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin XRD analizleri, Cu/Kα (λ=1,54056) radyasyonu üreten, Rikagu marka D/Max-2200 model cihazda gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 2˚/dak. tarama hızıyla 10˚ ile 80˚ açıları arasında yapılmıştır.

3.2.3.3. Fourier Infrared Dönüşümü (FT-IR) Spektroskopisi Analizi

FT-IR analizleri, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikrodalga bölgesi ve 4000-400 cm^{-1} dalga boyları arasında yer alan infrared bölgesinde yapılır. İnfrared ışınlarının enerjisi, moleküllerin içerdiği bağları bozacak kadar kuvvetli değildir. Elektronik uyarma yapamazlar ancak atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşim genliklerini artırırlar.

FT-IR analizi bileşikte bulunan bağların ve gerilmelerin ispatlanması amacıyla yapılır ve dalga boyunun bir fonksiyonu olarak elde edilen sonuçlar infrared spektrumu olarak adlandırılır. Her bileşiğin infrared spektrumu farklıdır. Spektrumların oluşumu, infrared ışınının moleküler vibrasyonel geçişi sırasında absorpsiyon bantlarının üretilmesi esasına dayanır. İnfrared ışınının moleküle absorplanma şiddeti, foton enerjisinin moleküle transferine bağlıdır. Seçme kuralına göre absorpsiyon, moleküler vibrasyonun dipol momentinde değişime neden olduğunda gerçekleşir. Yani dönen molekülün infrared radyasyonunu absorplaması için sürekli dipol momente sahip olması gerekmektedir.

FT-IR spektrometresi ışın kaynağı, monokromatör ve dedektör olmak üzere başlıca üç kısımdan oluşur. Kaynaktan çıkan ışının yarısı örnekten, diğer yarısı da referenstan geçer. Referens olarak infrared ışınlarını absorplamayan ve katı numunelerin ölçümlerinde kullanılan potasyum bromür (KBr) tercih edilir. Monokromatörden geçen ışın dalga boylarına ayrılıp dedektör üzerine düşer ve elektrik sinyaline dönüştürülerek sonuçlar infrared spektrumu olarak elde edilir.

3.2.3.4. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analizleri

Difüz reflektans spektroskopisi UV bölgeden IR bölgeye kadar uygulanabilir. Katı-toz numunelere kolaylıkla uygulanabilir. İnce filmleri karakterize etmek için de uygundur. DRS'de örnek hazırlamak için herhangi bir standart yöntem yoktur. İyice öğütülmüş standart ya da numune deliğe yerleştirilir ve ölçüm alınır. Bu analiz yarı iletkenlerin bant boşluk enerjisinin hesaplanmasında kullanılır. $BiVO_4$ katalizörlerinin bant boşluk enerjilerini belirlemek üzere DRS analizleri Shimadzu UV-3600 markalı cihazda yapılmıştır.

3.2.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM cihazı, çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Elektron ışını örnek yüzeyine odaklanır ve örnek yüzeyini taramaya başlar. Işının örnek yüzeyini taramaya başlamasıyla yüzeyden yansıyan elektronlar örneğe göre birkaç yüz volt pozitif voltajda tutulan anot ile toplanır. Toplayıcı anottaki akım yükseltilir ve katot ışın tüpündeki mikroskop ışını ile eş zamanlı olarak taranan elektron ışınlarını değiştirmek için kullanılır. Bu nedenle katot ışın tüpü örneğin oldukça büyütülmüş olan görüntüsünü alır. Özellikle yüzeyin engebeli yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur. SEM 'in ayırma gücü 10 nm mertebesindedir.

Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne aktarılır.

SEM cihazı optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç ana kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli

çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır.

Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasındaki SEM analizleri FESEM-QUANTA 450 FEG marka cihazda yapılmıştır.

3.2.3.6. Fotoluminesans (FL) Tekniği

Fotoluminesans tekniği yarı iletkenlerin optiksel özelliklerini belirlemek için kullanılan çok duyarlı ve yararlı bir deneysel tekniktir. Bu teknik, yarıiletken malzemelerin yapısında görülen doğal kusurlar ve safsızlıklar hakkında bilgi verir. Yarıiletken malzemeye ait FL spektrumunda görülen ışınsal geçişler, malzemenin kalitesine, büyütme şartlarına, safsızlık yoğunluğuna vs. bağlıdır.

Fotolumiesans ölçümünün temeli, malzemenin yüksek enerjili UV foton yayan bir lazer ile uyarılıp iletim bandından valans bandına düşen elektronların saldığı fotonun karakterize edilmesidir. Salınan bu fotonun dalgaboyudoğrudan malzemenin yasak bant aralığı (Eg) enerjisi ile ilişkilidir ve enerjisi bu aralık enerjisi kadardır. Yarıiletken malzemelerde optik uyarılmaile yaratılan elektron-deşik çiftleri temel enerji durumlarına dönerken kaybettikleri bu enerjiyi ışıma olarak yayarlar.

Fotoluminesans süreci üç ana adımda incelenebilir. İlk olarak incelenen malzeme dışarıdan bir enerji kaynağı tarafından uyarılır. Uyarım enerjisi yarıiletkenin bant aralığından (Eg) büyük olduğunda e-d yani elektron-deşik çiftleri oluşur. ηω'lık bir enerjiye sahip uyarıcı fotonlar elektronları valans bandından iletim bandına çıkarırlar. ηω>>Eg için üretilen e-d çiftleri ilk anda çok yüksek bir kinetik enerjiye sahiptirler. Üretilen e-d çiftleri bu fazla enerjilerini akustik ve optik foton yayılımı yoluyla hızlı bir

şekilde boşaltarak band kenarına doğru termal denge dağılımına ulaşacak şekilde rahatlarlar. Termalize olmuş bu denge dışı e-d çiftleri geçiş mekanizmaları yoluyla ışık yayacak şekilde bir emisyon oluşturmak için tekrar birleşirler. Fotoluminesans spektrumu incelenen örneğin kendi ışınım merkezlerinin bir karakteristiğini yansıtırlar. Materyalin optiksel kalitesine bağlı olarak belli oranda ışınsal olmayan enerji boşalımı da yapabilirler. Bu tür geçişler ışınsal olmadığından dolayı genelde ısı enerjisi olarak açığa çıkarlar.

FL analizi, floresans spektrofotometre (Agilent Teknolojileri-Cary Eclipse) ile ksenon lamba kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır. Numune ultrasonik banya kullanılarak etanol içerisinde dağıtılmıştır. FL ölçümünde kullanılan uyarma dalgaboyu 325 nm'dir.

3.2.4. Fotokatalitik Reaksiyonların Çalışma Şartları

Bu çalışma kapsamında yapılan fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonları kuvars malzemeden yapılmış 100 ml hacimli, üç boyunlu reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar doğal güneş ışığı, UV-B, UV-A ve halojen lambaları varlığında gerçekleştirilmiştir. Doğal güneş ışığı varlığında yapılan reaksiyonlar Haziran-Ağustos aylarında 9.00-14.00 saat aralığında fotoreaktör manyetik karıştırıcı üzerinde güneşi doğrudan alabileceği bir noktaya yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. UV-B ve UV-A ışıması altındaki reaksiyonlar Şekil 3.4'te iç ve dış görünümü yer alan, içine 8 adet toplam 64 W güce ve 8 mW/cm^2 ışıma şiddetine sahip UV lamba takılan, kendinden manyetik karıştırmaya sahip Luzchem marka fotoreaktör sistemde gerçekleştirilmiştir. Halojen lamba ile yapılan çalışmalar için içi aluminyum folyo ile kaplanmış izole kabin sistemi kullanılmıştır. Kabin içerisinde manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş 2 boyunlu kuartz reaktör ve sıcaklık yükselmesini engellemek için reaktöre yakın olacak şekilde 2 adet fan yerleştirilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca sıcaklık sürekli takip edilmiş ve ortalama sıc değişiminin 25±2 olduğu gözlemlenmiştir. 100 W'lık halojen lamba kullanılmıştır. Reaksiyonlar sırasında sıcaklık uygulanmamıştır. Çözeltinin nötral pH'ı değiştirilmeden çalışılmıştır. Reaktöre önce fenol çözeltisi ardından katalizör konulmuştur. Ürün dağılımının gözlemlenebilmesi için belirli zaman aralıklarında numune alınmış ve alınan numuneler 0,45 μm çapında teflon filtrelerden geçirildikten sonra HPLC cihazında analiz edilmek üzere şişelere yerleştirilmiştir. Bütün reaksiyonlar 30 dakika ultrasonik karıştırmayı takiben 1 saat ışık vermeden

(karanlıkta) ve karıştırma altında, 1 saatten sonra 5 saat ışık vererek devam ettirmeyle birlikte toplam 6 saat 30 dakika sürdürülmüştür.

Literatürde $BiVO_4$ katalizörü kullanılarak fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonu üzerine yapılan çalışmalarda genel olarak 50 mL fenol çözeltisi kullanıldığı görülmüştür. Hem yapılan çalışmalar hem de kullanılan reaktörün hacmi göz önünde bulundurularak 50 mL fenol çözeltisi ile çalışmanın uygun olduğuna karar verilmiştir. Ayrıca literatürde geniş konsantrasyon aralıklarında ve miktarlarda çalışıldığı görülmüştür. Tüm reaksiyonlarda uygulamak üzere değişik fenol konsantrasyonu, katalizör miktarı ve H_2O_2 miktarı gibi parametreler denenmiştir. En yüksek fenol bozunma etkinliğinin 25 ppm fenol konsantrasyonunda, 0,1 g katalizör ve 0,3 mL H_2O_2 ile alındığı sonucuna varılmıştır. Hazırlanan tüm katalizörler bu reaksiyon şartları uygulanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4: Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fotoreaktörün reaksiyon esnasında iç ve dış görünümü.

3.2.5. Fenol ve ve Reaksiyon Ürün Konsantrasyonlarının Tayin Edilmesi

Belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan sıvı numune filtrelendikten sonra fenol ve yan ürünlerin (benzokinon, hidrokinon ve kateşol) konsantrasyonu Thermo Scientific markalı yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazında belirlenmiştir. HPLC'de hareketli faz olarak %60 metanol + %40 su karışımı sabit faz olarak C_{18} kolonu kullanılmıştır.

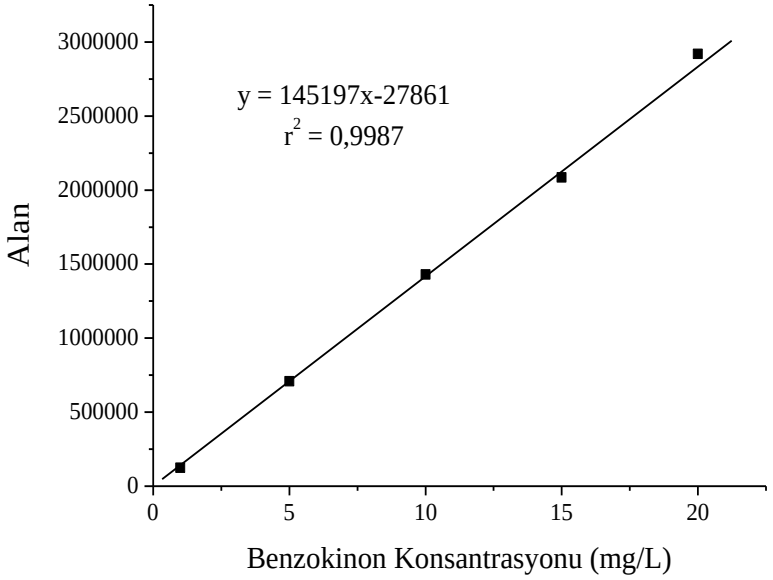
Sıvı kromatografisi yönteminin özel bir uygulaması olan yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yönteminde, sabit faz olarak kullanılan parçacık boyutlarının önemli ölçüde küçültülmeli sonucu hareketli faz ile etkileşen sabit faz yüzey alanı büyür ve böylece kolonun etkinliği arttırılmış olur. Çok sıkı olarak doldurulmuş kolondan hareketli fazın belirli bir hızla geçebilmesi için bir basınç uygulanması gerekir. Bu yüksek verimdeki kolonların ve oldukça yüksek basınçların kullanıldığı HPLC, element türlendirilmesinde en yaygın biçimde uygulanan kromatografi türüdür.

Fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda çıkması muhtemel bileşenlerin kolonda alıkonma zamanları ve kolondan çıkış sırası aşağıda verilmiştir:

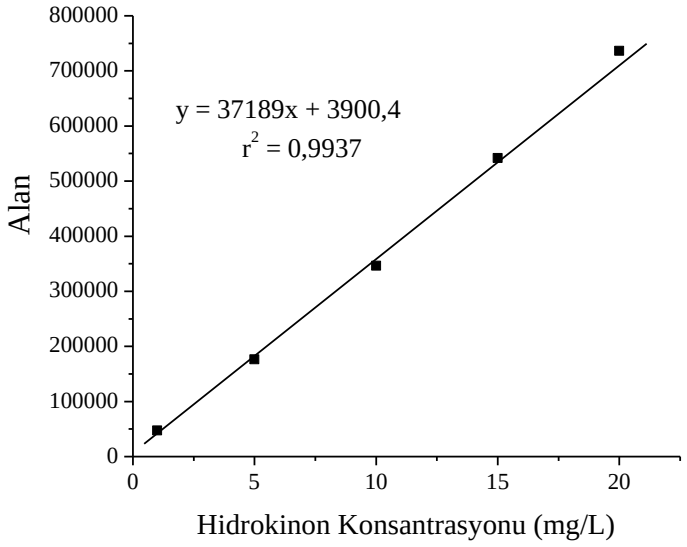
Benzokinon: 2,18 dak.
Hidrokinon: 1,98 dak.
Kateşol: 2,22 dak.
Fenol: 2,64 dak.

Fotokatalitik bozunma reaksiyonları sonucunda yan ürün olarak kateşol ve kısa zincirli organik asitler tespit edilmiştir. Organik asitler, GC-MS cihazında belirlenmiş ve fenol bozunma eğrilerinde toplam asit miktarı olarak belirtilmiştir.

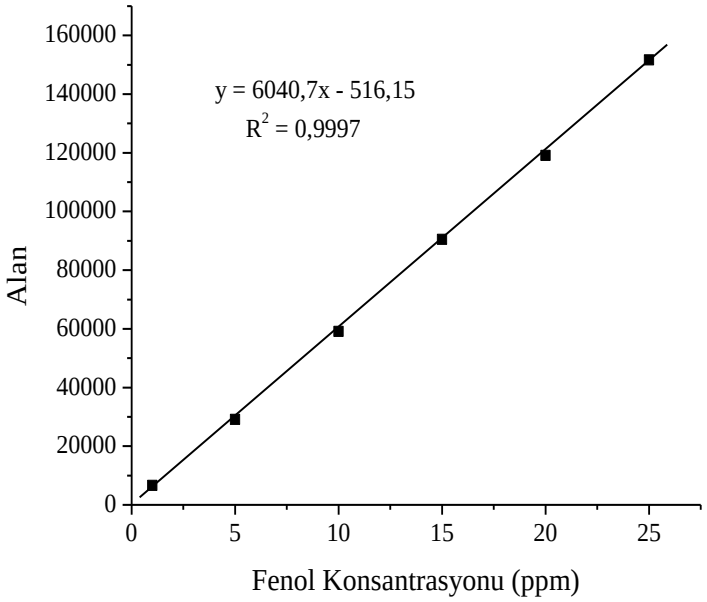
Fenol dönüşümü ve oluşan kateşol miktarını belirlemek için fenol ve kateşolün ayrı ayrı kalibrasyon denklemleri oluşturulmuştur. Bu amaçla fenol ve kateşolün farklı konsantrasyondaki sulu çözeltileri hazırlanmış, HPLC cihazında analiz edilmiş ve çıkan alanlarla konsantrasyon arasında bir bağlantı kurularak kalibrasyon denklemi elde edilmiştir. Bu denklem kullanılarak reaksiyon boyunca fenol konsantrasyonunda meydana gelen azalma ile irlikte kateşol konsantrasyonunda meydana gelen değişiklikler takip edilmiş ve reaksiyon hızlarına geçilmiştir. Reaksiyona giren fenol ve reaksiyon sonrası oluşan ürünlerin (kateşol, hidrokinon, benzokinon) miktarlarını belirlemede kullanılan kalibrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 3.5-3.8'de gösterilmiştir.



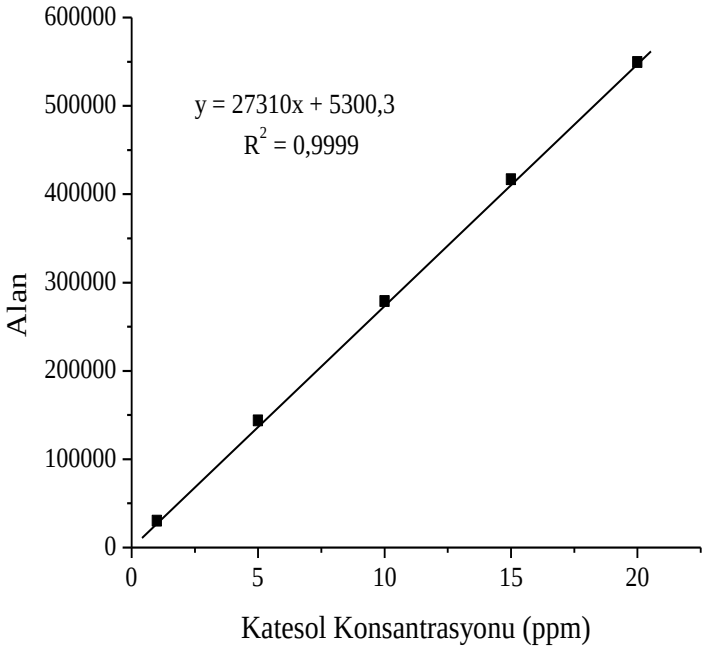
Şekil 3.5: Benzokkinon için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.6: Hidrokinon için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.7: Fenol için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.8: Kateşol için kalibrasyon eğrisi.

4. BULGULAR

4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU SONUÇLARI

4.1.1. Braun-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi Sonuçları

Hidrotermal çöktürme yöntemi ile farklı pH ve sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörleri ile farklı metal oksitler kullanılarak sentezlenen metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerinin sorptometre cihazında BET yüzey alanları ölçülmüştür.

BET sonuçları incelendiğinde pH ve sıcaklık değerinin katalizörlerin yüzey alanı üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir. Farklı pH'larda sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları karşılaştırıldığında, en yüksek yüzey alanına (15 m^2/g) pH 7'de katalizör sentezlendiğinde ulaşıldığı görülmektedir. pH değeri arttıkça yüzey alanında önce artma sonra azalma meydana geldiği anlaşılmaktadır. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen katalizörler dikkate alındıında ise en yüksek yüzey alanına (9 m^2/g) sentez sıcaklığı 100˚C olduğunda erişildiği görülmektedir. 140˚C ve 180˚C'de sentezlenen katalizörlerin yüzey alanlarının sırasıyla 2 m^2/g ve 1 m^2/g olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça katalizörlerin yüzey alanında önemli bir azalma olduğu anlaşılmaktadır. Farklı pH ve sıcaklıklarda sentezlenen saf $BiVO_4$ katalizörlerinin BET yüzey alanı sonuçları Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: $BiVO_4$ katalizörlerine ait BET yüzey alanı analizi sonuçları.

Katalizör Kodu	BET Yüzey Alanı (m^2/g)
$BiVO_4$(2-100)	7
$BiVO_4$(7-100)	15
$BiVO_4$(10-100)	9
$BiVO_4$(13-100)	3
$BiVO_4$(2-80)	4
$BiVO_4$(2-140)	2
$BiVO_4$(2-180)	1

Zhang ve diğ. (2009) yaptıkları çalışmada farklı pH değerlerinde $BiVO_4$ katalizörleri sentezlemiş ve pH değeri arttıkça yüzey alanlarında önce artma sonra da azalma olduğunu ifade etmişlerdir.

Zhang ve diğ. (2007) yaptıkları çalışmada farklı sıcaklıklarda $BiVO_4$ katalizörleri hazırlamış ve sıcaklık değeri arttıkça yüzey alanında azalma olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca Obregón ve Colón (2013)'da yaptıkları çalışmada farklı sıcaklıklarda katalizörler sentezlemiş ve sıcaklık değeri oda sıcaklığından 180°C'ye çıkarıldığında yüzey alanında önemli bir azalma olduğunu ifade etmişlerdir. Oda sıcaklığında yüzey alanı 9 m^2/g iken sıcaklık 180°C'ye çıkarıldığında <1 m^2/g olduğunu belirtmişlerdir.

Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerinin BET yüzey alanları incelenmiş ve Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerine ait BET yüzey alanı analizi sonuçları.

Katalizör Kodu	BET Yüzey Alanı (m^2/g)
$BiVO_4$(2-100)	7
$BiVO_4$(2-100)-7CuO	4
$BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3	6,5
$BiVO_4$(2-100)-7NiO	6

Tablo 4.2 incelendiğinde metal katkısı ile yüzey alanında azalma meydana geldiği görülmektedir. Metal oksitin türü değiştikçe yüzey alanında değişiklik meydana geldiği görülmüştür. En düşük yüzey alanına (4 m^2/g) CuO katkısı ile ulaşılmıştır. Yüzey alanındaki bu azalma, metal oksitlerin $BiVO_4$'ün yapısındaki gözeneklerin içine girerek porları doldurmasından kaynaklanmaktadır.

Xu ve diğ. (2008) yaptıkları çalışmada Fe, Co ve Cu katkısı ile $BiVO_4$ katalizörleri sentezlemiş ve demir katkılı katalizörün bakır katkılı katalizörden daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu ifade etmişlerdir.

Literatürdeki çalışmalar dikkate alındığında elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu anlaşılmıştır.

4.1.2. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin kristal yapılarının belirlenmesinde ve fazlarının tespitinde XRD analizlerinden yararlanılmıştır. Ölçümler 2˚/dak tarama hızıyla 10˚ ile 80˚ açıları arasında yapılmıştır. XRD analizi yapılan katalizörlerin kristalit boyutları 100'lük saçılım piki kullanılarak Scherrer denklemi (4.1) ile hesaplanmıştır.

$$D = \frac{c\lambda}{\beta cos\theta} \tag{4.1}$$

D : Ortalama kristalit boyut
C : Kristalin şekline göre 0,8-1 arasında değişen faktör (1 alınmıştır)
λ : X-ışınının dalga boyu (1,54056'ya eşittir)
β : 100'lük pikin radyan cinsinden maksimum yarı yükseklikteki genişliği
θ : Yansıma açısı (Bragg açısı)

Ölçümler sonucu elde edilen XRD diyagramları peakfit programında yeniden düzenlenerek maksimum yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği (β) yerine kullanılan ve 100'lük pike karşılık gelen FWHM (full width half maximum-yarı yükseklikteki pik genişliği) değeri hesaplanmıştır. FWHM değeri radyana dönüştürülüp denklemde yerine konulmuş ve böylece katalizörlerin ortalama kristalit boyutları hesaplanmıştır.

Hazırlanan katalizörlerin monoklinik ve tetragonal yapı yüzdelerini belirlemek üzere aşağıdaki denklem kullanılmıştır (Zhang ve diğ., 2009).

$$\eta_{mono} = \frac{I_{mono(121)}}{I_{mono(121)} + I_{tetra(200)}} \tag{4.2}$$

η_{mono} : monoklinik faz yüzdesi
$I_{mono(121)}$: monoklinik fazın (121) pikinin bağıl yoğunluğu
$I_{tetra(200)}$: tetragonal fazın (200) pikinin bağıl yoğunluğu

4.1.2.1. Saf $BiVO_4$ Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

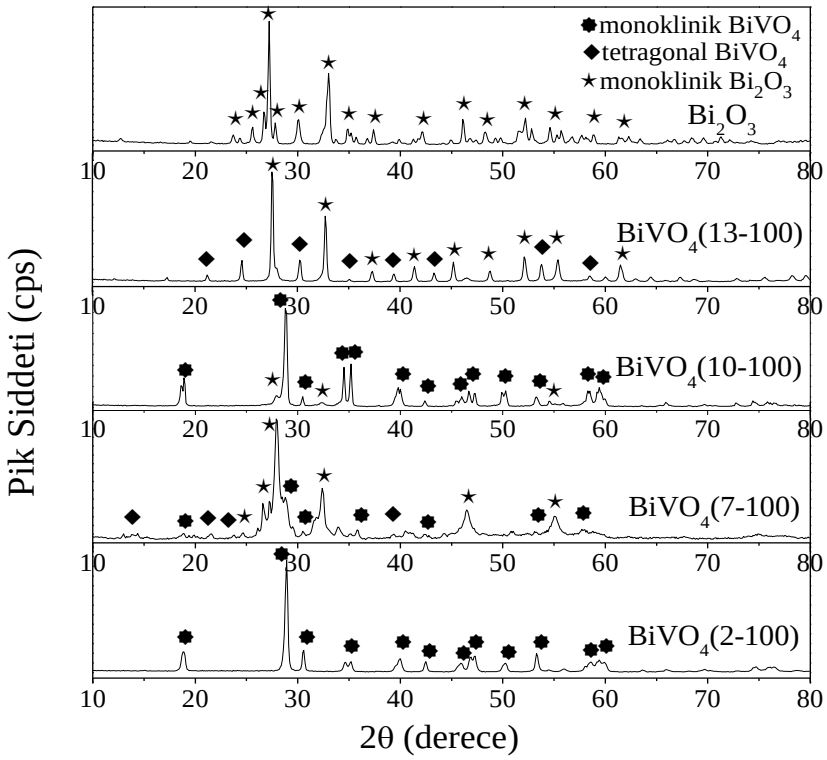
Saf $BiVO_4$ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3: Saf $BiVO_4$ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.

Katalizör	Kristalit Boyutu (nm)	Kristal yapı (%)		
		η_{mono}	η_{tetra}	$\eta_{Bi_2O_3}$
$BiVO_4$(2-100)	25	100	-	-
$BiVO_4$(7-100)	17	27	2	71
$BiVO_4$(10-100)	30	92	-	8
$BiVO_4$(13-100)	39	-	16	84
$BiVO_4$(2-80)	31	100	-	-
$BiVO_4$(2-140)	33	100	-	-
$BiVO_4$(2-180)	37	100	-	-
Bi_2O_3	42	-	-	100

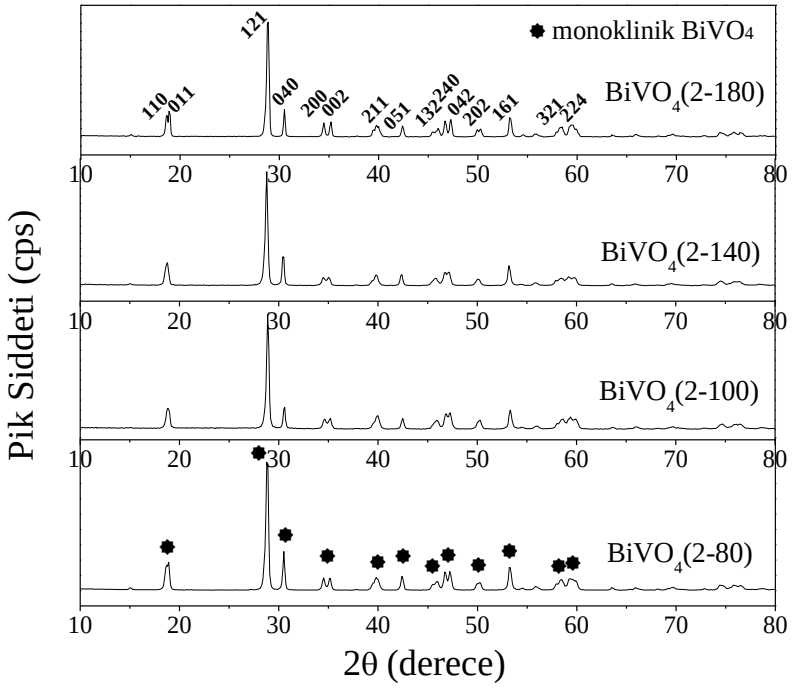
Farklı pH ve sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerinin XRD diyagramları, $BiVO_4$ fazlarına ait karakteristik pikler ve hkl düzlemleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de görülmektedir. pH 2'de sentezlenen $BiVO_4$ katalizörünün XRD diyagramı incelendiğinde monoklinik kristal düzenine sahip $BiVO_4$ (JCPDS 14-0688) ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Taneciklerin XRD diyagramlarında görülen piklere ait 2θ değerlerinin monoklinik $BiVO_4$ için belirlenen 18,7˚, 28,8˚, 30,5˚, 39,9˚, 46,68˚, 47,34˚, 53,35˚ ve 58,4˚ 2θ açılarına karşılık gelen (0 1 1), (1 2 1), (0 4 0), (2 1 1), (2 4 0), (0 4 2), (1 6 1), ve (3 2 1) kristal yansımalarına denk geldiği belirlenmiştir. Başka fazlara ve safsızlıklara ait piklere rastlanmamıştır. pH 7, 10 ve 13'e yükseltildiğinde tetragonal $BiVO_4$ (JCPDS 14-0133) ve α-Bi_2O_3 (JCPDS 27-0052) safsızlıklarına ait piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. pH 7 ve 13'de sentezlenen katalizörlerin XRD diyagramları incelendiğinde ise α-Bi_2O_3'e ait piklerin arttığı görülmektedir. Yapılan hesaplamalara göre pH 7 örneği % 71 α-Bi_2O_3, % 2 tetragonal $BiVO_4$ ve % 27 monoklinik $BiVO_4$ faz; pH 13 örneği ise % 84 α-Bi_2O_3, % 16 tetragonal $BiVO_4$ faz içermektedir. α-Bi_2O_3 piklerine ait 2θ değerlerinin 26,53˚, 27,34˚, 32,72˚, 46,59˚, 52,25˚ ve 55,22˚ 2θ açılarına karşılık gelen (0 0 2), (1 2 0), (1 2 2), (0 4 1), (3 2 2), (2 4 1) kristal yansımalarına denk geldiği belirlenmiştir. Ayrıca 23,70 (2 0 0) ve 32,33 (1 1 2) 2θ açılarında bulunan pikler tetragonal $BiVO_4$ fazına aittir. pH 10 olduğunda ise monoklinik $BiVO_4$ fazına ait piklerin arttığı, az miktarda α-Bi_2O_3 fazına ait piklerin oluştuğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar dikkate alındığında pH arttıkça monoklinik

fazın azaldığı ve α-Bi_2O_3 fazının arttığı görülmüştür. Ayrıca yapılan hesaplamalar sonucunda pH arttıkça kristalit boyutun da arttığı görülmektedir.



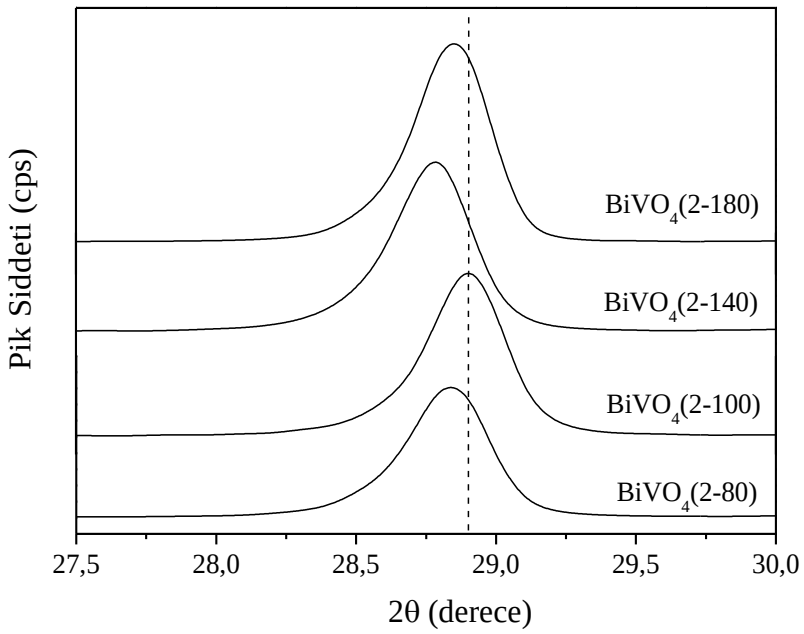
Şekil 4.1: Farklı pH'larda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerine ait XRD diyagramları.

Farklı sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerinin XRD diyagramları (Şekil 4.2) incelendiğinde bütün örneklerin XRD diyagramlarının monoklinik $BiVO_4$ (JCPDS 14-0688) ile uyum içerisinde olduğu ve %100 monoklinik yapıya sahip oldukları görülmektedir. Başka fazlara ve safsızlıklara ait piklere rastlanmamıştır. Pik şiddetlerindeki farklılıklar, sentezleme koşullarına bağlı olarak $BiVO_4$ örneklerinin kristalinitelerinin örnekten örneğe değiştiğini göstermektedir. Ayrıca yapılan hesaplamalar sonucunda sıcaklık arttıkça kristalit boyutunun arttığı görülmektedir.



Şekil 4.2: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerine ait XRD diyagramları.

Farklı sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerine ait XRD diyagramları ayrıntılı incelendiğinde monoklinik $BiVO_4$ 100'lük pikine ait (hkl=121) 2θ değerlerinde kayma olduğu görülmüştür. Şekil 4.3'te $BiVO_4$(2-100) yapısında rastlanan 2θ= 28,89˚ değerinin sıcaklık yükseldikçe ve düştükçe (80˚C) daha düşük 2θ değerlerine kaydığı dikkati çekmektedir. 2θ değerlerinin daha düşük açılara kayması Bragg kanununa göre kristal tabakalar arasındaki mesafenin arttığını göstermektedir (Kambur, 2010).



Şekil 4.3: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerine ait 27,5˚-30,0˚ aralığındaki 2θ değişimleri.

4.1.2.2. Metal Oksit Katkılı $BiVO_4$ Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

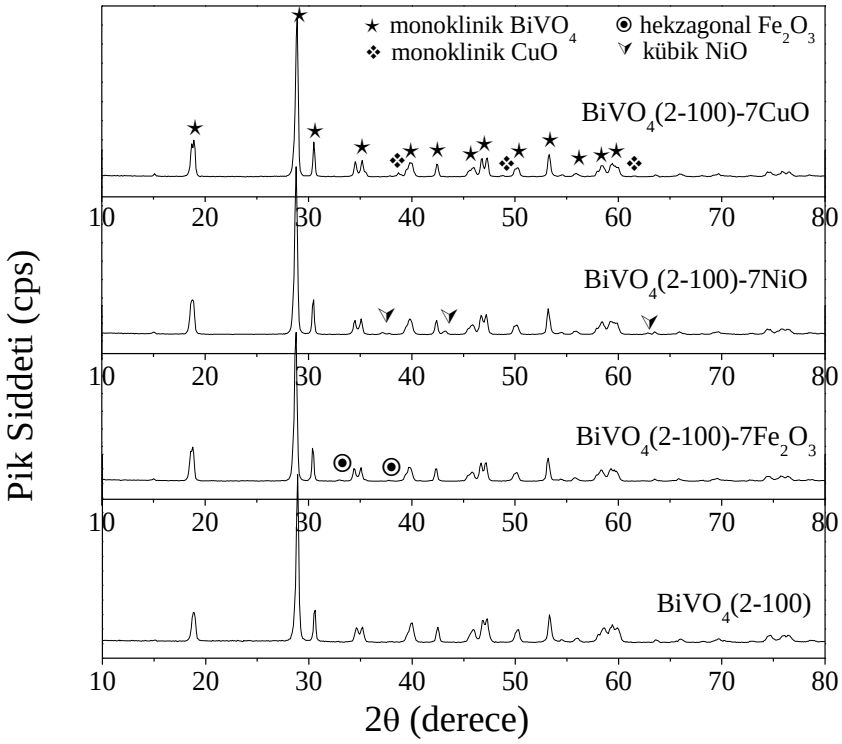
Metal oksit katkılı katalizörleri hazırlamak için $BiVO_4$ katalizörleri arasından en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olan $BiVO_4$(2-100) katalizörü seçilmiş, bu katalizör üzerine katı hal yöntemi ile farklı metal oksitler ilave edilerek katalizörler hazırlanmış ve XRD analizi ile yapıları aydınlatılmıştır. $BiVO_4$ katalizörlerinin XRD analizi sonuçları Tablo 4.4'te, elde edilen XRD diyagramları ise Şekil 4.4'te görülmektedir.

Tablo 4.4: Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.

Katalizör Kodu	Kristalit Boyutu (nm)	Kristal yapı (%)			
		$\eta_{BiVO4(mono)}$	$\eta_{CuO(mono)}$	$\eta_{Fe2O3(hexa)}$	$\eta_{NiO(kübik)}$
$BiVO_4$(2-100)	25	100	-	-	-
$BiVO_4$(2-100)-7CuO	23	93	7	-	-
$BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3	26	93	-	7	-
$BiVO_4$(2-100)-7NiO	30	93	-	-	7

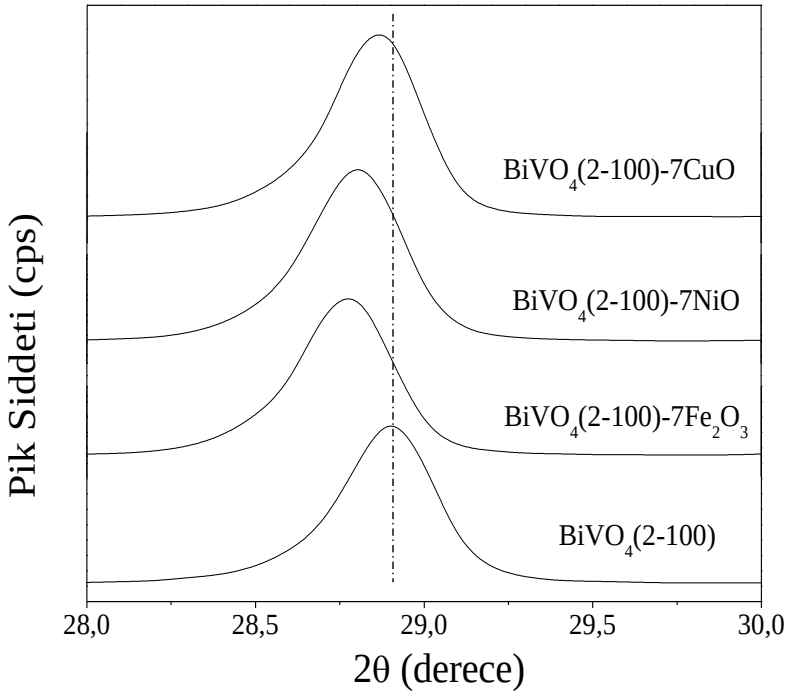
Elde edilen XRD diyagramları incelendiğinde metal oksit katkısı ile katalizörün yapısında hiçbir değişikliğin olmadığı, bütün katalizörlerin monoklinik kristal düzenine (JCPDS 14-0688) sahip $BiVO_4$ ile uyum içerisinde ve % 100 monoklinik faza sahip oldukları görülmektedir. Diyagramlardaki farklılıkların metal oksitlere ait karakteristik piklerden meydana geldikleri tespit edilmiştir. CuO fazına ait pikler incelendiğinde monoklinik kristal düzenine sahip CuO (JCPDS 05-0661) ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır. Monoklinik CuO fazına ait piklerin 38,72˚, 48,74˚ ve 61,49˚ 2θ açılarına karşılık gelen (1 1 1), (2 0 2) ve (1 1 3) kristal yansımalarına denk geldiği görülmektedir. Fe_2O_3 katkılı $BiVO_4$ katalizörünün XRD diyagramı incelendiğinde Fe_2O_3 fazının hegzagonal kristal düzenine sahip Fe_2O_3 (JCPDS 33-0664) ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Hegzagonal Fe_2O_3 fazına ait pikin 33˚ ve 37,16˚ 2θ açılarına karşılık gelen (1 0 4) ve (1 1 0) kristal yansımasına denk geldiği görülmektedir. NiO katkısı ile hazırlanan katalizörün XRD diyagramı incelendiğinde ise NiO fazının kübik kristal düzenine sahip NiO (JCPDS 78-0643) ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır. Kübik NiO fazına ait piklerin 37,19˚, 43,26˚ ve 62,89˚ 2θ açılarına karşılık gelen (1 1 1), (2 0 0) ve (2 2 0) kristal yansımalarına denk geldiği görülmektedir.

Metal oksit katkısı ile pik şiddetleri artmış, pikler daha keskin ve daha kristalin bir hale gelmiştir. XRD diyagramları daha ayrıntılı bir şekilde incelendiğinde, CuO katkılı katalizöre ait piklerin diğer metal oksit katkılı katalizörlerin piklerine göre daha keskin ve daha kristalin olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4: Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerine ait XRD diyagramları.

$BiVO_4$(2-100) katalizörü üzerine %7 metal oksit katkısıyla hazırlanan karışık oksit katalizörlerine ait XRD diyagramları 2θ=28-30º aralığında incelendiğinde (Şekil 4.5) $BiVO_4$ 100'lük pikine ait (hkl = 121) 2θ değerlerinde kayma olduğu görülmüştür. Saf $BiVO_4$ yapısında rastlanan 2θ= 28,894º değerinin CuO ilavesiyle 28,866º, Fe_2O_3 ilavesiyle 28,775º ve NiO ilavesiyle 28,795º olduğu görülmüştür. Metal oksit ilavesiyle karakteristik piklerin daha düşük 2θ değerlerine kaydığı dikkati çekmektedir. 2θ değerlerinin daha düşük açılara kayması Bragg kanununa göre kristal tabakalar arasındaki mesafenin arttığını göstermektedir.



Şekil 4.5: Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerine ait 28,0˚-30,0˚ aralığındaki 2θ değişimleri.

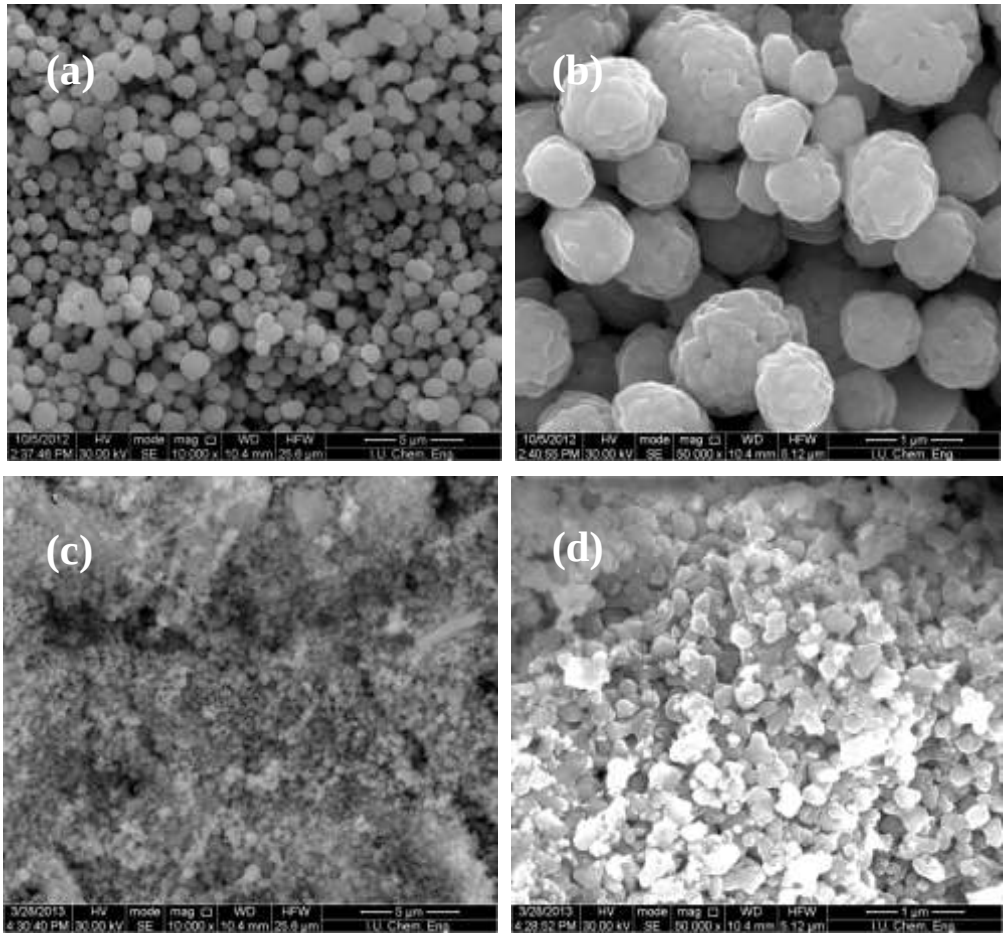
Metal oksit ilave edilerek hazırlanan katalizörlerin XRD diyagramları (Şekil 4.5) incelendiğinde CuO ilavesiyle hazırlanan katalizörün diğer metal oksit ilaveli (Fe_2O_3, NiO) katalizörlerden daha büyük 2θ değerine sahip olduğu görülmektedir. İyonik çapı küçük olan metallerin, büyük iyonik çapa sahip olanlara oranla 2θ değerlerinin daha küçük olduğu bilinmektedir (Zhang ve Cao, 2012).

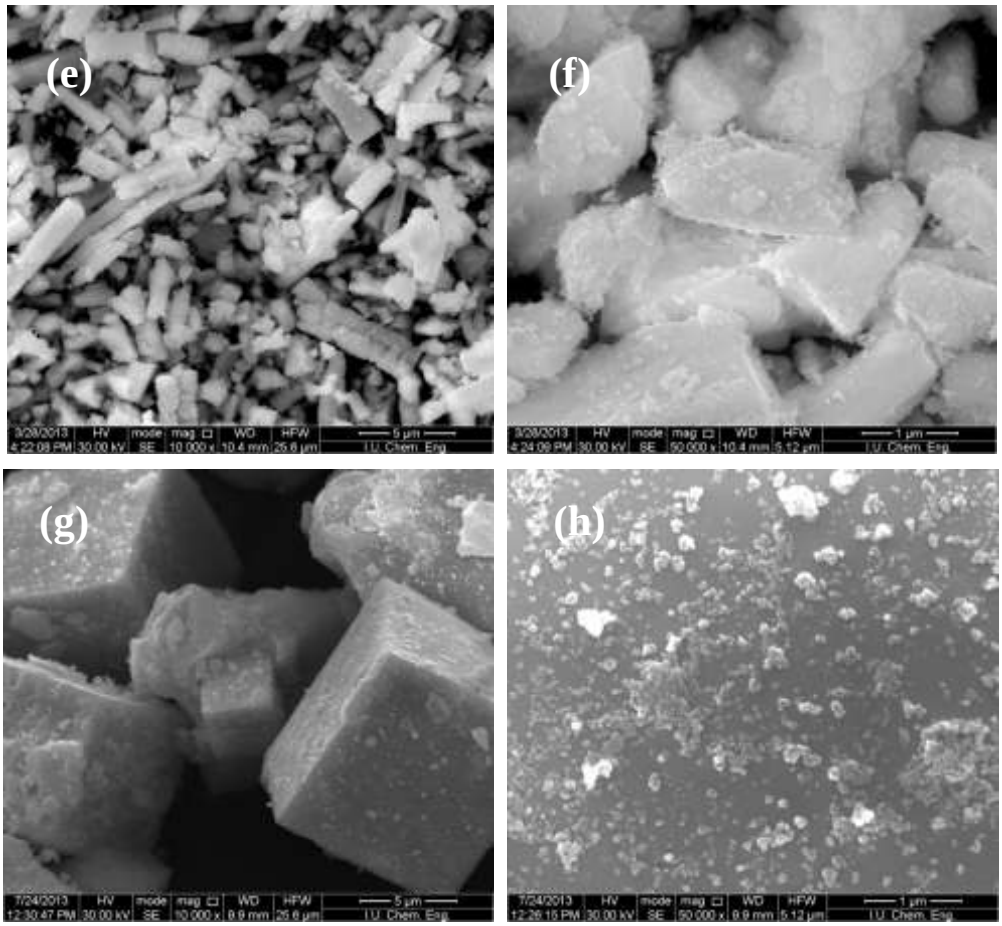
Katalizör yapısındaki iyonik çapların Bi^{3+} (1,03 nm) ve V^{5+} (0,059 nm) olduğu bilinmektedir (Xu ve diğ., 2009). Kompozit oksit yapısına ilave edilen metallerin iyonik çapları ise; Fe^{3+} (0,065 nm), Ni^{2+} (0,069 nm) ve Cu^{2+} (0,077 nm)'dir (Bhowmik ve Naresh, 2010; Ping ve diğ., 2009; Ferrandon, 2001). Metallerin iyonik çaplarının bizmutun iyonik çapından küçük olduğu görülmektedir. Bu durum, metallerin $BiVO_4$'ün kafes yapısına girebildiğini göstermektedir.

Hesaplanan kristalit boyutlar dikkate alındığında CuO katkısı ile kristalit boyutta az miktarda azalma olduğu, Fe_2O_3 ve NiO katkısı ile az miktarda da olsa bir artış olduğu görülmektedir. Tablo 4.4'te metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerinin kristal boyutlarının $BiVO_4$(2-100)-7CuO < $BiVO_4$(2-100) < $BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3 < $BiVO_4$(2-100)-7NiO sırasında olduğu görülmektedir. Bu sonuç fenol'ün bozunma etkinliği ile uyum içerisindedir.

4.1.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

Farklı pH' larda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerinin SEM analizleri yapılmış, 10.000 ve 50.000 büyütmeli SEM görüntüleri Şekil 4.6' da gösterilmiştir.

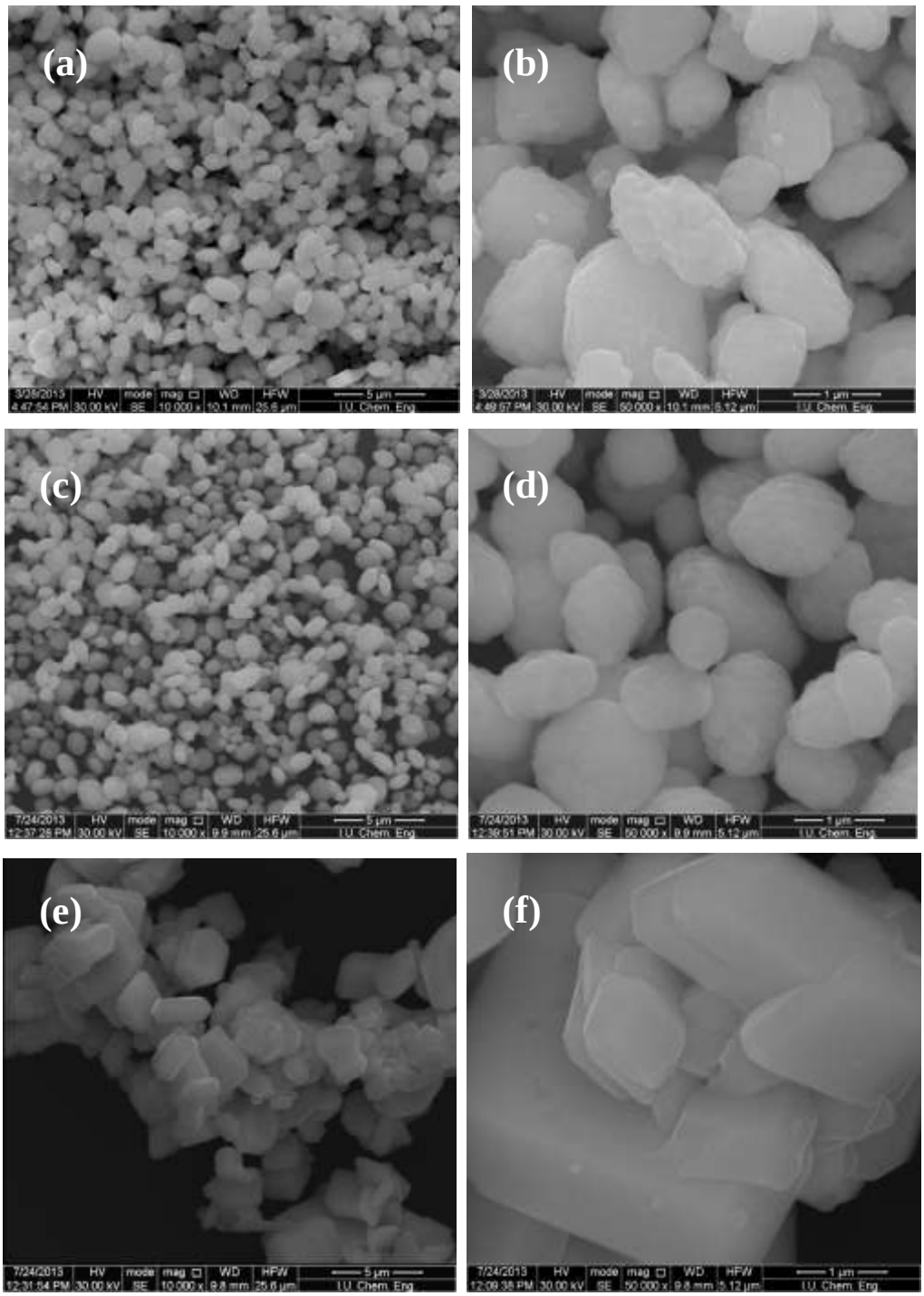




Şekil 4.6: a-b) $BiVO_4$(2-100) c-d) $BiVO_4$(7-100) e-f) $BiVO_4$(10-100) g-h) $BiVO_4$(13-100) katalizörlerine ait SEM görüntüleri.

Şekil 4.6 ve 4.7 incelendiğinde başlangıç çözeltisinin pH değerinin ve reaksiyon sıcaklığının katalizörün morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmektedir. Şekil 4.6(a-b)'de görüldüğü gibi $BiVO_4$(2-100) katalizörünün yüzeyi düzensiz polihedral parçacıklarla kaplanmış küresel taneciklerden oluşmaktadır. pH değeri arttıkça yapıda önemli değişiklikler olduğu görülmektedir. $BiVO_4$(7-100) katalizörü düzensiz polihedral taneciklerden oluşmaktadır. Ayrıca küçük parçacıkların aglomerasyonu ve az sayıda çubuksu yapı görülmektedir. pH değeri 10 olduğunda çubuksu yapıda makro parçacıklar oluşmaktadır. pH 13 olduğunda ise kübik yapıda makro parçacıkların oluştuğu görülmektedir. Ayrıca katalizör yüzeyinde rastgele dağılmış birçok mikro ve makro tanecik göze çarpmaktadır. Sonuç olarak pH değeri 2'den 13'e çıktığında yapının küresel yapıdan kübik yapıya dönüştüğü ve kristal büyümesinin gerçekleştiği görülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış olan $BiVO_4$ katalizörlerinin 10000 ve 50000 büyütmeli SEM görüntüleri Şekil 4.7'de görülmektedir.



Şekil 4.7: a-b) $BiVO_4$(2-80) c-d) $BiVO_4$(2-140) e-f) $BiVO_4$(2-180) katalizörlerine ait SEM görüntüleri.

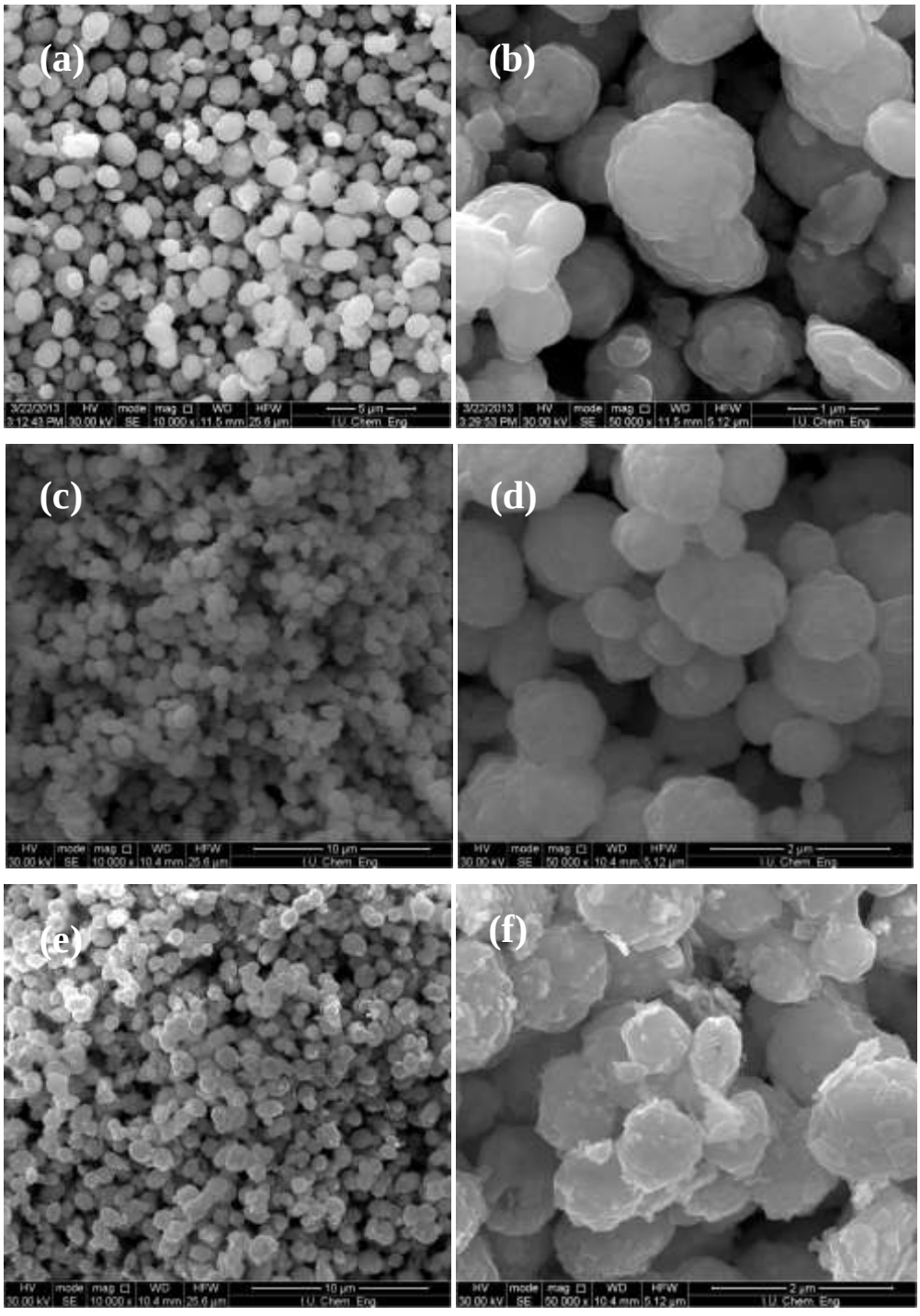
Farklı sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörleri dikkate alındığında ise 80˚C'de küresel yapının bozulduğu ve düzensiz taneciklerin oluştuğu görülmektedir. 100˚C'de hazırlanan katalizör ile karşılaştırıldığında tanecik boyutunda artış olduğu anlaşılmaktadır. Sıcaklık 140˚C'ye çıktığında elips şeklinde tanecikler oluşmuştur. 180˚C'de ise yapının tamamen değiştiği ve dikdörtgen biçiminde mikro ve makro taneciklerin oluştuğu görülmektedir. Sıcaklık değeri arttıkça katalizör yapısında küresel yapıdan dikdörtgen yapıya doğru bir değişim olduğu ve boyutunun arttığı görülmektedir.

SEM görüntülerinden saf $BiVO_4$ katalizörlerinin tane boyutları hesaplandığında, pH etkisinin sentez sıcaklığına göre daha fazla tane büyüklüğünü etkilediği anlaşılmıştır. Ayrıca, pH etkisi ile yapıda oluşan karışık oksitlerin varlığı dikkati çekmektedir. Özellikle pH 13 de sentezlenen katalizörde oldukça büyük Bi_2O_3 taneleri ve bu yapının yüzeyinde küçük $BiVO_4$ taneciklerinin olduğu görülmektedir.

Ağırlıkça %7 farklı metal oksitler (CuO, Fe_2O_3, NiO) kullanılarak hazırlanan $BiVO_4$(2-100) katalizörlerinin 10000 ve 50000 büyütmeli SEM görüntüleri Şekil 4.8'de görülmektedir. Ayrıca, bu katalizörlere ait tane boyutları Tablo 4.5'te gösterilmiştir.

Tablo 4.5: Metal oksit katkılı $BiVO_4$(2-100) katalizörlerine ait tane boyutları.

Katalizör Kodu	**Tane Boyutu (nm)**
$BiVO_4$(2-100)	40-90
$BiVO_4$(2-100)-7CuO	30-85
$BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3	50-100
$BiVO_4$(2-100)-7NiO	70-120



Şekil 4.8: a-b) $BiVO_4$(2-100)-7CuO c-d) $BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3 e-f) $BiVO_4$(2-100)-7NiO katalizörlerine ait SEM görüntüleri.

Her üç katalizörün SEM görüntülerinde de yüzeyde homojen dağılım olduğu ve tane boyutlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Ortalama tane boyutunun $BiVO_4$(2-100)-7CuO < $BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3 < $BiVO_4$(2-100)-7NiO sırasında olduğu

anlaşılmıştır. $BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3 ve $BiVO_4$(2-100)-7NiO katalizörlerinin SEM görüntülerinde kümelenmeler olduğu, NiO katkısıyla aglomerasyon oranının arttığı göze çarpmaktadır. Ayrıca NiO katkısı ile küresel yapıda bozulma olduğu, daha şekilsiz tanelerin oluştuğu görülmektedir. $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizöründe ise tanelerin daha belirgin bir dağılım gösterdiği ve daha poroz bir yapı oluştuğu dikkati çekmektedir.

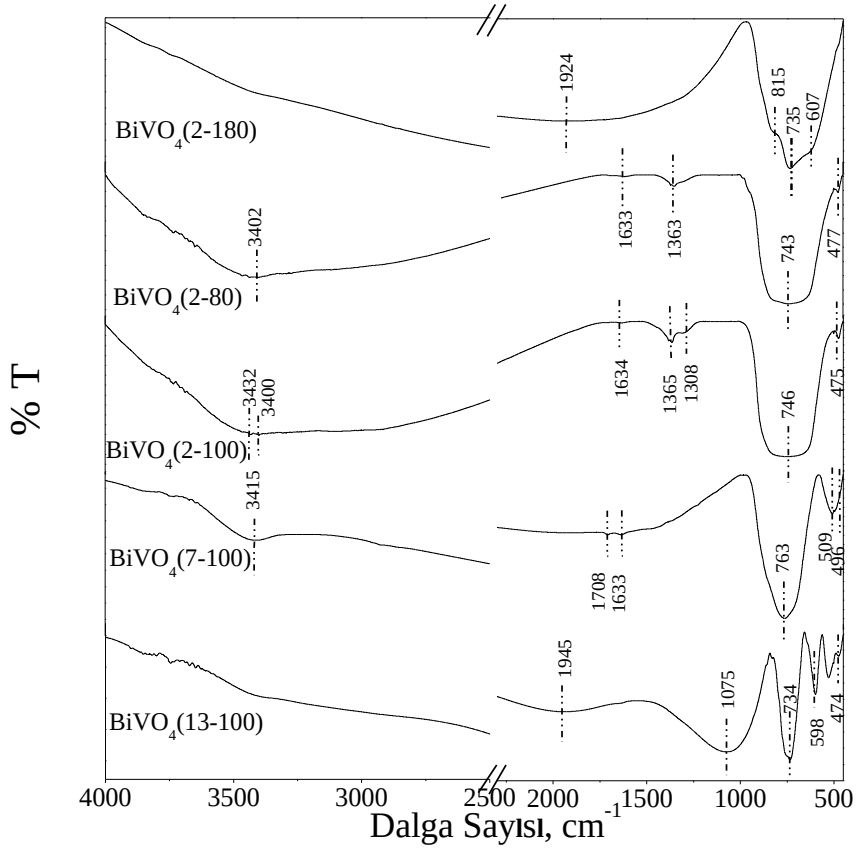
Metal oksit katkılı katalizörlerin SEM görüntülerinde, metal oksitlere ait olan küçük taneler göze çarpmaktadır. Bu sonuç, CuO, Fe_2O_3 ve NiO ile $BiVO_4$ tanelerinin etkileşimini desteklemektedir. Diğer metal oksit katkılarına göre CuO ilavesiyle saf katalizörün tane boyutunda bir azalma olduğu görülmektedir. CuO tanelerinin kompozit yapı içerisinde diğerlerine oranla daha yüksek bir dağılım gösterdiği ve taneler arası etkileşimin daha kuvvetli olduğu görülmektedir. Bu etkileşim $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörünün fotokatalitik aktivitesi üzerinde olumlu etki sağlamıştır.

SEM analizi sonuçlarında elde edilen tane boyutlarının XRD analizi sonrası elde edilen kristal boyutlar ile uyum içersinde olduğu görülmüştür.

4.1.4. Fourier Infrared Dönüşümü (FT-IR) Spektroskopisi Sonuçları

FT-IR analizi hazırlanan katalizörlerin yapısını aydınlatmak, fotokatalitik reaksiyonlarda oldukça önemli rolü olan OH radikallerinin varlığını ispatlamak amacıyla yapılmış ve dalga boyunun bir fonksiyonu olarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.9 ve 4.10'da gösterilmiştir.

Şekil 4.9'da farklı pH ve sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerinin FT-IR spektrumları görülmektedir.



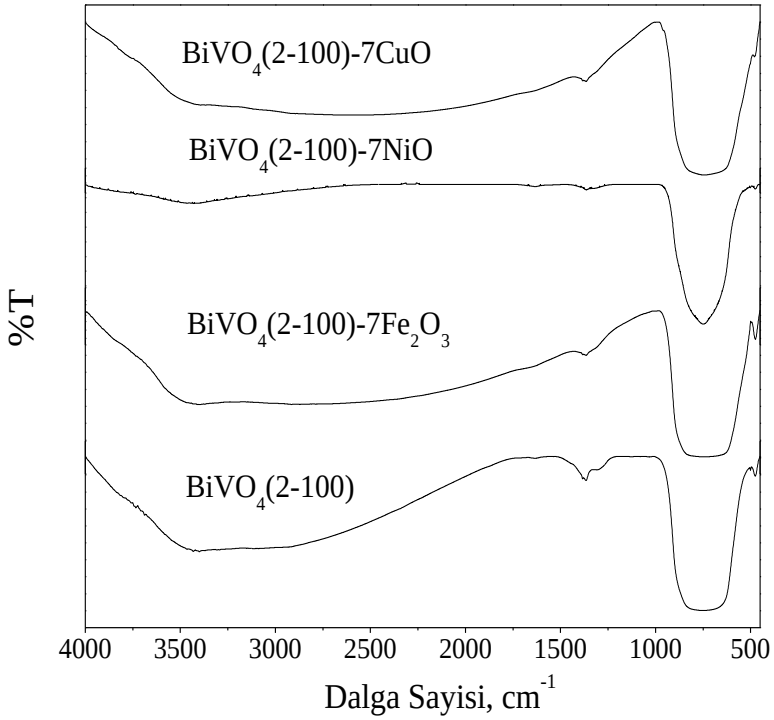
Şekil 4.9: Farklı pH ve sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.

Literatürde yapılan çalışmalar dikkate alındığında 475, 607, 746 ve 820 cm^{-1}'de ortaya çıkan piklerin $BiVO_4$'ün karakteristik titreşim pikleri olduğu anlaşılmıştır. 746 cm^{-1}'deki güçlü ve geniş bant V-O antisimetrik gerilimini göstermektedir.

Sentezlenen katalizörlerde pH ve sıcaklık değiştikçe bu bantta kaymalar görülmüştür. Bu kayma, VO_4 simetrisindeki kırılmalardan kaynaklanmaktadır. 475 cm^{-1}'deki zayıf pik Bi-O bağını temsil etmektedir. 3400 cm^{-1}'deki geniş bant ve 1634 cm^{-1}'deki küçük bant sırasıyla adsorblanmış su moleküllerinin gerilme ve esneme titreşimlerini göstermektedir (GOTİĆ ve diğ., 2005). $BiVO_4$(13-100) ve $BiVO_4$(2-180) katalizörlerinin FT-IR spektrumlarında 1634 cm^{-1} ve 3400 cm^{-1} değerlerinde pik görülmemektedir. 1365 ve 1368 cm^{-1}'deki çok küçük şiddetlerdeki pikler, katalizörün yüzeyinde adsorblanmış organik safsızlıkları göstermektedir.

OH^- gruplarının konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın azalmasıyla artmaktadır. Sentezlenen katalizörler arasında, $BiVO_4$(2-100) katalizörünün OH^- grup konsantrasyonunun diğerlerine göre daha yüksek olduğu anlaşılmış ve bu fazla OH^- miktarı da katalizörün aktivitesini olumlu yönde etkilemiştir.

Farklı metal oksitler (CuO, Fe_2O_3 ve NiO) kullanılarak hazırlanan $BiVO_4$(2-100) katalizörlerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10: Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.

Tüm metal oksit katkılı katalizörlerin FTIR spektrumlarında 3400 cm^{-1} civarında bulunan pik ($^-$OH) grubu varlığını göstermektedir. CuO ve Fe_2O_3 katkılı katalizörlerin yapısında NiO katkılı katalizöre oranla ($^-$OH) konsantrasyonunun daha fazla olduğu anlaşılmıştır. Bu da bozunma etkinliği açısından avantaj sağlamıştır.

Katalizörlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde metal oksitlere ait karakteristik piklerin varlığı görülmektedir. $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörünün spektrumunda 480 cm^{-1} ve 500 cm^{-1}'de görülen pikler Cu-O gerilim titreşimlerine ait karakteristik piklerdir (Nyquist ve Kagel, 1997). $BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3 katalizörünün FT-IR spektrumu

incelendiğinde ise 400-750 cm^{-1} aralığındaki piklerin Fe-O titreşimine ait olduğu görülmektedir (Stuart, 2004; Battisha ve diğ., 2006). $BiVO_4$(2-100)-7NiO katalizörünün spektrumunda bulunan 500 cm^{-1} civarındaki pik ise Ni-O gerilim titreşimlerine aittir (Packter ve Oman, 1984; Rao ve diğ., 2003). Aynı zamanda bu pikler $BiVO_4$'e ait karakteristik piklerdir.

Saf $BiVO_4$(2-100) katalizörünün spektrumunda 746 cm^{-1}'de bulunan, V-O antisimetrik gerilimini gösteren pikin, NiO katkısı ile yerinin değişmediği, CuO ve Fe_2O_3 katkısı ile 739 cm^{-1}'e kaydığı görülmektedir. Bu sonuç, CuO ve Fe_2O_3'ün $BiVO_4$ ile etkileşimde olduğunu ve yapıya katıldıklarını göstermektedir. Ayrıca 960 cm^{-1}'de bulunan, V=O gerilimini ifade eden pikin sadece $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörünün FT-IR spektrumunda bulunduğu görülmektedir. Bu farklı yapının %7 CuO katkılı $BiVO_4$ katalizörünün fotokatalitik aktivitesi üzerinde iyileştirici rol oynadığı düşünülmektedir.

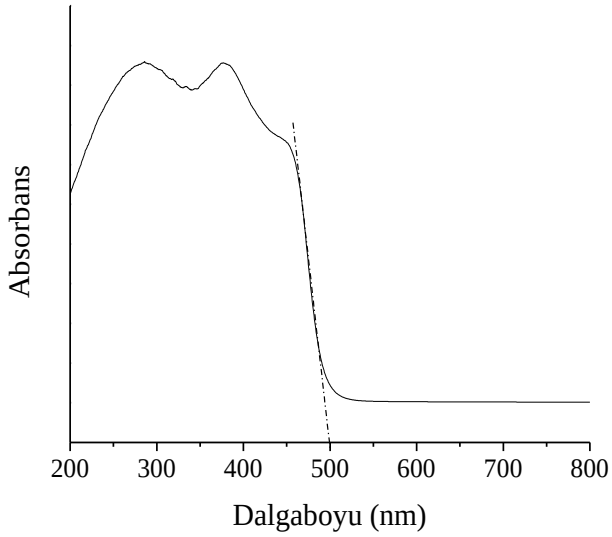
4.1.5. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin bant boşluk enerjileri difüz reflektans spektroskopisi (DRS) ile aydınlatılmıştır.

Analizler Shimadzu UV-3600 marka cihazda yapılmış olup reflektans spektrumları 200-800 nm arasında alınmıştır. Elde edilen % Reflektans değerlerine 4.3'teki eşitlik uygulanmış ve Kubelka-Munk dönüşümü yapılarak absorbans değerlerine geçilmiştir (Fuller ve Griffiths, 1978).

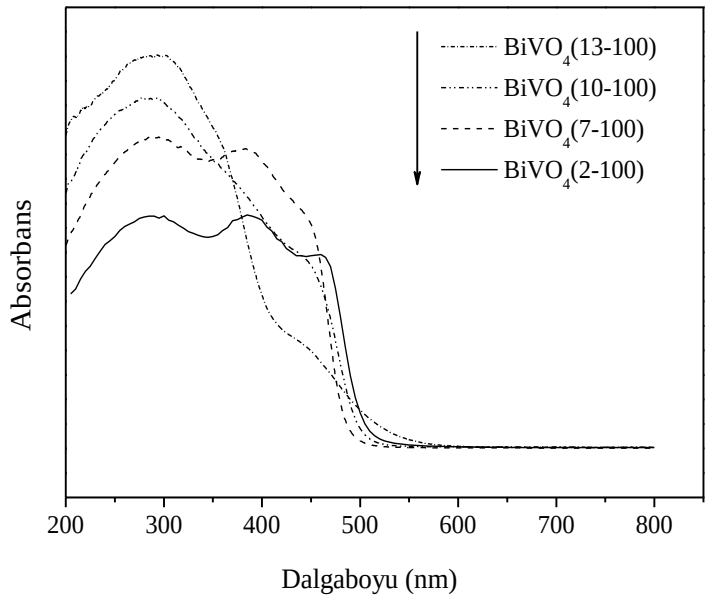
$$f(R\infty) = \frac{(1-R\infty)^2}{2R\infty} \qquad R = \text{Reflektans} \tag{4.3}$$

Şekil 4.11'de görüldüğü üzere absorbans ile dalgaboyu arasında çizilen grafikte oluşan eğriden x eksenine çekilen teğetin x eksenini kestiği noktadaki dalgaboyu değeri okunmuştur. Okunan değer "Bant boşluğu enerjisi= 1240/Dalgaboyu" (Hisieh ve diğ., 2009) eşitliğinde yerine konularak malzemenin bant boşluğu enerjisi hesaplanmıştır.



Şekil 4.11: Örnek bir DRS spektrumu.

Farklı pH'larda sentezlenmiş $BiVO_4$ katalizörlerine ait spektrumlar Şekil 4.12'de görülmektedir.



Şekil 4.12: Farklı pH'larda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerine ait DRS spektrumları.

DRS spektrumları incelendiğinde pH'ın artmasıyla birlikte mavi kayma meydana geldiği tespit edilmiştir. Diğer bir deyişle, dalga boyunun daha düşük dalga boylarına doğru kaydığı ve dolayısıyla bant boşluğu enerjilerinde bir artış olduğu gözlenmiştir.

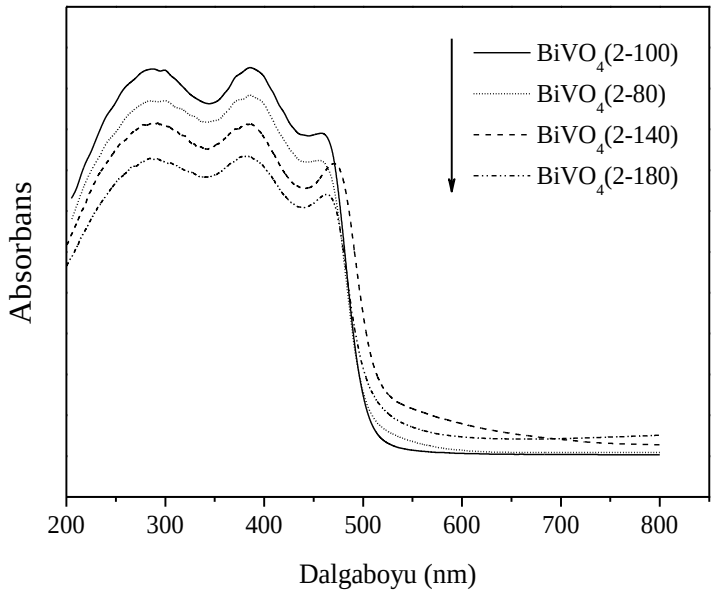
$BiVO_4$'ün bant boşluk geçişlerinin hibrit orbitaller olan Bi_{6s} ve O_{2p}'den V_{3d} orbitaline yük geçişiyle oluştuğu bilinmektedir (Kudo ve diğ., 1999). Mavi kaymanın görülmesi, pH artışıyla birlikte örneğin kristalinitesinin düşmesi sebebiyle bant yapılarının iyi oluşamamasına bağlanabilir (Yu ve diğ., 2009). XRD sonuçlarına bakıldığında yüksek pH'larda yapının saf monoklinik yapı olmaktan çıkıp tetragonal ve α-Bi_2O_3 fazlarının da oluştuğu görülmektedir. Katalizörlerin bant boşluk enerjilerinin yapıdaki farklı fazların ve safsızlıkların artmasıyla doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyon sonuçları ile karşılaştırıldığında en iyi aktiviteyi gösteren katalizörün ($BiVO_4$(2-100)) bant boşluk enerjisinin 2,37 eV olduğu görülmektedir.

Zhang ve diğ. (2009)'nin metilen turuncusunun fotokatalitik bozunmasını inceledikleri çalışmalarında farklı pH'larda katalizörleri hidrotermal yöntemle sentezlemiş ve difüz reflektans spektroskopi ile bant boşluğu enerjisini hesaplamışlardır. Yaptıkları çalışmada yapıdaki diğer fazların ve safsızlıkların artmasıyla DRS spektrumlarında daha düşük dalgaboylarına doğru kayma meydana geldiğini ve dolayısıyla bant boşluk enerjilerinde artış gözlendiğini bildirmişlerdir.

Shen ve diğ. (2010)'nin metilen mavisinin fotokatalitik bozunmasını inceledikleri çalışmada farklı pH'da hidrotermal yöntemle $BiVO_4$ katalizörleri sentezlemiş ve DRS analizi ile bant boşluk enerjilerini hesaplamışlardır. pH'ın artmasıyla birlikte DRS spektrumlarında daha düşük dalga boylarına doğru kayma, dolayısıyla bant boşluk enerjilerinde artma meydana gelmiştir. Bu artış katalizörlerin yapılarındaki tetragonal fazın ve safsızlıkların artmasıyla doğru orantılı olarak gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlar fotokatalitik etkinlik sonuçları ile karşılaştırıldığında bant boşluk enerjisinin artışıyla fotokatalitik aktivitenin azaldığı görülmüştür.

Yapılan bu çalışmadaki sonuçlar dikkate alındığında pH'ın artışıyla birlikte DRS spektrumlarında meydana gelen kayma ve bant boşluk enerjilerindeki artış ile birlikte fotokatalitik aktivitenin azalması literatürde yapılan çalışmalarla örtüşmektedir.

Farklı sıcaklıklarda sentezlenmiş olan $BiVO_4$ katalizörlerine ait DRS spektrumları Şekil 4.13'te görülmektedir.



Şekil 4.13: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerine ait DRS spektrumları.

DRS diyagramında sıcaklığın artmasıyla birlikte mavi kayma olduğu yani absorbansın daha düşük dalga boylarına kaydığı ve dolayısıyla bant boşluğu enerjisinde artış olduğu görülmüştür. Ancak sonuçlar dikkate alındığında farklı sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerinin bant boşluk enerjileri arasındaki farkın çok az olduğu anlaşılmaktadır. XRD sonuçlarına göre hepsinin saf monoklinik yapıda olduğu XRD analizi sonuçlarında belirtilmişti. Dolayısıyla elde edilen sonuçların XRD sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Obregón ve Colón (2013) metilen mavisinin ve Rhodamine B'nin fotokatalitik bozunmasını inceledikleri çalışmalarında hidrotermal yöntemle farklı pH (2,9) ve farklı sıcaklıklarda (100˚C, 140˚C, 180˚C) katalizörler sentezlemiş ve difüz reflektans spektroskopi ile bant boşluk enerjilerini hesaplamışlardır. pH 2'de farklı sıcaklıklarda hazırlamış oldukları katalizörlerde mavi kayma olduğunu, yani düşük dalga boylarına doğru kayma gerçekleştiğini ve bunun sonucunda katalizörlerin bant boşluk enerjilerinin arttığını belirtmişlerdir.

Yapılan bu çalışmadaki sonuçlar dikkate alındığında sıcaklığın artışıyla birlikte DRS spektrumlarında meydana gelen kayma ve bant boşluk enerjilerindeki artış ile birlikte fotokatalitik aktivitenin azalması literatürde yapılan çalışmalarla örtüşmektedir.

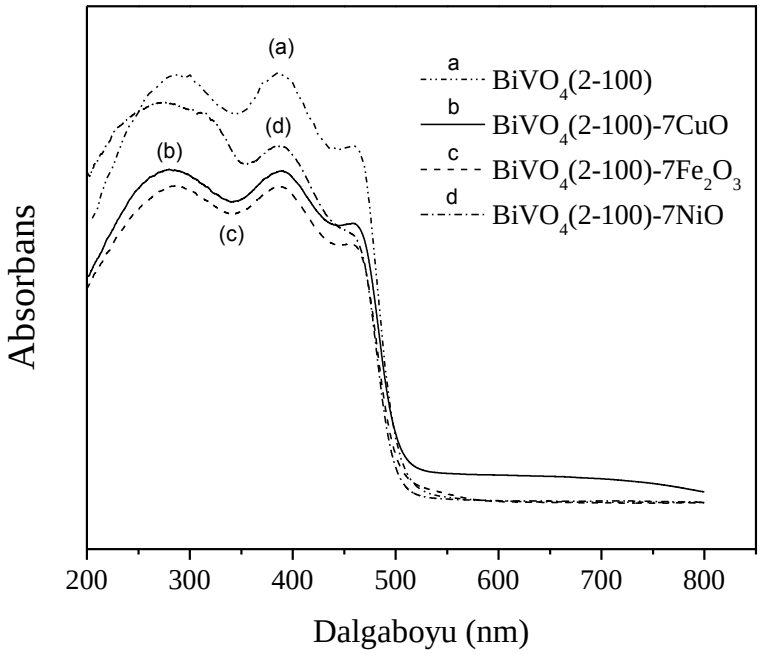
Tablo 4.6' da hazırlanan katalizörlere ait bant boşluk enerjileri gösterilmektedir.

Tablo 4.6: Farklı pH ve sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerine ait bant boşluk enerjileri.

Katalizör Kodu	Bant Boşluk Enerjisi (eV)
$BiVO_4$(2-100)	2,37
$BiVO_4$(7-100)	2,53
$BiVO_4$(10-100)	2,40
$BiVO_4$(13-100)	2,77
$BiVO_4$(2-80)	2,41
$BiVO_4$(2-140)	2,43
$BiVO_4$(2-180)	2,45

Yapılan hesaplamalar sonucunda hazırlanan katalizörlerin bant boşluk enerjilerinin 2,37-2,45 aralığında değiştiği görülmektedir. Elde edilen bu değerler literatürde bildirilen değerlerle uyuşmaktadır (Zhou ve diğ., 2006; Tokunaga ve diğ., 2001; Li ve Yan, 2009).

Şekil 4.14'te farklı metal oksitler kullanılarak katı hal yöntemi ile hazırlanmış olan $BiVO_4$ katalizörlerine ait DRS spektrumları gösterilmektedir.



Şekil 4.14: Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerine ait DRS spektrumları.

Farklı metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerine ait DRS spektrumları incelendiğinde $BiVO_4$'e CuO ve Fe_2O_3 katkısı ile kırmızı kayma yani daha yüksek dalga boylarına kayma olduğu, NiO katkısı ile daha düşük dalga boylarına yani mavi kayma olduğu görülmüştür. Bant boşluk enerjisinin CuO katkısı ile 0,05 eV'luk bir azalma ile 2,37 eV'dan 2,32 eV'a, Fe_2O_3 katkısı ile 0,01 eV'luk bir azalma ile 2,37 eV'dan 2,36 eV'a düştüğü anlaşılmaktadır. NiO katkısı ile 0,03 eV'luk bir artış ile bant boşluğu 2,37 eV'dan 2,40 eV'a çıkmıştır. Elde edilen bu değerler literatürde bulunan değerlerle hemen hemen aynıdır.

Xu ve diğ. (2008) ıslak emdirme yöntemi ile Fe_2O_3, CuO ve Co_3O_4 katkılı $BiVO_4$ katalizörleri sentezlemişler ve bant boşluk enerjilerini hesaplamışlardır. CuO, Fe_2O_3 ve Co_3O_4 katkılı katalizörlerin bant boşluk enerjilerini sırasıyla 2,29 eV, 2,35 eV ve 2,33 eV olarak bildirmişlerdir. Zhou ve diğ. (2011) ise Ni-, Co- ve Ag- katkılı $BiVO_4$ katalizörleri sentezlemiş ve bant boşluk enerjilerini hesaplamışlardır. Ni katkılı katalizörün bant boşluk enerjisi 2,45 eV olarak belirtilmiştir.

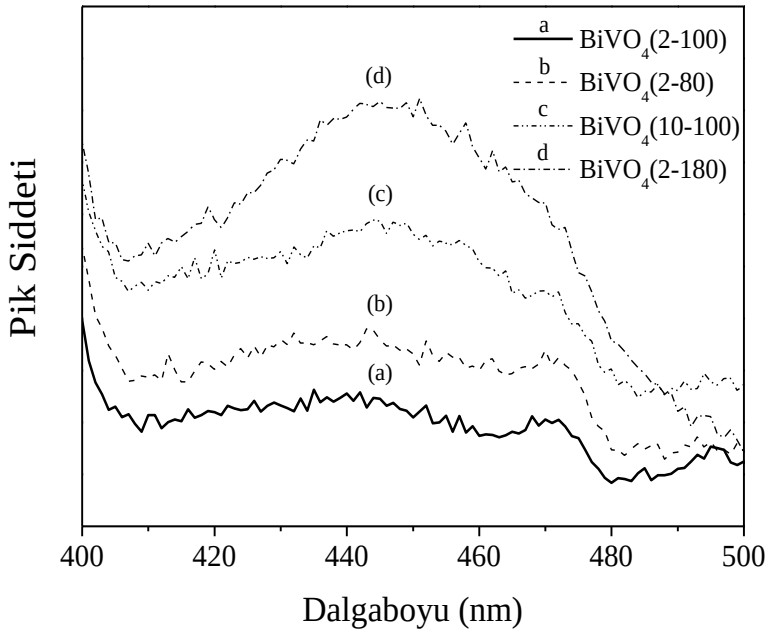
Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerine ait bant boşluk enerjileri Tablo 4.7'de görülmektedir.

Tablo 4.7: Metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerinin bant boşluk enerjileri.

Katalizör Kodu	Bant boşluğu enerjisi (eV)
$BiVO_4$(2-100)	2,37
$BiVO_4$(2-100)-7CuO	2,32
$BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3	2,36
$BiVO_4$(2-100)-7NiO	2,40

4.1.6. Fotoluminesans (FL) Analizi Sonuçları

Farklı pH ve sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerinin FL analizi yapılmış ve FL spektrumları Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.15: Farklı pH ve sıcaklıklarda sentezlenen $BiVO_4$ katalizörlerine ait FL spektrumları.

Sonuçlar, analizi yapılan dört farklı katalizörün benzer dalga boylarında, ancak farklı şiddetlerde spektrum verdiklerini göstermektedir. FL spektrumunun yaklaşık 445 nm'de oluştuğu anlaşılmaktadır. En düşük emisyon spektrumuna sahip katalizörün $BiVO_4$(2-100) katalizörü olduğu tespit edilmiştir. Düşük emisyon spektrumu, elektron-delik çiftlerinin tekrar birleşmelerinin düşük hızda gerçekleştiğini göstermektedir.

$BiVO_4$(2-180) katalizörü ise en yüksek pik şiddetine sahiptir. Bu da elektron-delik çiftlerinin birleşme hızının yüksek olduğunu göstermektedir. Sonuçlar, düşük pH ve sıcaklık değerlerinin elektron-delik çiftlerinin tekrar birleşme hızlarını azalttığını göstermektedir. Bu da katalizörün etkinliğini arttırmaktadır. Elde edilen sonuçlar fotokatalitik aktivite sonuçları ile uyumludur.

4.2. FOTOKATALİTİK FENOL BOZUNMASI REAKSİYONLARININ SONUÇLARI

Bu çalışma kapsamında, hazırlanan $BiVO_4$ ve metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörleri fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında denenmiştir. Reaksiyon ortamından belirli aralıklarla örnek alınarak, fenol konsantrasyonundaki azalma ve ürün dağılımları HPLC ve GC-MS cihazlarında test edilmiştir.

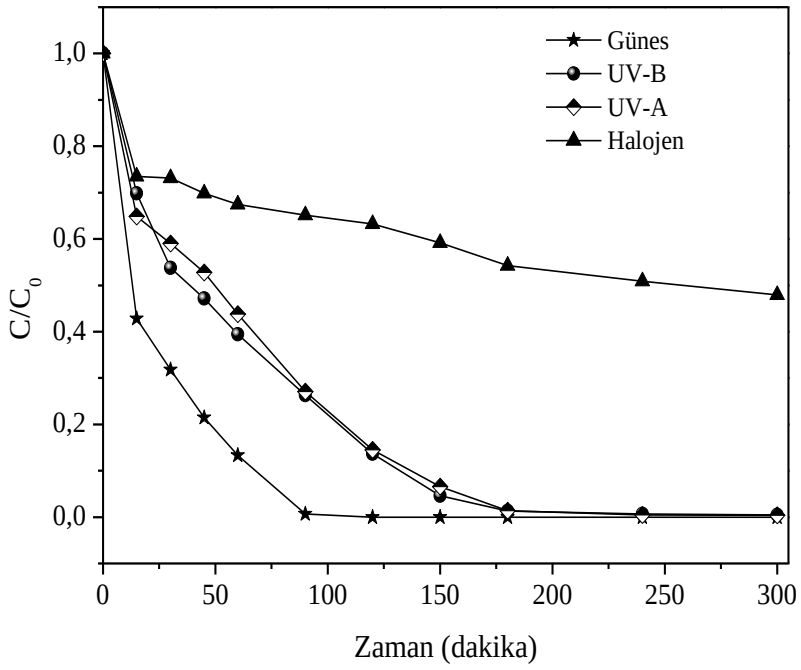
Fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda, farklı ışık kaynakları, H_2O_2 miktarı, başlangıç fenol konsantrasyonu, katalizör miktarı, başlangıç çözelti pH'ı, reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerin etkisi incelendikten sonra optimum reaksiyon koşulları belirlenmiş ve hazırlanan tüm katalizörler bu şartlar altında denenmiştir.

Farklı pH ve sıcaklıklarda hazırlanan saf $BiVO_4$ katalizörleri ile yüksek fenol dönüşümü takip edilmiş ve bu katalizörler içinde fotokatalitik reaksiyonlarda en aktif rol oynayan $BiVO_4$(2-100) katalizörü üzerine farklı metal oksitler ilave edilerek fenol bozunma etkinliğinin iyileştirilmesine çalışılmıştır.

4.2.1. Farklı ışık Kaynaklarının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi

Bu çalışmada ilk aşamada 25 ppm fenol çözeltisinin 0,1 g $BiVO_4$(2-100) katalizörü varlığında, 0,3 mL H_2O_2 ilavesi ile farklı ışık kaynakları (Güneş ışığı, UV-B, UV-A, Halojen) kullanılarak fotooksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.16'da görüldüğü üzere en etkin sonuca güneş ışığı varlığında ulaşıldığı ve 90 dakikada % 100 bozunma gerçekleştiği görülmektedir. UV-B ve UV-A ışıması altında ise daha uzun zaman aralığında tam bozunma sağlanırken, halojen lamba varlığında 300 dakikada ancak %

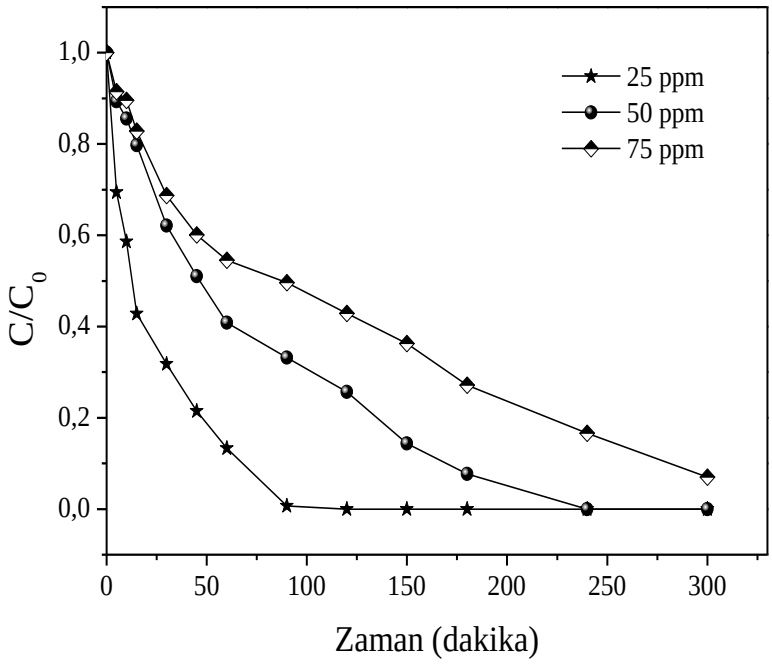
52 dönüşüme ulaşıldığı anlaşılmaktadır. Elde edilen sonuçlar dikkate alınarak bundan sonraki çalışmalar güneş ışığı varlığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.16: Farklı ışık kaynaklarının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.

4.2.2. Başlangıç Fenol Konsantrasyonunun Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi

Bu çalışma kapsamında optimum reaksiyon koşullarını belirlemek amacıyla 0,1 g $BiVO_4$(2-100) katalizörü ve 0,3 mL H_2O_2 kullanılarak güneş ışığı varlığında 25-75 ppm aralığında değişik fenol konsantrasyonlarında deneyler yapılarak fenol'ün bozunma etkinliği takip edilmiştir. Şekil 4.17'de görüldüğü gibi 75 ppm'lik fenol çözeltisi 300 dakika, 50 ppm'lik fenol çözeltisi 240 dakika ve 25 ppm'lik fenol çözeltisi 90 dakika sonunda bozunabilmiştir.



Şekil 4.17: Başlangıç fenol konsantrasyonunun fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.

Şekilde görüldüğü üzere başlangıç fenol konsantrasyonu arttıkça fenol bozunma etkinliği azalmaktadır. Çözeltideki fenol konsantrasyonunun artışıyla fenol molekülleri ışığın önemli bir kısmını absorplamakta ve böylece ışığın katalizör yüzeyine nüfuzunu azaltmaktadır (Sabana ve Swaminathan, 2007). Bu da fenol'ün bozunma hızının azalmasına neden olmaktadır.

Literatürde yapılan bir çalışmada fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda başlangıç fenol konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. 10 ile 40 ppm arasında 3 farklı konsantrasyonda çalışılmıştır (Zhao ve diğ., 2013). Genel olarak bu tür reaksiyonların yalancı birinci mertebeden (pseudo) kinetik modele uyumlu olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte başlangıç fenol konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hız sabitlerinin azaldığı görülmüştür. Bu nedenle bozunma kinetiklerini incelemek üzere eşitlik 4.4'te gösterilen Langmuir-Hinshelwood modeli tanımlanmıştır (Gao ve diğ., 2010).

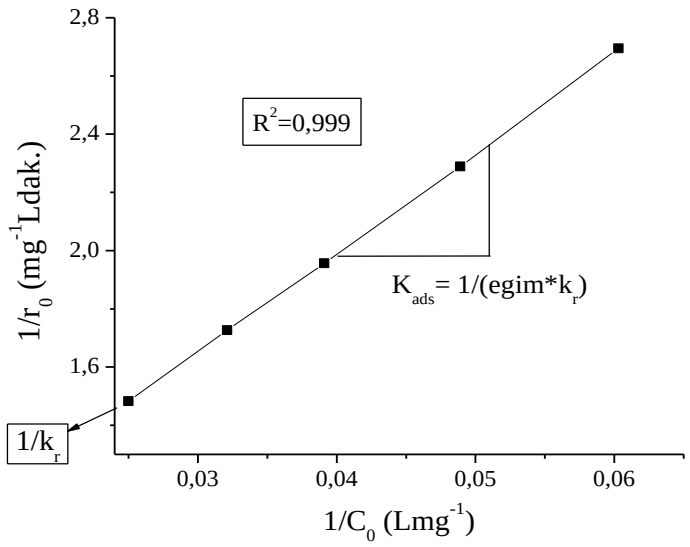
$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r K_{ads} C_0} + \frac{1}{k_r} \quad (4.4)$$

r_0= Başlangıç reaksiyon hızı (mg L^{-1} dak^{-1})

k_r = Langmuir-Hinshelwood reaksiyon hız sabiti (mg L^{-1} dak^{-1})

K_{ads}= Langmuir adsorpsiyon sabiti (L mg^{-1})

Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermlere göre daha iyi açıklamaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.



Şekil 4.18: Langmuir izotermi.

$1/C_0$ ile $1/r_0$ arasında çizilen grafiğin doğrusal olmasıyla reaksiyonun bu modele uyduğu anlaşılmaktadır. Grafiğin kesim noktasından Langmuir-Hinshelwood reaksiyon hız sabiti hesaplanmaktadır. Grafiğin eğiminden ise Langmuir adsorpsiyon sabiti hesaplanmaktadır.

Eşitlik (4.4) kullanılarak farklı fenol konsantrasyonlarında yapılan reaksiyonların reaksiyon hız sabitleri hesaplanmış ve başlangıç fenol konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hızında azalma meydana geldiği kanıtlanmıştır. Reaksiyon hız sabitleri Tablo 4.8'de gösterilmiştir.

Tablo 4.8: Farklı başlangıç fenol konsantrasyonlarında hesaplanan reaksiyon hız sabitleri.

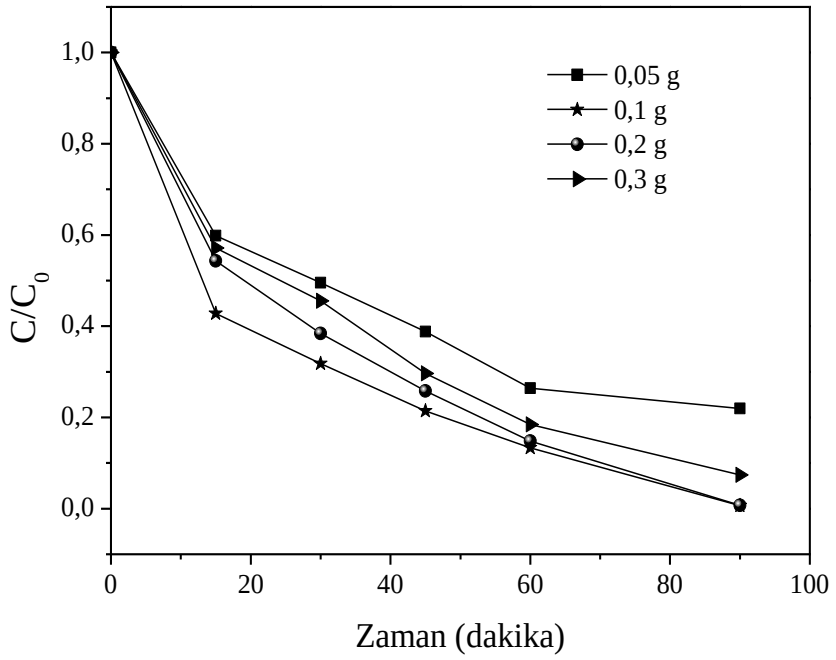
Başlangıç fenol konsantrasyonu (ppm)	k_r (L mg^{-1} dak^{-1})	R^2
25	1,41	0,908
50	0,60	0,925
75	0,57	0,958

Tablodaki sonuçlar dikkate alındığında başlangıç fenol konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hız sabitinin azaldığı görülmektedir.

Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak 25 ppm'lik fenol çözeltisi ile çalışmanın daha uygun olacağına karar verilmiştir. Bundan sonra yapılan reaksiyonlarda 25 ppm'lik fenol çözeltisi kullanılmıştır.

4.2.2. Kullanılan Katalizör Miktarının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi

Bu tez çalışmasında optimum reaksiyon koşullarını belirlemek üzere 0,05 g, 0,1 g, 0,2 g ve 0,3 g $BiVO_4$(2-100) katalizörü varlığında, 0,3 mL H_2O_2 kullanılarak 1 saat karanlıkta karıştırmanın ardından güneş ışığı altında 25 ppm'lik fenol çözeltisi fotokatalitik olarak bozundurulmuştur.



Şekil 4.19: Katalizör miktarının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.

Şekil 4.19'da görüldüğü üzere katalizör miktarı arttıkça fotokatalitik etkinlikte de artma meydana gelmektedir. Katalizör miktarı 0,05 g'dan 0,1 g'a çıkarıldığında etkinlik artmış, ancak miktar daha da arttırıldığında fotokatalitik etkinliğin azaldığı görülmüştür. Bu davranışa fotokatalizörlerde sıklıkla rastlanmaktadır. Artan $BiVO_4$(2-100) miktarı ile doğru orantılı olarak sistem için gerekli olan aktif merkezlerin sayısı artmakta, dolayısıyla kataliz yüzeyi üzerinde ışık adsorpsiyonu ve $^{\bullet}OH$ radikallerinin oluşması ve bunun sonucunda sistemde gerçekleşen reaksiyonlar da hızlanmaktadır. Fakat katalizör miktarının daha da artışı sisteme gelen ışığın reaksiyona girmesini güçleştirmekte ve katalizör taneciklerinin giderek kümeleşmesiyle sıvı/katı temas yüzeyi küçülerek oksidasyon hızını azaltmaktadır (Daneshvar ve diğ., 2007).

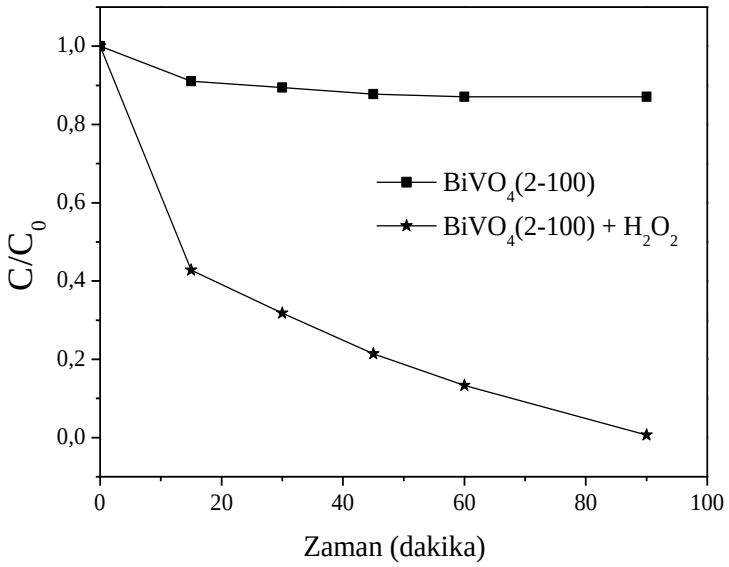
Bu sonuçlar, Wang ve arkadaşlarının (2012) yaptıkları çalışma ile benzer sonuçlar göstermektedir. Wang ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada $ZnTiO_3$ katalizörü hazırlamış ve fotokatalitik aktivitesini görünür ışık altında (Xenon lambası) hümik asit üzerinde test etmişlerdir. Fotokatalitik reaksiyonda, 0,4-1,2 g arası katalizör miktarları denenmiş ve katalizör miktarı 0,8 g'dan fazla olduğunda fotokatalitik aktivitede azalma meydana geldiği gözlenmiştir. Bu nedenle katalizör miktarı 0,8 g olarak belirlenmiştir.

Ayrıca Abdullah ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada $BiVO_4$ katalizörü hazırlamış ve metilen mavisinin fotokatalitik bozunmasını görünür ışık altında (36 W gün ışığı lambası) incelemişlerdir. Fotokatalitik reaksiyonda 0,2 – 0,8 g arası katalizör miktarı kullanılmış ve katalizör miktarı 0,6 g'dan fazla olduğunda fotokatalitik aktivitede azalma meydana geldiği gözlenmiştir. Bu nedenle katalizör miktarı 0,6 g olarak belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, 0,1 g katalizör kullanımıyla birlikte maksimum fenol bozunması (%100 – 90 dak.) elde edildiğinden dolayı bundan sonraki denemelerde kullanılan katalizör miktarı 0,1 g olarak kullanılmıştır.

4.2.3. Hidrojen Peroksit Kullanımının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi

Hidrojen peroksit varlığı $^{\bullet}OH$ radikalinin oluşumunu sağlayan kilit reaktif olması nedeniyle ileri oksidasyon proseslerinde organik kirleticilerin gideriminde önem taşımaktadır. Şekil 4.20'de görüldüğü üzere H_2O_2 kullanımı fenol'ün fotokatalitik gideriminde $BiVO_4$ katalizörünün aktivitesini önemli ölçüde arttırmış ve 90 dakikada %100 dönüşüm sağlanmıştır.



Şekil 4.20: H_2O_2 kullanımının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.

Elde edilen bu sonuç H_2O_2 kullanılmadığında fenol'ün adsorpsiyonunun zayıf olduğunu göstermektedir ve bu da $BiVO_4$'te bulunan oksijenin ışıkla oluşturulan elektronları tutmaktaki zayıflığından kaynaklanmaktadır. Hidrojen peroksit ise ışıkla uyarılmış elektronları tutmakta ve etkili bir şekilde elektron delik çiftlerinin tekrar birleşmesini engellemektedir (Silva ve Faria, 2009). Bu nedenle fotokatalitik reaksiyonlarda H_2O_2 varlığı ve miktarı önem taşımaktadır. Şekil 4.21'de görüldüğü üzere başlangıçta H_2O_2 miktarının artışıyla fenol bozunması artmaktadır. Fakat H_2O_2 miktarı belli bir seviyeye geldikten sonra fenol bozunmasında azalma meydana geldiği görülmektedir. Çünkü ortamda bulunan H_2O_2 miktarı reaksiyonun belli fenol konsantrasyonunda gerçekleşmesi için yeterlidir ve aşırısı kullanıldığında çok reaktif olan OH radikalleri ve valens bant delikleri denklem (4.5-4.8)'de görüldüğü üzere H_2O_2' nin kendisi tarafından tüketilmektedir (Coleman ve diğ., 2007; Nahmoodi ve diğ., 2006).

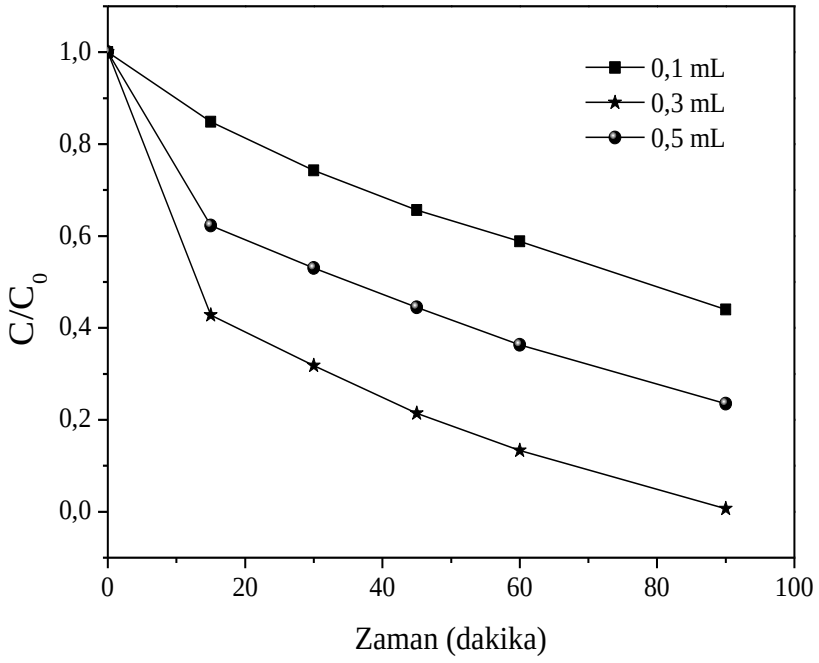
$$^{\bullet}OH + H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet}_2 + H_2O \quad (4.5)$$

$$^{\bullet}OH + HO^{\bullet}_2 \rightarrow O_2 + H_2O \quad (4.6)$$

$$\text{Katalizör } (h_{VB}^{+}) + H_2O_2 \rightarrow \text{Katalizör} + O_2 + 2\,H^{+} \quad (4.7)$$

$$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \quad (4.8)$$

Ayrıca fazla miktarda H_2O_2 kullanıldığında, hidrojen peroksit katalizör parçacıkları tarafından yüzeylerini modifiye etmek amacıyla adsorplanabilir. Bu da katalizörün aktivitesinin azalmasına yol açmaktadır (Tanaka ve diğ., 1989).

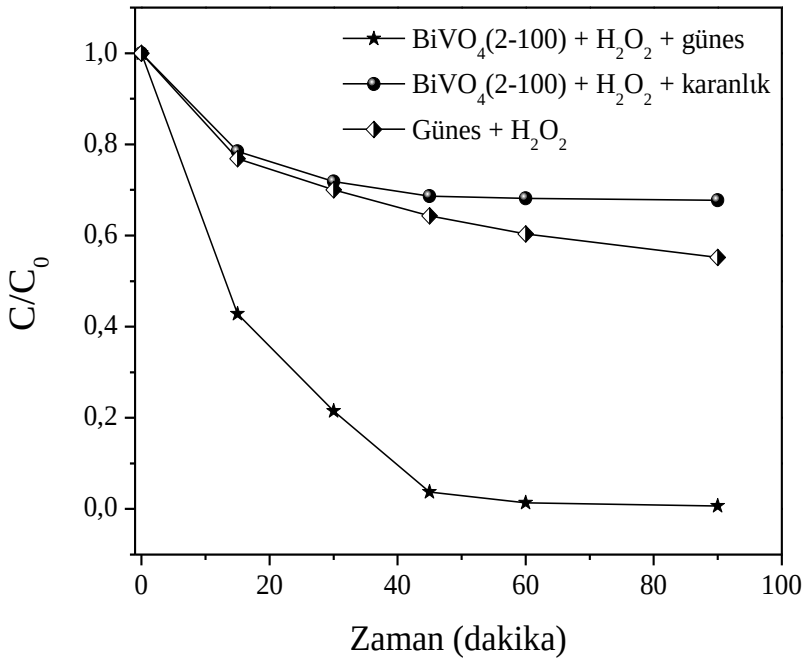


Şekil 4.21: H_2O_2 miktarının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.

Elde edilen sonuçların ışığında bundan sonra yapılan reaksiyonlarda 0,3 ml H_2O_2 çözeltisi kullanılmıştır.

4.2.5. Fotoliz ve Adsorpsiyonun Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi

Reaksiyon parametrelerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalara ilaveten, doğal güneş ışığı varlığında $BiVO_4$(2-100) katalizörünün gösterdiği aktiviteyi karşılaştırmak üzere reaksiyonlar, katalizör kullanmadan sadece güneş ışığı altında (fotoliz) ve $BiVO_4$(2-100) katalizörü varlığında herhangi bir ışık kaynağı olmadan (karanlık) yapılmış ve aktiviteleri Şekil 4.22'de gösterilmiştir.



Şekil 4.22: $BiVO_4$(2-100)+H_2O_2+güneş, $BiVO_4$(2-100)+H_2O_2+karanlık, Güneş+H_2O_2 ortamlarının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.

Karanlıkta ve katalizörsüz güneş ışığı varlığında çok az fenol dönüşümü gerçekleştiği görülmüştür. Karanlıkta $BiVO_4$(2-100) katalizörü varlığında, 90 dakikada %32, sadece ışık ile gerçekleştirilen reaksiyonda ise %45 fenol bozunması gerçekleşmiştir. Ancak, güneş ışığı varlığında katalizör ilavesi ile 90 dakikada tam bozunma gerçekleşmiş ve reaksiyon hızının 20 kat arttığı görülmüştür.

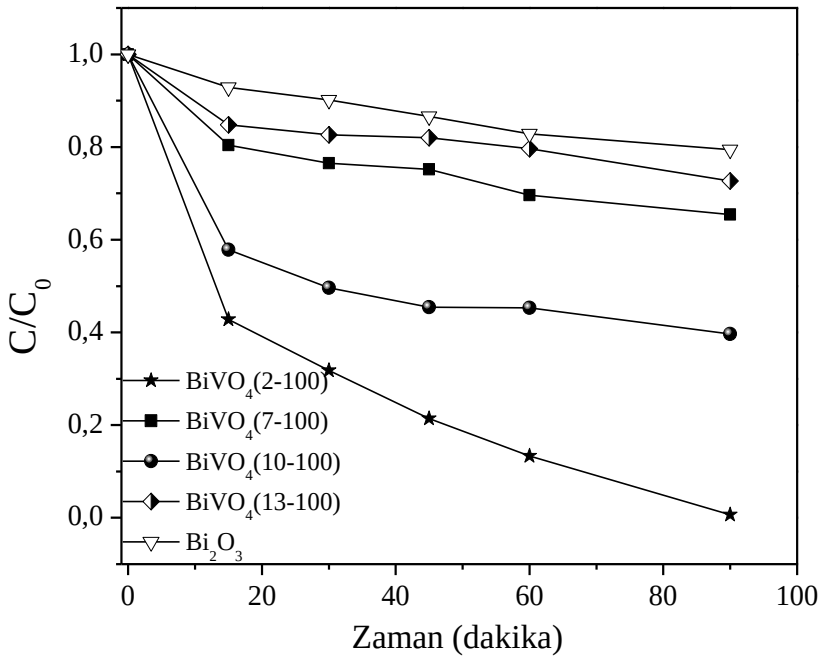
4.2.6. Katalizör pH'ının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi

$BiVO_4$ katalizörleri kullanılarak yapılan fotokatalitik çalışmalarda hazırlanan katalizörün pH'ı çok önemli bir parametredir. Farklı pH'larda farklı kristal boyutlarda ve farklı fazlarda yapılar ortaya çıkmaktadır.

Zhou ve arkadaşları (2006) monoklinik $BiVO_4$'ün fotokatalitik aktivitesinin tetragonal scheelite ve tetragonal zirkon yapılardan çok daha yüksek olduğunu ve mükemmel renksel özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca literatürde yapılan birçok çalışma %100 monoklinik yapıya sahip $BiVO_4$'ün fotokatalitik aktivitesinin çok daha yüksek olduğunu kanıtlamıştır. Örneğin Zhang ve arkadaşları (2009) metil

turuncusunun fotokatalitik bozunması üzerine monoklinik, tetragonal ve tetragonal+monoklinik içerikli $BiVO_4$ katalizörlerinin etkisini incelemiş ve %100 monoklinik yapıya sahip $BiVO_4$ katalizörünün daha etkin bir katalizör olduğu sonucuna varmıştır. Ayrıca, Shen ve arkadaşları (2010)'da farklı fazların $BiVO_4$'ün fotokatalitik etkinliği üzerindeki etkisini incelemek amacıyla farklı pH değerlerinde katalizörler sentezlemiş ve %100 monoklinik yapıya sahip $BiVO_4$ katalizörünün daha etkin olduğunu tespit etmiştir.

Bu tez çalışmasında 4 farklı pH'a sahip $BiVO_4$ katalizörleri sentezlenmiş ve XRD analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre pH 2'de %100 monoklinik yapıya sahip olduğu görülmüştür. pH 7, 10 ve 13'de sentezlenen katalizörlerin ise α-Bi_2O_3, monoklinik ve tetragonal fazlara sahip olduğu anlaşılmıştır. Farklı pH'larda hazırlanmış bu dört katalizör ve Bi_2O_3 katalizörü fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında test edilmiş ve Şekil 4.23'teki aktivite sonuçları elde edilmiştir. Aktivite sırasının Bi_2O_3 < $BiVO_4$(13-100) < $BiVO_4$(7-100) < $BiVO_4$(10-100) < $BiVO_4$(2-100) şeklinde olduğu bulunmuştur.

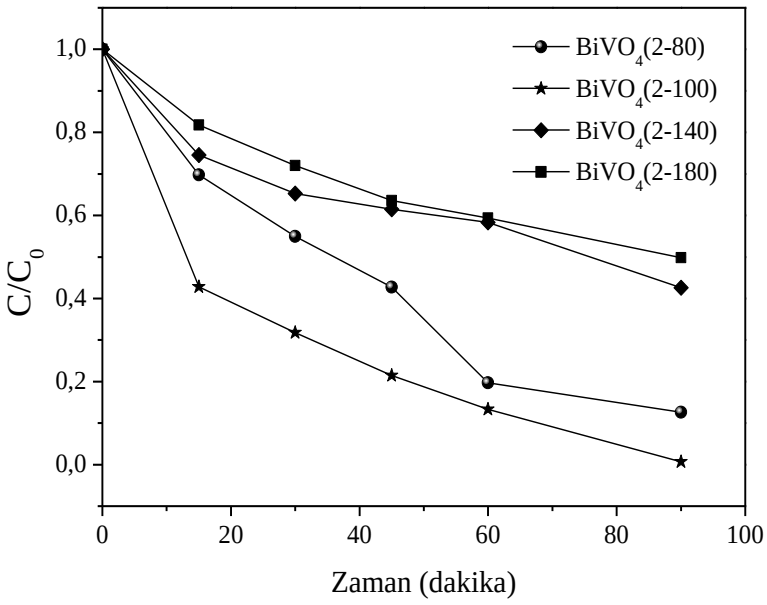


Şekil 4.23: Katalizör pH'ının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.

Fotokatalitik aktivitenin morfolojik yapıya, amorf/kristalin faz oranına bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Aktivite sonuçları dikkate alındığında pH değeri arttıkça fotokatalitik bozunma etkinliğinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, pH arttıkça monoklinik faz oranındaki azalmadan kaynaklanmaktadır.

4.2.7. Hidrotermal Reaksiyon Sıcaklığının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi

Hidrotermal reaksiyon sıcaklığı katalizörün kristal boyutu üzerinde etkili olduğu için fotokatalitik aktivite üzerine de etkisini test etmek amacıyla 80˚C, 100˚C, 140˚C ve 180˚C'lerde $BiVO_4$ katalizörleri sentezlenmiş ve fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda test edilmiştir.



Şekil 4.24: Hidrotermal reaksiyon sıcaklığının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.

Şekil 4.24'te görüldüğü üzere 100˚C'de hazırlanan katalizör 90 dakikada tam fenol bozunması sağlarken 80˚C, 140˚C ve 180˚C de hazırlanan katalizörler 90 dakikada sırasıyla %87, %57 ve %50 bozunma sağlamıştır. XRD ve SEM analizi sonuçları incelendiğinde hidrotermal reaksiyon sıcaklığı arttıkça kristal boyutta artış olduğu görülmektedir. Kristal boyuttaki bu artışın aktivite üzerinde olumsuz etki sağladığı anlaşılmıştır.

Sıcaklık ve pH arttıkça bant boşluk enerjisinde artış meydana gelmiş, bu durum da aktivite üzerinde kötüleştirici rol oynamıştır. Yapılan FT-IR analizi sonucunda ise $BiVO_4$(2-100) katalizörünün OH grup konsantrasyonunun diğer katalizörlere kıyasla fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu da katalizörün aktivitesi üzerine iyileştirici etki yaratmıştır. FL analizi sonuçlarına bakıldığında ise $BiVO_4$(2-100) katalizörünün, diğer katalizörler ile kıyaslandığında düşük emisyon pikine sahip olduğu görülmektedir. Bu da elektron delik çiftlerinin birleşme hızının düşük olduğunu göstermektedir. Elektron delik çiftlerinin birleşme hızının düşük olması katalizörlerin fotokatalitik aktivitelerini olumlu yönde etkileyen önemli bir parametredir.

Zhang ve diğ., (2007) yaptıkları çalışmada 20 ppm metilen mavisi çözeltisini bozundurmak için hidrotermal yöntem ile farklı sıcaklıklarda hazırladıkları 0,1 g $BiVO_4$ katalizörleri ile bozundurmaya çalışmış ve 180 dakikada %100 metilen mavisi dönüşümü elde etmişlerdir.

Yu ve diğ., (2009) ise 40 ppm metilen mavisi çözeltisini bozundurmak için birlikte çöktürme ve katı hal reaksiyon yöntemi ile hazırladıkları 0,2 g $BiVO_4$ katalizörleri ile bozundurmaya çalışmış ve 240 dakikada %100 dönüşüme ulaşılmıştır.

Obregón ve diğ., (2012) hidrotermal yöntemle farklı pH'larda $BiVO_4$ katalizörleri sentezlemişler ve metilen mavisini bozundurmak üzere denemeler yaparak 120 dakikada ancak %60 dönüşüm elde etmişlerdir.

Lin ve diğ., (2013)'nin yaptığı çalışmada ise 50 ppm Rhodamine B bozundurmak üzere 0,02 g farklı pH'larda hazırlanmış $BiVO_4$ katalizörleri kullanılarak 180 dakikada tam bozunma sağlanmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalar dikkate alındığında fenol gideriminde katkısız $BiVO_4$ katalizörünün kullanımı ile ilgili bir çalışma yapılmadığı görülmektedir. Saf $BiVO_4$ katalizörü ile ilgili yapılan çalışmaların da organik boyar madde giderimi ile ilgili olduğu görülmüştür. Fenol giderimi ile ilgili yapılan çalışmalarda yüzey aktif madde ve metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerinin kullanıldığı tespit edilmiştir.

Yapılan reaksiyonlar sonucunda fenol'ün fotokatalitik olarak bozundurulmasında en etkin katalizörün $BiVO_4$(2-100) katalizörü olduğu tespit edilmiştir. Katalizörün etkinliğini arttırmak için yapılan metal oksit ilavesi $BiVO_4$(2-100) katalizörü üzerine yapılmıştır.

Genel olarak yüzeyde adsorplanmış aktif türlerin difüzyon hızı fotokatalitik reaksiyon hızından daha yüksektir. Bu nedenle fotokatalitik reaksiyon, hızı belirleyen adım olarak tercih edilir. Fotokatalitik bozunma denklem 4.4'te gösterilen Langmuir-Hinshelwood eşitliği ile ifade edilir.

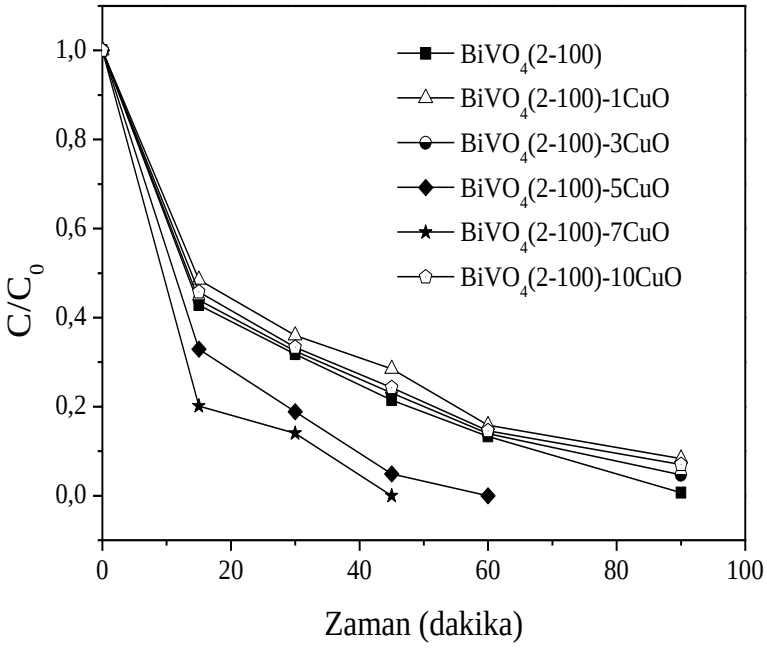
Tablo 4.9: Saf $BiVO_4$ katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve % fenol bozunma etkinlikleri.

Katalizör	**% Fenol Bozunma Etkinliği (90 dak)**	**k_r (mg $L^{-1}dak^{-1}$)**	**R^2**
$BiVO_4$(2-100)	100	1,41	0,908
$BiVO_4$(7-100)	34	0,42	0,941
$BiVO_4$(10-100)	60	0,78	0,985
$BiVO_4$(13-100)	27	0,36	0,922
$BiVO_4$(2-80)	87	1,30	0,994
$BiVO_4$(2-140)	57	0,79	0,999
$BiVO_4$(2-180)	50	0,70	0,942
Bi_2O_3	20	0,32	0,956

Tablo 4.9'daki sonuçlar incelendiğinde, aktivitesi yüksek olan katalizörün bozunma hızının da yüksek olduğu görülmüştür. Katalizör hazırlama şartlarında pH'ın ve sıcaklığın fenol bozunma etkinliğini ve buna paralel olarak da bozunma hızını etkiledikleri görülmüştür. $BiVO_4$(2-100) katalizörü varlığında 90 dakika sonunda bozunma hızı 1,41 $mgL^{-1}dak^{-1}$ olarak tespit edillmiştir. Bu katalizöre ait bozunma hızının, kendisine en yakın aktiviteye sahip katalizörün bozunma hızından yaklaşık 1,1 kat daha fazla olduğu görülmektedir.

4.2.8. Saf $BiVO_4$ Katalizörü Üzerine Metal Oksit Katkısının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi

Saf $BiVO_4$ katalizörleri varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrasında aktiviteyi iyileştirmek amacıyla metal oksit katkılı katalizörler hazırlanarak, güneş ışığı altında 90 dakika süreyle fenol'ün bozunma reaksiyonu incelenmiştir. Öncelikle %5 oranında farklı metal oksitler kullanılarak (CuO, NiO, Fe_2O_3, Co_3O_4) güneş ışığı varlığında fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında test edilmiştir. En etkin sonuç CuO katkılı $BiVO_4$ katalizörü ile elde edilmiştir (%100-60 dak). Daha sonra farklı oranlarda CuO katkısı (%1, 3, 5, 7, 10) ile $BiVO_4$ katalizörleri hazırlanmış ve fotokatalitik etkinlikleri test edilmiştir. Saf $BiVO_4$(2-100) yapısına %1, %3, %5, %7, %10 gibi farklı oranlarda CuO ilavesi aktiviteyi etkilemiştir. %7 CuO ilavesiyle hazırlanan $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörü en yüksek aktiviteye sahiptir. $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörü ile 45 dakika gibi kısa bir sürede tam bozunma sağlanmıştır. CuO oranı %1'den %7'ye çıkmasıyla aktivitede bir artış görülmüştür. 45 dakika sonunda bozunma etkinliği %73'ten %100'e yükselmiştir. Ancak CuO oranı %7'den fazla olduğunda (%10) aktivitede düşüş (%84) gerçekleşmiştir. Aktivitedeki azalma $BiVO_4$ yapısına aşırı CuO ilavesi ile yüzeydeki porların kapanarak, yüzeyi örtmesinden ve dolayısıyla yüzey alanının azalmasından kaynaklanmaktadır. Farklı oranlarda CuO katkısı ile hazırlanan katalizörlerin fenol'ün fotokatalitik bozunmasına etkisi Şekil 4.25'te gösterilmiştir.,



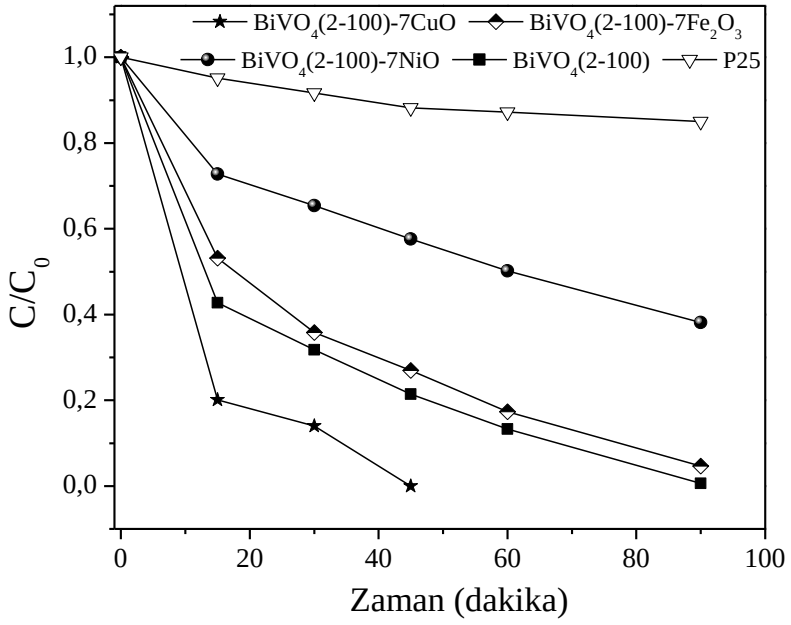
Şekil 4.25: Farklı oranlarda CuO katkısı ile hazırlanan $BiVO_4$(2-100) katalizörlerinin fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.

Katalizörlerin 45. dakika sonundaki etkinliklerini karşılaştırmak amacıyla Tablo 4.10'da reaksiyon hız sabitleri ve bozunma etkinlikleri verilmiştir. $BiVO_4$(2-100) katalizörüne %7 CuO ilavesi ile 45 dakika sonundaki bozunma hızı saf $BiVO_4$(2-100) katalizörünün bozunma hızından yaklaşık 1,2 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca bozunma hızında olduğu gibi bozunma etkinlikleri de %7 CuO ilavesinden sonra kayda değer bir artış göstermiştir.

Tablo 4.10: Farklı CuO oranlarıyla hazırlanmış $BiVO_4$(2-100) katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve % fenol bozunma etkinlikleri.

Katalizör	**% Fenol Bozunma Etkinliği (45 dak)**	**k_r (mg $L^{-1}dak^{-1}$)**	**R^2**
$BiVO_4$(2-100)	78	1,41	0,908
$BiVO_4$(2-100)-1CuO	73	0,91	0,987
$BiVO_4$(2-100)-3CuO	84	1,10	0,943
$BiVO_4$(2-100)-5CuO	95	1,32	0,925
$BiVO_4$(2-100)-7CuO	100	1,67	0,910
$BiVO_4$(2-100)-10CuO	83	0,91	0,902

Fotokatalitik bozunma reaksiyonu için metal oksit oranı %7 olarak tespit edildikten sonra $BiVO_4$(2-100) katalizörü üzerine diğer metal oksitler (NiO, Fe_2O_3) %7 oranında ilave edilerek katalizörler hazırlanmıştır. Bu katalizörler varlığında aynı reaksiyon şartlarında, güneş ışığı varlığında 90 dakika süreyle fenol'ün bozunma reaksiyonları incelenmiştir. Ayrıca, ticari olarak oldukça yaygın kullanılan P25 katalizörü de karşılaştırmak amacıyla, aynı koşullarda fenol'ün bozunma reaksiyonunda, test edilmiştir. Bu reaksiyonlara ait aktivite değişimleri Şekil 4.26'da görülmektedir.



Şekil 4.26: %7 oranında farklı metal oksitler kullanılarak hazırlanmış $BiVO_4$(2-100) katalizörlerinin fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.

$BiVO_4$(2-100)-7NiO katalizörü varlığında 45 dakika sonunda %42, $BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3 katalizörü varlığında %73 fenol giderimi sağlanabilmiştir. $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörü varlığında ise 45 dakika sonunda tam bozunma gerçekleşmiştir. Sonuç olarak, kısa sürede bozunma etkinliği ve bozunma hızı açısından %7 CuO katkılı $BiVO_4$(2-100) katalizörünün fenol'ün güneş ışığı varlığında fotooksidasyonununda iyileştirici bir rol oynadığı anlaşılmıştır.

XRD analizi sonucunda metal oksit katkısının katalizörün kristal boyutu üzerinde ve yüzey alanında çok etkili olmadığı görülmektedir. CuO katkısıyla kristal boyut değişmemiş, Fe_2O_3 ve NiO katkısı ile de çok az miktarda artmıştır. Kristal boyut ve

yüzey alanındaki bu küçük değişimler katalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri arasındaki farkı açıklamak için tek başına yeterli değildir.

Fotokatalitik reaksiyonlara etki eden birincil etmenler 1) reaktanın katalizör yüzeyindeki adsorpsiyon yeteneği 2) katalizörün güneş ışığını absorplama yeteneği 3) ışıkla üretilmiş elektron delik çiftlerinin etkili ayrılması ve taşınmasıdır.

SEM analizi sonucunda, $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörünün diğer metal oksit katkılı katalizörlerle kıyaslandığında gözenekli bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörünün diğer katalizörlere göre üstünlüğü fotokatalitik bozunma için aktif site sağlayan ve güneş ışığını katalizör yüzeyine absorplayan gözenekli yapıların varlığından kaynaklanmaktadır. Fotokatalitik bozunma etkinliğini arttırmada gözenekli yapıdaki aktif sitelerin varlığı kristal boyuttan daha önemlidir (Liu ve diğ., 2008). Ayrıca, yapılan DRS ve FT-IR analizleri sonucunda da $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörünün aktivitesini olumlu yönde etkileyen özellikler tespit edilmiştir.

Yapılan DRS analizi sonucunda, CuO ve Fe_2O_3 katkısı ile katalizörlerin bant boşluk enerjilerinin azaldığı, NiO katkısı ile de arttığı görülmüştür. Bant boşluk enerjilerinin düşmesi katalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri üzerinde olumlu etki gösterirken, artması NiO katkılı katalizörün aktivitesi üzerinde olumsuz etki yaratmıştır. En düşük bant boşluk enerjisine sahip olan $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörü en yüksek aktiviteye sahiptir. Bu durum bant boşluk enerjisinin katalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Ayrıca, $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörünün FT-IR spektrumunda, diğer katalizörlerin spektrumlarında olmayan pike (960 cm^{-1}: V=O gerilimi) rastlanmıştır. Bu pikin katalizörün aktivitesi üzerinde iyileştirici etki yarattığı düşünülmektedir.

Metal oksit katkılı $BiVO_4$(2-100) katalizörlerinin hazırlanma yönteminin fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarına etkisini incelemek amacıyla katı hal dağıtma yönteminin yanı sıra ıslak emdirme ve hidrotermal yöntemlerle de katalizörler hazırlanmış ve fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında test edilmiştir. Islak emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizör ile 45 dakikada %86 fenol bozunması gerçekleşirken, hidrotermal yöntem ile hazırlanan katalizör ile 45 dakikada %68 fenol

bozunması sağlanabilmiştir. Katı hal dağıtma yöntemi ile hazırlanan katalizör ile 45 dakikada tam bozunma gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlardan katı hal dağıtma yönteminin çok daha etkin olduğu anlaşılmıştır.

Katı hal dağıtma yöntemi kullanılarak, farklı metal oksit katkısı ile hazırlanan $BiVO_4$(2-100) katalizörlerinin fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki reaksiyon hız sabitleri Langmuir-Hinshelwood modeline göre hesaplanmış ve % fenol bozunma etkinlikleri ile birlikte Tablo 4.11'de gösterilmiştir.

Tablo 4.11: Farklı metal oksit katkısı ile hazırlanmış $BiVO_4$(2-100) katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve % fenol bozunma etkinlikleri.

Katalizör	**% Fenol Bozunma Etkinliği (45 dak)**	**k_r (mg $L^{-1}dak^{-1}$)**	**R^2**
$BiVO_4$(2-100)	78	1,41	0,908
$BiVO_4$(2-100)-7CuO	100	1,67	0,910
$BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3	73	0,79	0,979
$BiVO_4$(2-100)-7NiO	42	0,33	0,915
P25	15	0,20	0,947

Literatürde var olan çalışmalar incelendiğinde metal katkılı $BiVO_4$ katalizörlerinin ıslak emdirme ve hidrotermal yöntemle hazırlandığı dikkati çekmiş ve katı hal dağıtma yöntemi ile hazırlanan metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerin olmadığı anlaşılmıştır. Ayrıca $BiVO_4$ katalizörleri varlığında, güneş ışığı altında fenol'ün fotokatalitik bozunması ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Var olan çalışmalar genellikle Xenon ve halojen lambalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Jiang ve arkadaşları (2013) F katkılı $BiVO_4$ katalizörlerini hidrotermal yöntem ile sentezlemiş ve fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında test etmişlerdir. 120 dakikada %97 bozunma sağlandığını bildirmişlerdir. Long ve arkadaşları (2006) ise emdirme yöntemiyle Co_3O_4-$BiVO_4$ katalizörleri sentezlemiş, fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında test etmiş ve 180 dakikada %96 bozunma gerçekleştiğini söylemişlerdir.

Wang ve arkadaşları (2013) Cu_2O katkılı $BiVO_4$ katalizörlerini poliol yöntemi ile sentezlemiş ve 300 W-Xe lambası varlığında fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında test etmişler ve ancak 6 saat sonunda %40 fenol bozunmasına ulaşmışlardır.

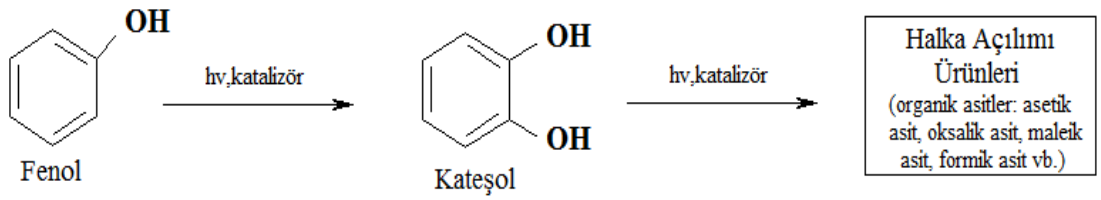
Gao ve arkadaşları (2013) hidrotermal yöntem ile Cu katkılı $BiVO_4$ katalizörleri sentezleyerek 400 W halojen lamba varlığında fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında test etmişlerdir. 210 dakikada %93 dönüşüm elde etmişlerdir.

Literatürde var olan, fenol bozunmasında kullanılan metal katkılı $BiVO_4$ katalizörleri ile yapılan çalışmalar incelendiğinde uzun reaksiyon sürelerinde iyi sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Bu tez çalışmasında ise 45 dakika gibi kısa sürede tam bozunma sağlanabilmiştir.

Doğal güneş ışığı altında fenol gibi organik bir kirleticinin bozunma reaksiyonunun çok kısa sürede (45 dakika) ve yüksek reaksiyon hızlarında (1,67 $Lmg^{-1}dak^{-1}$) tamamlanması kirleticilerin giderimi konusunda teşvik edici olmakta ve yapılacak diğer çalışmalara ışık tutmaktadır.

4.2.9. Reaksiyon Mekanizması ve Ürün Dağılımı

Saf $BiVO_4$ ve metal oksit katkılı $BiVO_4$(2-100) katalizörleri varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların ürün dağılımları değerlendirilmiştir. Kateşol (CT; 2-hidroksifenol) temel yan ürün olarak belirlenmiştir. Aromatik halkanın açılmasıyla birlikte asetik asit, maleik asit ve oksalik asit gibi çeşitli kısa zincirli asitler oluştuğu (Tryba ve diğ., 2006) GC-MS analizleri sonucunda görülmüştür. $BiVO_4$ kompozit oksit katalizörleri ile yapılan reaksiyonlara ait reaksiyon mekanizmasının şematik görünümü Şekil 4.27'de yer almaktadır.



Şekil 4.27: Fotokatalitik fenol bozunmasına ait reaksiyon mekanizması.

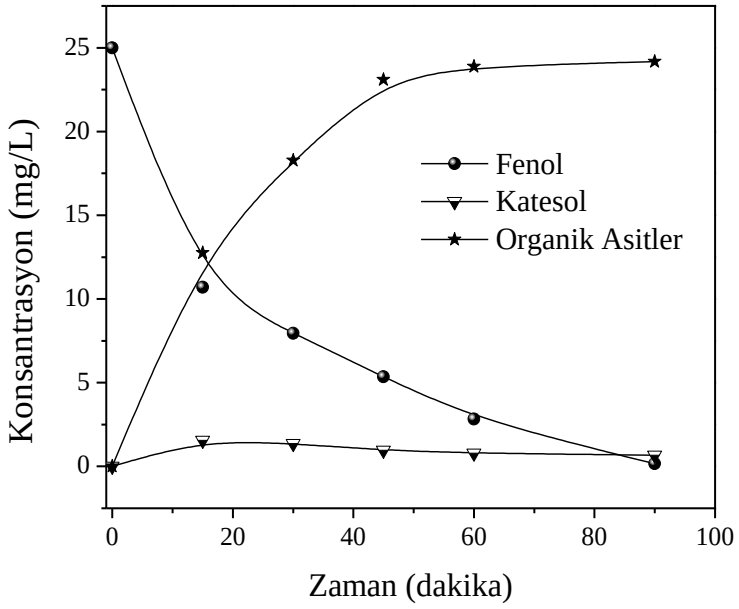
$BiVO_4$(2-100), $BiVO_4$(2-100)-7CuO, $BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3, $BiVO_4$(2-100)-7NiO katalizörleri varlığında yapılan fenol bozunma reaksiyonlarına ait ürün dağılımları Şekil 4.28, Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31'da görülmektedir. Bu dört katalizöre ait ürün dağılımları incelendiğinde yan ürün olarak sadece kateşol'e rastlanmıştır. Konsantrasyon profillerinde kateşol'ün belli bir maksimum değere ulaştıktan sonra azaldığı görülmektedir. Bütün katalizörlerde 15. dakikada maksimum kateşol konsantrasyonuna ulaşılmıştır.

$BiVO_4$(2-100) katalizörü ile 15. dakikada 1,15 ppm kateşol konsantrasyonuna ulaşılmış, 90 dakika sonunda ise reaksiyon ortamında 0,66 ppm kateşol bulunduğu tespit edilmiştir. Metal oksit katalizörlerin varlığında ise 30 dakika sonunda reaksiyon ortamında kateşol bulunmadığı görülmüştür. 15. dakikada en düşük kateşol konsantrasyonuna (0,72 ppm) $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörü varlığında ulaşılmıştır. 15 dakika sonunda, $BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3 ve $BiVO_4$(2-100)-7NiO katalizörleri varlığında ise sırasıyla 1,96 ppm ve 2,37 ppm kateşol bulunduğu görülmüştür.

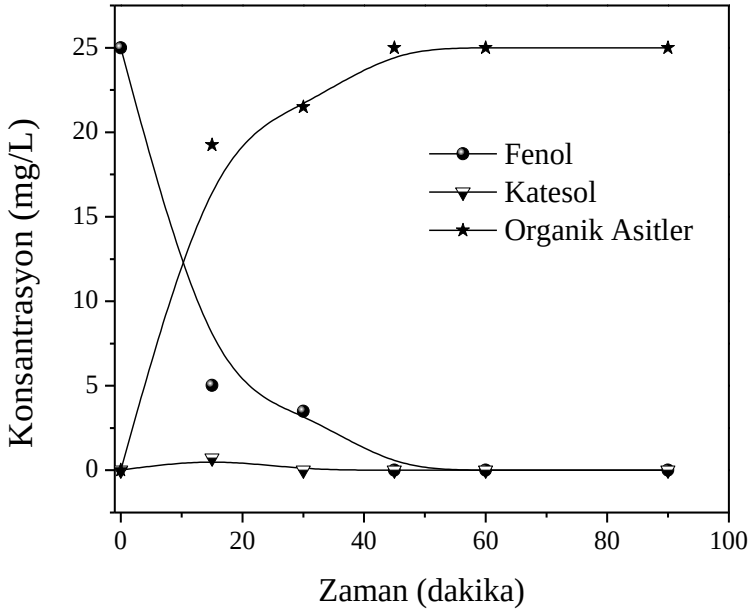
Konsantrasyon profillerinde organik asitler olarak belirtilen kısa zincirli asitlerin (asetik asit, maleik asit, oksalik asit, formik asit) oluşumunun en fazla $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörü varlığında meydana geldiği görülmüştür. Bütün katalizörlerde 15 dakika gibi kısa bir sürede organik asit oluşumunun başladığı dikkat çekmektedir. $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörü varlığında 45 dakika sonunda 25 ppm organik asit oluşumu görülürken, $BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3 ve $BiVO_4$(2-100)-7NiO katalizörleri varlığında, 90 dakika sonunda sırasıyla 23,84 ppm ve 15,47 ppm organik asit oluştuğu anlaşılmıştır.

Sonuç olarak, $BiVO_4$(2-100) katalizörü varlığında tam mineralizasyon sağlanamazken, $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörü varlığında 45 dakika sonunda fenol'ün tam mineralizasyonu sağlanabilmiştir.

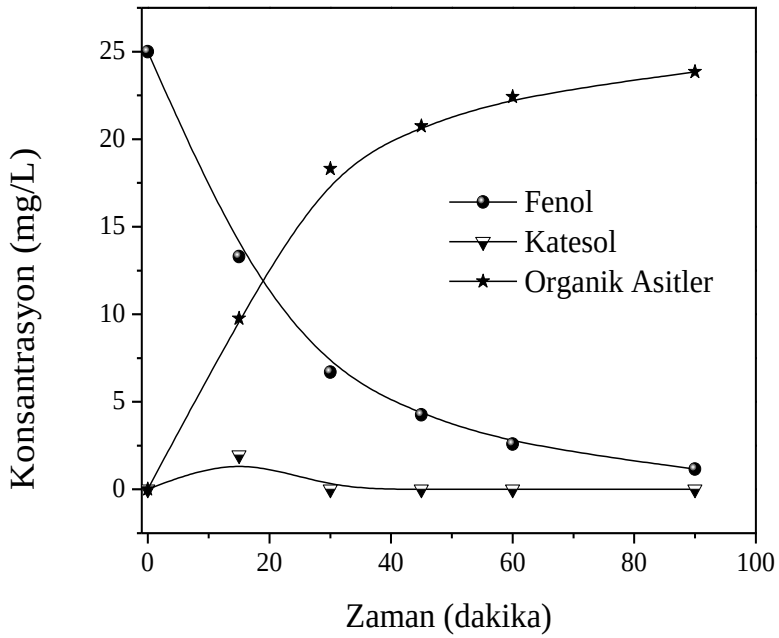
Santos ve diğ. (2002), yaptıkları çalışmada fenolün tamamen mineralizasyonu açısından kateşol oluşumunun, hidrokinon ve benzokinon oluşumundan daha avantajlı olduğunu belirtmişlerdir. Çünkü kateşol, reaksiyonun ilerleyişinde önce oksalik asite bozunmakta ve ardından H_2O ve CO_2 meydana gelmektedir ancak hidrokinon ve benzokinonun H_2O ve CO_2'e dönüşümü daha uzun süre gerektirmektedir.



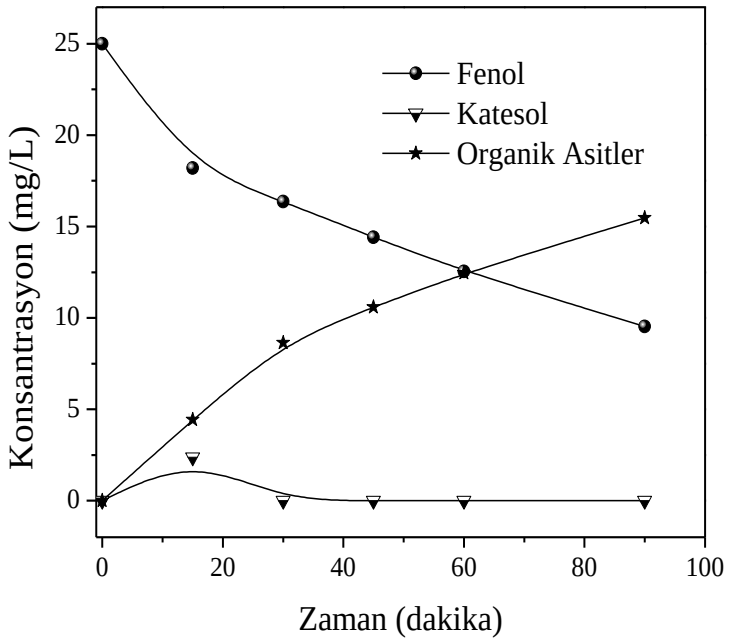
Şekil 4.28: $BiVO_4$(2-100) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunma reaksiyonuna ait ürün dağılımı.



Şekil 4.29: $BiVO_4$-7CuO katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunma reaksiyonuna ait ürün dağılımı.



Şekil 4.30: $BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3 katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunma reaksiyonuna ait ürün dağılımı.



Şekil 4.31: $BiVO_4$(2-100)-7NiO katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunma reaksiyonuna ait ürün dağılımı.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, nano boyutlu metal oksit katkılı kompozit katalizörler varlığında su kirleticilerinden biri olan fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, hidrotermal yöntem ile farklı pH (2, 7, 10, 13) ve sıcaklıklarda (80˚C, 100˚C, 140˚C, 180˚C) saf $BiVO_4$ katalizörler hazırlanmıştır. Bunun yanı sıra fotokatalitik etkinliği iyileştirmek amacıyla, $BiVO_4$ kompozit oksit yapısına farklı metal oksitler (CuO, Fe_2O_3, NiO) ilave edilmiş ve aktiviteleri karşılaştırılmıştır.

Bu çalışma kapsamında, nano boyutta hazırlanan ve karakterizasyonları yapılan $BiVO_4$ ve metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörleri güneş ışığı varlığında fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında test edilmiştir.

Katalizör hazırlama aşamasında pH ve sıcaklık ve reaksiyon koşullarını belirlemek üzere başlangıç fenol konsantrasyonu, kullanılan katalizör miktarı, H_2O_2 miktarı, ışık kaynağı gibi parametrelerin tayini yapılmıştır.

Başlangıç fenol konsantrasyonu (25, 50, 75 ppm) arttıkça fenol bozunma etkinliğinde azalma meydana gelmiştir. Bu sonuçla 25 ppm'lik fenol çözeltisiyle en yüksek fenol dönüşümü elde edilmiştir. Katalizör miktarının 0,05 g'dan 0,1 g'a çıkarılmasıyla fotokatalitik etkinlikte artış olmuştur. Ancak katalizör miktarı 0,1 g'dan 0,2 g ve 0,3 g'a yükseltildiğinde fotokatalitik etkinlikte azalma meydana gelmiştir. Yapılan fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında 0,1 g katalizörün verilen ışığın tamamını absorplayabilecek nitelikte olduğu anlaşılmıştır.

Bozunma reaksiyonunda hidrojen peroksit kullanılmadığında fenol'ün adsorpsiyonunun zayıf olduğu, çok az miktarda fenol dönüşümü (%13) gerçekleştiği görülmüştür. H_2O_2 miktarı 0,1 mL'den 0,3 mL'ye çıkarıldığında fotokatalitik etkinlikte artış olduğu, ancak H_2O_2 miktarı 0,5 mL'ye çıkarıldığı zaman fotokatalitik etkinlikte azalma meydana gelmiştir. Hidrojen peroksit'in aşırısı kullanıldığında $^{\bullet}OH$ radikalleri H_2O_2'nin kendisi

tarafından tüketilmektedir. Yapılan fotokatalitik bozunma reaksiyonunda 0,3 ml H_2O_2 kullanılmasıyla yüksek fotokatalitik aktivite elde edilmiştir.

Etkin olan ışık kaynağını belirlemek amacıyla güneş ışığı, UV-B, UV-A ve Halojen lambaları varlığında fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Güneş ışığı varlığında çok daha kısa sürede (90 dakika) tam bozunma sağlandığı görülmüştür. UV-B ve UV-A lambaları varlığında 240 dakikada tam bozunma sağlanmış, Halojen lamba varlığında ise 300 dakikada ancak %50 bozunma sağlanabilmiştir.

Fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonları, hazırlanan katalizörler varlığında 30 dakika ultrasonik banyoda karıştırmanın ardından 1 saat karanlıkta bekletme, 25 ppm fenol konsantrasyonu, 0,1 g katalizör ve 0,3 mL H_2O_2 kullanılarak güneş ışığı varlığında gerçekleştirilmiştir.

Farklı pH ve sıcaklıklarda hazırlanan saf $BiVO_4$ katalizörlerinin aktiviteleri karşılaştırıldığında $BiVO_4$(2-100) katalizörünün fenol'ün bozunmasında daha etkili olduğu görülmüştür. $BiVO_4$(2-100) katalizörü ile 90 dakikada tam bozunma gerçekleşmiştir. Sentez pH ve sıcaklık değerinin hem bozunma etkinliğini hem de bozunma hızını etkilediği görülmektedir. Farklı pH'larda hazırlanan katalizörlerin aktivite sırasının ve bozunma hızlarının $BiVO_4$(13-100) (%27, 0,36 mg/Ldak.) < $BiVO_4$(7-100) (%34, 0,42 mg/Ldak.) < $BiVO_4$(10-100) (%60, 0,78 mg/Ldak.) < $BiVO_4$(2-100) (%100, 1,41 mg/Ldak.) şeklinde olduğu bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen katalizörlerin aktivite sırasının ve bozunma hızlarının ise $BiVO_4$(2-180) (%50, 0,70 mg/Ldak.) < $BiVO_4$(2-140) (%57, 0,79 mg/Ldak.) < $BiVO_4$(2-80) (%87, 1,30 mg/Ldak.) < $BiVO_4$(2-100) (%100, 1,41 mg/Ldak.) şeklinde olduğu görülmüştür. Sentez pH ve sıcaklık değeri arttıkça katalizörlerin aktivitesinin ve bozunma hızının azaldığı anlaşılmaktadır.

Katalizör hazırlama aşamasında sentez sıcaklığının yapıyı değiştirmediği ancak pH değişimlerinin yapı üzerine oldukça etkili olduğu görülmektedir. $BiVO_4$(2-100) katalizörünün saf monoklinik yapıda olduğu ve sentez pH değeri arttıkça monoklinik fazın azaldığı, tetragonal ve α-Bi_2O_3 yapılarının oluştuğu görülmüştür. Monoklinik

fazın azalması katalizörün aktivitesini olumsuz yönde etkilemiştir. Gerek XRD analizi ve gerekse SEM analizi sonuçları incelendiğinde sentez pH ve sıcaklık değeri arttıkça, tane boyutunda artış olduğu anlaşılmıştır. $BiVO_4$(2-100) katalizörünün diğer katalizörlere göre daha düşük tane boyutuna (25 nm) ve homojen bir dağılıma sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, sentez pH ve sıcaklık değeri arttıkça bant boşluk enerjisinde artış meydana gelmiş, bu durum da aktivite üzerinde kötüleştirici rol oynamıştır. En düşük bant boşluk enerjisine (2,37 eV) $BiVO_4$(2-100) katalizörünün sahip olduğu görülmüştür. FL analizi sonuçlarına bakıldığında ise $BiVO_4$(2-100) katalizörünün diğer katalizörler ile kıyaslandığında düşük emisyon pikine sahip olduğu, yani elektron delik çiftlerinin birleşme hızının düşük olduğunu göstermektedir. Bu da katalizörlerin fotokatalitik aktivitelerini olumlu yönde etkileyen önemli bir parametredir. Fotokatalitik aktivite açısından büyük önem taşıyan OH^- varlığını ve yapıdaki gerilme/titreşimleri belirlemek amacıyla katalizörlerin FT-IR analizleri yapılmış ve $BiVO_4$ yapısına ait karakteristik titreşim piklerine rastlanmıştır. $BiVO_4$(2-100) katalizörünün diğer katalizörlere kıyasla OH^- grup konsantrasyonunun yüksek olduğu ve bu durumun katalizörün aktivitesini olumlu yönde etkilediği anlaşılmıştır. Ayrıca, OH^- grup konsantrasyonun katalizör hazırlama aşamasında pH ve sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır.

Başlangıç çözeltisinin pH değerinin, hidrotermal reaksiyon sıcaklığının ve metal oksit katkısının yüzey alanını etkilediği sonucuna varılmıştır. Metal oksit katkısı ile yüzey alanında düşüş olduğu görülmüştür. Bu azalma, metal oksitlerin $BiVO_4$ yapsındaki gözeneklerin içine girerek porları doldurmasından kaynaklanmaktadır. Ancak; reaksiyonlarda yüzey alanının büyük ya da küçüklüğünden çok aktif merkezlerin yüzeye dağılımı ve sayısı önem taşımaktadır.

Fenol'ün fotokatalitik reaksiyonunda $BiVO_4$(2-100) katalizörünün aktivitesini arttırmak amacıyla farklı metal oksitler (CuO, Fe_2O_3, NiO) ve ağırlıkça farklı oranlarda (%1, %3, %5, %7, %10) metal oksit ilavesi yapılmıştır. Güneş ışığı varlığında en yüksek bozunma hızına ve bozunma etkinliğine CuO katkısı ile ulaşılmıştır. Ağırlıkça %7 oranında CuO ilavesi diğer CuO oranlarına kıyasla daha yüksek aktivite sağlamıştır. Güneş ışığı altında, $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörü varlığında 45 dakika sonunda %100 fenol bozunması sağlanmıştır. Farklı metal oksit katkılı katalizörlerin aktivite sırasının

ve bozunma hızlarının $BiVO_4$(2-100)-7CuO (%100, 1,67 mg/Ldak.) > $BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3 (%73, 0,79 mg/Ldak.) > $BiVO_4$(2-100)-7NiO (%42, 0,33 mg/Ldak.) şeklinde olduğu anlaşılmıştır. Sonuç olarak, 45 dakika sonunda $BiVO_4$(2-100) katalizörünün bozunma etkinliği $BiVO_4$-7CuO katalizörü ile %22 kadar iyileştirilebilmiştir. Hazırlanan metal oksit katkılı $BiVO_4$ katalizörlerinin fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda ticari TiO_2 (Degussa P25) katalizöründen daha etkin olduğu görülmüştür.

Metal oksit katkılı katalizörlerin karakterizasyon sonuçları incelendiğinde CuO katkısıyla tane boyutunda bir azalma olduğu, daha homojen ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörünün diğer metal oksit katkılı katalizörlere göre üstünlüğü fotokatalitik bozunma için aktif site sağlayan ve güneş ışığını katalizör yüzeyine absorplayan gözenekli yapıların varlığından kaynaklanmaktadır. Fotokatalitik bozunma etkinliğini arttırmada gözenekli yapıdaki aktif sitelerin varlığı kristal boyuttan daha önemlidir. Gerek tane boyutundaki azalma ve gerekse homojen dağılım, $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörünün yüksek fotokatalitik aktivite göstermesinde önemli rol oynamıştır. Ayrıca $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörünün gerek bant boşluk enerjisinin diğer katalizörlerden düşük olması (2,32 eV) gerekse de FT-IR spektrumunda 960 cm^{-1}'de rastlanan yeni pikin (V=O gerilimi) ve OH^- grup konsantrasyonun yüksek olması katalizörün aktivitesi üzerinde iyileştirici bir etki yarattığı düşünülmektedir.

Farklı metal oksit kullanılarak hazırlanan $BiVO_4$(2-100) katalizörlerinin XRD diyagramları incelendiğinde metal oksit katkısı ile katalizörün yapısında monoklinik $BiVO_4$ fazı ve metal oksitlere ait karakteristik pikler olduğu anlaşılmıştır. Metal oksit katkısı ile pik şiddetleri artmış, pikler daha keskin ve daha kristalin bir hale gelmiştir. Metal oksitler arasında sadece CuO katkısı ile saf katalizörün tane (kristalit) boyutu azalmıştır. Ayrıca saf haline göre 100'lük pikine ait 2θ açısında da bir azalma görülmüştür. Bu da Bi^{3+}'dan (1,03 nm) daha küçük iyonik çapına sahip olan Cu^{2+}'nin (0,077 nm) $BiVO_4$'ün kafes yapısına girebildiğini göstermiştir.

Ayrıca, metal oksit ilavesinde katalizör hazırlama yönteminin aktivite üzerinde oldukça etkili olduğu anlaşılmıştır. Katı hal dağıtma yöntemi (SSD), ıslak emdirme ve

hidrotermal yöntem olmak üzere üç farklı yöntem kullanılarak katalizörler sentezlenmiş ve fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında test edilmiştir. Katı hal dağıtma yöntemi ile hazırlanmış katalizörün diğer yöntemlere kıyasla daha yüksek etkinlik gösterdiği anlaşılmıştır. Farklı yöntemlerle hazırlanan metal oksit katkılı katalizörlerin 45 dakika sonundaki aktivite sırasının $BiVO_4$(2-100)-7CuO (SSD-%100) > $BiVO_4$(2-100)-7CuO (Islak emdirme, %85) > $BiVO_4$(2-100)-7CuO (HT- %68) şeklinde olduğu anlaşılmaktadır.

Fenol'ün 45 dakika gibi kısa bir sürede tam bozunmasının sağlanması, kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılması konusunda yapılacak çalışmalara ışık tutacaktır.

Metal oksit katkılı $BiVO_4$(2-100) katalizörleri ile yapılan reaksiyonlara ait ürün dağılımları değerlendirildiğinde temel yan ürünün Kateşol (CT; 2-hidroksifenol) olduğu görülmüştür. Aromatik halkanın açılmasıyla birlikte asetik asit, maleik asit ve asetik asit gibi çeşitli kısa zincirli asitlerin oluştuğu GC-MS analizleri sonucunda tespit edilmiştir.

$BiVO_4$(2-100), $BiVO_4$(2-100)-7CuO, $BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3, $BiVO_4$(2-100)-7NiO katalizörleri varlığında yapılan fenol bozunma reaksiyonlarına ait ürün dağılımları incelendiğinde 15. dakikada maksimum kateşol konsantrasyonuna ulaşıldığı, metal oksit katkılı katalizörlerin varlığında 30 dakika sonunda reaksiyon ortamında kateşol bulunmadığı görülmüştür. Saf $BiVO_4$(2-100) katalizörü varlığında ise 90 dakika sonunda ortamda 0,66 ppm kateşol bulunduğu tespit edilmiştir. Saf $BiVO_4$(2-100) katalizörü varlığında 90 dakikada tam mineralizasyon gerçekleşmezken, $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörü varlığında 45 dakika sonunda tam mineralizasyon gerçekleştiği görülmüştür. Konsantrasyon profillerinden kısa zincirli asitlerin oluşumunun en fazla $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörü varlığında meydana geldiği anlaşılmıştır.

Fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında kullanılan saf $BiVO_4$(2-100) ve metal oksit katkılı $BiVO_4$(2-100) katalizörlerinin 45 dakika sonundaki bozunma etkinlikleri, reaksiyon hız sabitleri, kristalit boyutları, BET yüzey alanları ve bant boşluk enerjileri Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

Tablo 5.1: Metal oksit katkılı $BiVO_4$(2-100) katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları ve doğal güneş ışığı altında 45 dakika sonundaki fenol bozunma etkinlikleri.

Katalizör	Kristalit boyut (nm)	BET yüzey alanı (m^2/g)	Bant Boşluk enerjisi (eV)	k_r (mg/Ldak.)	Bozunma Etkinliği-45 dakika (%)
$BiVO_4$(2-100)	25	7	2,37	1,41	78
$BiVO_4$(2-100)-7CuO	23	4	2,32	1,67	100
$BiVO_4$(2-100)-7Fe_2O_3	26	6,5	2,36	0,79	73
$BiVO_4$(2-100)-7NiO	30	6	2,40	0,33	42
P25	32	50	3,12	0,20	12
Bi_2O_3	42	1	2,83	0,32	14

$BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörü varlığında, güneş ışığı altında diğer katalizörlerden farklı olarak daha kısa sürede (45 dakika) %100 fenol dönüşümü ve tam mineralizasyona ulaşılmıştır. Ayrıca reaksiyon sonunda diğer metal oksit katkılı katalizörlere göre fazla miktarda kısa zincirli asitlerin bulunması fotokatalitik etkinlik açısından üstünlük sağlamıştır.

Sonuç olarak;

- ✓ Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde, katalizör hazırlama yöntemleri ve şartlarının, saf katalizörlere yapılan metal oksit katkısının ve miktarının, reaksiyon parametrelerinin (ışık kaynağı, H_2O_2 miktarı, katalizör miktarı, reaktan konsantrasyonu) fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında katalizör aktivitesi üzerinde önemli bir rol oynadığı anlaşılmıştır.
- ✓ Gerek katalizör yapısındaki morfolojik değişikliklerin, gerekse optik farklılıkların katalizör aktivitesi üzerinde etkili olduğu görülmüştür.
- ✓ Sentez pH değerinin $BiVO_4$ katalizörlerinin morfolojisi, tane boyutu, bant boşluk enerjisi ve OH grup konsantrasyonu üzerinde hidrotermal reaksiyon sıcaklığından daha etkili olduğu görülmüştür.

- ✓ Düşük pH değerinde (pH 2) saf monoklinik fazın oluştuğu, pH değeri arttıkça (pH 7, 10, 13) monoklinik fazın azaldığı ve tetragonal faz ile α-Bi_2O_3 fazlarının oluştuğu görülmüştür.
- ✓ Monoklinik yapıdaki $BiVO_4$, tetragonal faza göre fenol'ün fotokatalitik bozunmasında daha etkili olmuştur. Aktivitenin monoklinik $BiVO_4$ faz miktarıyla ilişkili olduğu anlaşılmıştır.
- ✓ Tüm reaksiyonlar ve hazırlanan katalizörler dikkate alındığında güneş ışığının UV ışık kaynağından daha etkili olduğu anlaşılmıştır.
- ✓ Saf monoklinik yapıdaki $BiVO_4$(2-100) katalizörü varlığında, doğal güneş ışığı altında 90 dakikada tam bozunma sağlanmıştır.
- ✓ $BiVO_4$(2-100) katalizörü üzerine CuO ilavesi ile doğal güneş ışığı altında fenol'ün bozunma etkinliği iyileştirilmiştir.
- ✓ $BiVO_4$(2-100) katalizörü üzerine ilave edilen metal oksit oranının %7 olması halinde en yüksek fenol dönüşümüne ulaşılmıştır. %7'den yüksek metal oksit oranlarında fotokatalitik aktivitede azalma meydana gelmiştir.
- ✓ Doğal güneş ışığı altında, $BiVO_4$(2-100)-7CuO katalizörü varlığında 45 dakika sonunda %100 fenol bozunması ve tam mineralizasyon sağlanabilmiştir.
- ✓ Hazırlanan $BiVO_4$ katalizörlerinin fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda Bi_2O_3 ve ticari TiO_2 (Degussa P25) katalizörlerinden daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu tez çalışması sonucunda, nano yapıda hazırlanmış olan $BiVO_4$ katalizörleri fenol'ün bozundurulmasında kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Hazırlanan katalizörler ile fenol gibi bir kirleticinin atık sulardan uzaklaştırılması konusunda elde edilen sonuçların literatürdeki çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Abdi, F.F., 2013, *Towards highly efficient bias-free solar water splitting*, Thesis (PhD), National University of Singapore.

Abdullah, A.H., Moey, H.J.M., Yusof, N.A., 2012, Response surface methodology analysis of the photocatalytic removal of Methylene Blue using bismuth vanadate prepared via polyol route, *Journal of Environmental Sciences*,24(9), 1694–1701.

Akbal F., Balkaya N., 2002, Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri, *Yıldız Teeknik Üniversitesi Dergisi*, 4, 47-55.

Alaton, A., Gürses, F., 2004, Penisilin Prokain G antibiyotik formülasyon atık suyunun fenton-benzeri ve foto-fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi, *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi*, 1, 11-16.

Almquistt, C.B., Biswas P., 2002., Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO_2 on its photoactivity, *Journal of Catalysis*, 212, 145-156.

Alpagut, M., 1995, *Atıksulardan Fenol Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Istanbul Teknik Üniversitesi.

Amano, F., Nogami, K., Ohtani, B., 2009, Visible-light-responsive Bismuth Tungstate photocatalysts: effects of hierarchical architecture on photocatalytic activity, *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 1536-1542.

Anthony, R.M., 1981, Determining maximum influent concentrations of priority pollutants for treatment plants, *Journal WBCF*, 53, 1457-1468.

Arai, H.,Yamada, T., Eguchi, K., Seiyama, T., 1986, Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides, *Applied Catalysis*, 26, 265-276.

Arslan, I., 2000, *Treatment of reactive dye-bath effluents by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation processes*, Thesis (PhD, Bogazici University.

Aydınlı, A., Dana, A., 2005, Nanokristalden geleceğe bakmak, *Bilim ve Teknik, Yeni Ufuklara*. 8, 20-23.

Bahnemann, D., 2004, Photocatalytic water treatment: solar energy applications, *Solar Energy*, 77, 445-459.

Battisha, J.K., Afify, H.H., Ibrahim, M., 2006, Synthesis of Fe_2O_3 concentrations and sintering temperature on FTIR and magnetic susceptibility measured from 4 to

300 K of monolith silica gel prepared by sol-gel technique, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 306, 211-217.

Benhebal, H., Chaib, M., Salmon, T., Geens, J., Leonard, A., Lambert, S.D., Crine, Heinrichs, B., 2013, Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol–gel process, *Alexandria Engineering Journal*, 52, 517–523.

Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J., Leal, A.I., 2001, The role of hydroxyl radicals for the decomposition of P-hydroxy Phenylacetic Acid in aqueous solutions, *Water Research*, 35, 1338-1343.

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

Bolton, J.R., 2001, *Ultraviolet Applications Handbook*, 2nd ed., Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada, 40.

Buxton G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988, Critical review of data constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 17, 513-586.

Canizares, P., Lobato, J., Garcia-Gomez, J., Rodrigo M.A., 2004, Combined adsorption and electrochemical processes for the treatment of acidic aqueous phenol wastes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, 111-117.

Cao, L., Huang, A., Spiess, F. J., Suib, S. L., 1999, Gas-phase oxidation of 1-Butene using nanoscale TiO_2 photocatalysts, *Journal of Catalysis*, 188, 48-57.

Cao, S.W., Zhu, Y.J., Cheng, G.F., Huang, Y.H., 2009, $ZnFe_2O_4$ nanoparticles: Microwave-hydrothermal ionic liquid synthesis and photocatalytic property over phenol, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 431–435.

Carp, O., Huisman, C.L., Reler, A., 2004, Photoinduced reactivity of Titanium Dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1), 331-177.

Carraway, E.R., Hoffman, A.J., Hoffmann, M.R. 1994, Photocatalytic oxidation of organic acids on quantum-sized semiconductor colloids, *Environmental Science and Technology*, 28(5),786-793.

Carrera, R., Vazquez, A. L., Arce, E., Moran-Pineda, M., Castillo, S., 2007, "Photodecomposition of NO by sol-gel TiO_2 catalysts under atmospheric conditions: effect of the method on the textural and morphologic properties", *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435, 788-791.

Caturla, F., Martınez, J.M., Molina-Sabio, M., Rodrıguez-Reinose, F., Torregrosa, R., 1988, Adsorption of substituted phenols on activated carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 124, 528-534.

Cazla, P., Pelizzetti, E., Mogyorosi, K., Kun, R., Dekany, I., 2007, Size dependent photocatalytic activity of hydrothermally crystallized titania nanoparticles on poorly adsorbing phenol in absence and presence of fluoride ion, *Applied Catalysis B: Environmental*, 72, 314-321.

Chakrabarti, S., Dutta, B.K., 2004, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, B112, 269–278.

Chakravorty, D., Gırı, A.K., 1993, Chemistry for the 21 st centruy monograph, *Chemistry of Advanced Materials A*, Blackwll Scientific Publications, Oxford.

Chang, C.C., Chen, J.Y., Hsu, T.L., Lin, C.K., Chan, C.C., 2008, Photocatalytic properties of porous TiO_2/Ag thin films, *Thin Solid Films*, 516, 1743-1747.

Choi, W., Termin, A., Hoffman, M.R., 1994, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2: Correlation of between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 13669-13679.

Coleman, H.M., Vimonses, V., Leslie, G., Amal, R., 2007, Degradation of 1,4-Dioxane in ater Using TiO_2 based photocatalytic and H_2O_2/Uv processes, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 496–501.

Contreras, S., Rodriguez, M., Chamarro, E., Esplugas, S., Casado, J., 2001, Oxidation of Nitrobenzene by UV/O_3: the influence of H_2O_2 and Fe(III) experiences in a pilot plant", *Water Science Technology*, 44, 39-46.

Cooper, W., Zıka, P.R., 1983, Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface and ground waters exposed to sunlight, *Science*, 22, 711-712.

Curri, M.L., Comparelli, R., Cozzoli, P.D., Mascolo, G., Agostiano, A., 2003, Colloidal oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of organic dye, *Materials Science and Engineering:C*, 23(1-2), 285-289.

Çıracı, S., 2005, Metrenin milyarda birinde bilim ve teknoloji. *Bilim ve Teknik, Yeni Ufuklara*, 8, 6-10.

Daneshvar, N., Aber, S., Seyed Dorraji, M.S., Khataee, A.R., Rasoulifard, M.H, 2007, Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light, *Separation and Purification Technology*, 58(1), 91–98.

Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N., Behnajady, M.A., 2005, Photooxidative degradation of acid red 27 in a tubular continuous flow photoreactor: Influence of operational parameters and mineralization products, *Journal of Hazardous Materials B*, 118,155-160.

Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A.R., 2003, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: Investigation of the effect of operational parameters, Journal *of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 111-116.

David, W., Wood, I., 1983, Ferroelastic phase transition in $BiVO_4$ VI. Some comments on the relationship between spontaneous deformation and domain walls in ferroelastic, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 16, 5149.

Deiss, J.L., Anizan, P., eL Hadigui, S., Wecker, C., 1996, Steric stability of TiO_2 nanoparticles in aqueous dispersions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 106(1), 59-62.

Deng, J., Jiang, J., Zhang, Y., Lin, X., Du, C., Xiong, Y., 2008, $FeVO_4$ as a highly active heterogeneous fenton-like actalyst towards the degradation of orange II, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 468–473.

Derfus, A.M., Chan, W.C.W., Bhatia, S.N., 2004, Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots, *Nano Letters*, 4(1), 11-18.

Diller, E., 2010, *Sulu ortamda bulunan azo boyar maddelerinin fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile parçalanması ve kinetik parametrelerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Esplugas S., Yue, P.L., Pervez, M.I., 1994, Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation, *Water Research*, 28-6, 1323-1328.

Fischer, C.W., 1965, *Coke and gas in industrial wastewater control*, Edition, Acadenic Press, New York.

Fox, M.A., Dulay, M.T., 1993, Heterogeneous photocatalysis, *Chemical Reviews*, 93, 341-357.

Fu, G., Xu, G., Chen, S., Lei, L., Zhang, M., 2013, Ag_3PO_4/Bi_2WO_6 hierarchical heterostructures with enhanced visible light photocatalytic activity for the degradation of phenol, *Catalysis Communications*, 40, 120–124.

Freudenhammer, H., Bahnemann, D., Bousselmi, L., Geisen, S.U., Ghrabi, A., Saleh, F., Si-Salah, A., Siemon, U., Vogelpohl, A., 1997, Detoxification and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment, *Water Science and Technology*, 35, 149-156.

Fuller, M., Grıffıths, P., 1978, Diffuse reflectance measurements by infrared Fourier transform spectrometry, *Analytical Chemistry*, 50(13), 1906–1910.

Gao, B., Lim, T.M., Subagio, D.P., Lim, T., 2010, Zr-Doped TiO_2 for enhanced photocatalytic degradation of Bisphenol A, *Applied Catalysis A: General*, 375, 107-115.

Gao, X.M., Fu, F., Li, W.H., 2013, Photocatalytic degradation of phenol over Cu loading $BiVO_4$ metal composite oxides under visible light irradiation, *Physica B*, 412, 26-31.

Ge, L., 2008, Synthesis and characterization of novel visible-light driven Pd/$BiVO_4$ composite photocatalysts, *Material Letters*, 62, 926-928.

Glaze, W.H., Kenneke, J.F., Ferry, J.L., 1993, Cholorinated by products from the TiO_2-mediated photodegradation of trichloroethylene and tetra Chloroethylene in water, *Enviromental Science and Technology*, 27, 177-184.

Glaze, W.H., Kang, J., 1987, The Chemistry of Water Treatment Processes Involvıng Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ozone Science&Enginering*, 9, 335-352.

Goslich, R., Dillert, R., Bahnemann, D., 1997, Solar water treatment. Principle and reactors, *Water Science and Technology*, 35(4), 137-148.

Goswami, D.Y., 1995, Engineering of the solar photocatalytic detoxification and disinfection processes, in *Advances in Solar Energy,* Ed by Boer KW, Vol. 10. American Solar Energy Society Inc., Boulder, Colorado, 165-209.

Gotıc, M., Musıc, S., Ivanda, M., Soufek, M., Popovıc, S., 2005, Synthesis and characterization of Bismuth(III) Vanadate, *Journal of Molecular Structure,* 744–747, 535–540.

Gürkaynak Altınçekiç, T., 2007, *Nanoboyutlu Bakır İçeren İkili Katalizörlerin Hazırlanması ve Tanımlanması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi.

Ha, H.Y., Anderson, M.A., 1996, Photocatalytic degradation of formic acid via metal-supported titania, *Journal of Environmental Engineering*, 122, 217-221.

Hayat, K., Gondal, M.A., Khaled, M.M., Ahmed, S., 2011, Effect of operational key parameters on photocatalytic degradation of phenol using nano nickel oxide synthesized by sol–gel method, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,* 336, 64–71.

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

Hirota, K., Komatsu, G., Yamashita, M., Takemura, H., Yamaguchi, O., 1992, Formation, characterization and sintering of alkoxy derived Bismuth Vanadate, *Materials Research Bulletin*, 27, 823-830.

Hısıeh, C.T., Fan, W.S., Chen, W.Y., Lin, J.Y., 2009, Adsorption and visible-light-derived photocatalytic kinetics of organic dye on Co-doped Titania nanotubes prepared by hydrothermal synthesis, *Separation and Purification Technology,* 67, 312–318.

Ho, W., Yu, J.C., Yu, J., 2005, Photocatalytic TiO_2/glass nanoflake array films, *Langmuir*, 21, 3486-3492.

Hörcsh, F., 2000, Oxidation eines industriellen mischabwassers mit Ozon und UV/H_2O_2, *Vom Wasser*, 95, 119–130.

Hung, W.C., Fu, S.H., Tseng, J.J., Chu, H., Ko, T.H., 2007, Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and Iron ion-doped TiO_2 prepared by the sol–gel method, *Chemosphere*, 66(11), 2142-2151.

Iwasakı, M., Hara, M., Kawada, H., Tada, H., Ito, S., 2000, Cobalt ion-doped TiO_2 photocatalyst response to visible light, *Journal of Collid and Interface Science*, 224, 202-204.

İnce, O., 1990, A new approach to solve settling problems at anaerobic contact processes: membrane ultrafiltrasion technique, *İTÜ 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu*, 24-26 Eylül, İstanbul, Türkiye,109-118.

Jaeger, C.D., Bard, A.J., 1979, Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photo decomposition of water at TiO_2 particulate systems, *Journal of Physical Chemistry*, 83, 3146–3152.

Jiang, H., Dai, H., Deng, J., Liu, Y., Zhang, L., Ji, K., 2013, Porous F-Doped BiVO4: Synthesis and enhanced photocatalytic performance for the degradation of phenol under visible-light illumination, *Solid State Sciences*, 17, 21-27.

Jiang, H., Nagai, N., Kabayashi, K., 2009, Enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue over V_2O_5/$BiVO_4$ composite, *Journal of Alloys and Compounds*, 24, 821-827.

Jin, Z., Zhang, X., Li, Y., Li, S., Lu, G., 2007, 5.1% Apparent quantum efficiency for stable hydrogen generation over Eosin-sensitized CuO/TiO_2 photocatalyst under visible light irradiation, *Catalysis Communications*, 8(8), 1267-1273.

Jui, J., Isoda, S., Adachi, M., Wang, F., 2007, Preparation of TiO_2 nanocrystalline with 3-5 nm an application for dye sensitized solar cell, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189, 314-321.

Kabra, K., Chaudhary, R., Sawhney, R.L., 2004, Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 7683-7696.

Kambur, A., 2010, *Nano boyutlu metal oksit katalizörlerinin hazırlanması ve fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.

Kaneko, M., Okura, I., 2002, Photocatalysis: science and technology, Springer, Tokyo/Berlin, ISBN: 354-0434-739, 29-33.

Kang, Y.W., Hwang, K., 2000, Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process, *Water Research*, 10, 2786-2790.

Kansal, S.K., Singh, M. and Sud, D., 2007., Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 581-590.

Karakaş, G., Bakır, U., Ersöz, T.İ., Koç, B., Bayram, B., 2008, *Çok işlevli cam ve seramik ürünleri için yarı iletken fotokatalitik ince filmlerin gelistirilmesi***,** Tübitak Projesi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi.

Kartal, Ö.E., 2000, *Karıstırmalı üç fazlı süspansiyonlarda organik maddelerin fotokatalitik oksidasyonu*, Doktora tezi, Ankara Üniversitesi.

Karunakaran, C., Senthılvelan, 2005, Photocatalysis with ZrO_2: oxidation of aniline, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 233, 1-8.

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

Kerkez, Ö., 2008, Nano *Boyutlu Epoksidasyon Katalizörünün Sentezi ve Tanımlanması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kim, S.J., Lee, E.G., Park, S.D., Jeon, C.J., Cho, Y.H, Rhee, C.K., Kim, W.W., 2001, Photocatalytic effects of rutile phase TiO_2 ultrafine powder with high spesific surface area obtained by a homogeneous precipitation process at low temperature, Journal *of Sol-Gel Science and Tecnology*, 22, 63-74.

Kirk-Othmer, 1982, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed., Wiley–Interscience Publication., ISBN: 978-0-471-48506-3,Vol 17, 373-384.

Kochany, J., Bolton, J.R., 1992, Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. measurement of primary rate constants for reaction of $OH^{\bullet}$ radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of H_2O_2, *Environmental Science and Technology*, 26(2), 262-265.

Kohtani, S., Koshiko, M., Kudo, A., Tokumuro, K., Ishigaki, Y., Toriba, A., Hayakawa, K., Nakagaki, R., 2003, Photodegradation of 4-alkylphenols using $BiVO_4$ photocatalyst under irradiation with visible light from a solar simulator, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, 573-586.

Kohtani, S., Makino, S., Kudo, A., Tokumuro, K., Ishigaki, Y., Matsunaga, T., Nikaido, O., Hayakawa, K., Nakagaki, R., 2002, Photocatalytic degradation of 4-n-Nonylphenol under irradiation from solar simulator: Comparison between $BiVO_4$ and TiO_2 photocatalysts, *Chemistry Letters*, 31(7), 660–661.

Korbahti, B. , Tanyolac, A., 2003, Modeling of continuous electrochemical tubular reactor for phenol removal, *Chemical Engineering Communications*,190, 749-762.

Kothani, S., Tomohiro, M., Tokumuro, K., Nakagaki, R., 2005, Photooxidation reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons over pure and Ag-loaded $BiVO_4$ photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 58, 265-272.

Ku, Y., Lee, Y.C., Wang, W.Y., 2006, Photocatalytic decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV/TiO_2 process with applied external bias voltage, *Journal of Hazardous Materials*, 138, 350-356.

Kudo, A., Omari, K., Kato, H., 1999, A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline $BiVO_4$ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties, *Journal of the American Chemical Society*, 121, 11459-11467.

Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., Yoon, J., 2004, Characteristics of P-chlorophenol oxidation by fenton's reagent, *Water Research*, 9, 2110-2118.

Lasa, H., Serrano, B., Salaices, M., 2005, *Photocatalytic reaction engineering*, Springer, New York, U.S.A, ISBN: 0-387-23450-0.

Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., 1993, Photochemical processes for water treatment, *Chemical Reviews*, 93, 671-698.

Lennıkov, V.V., Pedra, J.M., Gomez, J.J., De La Fuente, G.F., Carda, J.B., 2007, In-Situ synthesis of composite $MTiO_3$–Al_2O_3 coatings via laser zone melting, *Solid State Sciences*, 9, 404-409.

Lens, P., Pol, L.H., Wilderer, P. and Asano, T., 2002, W*ater recycling and resource recovery in industry*, IWA Publishing, London, UK, ISBN: 1-84339-005-1.

Li, C., Hu, R., Qin, L., Ding, R., Li, X., Wu, H., 2013, Enhanced photocatalytic activity of ZnO/La_2O_3 composite modified by potassium for phenol degradation, *Materials Letters*, 113, 190–194.

Li, D, Xia, Y., 2003, Fabrication of titania nanofibers by electrospinning, *Nano Letters*, 3(4), 555-560.

Li, L.Z., Yan, B., 2009, $BiVO_4$/Bi_2O_3 submicrometer sphere composite: microstructure and photocatalytic activity under visible-light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, 476, 624–628.

Li, W., Ni, C., Lin, H. Huang, C.P., Ismat, S.S., 2004, Size Dependence of Thermal Stability of TiO_2 Nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 96(11), 6663-6668.

Li, X.Z., Li, F.B ., Yang, C.L., Ge, W.K., 2001, Photocatalytic activity of WO_x-TiO_2 under visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141, 209-217.

Lin, X., Li, H., Yu, L., Zhao, H., Yan, Y., Liu, C., Zhai, H., 2013, Efficient removal Rhodamine B over hydrothermally synthesized fishbone like $BiVO_4$, *Materials Research Bulletin*, 48, 4424-4429.

Lin, S.H., Chang, C.C., 2000, Treatment of landfill leachate by combined electro-fenton oxidation and sequencing batch reactor method, *Water Research*, 17, 4243-4249.

Lin, S.H., Lo, C.C., 1997, Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater, *Water Research*, 31, 2050-2056.

Liu, Y., Wang, Z., Huang, B., Zhang, X., Qin, X., Dai, Y., 2010, Enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants over basic bismuth (III) nitrate/$BiVO_4$ composite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 348, 211–215.

Long, M., Cai, W., Cai, J., Zhou, B., Chai, X., Wu, Y., 2006, Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co_3O_4/$BiVO_4$ composite under visible light irradiation, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 20211- 20216.

Lubkın, G.B., 1996., Power applications of high temperature superconductors, *Physics Today*, 49, 48-51.

McManamon, C., Holmes, J.D., Morris, M.A., 2011, Improved photocatalytic degradation rates of phenol achieved using novel porous ZrO_2-doped TiO_2 nanoparticulate powders, *Journal of Hazardous Materials*, 193, 120– 127.

Malatı, M.A., 1995, The photocatalysed removal of pollutants from water, *Environmental Technology*, 15, 1093-1099.

Malato S, Blanco, J., Richter, C., Curco, D., Gimenez, J., 1997, Low-concentrating CPC Collectors for Photocatlytic Water Detoxification: Comparision with a Medium Concentrating Solar Collector, *Water Science and Technology*, 35, 157-164.

Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C., 2002, Photocatalysis with solar energy at a pilot plant scale: an overwiew, *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 1-15.

Malato, S., Maldonado, M.I., Blanco, J., Caceres, J., Gernjak, W., Alarcon, D.C., 2003, Photocatalytic water treatment: practical applications with solar energy, *Proc. 3rd Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater*, 18 -22 May 2003, Goslar, Germany, 221-226.

Martin, S.T., Morrison C.L., Hoffmann M.R., 1994, Photochemical mechanism of size-quantized Vanadium-Doped TiO_2 particles, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 13695-13704.

Masten S.J., Davies S.H.R., 1994, The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters, *Environmental Science and Technology*, 28, 180-185.

Mehos, M.S., Turchi, C.S., 1993, Field testing solar photocatalytic detoxification on TCE-contaminated groundwater, Environmental Progress, 12, 194-199.

Metcalf&Eddy, 1991, *Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse*, 3rd ed., McGraw-Hill, Inc., New York. ISBN: 0070416907.

Metcalf and Eddy, 2003, *Wastewater engineering: Treatment and reuse*, 4th ed., Mc. Graw Hill International Edition, New York, ISBN: 0070418780.

Mo, S. D., Ching, W.Y., 1995, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Physical Review B*, 51(9), 13023-13032.

Mylonas, A., Papaconstantinou, E., 1994, Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO_2 and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution, *Journal of Molecular Catalysis*, 92, 261-267.

Nahmoodi, N.M., Arami, M., Limaee, N.Y., Tabrizi, N.S., 2006, Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO_2 photocatalytic reactor, *Journal of Colloid and Interface Science*, 295, 159–164.

Neckers, D.C., 1967, *Mechanistic Organic Photochemistry*, Reinhold Book co., New York, ISBN: 0278921264.

Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V., 2002, Solar light induced and TiO_2 assisted degradation of textile dye reactive blue 4, *Chemosphere*, 46, 1173-1181.

Neyens, E., Baeyens, J., 2003, A rewiev of classic fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, 98, 33-50.

Nyquist, R.A., Kagel, R.O., 1997, *Infrared spectra of inorganic compounds*, Academic Press, New York and London, ISBN: 0125234449.

Obregon, S., Caballero, A., Colón, G., 2012, Hydrothermal synthesis of $BiVO_4$: Structural and morphological influence on the photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 117– 118, 59– 66.

Obregon, S., Colón, G., 2013, On the different photocatalytic performance of $BiVO_4$ catalysts for methyleneblue and Rhodamine B degradation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 376, 40– 47.

Odabasoğlu, M., 2005, Organik Kimya aromatik bilesikler, *Ondokuz Mayıs Universitesi Yayınları*, Samsun, 271.

Packter, A., Oman, A., 1984, The co-precipitation of magnesium nickel oxalate dihydrate powders (Solid Solutions) from aqueous solution: precipitate compositions and co-precipitate mechanisms, Crystal Research And Technology, 19, 467-476.

Patterson, J.M., 1975, *Wastewater treatment technology*, 2nd ed.,, Ann Arbor Science Publication, Michigan, 199-214, ISBN: 0409900028.

Pelizetti, E., Pramuro, E., Minero, C., 1990, Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems, *Waste Management*, 10, 65-71.

Peyton, G.R., Glaze, W.H., 1988, Destruction of pollutants in water with ozonein combination with ultraviolet radiation. Part 3. Photolysis of aqueous ozone, mechanism of photolytic ozonation, *Environmental Scrnce and Technology*, 22, 761-767.

Poulios, I., Tsachpinis, I., 1999, Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in the presence of semiconducting oxides, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 349–357.

Prairie, M.R., Evans, L.R., Stange, B.M., Martinez, S.L., 1993, An investigation of TiO_2 photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, *Environmental Science and Technololgy*, 27(9), 1776-1782.

Qu, P., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H., 1998, TiO_2 – assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO_2 colloidal solution, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 129, 257- 268.

Rajenshwar, K., 1996, Photochemical Strategies for Abating Environmental Pollution, *Chemistry&Industry*, 454-458.

Rao, A.V., Kalesh, R.R., Pajonk, G.M., 2003, Hydrophobicity and physical properties of TEOS based silica aerogels using phenyltrieth oxysilane as a synthesis component, *Journal of Materials Science*, 38, 4407-4413.

Rengaraj, S, Moon, S.H, Sivabalan, R, Arabindoo, B, Murugesan, V., 2002, Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon, *Waste Manegement*, 22, 543-548.

Reutergardhl, B., M. Langphasuk, M., 1997, Photocatalytic decolourization of reactive azo dye a comparison between TiO_2 and CdS photocatalysis, *Chemosphere*, 35(3), 585-596.

Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O., Frades, J., 2001, Treatment of olive oil mill wastewater by fenton's reagent, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 4, 1873-1880.

Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., 2003, Solar photocatalytic degradation of azo dye: Comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO_2, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77, 65-82.

Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., Rodriguez, S., Garcia-Ochoa, F, 2002, Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 97–113.

Sarı, H. "Optoelektronik Ders Notları". http://www.huseyinsari.net.tr. Son erişim tarihi: 14 Aralık 2013.

Sax, N.I., 1975, *Dangerous Properties of Industrial Materials*, 4 th Edition, Von Nostrand Reinhold Company, New York, Cincinati, Toronto, London, Melbourne, ISBN: 0442273681.

Sayılkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., Arpaç, E. , Sayılkan, H., 2007, Photocatalytic perfonmance of Sn-doped TiO_2 nanostructured mono and double layer thin films for malachite green dye degradation under UV and vis-lights, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 140-146.

Sayılkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz N., Arpaç, E. , Sayılkan, H., 2007, Preparation of re-usable photocatalytic filter for degradation of malachite gren gye under UV and Vis-irradiation, *Journal of Hazardous Material*, 148, 735-744.

Sedlak, D.L., Andren, A.W., 1991, Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals, *Environmental Science and Technology*, 25, 1419-1427.

Serpone, N., 2005, *Photocatalysis*, Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Web Edition.

Shaban, Y.A., El Sayed, M.A., El Maradny, A.A., Al Farawati, R.K., Al Zobidi, M.I., 2013, Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO_2 nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations, *Chemosphere*, 91, 307–313.

Shen, Y., Huang, M., Huang, Y., Lin, J., Wu, J., 2010, The synthesis of bismuth vanadate powders and their photocatalytic properties under visible light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, 496, 287–292.

Shantha, K., Varma, K., 1999, Preparation and characterization of nanocrystal powders of bismuth vanadate, *Materials Science and Engineering: B*, 60, 66-75.

Silva, C.G., Faria, J.L., 2009, Effect of key operational parameters on the photocatalytic oxidation of phenol by nanocrystalline sol-gel TiO_2 under UV irradiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 305, 147-154.

SMITH, J.M., 1981, *Chemical Engineering Kinetics*, Third Edition, McGraw Hill Book Company, ISBN: 0070587108.

Smith, H.M., 2002, *High Performance Pigments*, Wiley-VCH Verlog Gmbh, Weinheim, Germany, ISBN: 3527302042.

So, C.M., Cheng, M.Y., Yu, J.C., Wong, P.K., 2002, Degradation of azo dye procion red MX-5B by photocatalytic oxidation, *Chemosphere*, 46 , 905-912.

Sobana, N., Swaminathan, M., 2007, The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO, *Separation and Purification Technology*, 56(1), 101–107.

Staehlin, J., Hoigne, J., 1982, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide, *Environmental: Science and Technology*, 16, 676-681.

Stathatos, E., Lianos, P., Falaras, P., Siokou, A., 2000, Photocatalytically deposited silver nanoparticles on mesoporous TiO_2 films, *Langmuir*, 16, 2398-2400.

Stuart, B.H., 2004, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley, England, ISBN: 978-0-470-85428-0.

Sun, Y., Li, C., Zheng, W., 2010, Ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis of monoclinic structured $LaVO_4$ nanowires through topotactic transformation from hexagonal $La(OH)_3$ nanowires, *Crystal Growth and Design*, 10, 262–267.

Tahiri, H., Serpone, N., Mao, R.L., 1996, Application of concept of relative photonic efficiencies and surface characterization of a new titania photocatalyst designed for environmental remediation, Journal *of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 93, 199-203.

Tanaka, K., Hisanaga, T., Harada, K., 1989, Efficient photocatalytic degradation of chloral hydrate in aqueous semiconductor suspension, Journal *of Photochemistry and Photobiology A: Chemical*, 48, 155–159.

T.C. Basbakanlık Devlet Planlama Teskilatı, 1991, Müstesarlık Arastırma Grubu Baskanlıgı, Kimyasal Madde Arastırma Grubu Baskanlıgı, *Kimyasal Madde Arastırması*, "Aseton ve Fenol'', No.42, Tümes, Ankara.

Thıruvenkatacharı, R., Kwon, T.O., Jun, J.C., Balaji, S., Matheswaran, M., Moon, I.S., 2007, Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA) , *Journal of Hazardous Materials*, 142, 308–314.

Thıruvenkatacharı, R., Vigneswaran, S., Moon, S.I., 2008, A review on UV/TiO_2 photocatalytic oxidation process, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25, 64-72.

Tian, Z.R.R., Voigt, J.A., Liu, J., Mckenzie, B., Zhengrong, R., Xu, H., 2003, Large oriented arraysand continuous films of TiO_2-based nanotubes, *Journal of the American Chemical* Society, 125, 12384 -12385.

Tokunaga, S., Kato, H., Kudo, A., 2001., Selective preparation of monoclinic and tetragonal $BiVO_4$ with scheelite structure and their photocatalytic properties, *Chemistry of Materials*, 13, 4624–4628.

Topudurti, K.V., Lewis, N.M., Hirs, S.H., 1993, The applicability of UV/oxidation technologies treat contaminated ground water, *Environmental Progress*, 12, 54-60.

Tryba, B., 2008, Immobilization of TiO_2 and Fe–C–TiO_2 photocatalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 623–627.

Tryba, B., Morawski, A.W., Inagaki, M., Toyoda, M., 2006, The kinetics of phenol decomposition under UV irradiation with ans without H_2O_2 on TiO_2, Fe- TiO_2 and Fe-C-TiO_2 photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 63, 215-221.

Tsaı, C.C., Teng, H., 2006, Structural features of nanotubes synthesized from NaOH treatment on TiO_2 with different post-treatments, *Chemistry of Materials*, 18, 367-373.

Tseng, J.M., Huang, C.P., 1991, Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation, *Water Science and Technology*, 23, 377-387.

Turchi, C.S., Ollis, D.F., 1990, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanism involving hydroxyl radical attack, *Journal of Catalysis*, 122, 178-192.

Ullman, 1962, *Encyklopedia der Techischen Chemie*, Dritte Auflage, Urban&Schwarzenber, München, 13.Bond, 424-463.

Üstün G.E., Solmaz, S.K.A., Birgül, A., 2007, Regeneration of industrial district wastewater using a combination of fenton process and ion exchange-A case study, *Resources, Conservation and Recycling*, 52(2), 425-440.

Valente, J.S., Tzompantzi, F., Prince, J., 2011, Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO_2/MgAl layered double hydroxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, 276–285.

Venkatachalamn, Palanichamy, M., Arabindoo, B., Murugesan, V., 2007, Alkaline earth metal doped nanoporous TiO_2 for enhanced photocatalytic mineralisation of Bisphenol-A", *Catalysis Communications*, 8 , 1088-1093.

Wang, C.C., Zhang, Z., Ying, J.Y., 1997, Photocatalytic decomposition of halogenated organics over nanocrystalline titania, *Nanostructured Materials*, 9, 583-586.

Wang, W., Huang, X., Wu, S., Zhou, Y., Wang, L., Shi, H., Liang, Y., Zou, B., 2013, Preparation of p–n junction Cu_2O/$BiVO_4$ heterogeneous nanostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 134– 135, 293– 301.

Wang, Y., Cheng, H., Zhang, L., Hao, Y., Ma, J., Xu, B., Li, W., 2000, The preparation, characterization, photoelectrochemical and photocatalytic properties of lanthanide

metal-ion-doped TiO_2 nanoparticles, *Journal of Molecular Catalysis A*, 151, 205-216.

Wang, Y., Yuan, P.H., Fan, C.M., Wang, Y., Ding, G.Y., Wang, Y.F., 2012, Preparation of zinc titanate nanoparticles and their photocatalytic behaviors in the photodegradation of humic acid in water, *Ceramics International*, 38, 4173–4180.

World Health Organization, 1994, *Environmental Health Criteria*, 161, Phenol, Geneva.

Xiao, Q., Si Z., Yu Z., Qiu G., 2007, Sol–gel auto-combustion synthesis of samarium doped TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light irradiation, *Materials Science and Engineering: B*, 137(1-3), 189-194.

Xie, Y., Yuan, C., 2004, Photocatalysis of neodymium ion modified TiO_2 sol under visible light irridiation, *Applied Surface Science*, 221, 17-24.

Xu, H., Li, H., Wu, C., Chu, J., Yan, Y., Shu, H., 2008, Preparation, characterization and photocatalytic activity of transition metal-loaded $BiVO_4$, *Materials Science and Engineering B*, 147, 52-56.

Xu, H., Li, H., Wu, C., Chu, J., Yon, Y., Shu, H., Gu, Z., 2008, Preparation, characterization and photocatalytic properties of Cu-loaded $BiVO_4$, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 877-884.

Xu, H., Wu, C.D., Li, H.M., Chu, J.Y., Sun, G.S., Xu, Y.G., Yan, Y.S., 2009, Synthesis, characterization and photocatalytic activities of rare-earth-loaded $BiVO_4$ catalysts, *Applied Surface Science*, 256, 597-602.

Yang, Y., Liang, H., Zhu, N., Zhao, Y., Guo, C., Liu, L., 2013, New type of $[Bi_6O_6(OH)_3](NO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$ sheets photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of phenol, *Chemosphere*, 93, 701–707.

Yeung, K.L., Yau, S.T., Maria, A.J., Coronado, J.M., Soria, J., Yue, P.L., 2003, The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO_2, *Journal of Catalysis*, 219, 107-116.

Yıldız, Y.S., Bingul, Z., Demircioğlu, N., Đrdemez, S., 2004, Aktif karbon kullanarak atık sulardan fenol giderimi, *I.Ulusal Cevre Kongresi*, 13-15 Ekim, Sivas.

Yin, W., Wang, W., Sun, S., 2010, Photocatalytic degradation of phenol over cage-like Bi_2MoO_6 hollow spheres under visible-light irradiation, *Catalysis Communications*, 11, 647–650.

Yu, J.Q., Kudo, A., 2006, Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized $BiVO_4$, *Advanced Functional Materials*, 16, 2163-2169.

Yu, J., Zhang, Y., Kudo, A., 2009, Synthesis and photocatalytic performances of $BiVO_4$ by ammonia co-precipitation process, *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 223–228.

Zepp, R.G., Hoigne, J., Bader, H., 1987, Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water, *Environmental Science and Technology*, 21, 443-450.

Zhang, Z., Wang, C.C., Zakaria, R., Ying J.Y., 1998, Role of particle size in nanocrystalline TiO_2-based photcatalyst, *Journal of Physical Chemistry*, 102, 10871-10878.

Zhang, F., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H., Pelizzetti, E., Serpone, N., 1998, TiO_2-assisted photodegradation of dye pollutants II. adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO_2 dispersions under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 15, 147-156.

Zhang, A., Zhang, J., Cui, N., Tie, X., An, Y., Li, L., 2009, Effects of Ph on hydrothermal synthesis and characterization of visible-light-driven $BiVO_4$ photocatalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 304, 28–32.

Zhang, H.M., Liu, J.B., Wang, H., Zhang, W.X., Yan, H., 2008, Rapid microwave-assisted synthesis of phase controlled $BiVO_4$ nanocrystals and research on photocatalytic properties under visible light irradiation, *Journal of Nanopartical Research*, 10, 767-774.

Zhang, L., Fu, H., Zhang, C., Zhu, Y., 2006, Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of $InVO_4$ nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 804–811.

Zhang, L., Chen, D.R., Jiao, X.L., 2006, Monoclinic structured $BiVO_4$ nanosheets: Hydrothermal preparation, formation mechanism and coloristic and photocatalytic properties, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 2668-2673.

Zhang, X., Ai, Z., Jia, F., Zhang, L., Fan, X., Zou, Z., 2007, Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of $BiVO_4$ with different crystalline phases, *Materials Chemistry and Physics*, 103 ,162–167.

Zhang, X., Zhang, Y., Quan, X., Chen, J., 2009, Preparation of Ag doped $BiVO_4$ film and its enhanced photoelectrocatalytic (PEG) ability of phenol degradation under visible light, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 911-914.

Zhao, X., Qu, J.H., Liu, H.J., Hu, C., 2007, Photoelectrocatalytic degradation of triozin-containig azo dyes at γ-Bi_2MoO_6 film electrode under visible light irradiation ($\lambda >$ 420 nm), *Environmental Science and Techology*, 41, 6802-6807.

Zhao, Z., Dai, H., Deng, J., Liu, Y., Au, C.T., 2013, Enhanced visible-light photocatalytic activities of porous olive-shaped sulfur-doped $BiVO_4$-supported cobalt oxides, *Solid State Sciences*, 18, 98-104.

Zhou, B., Zhao, X., Liu, H., Qu, J., Huang, C.P., 2011, Synthesis of visible-light sensitive M–$BiVO_4$ (M=Ag,Co,And Ni) for the photocatalytic degradation of organic pollutants, *Separation and Purification Technology*, 77, 275-282.

Zhou, Y, Antonietti, M., 2003, Synthesis of very small TiO_2 nanocrystals in a room-temperature ionic liquid and their self-assembly toward mesoporous spherical aggregates, *Journal of American Chemical Soicety*, 125, 14960-14961.

Zhou, L., Wang, W.Z., Liu, S.W., Zhang L.S., Xu H.L., Zhu, W., 2006, A sonochemical route to visible-light-driven high-activity $BiVO_4$ photocatalyst, *Journal of Molecular Catalysis A*, 252, 120–124.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Saliha KUNDUZ
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	1987, İSTANBUL
Telefon	0506 395 20 34
E-mail	saliha.kunduz@hotmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı / Proses ve Reaktör Tasarımı Programı	2014
Lisans	İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü	2010
Lise	İstek Özel Kemal Atatürk Anadolu Lisesi	2004

Makaleler / Bildiriler

Kunduz, S., Pozan Soylu, G.S.,"Synthesis and Characterization of $BiVO_4$ Nano Composite for Photocatalytic Oxidation Process" P-270, International Conference on Environmental Science and Technology-ICOEST, 18-21 Haziran 2013, Ürgüp-Nevşehir.

Kunduz, S., Pozan Soylu, G.S., "Visible light responsive $BiVO_4$ powders: Preparation, characterization and photocatalytic properties", EuropaCat XI,1-6 Eylül 2013,T8-354, Lyon, France.

Pozan Soylu, G.S., Kunduz, S., "Toluene: Chemical Properties, Applications and Toxicology" Editör: Marco C. Palminteri, 2013, Nova Publishers.