

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ AMETAL KATKILANDIRILMIŞ TiO_2
FOTOKATALİZÖRLERİN
TASARIMI, SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK
AKTİVİTELERİ**

Yüksek Kimyager Yelda YALÇIN GÜRKAN

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 31 Ağustos 2010
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Zekiye ÇINAR (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İnci SÖNMEZOĞLU (YTÜ)
: Prof. Dr. Yurdun FIRAT (MÜ)
: Doç. Dr. Neren ÖKTE (BÜ)
: Doç. Dr. Ayfer SARAÇ (YTÜ)

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ	5
2.1 UV/Oksidasyon Teknolojileri	6
2.1.1 Homojen prosesler.....	6
2.1.1.1 UV radyasyonu/hidrojen peroksit (UV/H ₂ O ₂) prosesi	6
2.1.1.2 UV radyasyonu/ozon (UV/O ₃) prosesi	7
2.1.2 Heterojen prosesler (Yarı İletken Partiküller ile Fotokataliz)	7
2.2 Fenton Prosesi	10
2.3 Fotoreaktörler	10
3. HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON	12
3.1 GİRİŞ.....	12
3.2 Fotokatalitik Sistem.....	13
3.3 Yarı İletken Fotokatalizörler	14
3.3.1 TiO ₂ nin Genel Kullanımı ve Özellikleri	14
3.3.2 Kristal Yapı ve Özellikleri.....	16
3.4 Katıların Elektronik Yapıları	16
3.4.1 Serbest Elektron Gazı Teorisi.....	17
3.4.2 Fermi-Dirac Dağılımı	17
3.4 Katıların Sınıflandırılması	18
3.4.1 Enerji Seviyeleri	18
3.4.2 Bant Yapıları	19
3.4.3 İletkenler.....	20
3.4.3.1 İletkenlerin başlıca özellikleri:	20
3.4.4 Yalıtkanlar	20
3.4.5 Yarı İletkenler.....	20
3.4.5.1 Öz Yarı İletkenler	21
3.4.5.2 Safsızlık Yarı İletkenleri.....	21
3.4.5.2.1 n-Tipi Yarı İletkenler.....	22
3.4.5.2.2 p-Tipi Yarı İletkenler.....	23

3.4.5.3 Sıvı Fazdaki Yarı İletkenler.....	23
3.5 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması	24
4. YAPISAL YÖNTEMLER.....	26
4.1 Işınlrın Absorpsiyonu	26
4.1.1 Moleküler Spektrum	26
4.1.1.1 Giriş	26
4.1.1.2 Nükleer hareketler	26
4.1.1.3 Moleküler titreşim ve dönme hareketleri.....	27
4.1.1.4 Dönme spektrumları	29
4.1.1.5 Titreşim - Dönme spektrumları	29
4.1.1.6 Elektronik spektrumlar	29
4.2 Kızıl Ötesi (IR) Soğurma Spektroskopisi.....	30
4.2.1 Fourier Transform Spektrofotometreleri (FTIR).....	34
4.3 X-Işınlr Analizi	34
4.3.1 Kristallerin X-Işını Difraksiyonu (XRD)	35
4.4 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).....	38
4.4.1 Giriş	38
4.4.2 Tarama İşlemi.....	38
4.5 Transmisyon Elektron Mikroskopisi (TEM)	39
4.6 Raman Spektroskopisi	39
4.7 X-Işınlrı Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	41
5. HESAPSAL YÖNTEMLER	43
5.1 Moleküler Mekanik Yöntemleri	44
5.1.1 Giriş	44
5.1.2 Moleküler Mekanik Kuvvet Alanı.....	45
5.2 Elektronik Yapı Yöntemleri	46
5.2.1 Giriş	46
5.2.1.1 Schrödinger Denklemi	47
5.2.1.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	48
5.2.1.3 Varyasyon Teoremi	49
5.2.1.4 Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO).....	50
5.2.2 Yarı-ampirik Yöntemler	50
5.2.2.1 Giriş	50

5.2.3 Ab Initio Yöntemler	51
5.2.3.1 Hartree-Fock (HF) Yöntemi	52
5.2.3.2 Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (DFT)	52
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	54
6.1 Giriş	54
6.2 Kullanılan Maddeler	54
6.2.1 Kimyasal Maddeler	54
6.2.2 Titanyum Dioksit	55
6.3 Yeni Fotokatalizörlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	55
6.3.1 Azot katkılı TiO_2 nin hazırlanması	55
6.3.2 Karbon katkılı TiO_2 nin hazırlanması	56
6.3.3 Kükürt katkılı TiO_2 nin hazırlanması	57
6.3.3 Karakterizasyon Teknikleri	58
6.4 Fotoreaktör	59
6.5 Deneyler	60
6.6 Hata Hesaplamaları	61
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	64
7.1 Azot Katkılı - TiO_2 Fotokatalizörünün Karakterizasyonu	64
7.1.1 FTIR Spektrumları	64
7.1.2 XRD Spektrumları	64
7.1.3 Raman Spektrumları	68
7.1.4 UV-DRS Spektrumları	69
7.1.5 XPS Analizleri	69
7.1.6 SEM Görüntüleri	75
7.1.7 HR-TEM Görüntüleri	81
7.2 Karbon Katkılı - TiO_2 Fotokatalizörünün Karakterizasyonu	83
7.2.1 FTIR Spektrumları	83
7.2.2 XRD Spektrumları	83
7.2.3 Raman Spektrumları	87
7.2.4 UV-DRS Spektrumları	88
7.2.5 XPS Analizleri	88
7.2.6 SEM Görüntüleri	94
7.2.7 HR-TEM Görüntüleri	99
7.3 Kükürt Katkılı - TiO_2 Fotokatalizörünün Karakterizasyonu	102
7.3.1 FTIR Spektrumları	102
7.3.2 XRD Spektrumları	102
7.3.3 Raman Spektrumları	102
7.3.4 UV-DRS Spektrumları	107
7.3.5 XPS Analizleri	108

7.3.6 SEM Görüntüleri	112
7.3.7 HR-TEM Görüntüleri	117
7.4 TiO ₂ (Degussa P25) ile Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi.....	120
7.4.1 Işık ve Fotokatalizör Etkisi.....	120
7.4.2 Fotokatalizör Konsantrasyonunun Etkisi	122
7.4.3 Degradasyon Reaksiyonun Kinetiği	122
7.4.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	125
7.4.5 Azot-Katkılandırılmış TiO ₂ ile Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi	127
7.4.5.1 N-TiO ₂ nin UV-A Işığı İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi.....	127
7.4.5.2 N-TiO ₂ nin Güneş Işığı İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi.....	127
7.4.6 Karbon-Katkılandırılmış TiO ₂ ile Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi	130
7.4.6.1 C-TiO ₂ nin UV-A Işığı İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi.....	130
7.4.6.2 C-TiO ₂ nin Güneş Işığı İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi.....	130
7.4.7 Kükürt-Katkılandırılmış TiO ₂ ile Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi	133
7.4.7.1 S-TiO ₂ nin UV-A Işığı İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi.....	133
7.4.7.2 S-TiO ₂ nin Güneş Işığı İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi.....	133
7.5 Teorik Sonuçlar	136
7.5.1 N-TiO ₂ nin Elektronik Yapısı.....	145
7.5.2 C-TiO ₂ nin Elektronik Yapısı	146
7.5.3 S-TiO ₂ nin Elektronik Yapısı	147
7.6 Genel Sonuç.....	148
7.6.1 Ametal Katkılı (N-C-S-TiO ₂) Fotokatalizörlerinin Karşılaştırılması.....	148
7.6.1.1 Kristal Yapıları	148
7.6.1.2 Morfolojik Yapıları	151
7.6.1.3 Optik Özellikleri	151
7.6.1.4 Bağ Yapıları.....	153
7.6.1.4 Fotokatalitik Aktiviteleri	156
KAYNAKLAR.....	158

ÖZGEÇMİŞ.....	165
---------------	-----

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Yarı iletken partikülde hidroksil radikalının oluşum mekanizması	8
Şekil 2.2 Fotoreaktörlerde en yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri	11
Şekil 2.3 Fotoreaktör sistemine bir örnek.....	12
Şekil 3.1 Fotokataliz olayının şematik gösterimi	13
Şekil 3.2 TiO ₂ nin uygulama alanları	15
Şekil 3.3 (a) Rutil (b) Anataz (c) Brokit.....	16
Şekil 3.4 Rutil ve anatazın geometrik yapısı ve atomlar arası uzaklıklar (Primet vd., 1971) ..	16
Şekil 3.5 İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri (a) İletken, (b) Yarı iletken, (c) Yalıtkan.....	19
Şekil 3.6 (a) Arsenik içeren bir germanyum kristali için enerji düzeyleri (b) Germanyum kristalinde arsenik ilavesi ile yük oluşumu.....	22
Şekil 3.7 (a) Bor içeren bir germanyum kristali için enerji düzeyleri (b) Germanyum kristalinde bor ilavesi ile yük oluşumu.....	23
Şekil 4.1 Bir moleküldeki elektronik ve titreşim enerji düzeyleri diyagramı	30
Şekil 4.2 (a) Doğrusal ve polar bir molekülün titreşim-dönme spektrumu (b) CO ₂ in titreşim-dönme spektrumu	33
Şekil 4.3 Fourier dönüşüm spektroskopu (FT-IR).....	34
Şekil 4.4 X-ışınları tüpü	35
Şekil 4.5 Bragg eşitliğinin türetilmesi	36
Şekil 4.6 Kristallerin X-ışınları Difraksiyonu	37
Şekil 4.7 Saç teli ve sofa tuzunun SEM görüntüleri	38
Şekil 4.8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	39
Şekil 4.9 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	39
Şekil 4.10 Raman spektroskopisi	41
Şekil 6.1 Islak aşılama yöntemi ile azot katkılandırma	56
Şekil 6.2 Islak aşılama yöntemi ile karbon katkılandırma.....	57
Şekil 6.3 Islak aşılama yöntemi ile kükürt katkılandırma	58
Şekil 6.4 Fotoreaktör sistemi.....	60
Şekil 7.1 FTIR spektrumları (a) Degussa P-25 TiO ₂ (b) N-TiO ₂	65
Şekil 7.2 Farklı konsantrasyonlardaki N-TiO ₂ örneklerine ait XRD spektrumları	66
Şekil 7.3 Farklı sıcaklıklardaki N-TiO ₂ örneklerine ait (101) XRD spektrumları	67
Şekil 7.4 Raman spektrumları (a) Degussa P-25 TiO ₂ (b) 0,5 N-TiO ₂	68
Şekil 7.5 UV-DRS spektrumları (a) Degussa P-25 TiO ₂ (b) 0,5 N-TiO ₂	70

Şekil 7.6 XPS spektrumları (a) Genel, (b) Ti2p (c) O1s (d) N1s	74
Şekil 7.7 TiO ₂ ve N-TiO ₂ SEM görüntüleri	80
Şekil 7.8 HR-TEM görüntüleri (a) TiO ₂ (b) N-TiO ₂	82
Şekil 7.9 FTIR spektrumları (a) Degussa P-25 TiO ₂ (b) C-TiO ₂	84
Şekil 7.10 Farklı konsantrasyonlardaki C-TiO ₂ örneklerine ait XRD spektrumları.....	85
Şekil 7.11 Farklı sıcaklıklardaki C-TiO ₂ örneklerine ait (101) XRD spektrumları.....	86
Şekil 7.12 Raman spektrumları (a) Degussa P-25 TiO ₂ (b) 0,5 C-TiO ₂	87
Şekil 7.13 UV-DRS spektrumları (a) Degussa P-25 TiO ₂ (b) 0,5 C-TiO ₂	89
Şekil 7.14 XPS spektrumları (a) Genel, (b) Ti2p (c) O1s (d) C1s	93
Şekil 7.15 C-TiO ₂ SEM ve SEM-EDX görüntüleri.....	98
Şekil 7.16 HR-TEM görüntüleri (a) TiO ₂ (b) C-TiO ₂	100
Şekil 7.17 C-TiO ₂ HR-TEM-EDX görüntüsü	101
Şekil 7.18 FTIR spektrumları (a) Degussa P-25 TiO ₂ (b) S-TiO ₂	103
Şekil 7.19 Farklı konsantrasyonlardaki S-TiO ₂ örneklerine ait XRD spektrumları	104
Şekil 7.20 Farklı sıcaklıklardaki S-TiO ₂ örneklerine ait (004) XRD spektrumları	105
Şekil 7.21 Raman spektrumları (a) Degussa P-25 TiO ₂ (b) 0,5 S-TiO ₂	106
Şekil 7.22 UV-DRS spektrumları (a) Degussa P-25 TiO ₂ (b) 0,5 S-TiO ₂	107
Şekil 7.23 XPS spektrumları (a) Genel, (b) Ti2p (c) O1s (d) S 2p	111
Şekil 7.24 S-TiO ₂ SEM görüntüleri.....	116
Şekil 7.25 HR-TEM görüntüleri (a) TiO ₂ (b) S-TiO ₂	118
Şekil 7.26 S-TiO ₂ HR-TEM-EDX görüntüleri	119
Şekil 7.27 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO ₂ etkisi.....	121
Şekil 7.28 4-NP'nin optimum fotokatalitik degradasyonu.....	123
Şekil 7.29 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonu	124
Şekil 7.30 4-NP 'in başlangıç konsantrasyonun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi.....	126
Şekil 7.31 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık, TiO ₂ ve N-TiO ₂ nin etkisi.....	128
Şekil 7.32 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık, TiO ₂ , N-TiO ₂ ve güneş ışığının etkisi.....	129
Şekil 7.33 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık, TiO ₂ ve C-TiO ₂ etkisi	131
Şekil 7.34 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık, TiO ₂ , C-TiO ₂ ve güneş ışığının etkisi.....	132
Şekil 7.35 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık, TiO ₂ ve S-TiO ₂ etkisi.....	134
Şekil 7.36 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık, TiO ₂ , S-TiO ₂ ve güneş ışığı etkisi....	135
Şekil 7.37 TiO ₂ nin optimum geometrik şekli	138
Şekil 7.38 Optimize (a) yerdeğiştirmiş (b) kristal yapıdaki boşluğa girmiş N- TiO ₂	140
Şekil 7.39 Optimize (a) katyonik yerdeğiştirmiş (b) anyonik yerdeğiştirmiş (c) kristal yapıdaki	

boşluğa girmiş C- TiO ₂	143
Şekil 7.40 Optimize anyonik yerdeğiştirmiş S-TiO ₂	144
Şekil 7.41 N-TiO ₂ nin enerji diyagramı	145
Şekil 7.42 C-TiO ₂ nin enerji diyagramı	146
Şekil 7.43 S-TiO ₂ nin enerji diyagramı	147
Şekil 7.44 N-C-S-TiO ₂ örneklerine ait XRD spektrumları	149
Şekil 7.46 XPS spektrumları (a) Genel, (b) Ti2p (c) O1s	155
Şekil 7.47 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık, güneş ışığı, TiO ₂ ve N-C-S-TiO ₂ etkisi	156

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Moleküler hareketler	27
Çizelge 6.1 Titanyum Dioksit, Degussa P25 Anatazın Özellikleri	55
Çizelge 7.1 4-Nitrofenol'ün başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	125
Çizelge 7.2 Hesapsal ve deneysel karşılaştırma	148
Çizelge 7.3 N-C-S-TiO ₂ Partikül büyüklüğü, band boşluğu enerjisi ΔE ve dalga boyu λ	150
Çizelge 7.4 4-NP nin azot, karbon, kükürt-TiO ₂ ile fotokatalitik degradasyonu	157

ÖNSÖZ

Tezimin hazırlanmasında bilgi, emek ve desteği ile bana yardımcı olan, beni yönlendiren ve tecrübeleriyle karşılaştığım zorlukları kolayca aşmamı sağlayarak sıcak ve hoşgörülü bir çalışma ortamı sunan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zekiye Çınar'a,

Bana her konuda destek olan, sevgi ve özverisiyle her zaman yanımda olduğunu hissettiren sevgili hocam Doç. Dr. Nevin San'a,

Varlığı ile bana her zaman moral veren ve destek olan, güler yüzü ve neşesi ile sıcak bir çalışma ortamı oluşturan sevgili hocam Yrd. Doç. Dr. Arzu Hatipoğlu'na,

Tezimde fikirleri ve katkılarıyla beni yönlendiren Sayın Prof. Dr. İnci Sönmezoğlu'na,

Yönlendirme ve yorumlarıyla katkıda bulunan tez izleme komitesi üyem Sayın Prof. Dr. Yurdun Fırat'a,

Hayatım boyunca beni her konuda destekleyen, bana güvenen, ilgi, şefkat ve sevgilerini benden esirgemeyen, ne olursa olsun her zaman yanımda olacaklarını bildiğim ve her şeyden çok sevdiğim aileme,

Ve her zaman yanımda olan sevgili eşim Burak Gürkan'a,

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

TiO₂ organik kirleticilerin fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında oldukça yaygın olarak kullanılan bir fotokatalizördür. Ancak organik kirleticilerin TiO₂ fotokatalizörü yüzeyinde çok düşük miktarlarda tutunmasına bağlı olarak, aromatik bileşiklerin birçoğu için fotokatalitik aktivitesi oldukça düşük bulunmaktadır. Bu nedenle son yıllarda, yapılan çalışmalar TiO₂ e ametal aşılandırılması üzerinde yoğunlaşmıştır. Yüzey modifiye edicileri, TiO₂ nin özelliklerini iki şekilde etkileyerek fotokatalitik aktivitesini arttırmışlar: yüklü taneciklerin yeniden birleşmesini önleyerek ve kullanılan dalga boyu aralığını arttırarak.

Bu çalışmada, güneş ışığına duyarlı ametal katkılanırılmış yeni fotokatalizör elde etmek ve 4-nitrofenolün fotokatalitik degradasyonu üzerine etkisini belirleyebilmek amacı ile, 4-nitrofenolün fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının kinetiğı üre, glikoz ve tioüre kullanılarak katkılanırılmış TiO₂ ile deneysel olarak incelenmiştir. 4-nitrofenol molekülü, fenolik yapıdaki bileşiklerin fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında ara ürün olarak oluşan dihidroksibenzen türevlerinin, hava ve su kirleticileri arasında önemli bir sınıf oluşturmaları nedeniyle model bileşik olarak seçilmiştir. Denemeler saf ve ametal katkılanırılmış TiO₂ P25 Degussa fotokatalizörü kullanılarak sabit sıcaklıkta ve süreksiz-tip bir fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalizörün, 4-nitrofenolün başlangıç konsantrasyonunun ve katkılanırılmış TiO₂ nin fotokatalitik degradasyon hızı üzerine olan etkisi belirlenmiştir. FTIR, XRD, Raman, XPS, UV-DRS, SEM, HR-TEM ve EDX gibi yapısal yöntemler kullanılarak ametal katkılanırılmış olan katalizör karakterize edilmiştir.

Çalışmanın teorik bölümünde, ametal katkılanırılmış anatazin elektronik yapısı üzerine olan etkisini incelemek ve anatazin elektronik özelliklerini saptayabilmek amacıyla, anatazdan kesilen Ti₉O₂₇H₁₈ lik bir küme modellenmiştir. Çalışmalar DFT teorisi kullanılarak B3LYP/LANL2DZ seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Optimize geometriler, sınır orbitallerin enerjileri, enerji boşlukları, yüzeyde bulunan atomların Mulliken yük dağılımları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: 4-nitrofenol, ametal katkılanırma, DFT, heterojen fotokatalitik degradasyon, titanyum dioksit.

ABSTRACT

TiO₂ is the photocatalyst used extensively in the photocatalytic degradation reactions of organic pollutants. However, the photocatalytic activity has been found to be too low for the most of the aromatic compounds, due to the low surface coverage of TiO₂ particles. Therefore, in recent years, attention has been directed towards surface modification of TiO₂. Surface modifiers increase the photocatalytic activity of TiO₂ by inhibiting electron-hole recombination process and by exploring the wavelength response range.

In this study, with the intention of determining the effects of doping, the kinetics of the photocatalytic degradation of 4-nitrophenol has been investigated experimentally, by using urea, glucose and thiourea doped-TiO₂. 4-nitrophenol has been chosen as the model compound, since dihydroxybenzenes are toxic intermediate products of the photocatalytic degradation reactions of phenolic compounds which constitute an important class of water and air contaminants. The reactions have been carried out in a constant temperature batch-type photoreactor using pure and surface modified TiO₂ P25 Degussa as the photocatalyst. The effects of the catalyst loading, initial concentration of 4-nitrophenol and non-metal doped on the degradation rate have been determined. Non-metal doped catalyst has been characterized by using structural methods analyses such as FTIR, XRD, Raman, XPS, UV-DRS, SEM, HR-TEM and EDX.

In the theoretical part, in order to investigate the effect of surface modification by ascorbic acid on the electronic structure of anatase and to find models suitable for determining the electronic properties of TiO₂, a cluster model Ti₉O₂₇H₁₈ cut from the anatase bulk structure has been modeled. Calculations have been carried out using Density Functional Theory DFT at B3LYP/LANL2DZ level. The formation process of the complex and its effect on the electronic structure of TiO₂ have been examined. The optimized geometries, the frontier-orbital energies, energy gaps, Mulliken charge distributions of the atoms on the surface have been determined

Keywords: 4-nitrophenol, non-metal doped, DFT, heterogeneous photocatalytic degradation, titanium dioxide.

1. GİRİŞ

Organik kirleticiler sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunurlar (Verschueren vd., 1983) Bu nedenle; su kaynaklarından içme suyu elde etmek için organik kirleticilerin kesinlikle uzaklaştırılması gerekmektedir. 1976 yılından başlayarak, sulardan organik kirleticileri uzaklaştırmak için literatürde yeni bir yöntem önerilmektedir (Mills vd., 1997; Bahnemann vd., 1994; Pichat, 1997). 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 CO₂, H₂O ve diğer bazı moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar (Matthews, 1993). Heterojen Fotokatalitik Degradasyon da bu doğal olaya dayanılarak geliştirilmeye başlanmıştır. Kullanılacak yarı iletken olarak TiO₂ in anataz formu en uygun fotokatalizör olarak saptanmıştır (Ollis vd., 1991; Bahnemann vd., 1991).

n-Tipi bir yarı iletken olan TiO₂ 390 nm’den daha düşük dalga boyuna sahip ışınlar tarafından uyarıldığında valens bandından bir elektron iletkenlik bandına sıçrar ve geride bir boşluk bırakır. Elektron-boşluk çiftleri, TiO₂’in yüzeyinde, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları başlatabilme yeteneğine sahiptir. Sulu süspansiyon sistemlerinde, boşluklar yüzeydeki OH⁻ gruplarıyla reaksiyon vererek, OH radikalleri oluştururlar. OH radikalleri bilinen en iyi oksitleyicilerdir (San vd, 2001). TiO₂ sahip olduğu tüm üstün özelliklerine rağmen, fotokatalitik aktivitesini düşüren iki önemli özelliğe daha sahiptir. İlk olarak, TiO₂ yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3.0-3.2 eV band boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV-A ışık (λ 387 nm) veya görölür ışık ile uyarılabilir. Bu ışık tüm güneş tayfının yalnızca % 4-5’lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ışığının ve görölür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır. İkincil olarak, TiO₂ partiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olması fotokatalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, organik kirleticilerin TiO₂ katalizörü yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunması, fotokatalitik verimliliğin düşmesine neden olmaktadır.

Son yıllarda TiO₂’nin kullanımını sınırlayan tüm engellerin aşılması amacıyla, katalizör yüzeyinin modifiye edilmesi (Ou v.d., 2005; Li v.d., 2005; Bossman v.d., 2001), katalizöre bir geçiş metalinin katkılanırılması (Zang v.d., 2000; Li, 2001), katalizöre metal iyonu aşılınması (Zheng v.d., 2002) ve ametallerle katkılanırma (Li v.d., 2008; Xu v.d., 2008; Yang v.d., 2007; Valentin v.d., 2007; Lin v.d., 2007) gibi yöntemler üzerinde çalışmalar

yapılmaktadır. Yüzey modifiye edicileri kullanılarak TiO_2 nin çok yönlü uygulanabilirliği, kinetiğinin, optik ve redoks özelliklerinin iyileştirilmesi, buna bağlı olarak kimyasal etkinliğinin artırılması ve yüzey davranışının değiştirilmesi ile artırılabilir (Rajh v.d., 1999, Mert v.d. 2008). Buna karşın metal katkılanırılmış TiO_2 'nin birtakım dezavantajları vardır. Isıl kararsızlık bunların başında gelir. N, C, S, B ve P gibi ametal katkıları, TiO_2 'nin bant aralığının istenildiği gibi daraltılmasını elde etmek için en iyi adaylardır (Jagade v.d., 2008; Sakthivel ve Kisch, 2003; Ohno v.d., 2004; Zheng v.d., 2008; Lu v.d., 2008). Ametal katkılanırılmış TiO_2 absorpsiyon bölgesine görünür spektrumu da dahil ederek, TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesini artırır (Xiaobo, 2005). Asahi ve arkadaşları katkılandırma konusunda öncü kişilerdir (Asahi v.d., 2001). Azot katkılı TiO_2 çalışmaları literatürde kapsamlı olarak ele alınmıştır. Fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı, band aralığını daralttığı belirlenmiş, fakat azotun nereye girdiği belirlenememiştir. Bazı araştırmacılar azotun fotokatalizör yüzeyinde NO_x , NH_x veya N^{-2} olarak bulunduğunu belirlemişler (Valentin v.d., 2005; Sakthivel v.d., 2004; Joung v.d., 2006). Bazı çalışmalar azotun valens bandına geçerek band boşluğunu daraldığını böylece oksijenle yer değiştirdiğini ileri sürmüşlerdir (Kobayakawa v.d., 2005; Wang v.d., 2005; Chen v.d., 2009). Sakthivel ve Kisch azot katkılandırmanın valens bandında bir değişiklik meydana getirmediğini gözlemlemişlerdir (Sakthivel ve Kisch, 2003). Bazı araştırmacılar azotun kristal şebekesindeki boşluğa girdiğini N 2p orbitallerinin oluşturduğu yeni bir seviye elde etmişler (Sakthivel v.d., 2004; Nakamura v.d., 2004). Karbon katkılı TiO_2 çalışmalarında karbon iyonun oksijenin yerine veya titanyumun yerine geçerek anyon ya da kation olarak davranmıştır (Wang v.d., 2007). Bu sırayı karbon katkılandırma ve kükürt ile katkılandırma takip etmektedir. Kükürt katkılı TiO_2 de kükürt atomunun yeri hakkında tartışmalar devam etmektedir. Kükürdün titanyumun yerine geçerek kationik $\text{S}^{+4}/\text{S}^{+6}$, oksijenin yerine geçerek anyonik S^{-2} olduğunu ileri sürmüşlerdir (Izumi v.d. 2009). Metal iyonlarının etkisi bazı çalışma sonuçlarına göre pozitif, bazılarına göre ise negatiftir; metal iyonu ile katkılandırma band boşluğunu daraltmakta fakat yük taşıyıcılar için birleşme merkezi oluşturduğundan aktiviteyi azaltmaktadır. Pek çok araştırmacı ametaller ile katkılandırmanın daha iyi sonuç verdiğini ortaya atmışlardır. Ancak, metal/ametal iyonlarının TiO_2 nin elektronik özelliklerine ne katkısı olduğu, fotokatalitik aktivite üzerindeki rolleri anlaşılamamıştır.

Ametal katkılı TiO_2 fotokatalizörlerinin görünür ışık aktivitesinin kökeni üzerine yapılmış bazı hesapsal çalışmalar yapılmıştır. Buna rağmen, bant aralığı daralmasına bağlı kalınarak bu hesapsal çalışmalar kapsamlı bir şekilde incelendiğinde, katkılı TiO_2 te bant daralmasının var olup olmadığı üzerine ortak bir kararın eksikliği görülür. N-katkılı TiO_2 üzerine deneysel gözlemlere bağlı olarak, Di Valentin ve arkadaşları (Valentin v.d. 2004) lokalize N 2p orbitalleri, valens bandındaki O 2p orbitallerinin üzerine yerleştiğini hesapsal olarak göstermişlerdir. Wang ve Doren tarafından yapılan *ab initio* hesaplar da N-katkılamanın valens bandının maksimumunda yerleşmiş yeni orbitaller oluşturduğuna ve böylece bant aralığının daraldığına işaret etmişlerdir (Wang ve Doren, 2005). İki diğer hesapsal çalışmaya (Batzill v.d., 2006; Lee v.d., 2005) göre ise N-katkılı TiO_2 in görünür ışık aktivitesi bant aralığı daralmasından ziyade valens bant maksimumunun üzerindeki izole N 2p orbitallerinden kaynaklıdır. C-katkılama durumunda, sonuçlar, ya yerdeğiştirmiş ya da hem kristal boşluğa yerleşmiş hem de yerdeğiştirmiş katkının meydana geldiğine işaret ederler (Wang v.d., 2007). Matsushima ve arkadaşları, S-katkılı anatazın termodinamik kararlılığına bağlı olarak, S atomlarının Ti ve O durumlarının ikisine de yerleştiğini kararlaştırmışlardır (Matsushima v.d., 2007). Kuznetsov ve Serpone çeşitli anyon-katkılı TiO_2 in soğrulma spektral özelliklerinin sistematik bir analizini gerçekleştirmişler ve görünür ışık aktivitesinin oksijen boşluklarıyla ilişkili F-tipi renk merkezlerinden kaynaklandığını kararlaştırmışlardır (Kuznetsov ve Serpone, 2009).

Pek çok değişik organik madde ile çalışılmasına karşın, fotokatalitik degradasyon araştırmaları büyük ölçüde aromatik maddelerin degradasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır. Fenol ve türevleri dayanıklılıkları ve sudaki çözünürlükleri nedeniyle üzerinde en çok çalışılmış olan maddelerdir (Oliveira v.d., 1993; Matthews v.d., 1992; Das v.d., 1992). Fenol ve türevleri üzerinde yapılmış olan tüm çalışmalar, maddelerin aromatik halkanın hidroksillenmesi ile tamamen CO_2 ve H_2O ya döndüğünü göstermektedir (Matthews v.d., 1992, Wei v.d., 1992). Halojenlenmiş fenoller de üzerinde çok çalışılmış olan aromatik bileşiklerdendir. Genellikle degradasyon kinetiği birinci mertebeden bir kinetik model ile açıklanmıştır. Pichat ve arkadaşları (Oliveira v.d., 1993) bir seri klorofenolün degradasyonunu incelemişler ve ara ürünleri UV spektrumları ve kütle spektrumları ile belirlemişlerdir. Tüm ara ürünlerin fenolik gruba *orto/para* pozisyonuna OH grubunun takılmasıyla oluştuklarını bulmuşlardır. 2- ve 3-klorofenolün fotodegradasyonunda para-hidroksillenmenin en olası reaksiyon yolu olduğu tespit edilmiştir (Oliveira v.d., 1993). Stafford ve arkadaşları (Stafford v.d., 1997) 4-klorofenolün fotokatalitik degradasyonuna TiO_2 ve ışık etkisini incelemiş ve birincil ara ürün olarak 4-klorokatekolün meydana geldiğini saptamışlardır.

Bu çalışmada, süreksiz tip bir fotoreaktörde kirletici olarak seçilen 4-nitrofenolün Degussa P-25 TiO_2 beraberinde ve azot, karbon ve kükürt katkılı TiO_2 katalizörlüğünde fotokatalitik degradasyon reaksiyonları deneysel olarak incelenmiştir. Denemelerde degradasyon hızları ölçülmüş, fotokatalizör ve kirletici konsantrasyonunun maddenin başlangıç degradasyon hızına etkisi belirlenmiştir.

Hazırlanan yeni fotokatalizör Fourier Transform Spektrofotometresi (FTIR), FTIR spektroskopisi ile belirlenemeyen gruplara ait düşük şiddetli bandlar ise Raman Spektroskopisi ile belirlenmeye çalışılmıştır. Morfolojik yapısına etkileri Taramalı Elektron Mikroskobu SEM ve Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu HR-TEM ile incelenecek, numune yüzeylerinin elementel analizi için ise X-Işınları Difraksiyon Analizi EDX ve X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi XPS kullanılacaktır. Kristal yapısı için X-Işını Difraksiyonu (XRD), absorbans aralığı için UV-reflektans spektroskopisi (UV-DRS) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Çalışmanın teorik bölümünde, ametal katkılanırılmış anatazın elektronik yapısı üzerine olan etkisini incelemek ve anatazın elektronik özelliklerini saptayabilmek amacıyla, anatazdan kesilen $\text{Ti}_9\text{O}_{27}\text{H}_{18}$ lik bir küme modellenmiştir. Çalışmalar DFT teorisi kullanılarak B3LYP/LANL2DZ seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Optimize geometriler, sınır orbitallerin enerjileri, enerji boşlukları, yüzeyde bulunan atomların Mulliken yük dağılımları belirlenmiştir.

2. İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ

İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktiflerin ara ürünler olduğu düşünülmektedir (Glaze vd., 1993). Hidroksil radikalleri ($\text{OH}^\bullet$), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler (Sedlak v.d., 1991). Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksitleyicidirler.

Doğal sulardaki $\text{OH}^\bullet$ konsantrasyonları güneş ışınlarındaki ısı değişimlere olduğu kadar suyun içindeki safsızlıkların 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 $\text{OH}^\bullet$ kaynağıdır. Hidrojen peroksit suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal hümitik maddeler oksijeni süperoksit anyonu ($\text{O}_2^{\bullet-}$) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de H_2O_2 oluşumuna neden olmaktadır. Hidrojen peroksitin doğrudan fotolizi $\text{OH}^\bullet$ oluşturmaktadır, fakat H_2O_2 güneş radyasyonunu zayıf olarak absorpladığı için bu prosesle $\text{OH}^\bullet$ oluşumu nispeten yavaştır.



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

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksitleyici konsantrasyonu, 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 v.d., 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 peroksitin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır.

Fotokimyasal arıtma teknolojilerinin maliyetleri UV/H₂O₂ prosesi için 4.40 \$/1000 gal, UV/TiO₂ prosesi için 5.22 \$/1000 gal ve solar/H₂O₂ prosesi için 60 \$/1000 gal olarak belirtilmektedir. UV oksidasyon teknolojileri ile dezenfeksiyon işlemi, içme suyu arıtma tesislerinde de kullanım alanı bulmaktadır. Klor ve ozonun kullanıldığı diğer metotlara göre içme suyunun UV ile dezenfeksiyonunun maliyeti çok daha düşüktür. Dezenfeksiyon işlemi için fotokimyasal proseslerin maliyeti, 1 Mgal/gün tesis kapasitesi için, 0.0072 - 0.043 \$ arasında değişmektedir.

En önemlisi, bu teknolojiler doğanın kendi kendini temizleme mekanizması ile pek çok benzerliklere sahiptir. Ve bu prosesler gelişmiş ülkelerde olduğu kadar gelişmekte olan ülkelerde de çeşitli alanlarda kullanıma sunulabilmektedir.

2.1 UV/Oksidasyon Teknolojileri

UV/Oksidasyon Teknolojileri, ya uygun bir oksidan madde (hidrojen peroksit ya da ozon) ilavesiyle homojen bir ortamda ya da yarı iletken partiküller (örn. titanyum dioksit) içeren heterojen bir ortamda meydana gelmektedir (Kochany v.d., 1996). Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre de homojen prosesler (UV/H₂O₂, UV/O₃) ve heterojen prosesler (yarı iletken partiküllerin fotolizi) olarak adlandırılmaktadır. OH[•], fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyonla da meydana gelmektedir. Fenton prosesinde OH[•], hidrojen peroksitin Fe⁺² ve Fe⁺³ tuzlarıyla reaksiyona girmesi ile meydana gelmektedir (Sun v.d., 1993).

2.1.1 Homojen prosesler

2.1.1.1 UV radyasyonu/hidrojen peroksit (UV/H₂O₂) prosesi

Hidrojen peroksit kuvvetli bir kimyasal oksitleyicidir. UV ışığı, oksitleyici 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 OH[•] oluşturmaktadır. H₂O₂ tarafından UV radyasyonunun maksimum absorpsiyonu yaklaşık 220 nm'de meydana gelmektedir. H₂O₂'in UV ışığıyla fotolizi ile OH[•] oluşumu aşağıdaki denklemle verilmektedir.



2.1.1.2 UV radyasyonu/ozon (UV/O₃) prosesi

Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi, OH[•] oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H₂O₂ oluşturmaktadır (Topudurti v.d., 1993). Bu reaksiyon aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir.



ya da

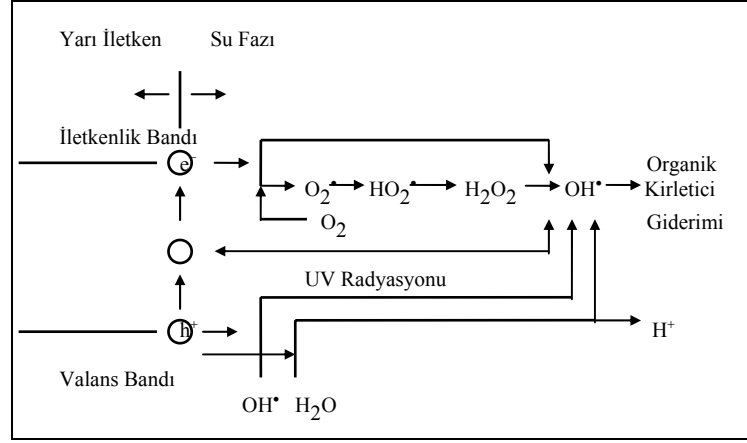


2.1.2 Heterojen prosesler (Yarı İletken Partiküller ile Fotokataliz)

UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, bir çok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspansiyon halinde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır (Bahnmann v.d., 1991).

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için Fe₂O₃, SrTiO₃, In₂O₃, K₄NbO₁₇, WO₃, V₂O₅, MoO₃, MoS₂, SiC ve ZnFe₂O₄ gibi çok sayıda madde; alifatik veya aromatik bileşikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır (Malati 1995, Ha v.d., 1996). Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO₂ olduğu belirlenmiştir. TiO₂, geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir (Mehos v.d., 1993). Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır. TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve TiO₂'i hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır (Tanaka 1992, Suri v.d., 1993, Crittenden v.d., 1997).

Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Bir yarı iletken, elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletkenlik bandından (CB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlaması durumunda, yarı iletken kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir. Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletkenlik bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.



Şekil 2.1 Yarı iletken partikülde hidroksil radikalının oluşum mekanizması

UV ışınlaması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH^- iyonları ve H_2O molekülleri, TiO_2 yüzeyine en çok adsorplanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH^- ve H_2O gruplarının TiO_2 'in valans bant boşlukları ile $\text{OH}^\bullet$ oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür (Turchi v.d., 1990).

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

1. Valans bandı boşluklarının adsorblanan H_2O ya da yüzey OH^- grupları ile reaksiyonu yoluyla;



2. $\text{O}_2^{\bullet -}$ 'den, H_2O_2 oluşumu yoluyla; Yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletkenlik bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu ($\text{O}_2^{\bullet -}$) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda $\text{O}_2^{\bullet -}$ ile H^+ reaksiyonundan perhidroksil radikali ($\text{HO}_2^\bullet$) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.



H₂O₂'in herhangi bir reaksiyonla parçalanması OH[•] meydana getirmektedir. H₂O₂, elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve OH[•] meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen H₂O₂ fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen H₂O₂ fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir.



Uyarılmış partiküller 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 v.d., 1991).



Günümüzde TiO₂ varlığında fotokatalitik bozunma; ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedeniyle ticari açıdan da ilgi görmektedir (Kim v.d., 1994).

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde, TiO₂ iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda suspansiyon halinde veya destek materyallerde sabitleştirilmiş bir şekilde (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb). Sabitleştirilmiş TiO₂ kullanımının etkinliği, genellikle suspansiyon halindeki TiO₂'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için sabitleştirilmiş TiO₂ kullanımı suspansiyon halinde TiO₂ kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda suspansiyon halinde TiO₂ kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır (Haarstrick v.d., 1996). Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (örn. pH), oksidan kullanımı (örn. H₂O₂) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini arttırmak da mümkündür (Manilal v.d., 1992). Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır.

2.2 Fenton Prosesi

Fenton reaksiyonları çoğu organik bileşiği parçalama kabiliyeti nedeniyle yaygın kabul görmektedir. Ayrıca çevrede OH[•] aracılığıyla gerçekleşen oksidasyonlar için de önemli bir yol sağlamaktadır. Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon Fe⁺²'in OH[•] meydana getirmek üzere H₂O₂ ile oksidasyonudur (Leung v.d., 1992).



Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlamasıyla büyük ölçüde artırılabilir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde OH[•], Fe⁺² fotolizi ve Fe⁺² ile H₂O₂ reaksiyonuyla oluşmaktadır (Haag v.d., 1992).

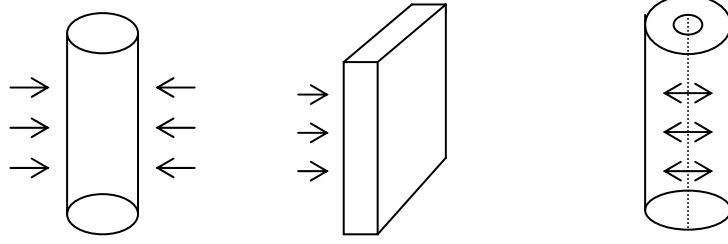


2.3 Fotoreaktörler

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 laboratuvar deneyleri ve/veya pilot tesis çalışmaları gerçekleştirilir. Bu sonuçlar daha sonra ölçek yükseltilmesinde kullanılabilir (Rajenshwar 1996). Reaktör tasarımı ya sabit yatak yada akışkan yatak olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir (Ha v.d., 1996, Mehos v.d., 1993, Haarstrick v.d., 1996). Eğer sabit yataklı reaktör kullanılırsa, katalizör ince bir tabaka şeklinde uygulanır ve büyük reaktör hacmi gereklidir. Akışkan yataklı fotoreaktörler temas veriminin artırılması için daha uygundur. Fotoreaktör tipinin seçilmesinde bazı faktörlere öncelikle dikkat edilmesi gerekmektedir. Bu faktörler aşağıda sırasıyla sunulmaktadır (Rajenshwar 1996):

a. Işık kaynağı: Bir fotoreaktörün performansı, ışık kaynağına bağlıdır. Işık kaynağı reaktörde cam bir kılıf içersine yerleştirilir. Lamba seçimi reaksiyon enerji gereksiniminin lamba özellikleriyle karşılaştırılmasıyla yapılır. Fotokatalitik bozunma prosesinde ışık kaynağı olarak düşük, orta ve yüksek basınçlı cıva lambaları, ksenon lambaları, cıva/ksenon lambaları veya güneş ışığı kullanılmaktadır (Malati 1995, Ha v.d., 1996). Güneş enerjisinin kullanılması düşünüüyorsa, güneş ışığının UV bölümünün oldukça az olduğu hatırlanmalıdır.

b. 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 reaktör için ışınlama reaktör yüzeyine dikey yöndedir. Eğer reaktör sürekli ise, reaktörü eksen yönünde ışınlamak da uygundur.



Silindirik Fotoreaktörler

Paralel Levhalı Fotoreaktörler

Dairesel fotoreaktörler

Şekil 2.2 Fotoreaktörlerde en yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri

c. 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.

d. 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 reaktantlar, 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.



Şekil 2.3 Fotoreaktör sistemine bir örnek

3. HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON

3.1 GİRİŞ

“Heterojen fotokatalitik degradasyon”, organik kirleticilerin CO_2 , H_2O ve HCl gibi anorganik asitlere parçalanarak suların arıtılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin

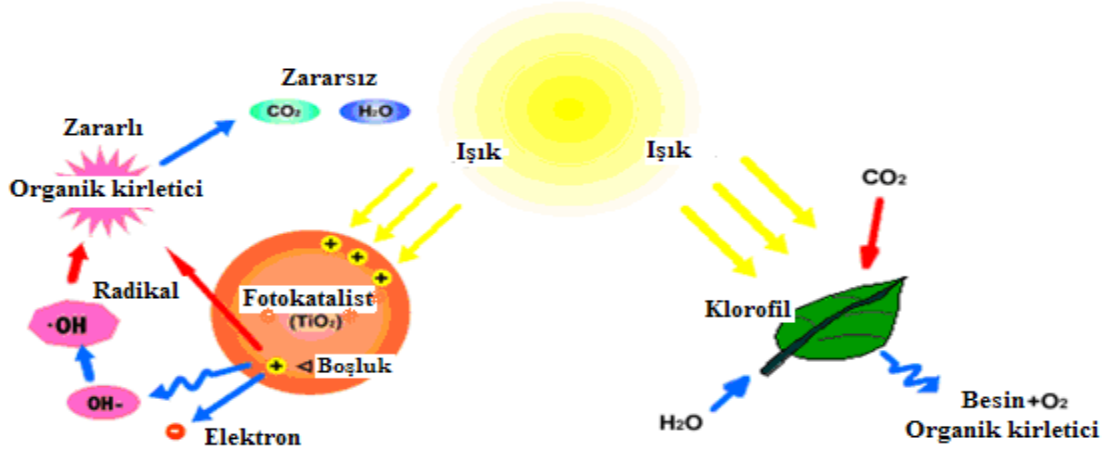
esas; suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığın ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır.

Laboratuar çalışmaları, organik asitler, aminler, fenol türevleri, klorlu alkan ve alkenler ve aromatik bileşikler gibi bir çok organik maddenin yakın ultraviyole ışık ve TiO_2 yarı iletkeni bir arada kullanılarak degrade edilebileceğini göstermiştir (Al-Ekabi v.d., 1988; Matthews 1987; Ollis v.d., 1984; Hsiao v.d., 1983).

Günümüze kadar incelenmiş olan fotokatalitik degradasyon reaksiyonları değişik fotoreaktör sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik reaktörlerin bazılarında fotokatalizör olarak kullanılan TiO_2 ince bir film şeklinde kullanılarak hareketsiz faz haline getirilmiştir (Al-Ekabi v.d., 1988; Matthews 1987). Bazılarında ise, sisteme partikül halinde ilave edilerek süspansiyonlarda çalışılmıştır. Sonuçta fazlar arası alan daha büyük olduğundan süspansiyonlarda yapılan denemelerden daha iyi sonuçlar alınmıştır.

3.2 Fotokatalitik Sistem

Fotokatalizör TiO_2 , UV ışınlarını güneşten ya da aydınlatılmış olan ışık kaynaklarından absorpladığı zaman eşleşmiş elektron-boşluk çiftleri meydana getirecektir. Işık tarafından aydınlatılınca TiO_2 'de valans band'daki (VB) elektronları uyarılmış hale geçer. Bu uyarılmış elektronlar iletkenlik bandına (CB) geçer bundan dolayı da partikül içinde elektron/boşluk, $e^-_{\text{CB}}/h^+_{\text{VB}}$, çiftleri oluşur.



Şekil 3.1 Fotokataliz olayının şematik gösterimi

TiO_2 'de oluşan bu boşluk çiftleri, suyun yapısını hidroksil radikalleri ve $\text{H}_2(\text{g})$ oluşturmak üzere bozar. e^- 'lar ise O_2 ile reaksiyona girerek O_2^- (süper oksit anyon) 'ları oluştururlar. Bu döngü ancak ışık varlığında meydana gelmektedir.

3.3 Yarı İletken Fotokatalizörler

Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde yarı iletken fotokatalizör olarak genellikle metal oksit bileşikleri kullanılır. Bunun nedeni, metal oksitlerin valens bandlarının diğer yarı iletken maddelere kıyasla daha pozitif olmasıdır.

Yarı iletken metal oksitlerin h^+_{VB} nin tamamıyla pozitif oksidasyon potansiyeline sahip oluşu ve bütün kimyasal maddeleri oksitleyici bir özellikleri vardır. Suyun bir elektronlu oksidasyonu sonucunda $\cdot OH$ radikalleri meydana gelir.



Fotokatalitik degradasyon yöntemi için en uygun fotokatalizör TiO_2 'dir. Fotokatalizör olarak TiO_2 'in tercih edilmesinde birçok faktör etkilidir. Bu faktörler şu şekilde sıralanabilir; TiO_2 'in kimyasal ve fotokimyasal kararlılığı, zehirsiz olması, valens band boşluğunun kuvvetli oksitleyici özelliğe sahip olması ve ucuz olması.

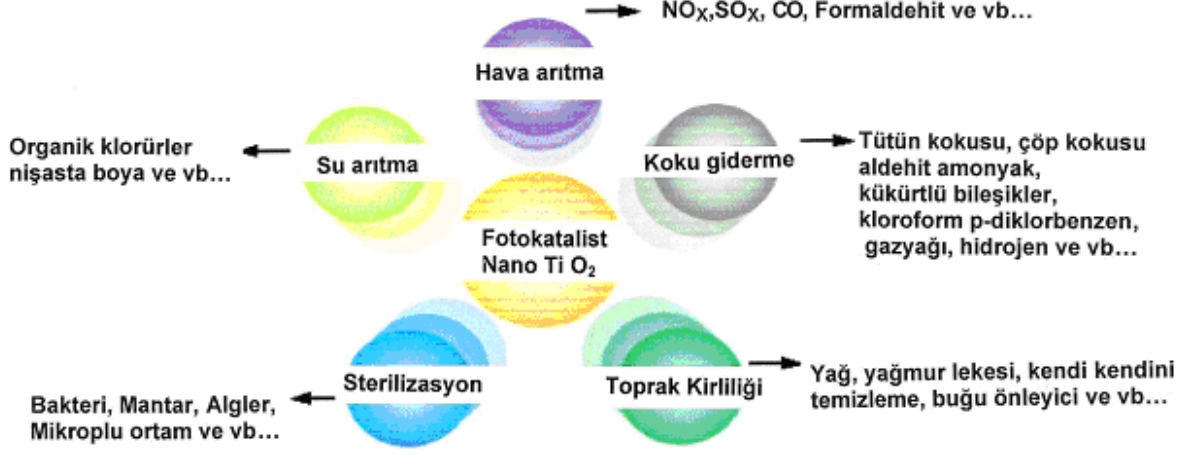
3.3.1 TiO_2 nin Genel Kullanımı ve Özellikleri

Titanyum dioksit geçiş metal oksit ailesine ait bir üyedir. 20.yy' nin başlarında beyaz boya için pigment olarak zehirli kurşun oksitlerin yerine kullanılmaya başlaması endüstriyel önemini arttırmıştır. Titanyum dioksitin yıllık üretimi 4 milyon tondan fazladır (Suri v.d., 1993). TiO_2 boya (toplam üretimin %51'i), plastik (%19), kağıt (%17) endüstrileri başta olmak üzere pek çok alanda kullanılır. Zararsız olması nedeniyle gıda, deri, eczacılık, kozmetik (UV korumalı güneş kremleri v.b. ürünlerde) sektörlerinde ve değişik titanat pigmentleri yapımında kullanılır.

Titanyum dioksitin kimyasal maddelere dayanıklılığı çok fazladır, toksik özelliği yoktur, maliyeti düşüktür ve daha birçok olumlu özellikleriyle kullanımı gittikçe artmaktadır. Işığı çok iyi kırma özelliği nedeniyle silikonlu güneş pillerinde, yansımayı engellemesi nedeniyle de ince-film optik aletlerde kullanılır. Gaz sensörü olarak (elektrik iletkenliğinden dolayı) yüksek sıcaklıklarda oksijen ve CO konsantrasyonlarının, aynı zamanda CO/O_2 ve CO/CH_4 oranlarının belirlenmesinde kullanımı oldukça başarılıdır. TiO_2 insan vücuduyla da uyumlu bir maddedir, bu nedenle biomalzeme (kemik bileşeni ve mekanik destekleyici) olarak kullanılır.

TiO_2 yarı iletkeninin diğer yarı iletkenlerden üstün özelliklere sahip olmasına rağmen, fotokatalitik aktivitesini sınırlayan iki önemli eksikliği mevcuttur. İlk olarak, TiO_2 yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3,0-3,2 eV band boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV-A ışık ($\lambda < 387nm$) veya görünür ışık ile uyarılabilir, bu da tüm güneş tayfının yalnızca % 4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır. İkincil olarak, TiO_2 partiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden

birleşme hızlarının yüksek olması foto katalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, organik kirleticilerin TiO_2 katalizörü yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunması, fotokatalitik verimliliğin düşmesine neden olmaktadır.



Şekil 3.2 TiO_2 nin uygulama alanları

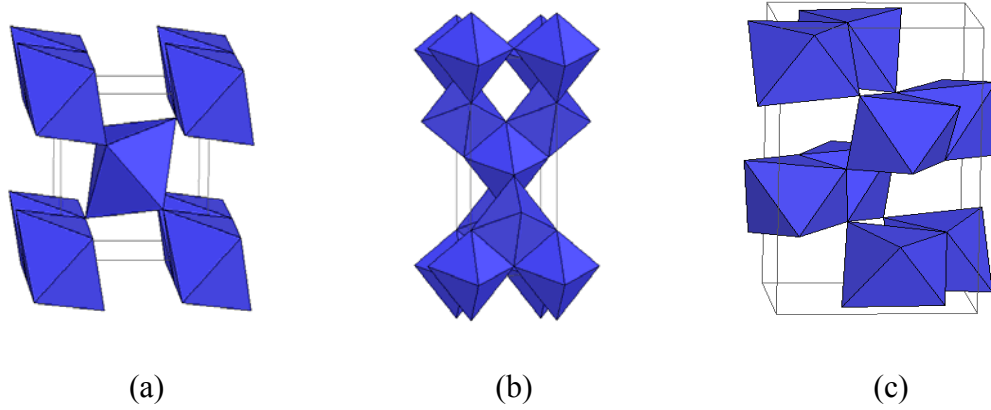
TiO_2 in yarı iletken olması, fotokatalitik özellik gösterebilmesi nedeni ile sadece organik maddeleri CO_2 ve H_2O ya dönüştürmekle kalmaz, Şekil 3.2 de de görüldüğü gibi: Bakteri hücrelerini yok ederek sterilize etme etkisi (anti bakteriyel özellik) gösterir.

Tütün kokusu, benzin kokusu gibi buharlaşan organik bileşikler parçalayarak koku giderme etkisi gösterir. NO_x , sigara dumanı ile kirlenmiş havayı temizleme ve is giderme etkisi gösterir. Yağı eksoz gazları ile kirlenen dış cepheler TiO_2 in anti statik, süper oksidan ve hidrofilik olması nedeni ile hava şartlarının yardımı ile kendi kendini temizleyebilme etkisi gösterir. Bu özellik, yollarda temizlenmesi mümkün olmayan ortamların yağmur, kar gibi doğal hava şartları ile temizlenebilmesini, mağazalarda vitrinlerin camlarının temiz kalabilmesini, araçların yolda giderken görüş açısını ve mesafesini olumsuz yönde etkileyen kirli camın temizlenebilmesini, aynaların temiz kalabilmesini sağlar. UV ışığı ile etkileşerek suyun içindeki organik kirleticileri CO_2 ve H_2O ya dönüştürerek zehirsiz hale getirir ve bakteri oluşumunu engeller. Suyu temizleyebilme etkisi gösterir (Machida v.d., 2005; Sunada v.d., 1998; Goswami v.d., 1997; Kikuchi v.d., 1997; Hur v.d., 2002; Wang v.d., 1997, 1998; Sakai v.d., 1998, 2001; Watanabe v.d., 1999, 2000; Miyauchi v.d., 2000; Lee v.d., 2000; Sun v.d., 2001).

Son yıllarda, yukarıda sayılan ve TiO_2 'nin kullanımını sınırlayan tüm engellerin aşılması amacıyla, katalizör yüzeyinin askorbik asit (Natura v.d., 1998) 5-sülfosalisilik asit (Ou v.d., 2005) veya bir polimer (Li v.d., 2001) kullanılarak modifiye edilmesi, katalizörün bir geçiş metali ile katkılandırılması (Ou v.d., 2005; Bossmann v.d., 2001; Zang v.d., 2000) katalizöre metal iyonu aşılınması (Li v.d., 2005) gibi yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

3.3.2 Kristal Yapı ve Özellikleri

TiO₂ üç farklı yapıda bulunur. Anataz tetragonal, brokit ortorombik, rutil tetragonal yapıda bulunur. Rutil, anataz ve brokit yapıları farklı (TiO₂⁶⁻) yapılarına sahiptirler. Bu nedenle bu yapıların oktahedral zincirlerindeki bükülmeler farklılık gösterir.

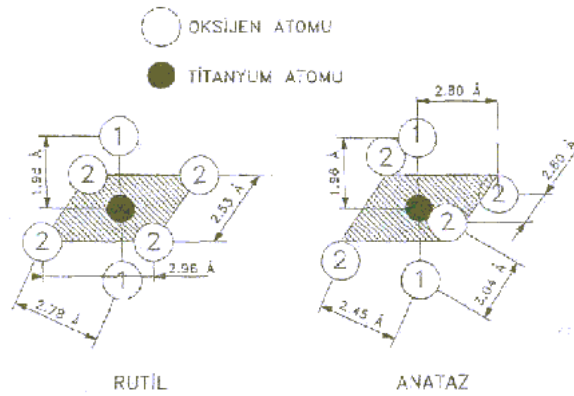


Şekil 3.3 (a) Rutil (b) Anataz (c) Brokit

Üç faz arasındaki Gibbs serbest enerjileri küçük farklılıklar gösterir (4-20 kJ. mol⁻¹). Tanecik boyutunun yüzey-enerji etkileri nedeniyle yeterli düşük değerlere ulaştığında faz kararlılığının değiştiği görülür. Eğer üç kristalin tanecik boyutu eşit ise, anatazın boyutları 11 nm' den daha düşük, brokit 11-35 nm arasında, rutil 35 nm' den daha büyük olduğunda termodinamik olarak en kararlı yapılara sahiptirler. Şekil 3.3 anataz, rutil ve brokitin kristal yapıları gösterilmiştir.

3.4 Katıların Elektronik Yapıları

Kuantum mekaniği prensiplerine göre bir atomda elektronların bulunabileceği belirli enerji düzeyleri vardır. Bir kristali oluşturmak üzere aynı cins pekçok sayıda atom biraraya geldiğinde ise, elektronik açıdan birbirlerine etki ederek katı maddenin elektronik enerji düzeylerinin atomdakinden farklı olmasına neden olurlar.



Şekil 3.4 Rutil ve anatazın geometrik yapısı ve atomlar arası uzaklıklar (Primet vd., 1971)

Katıların bu farklı elektronik yapısını aydınlatmak üzere aşağıda açıklanmış olan teoriler geliştirilmiştir.

3.4.1 Serbest Elektron Gazı Teorisi

Drude ve Lorentz (Laidler, Meiser, 1982), metallerdeki yüksek kohezyon enerjisi ve yüksek termal iletkenliği "Serbest Elektron Gazı Teorisi" ile açıklamışlardır. Geliştirdikleri bu teoriye göre; metaldeki valens elektronları aynen ideal gazlarda olduğu gibi metal kristalinin sabit noktalarında bulunan pozitif iyonlar etrafında serbestçe hareket edebilirler. Böyle bir metal, bir elektrik alan içine konulduğunda elektronlar, elektrik yükünü serbestçe taşıyarak bir elektrik akımının oluşumuna neden olurlar.

Drude ve Lorentz (Moore, 1983), Serbest Elektron Gazı Teorisi ile metallerin iletkenliğini açıklayabilmişlerdir. Ancak; ısı kapasitelerini ve manyetik özelliklerini açıklayamamışlardır. Teori aynı zamanda, iletkenlik açısından farklılık gösteren kristallerin elektronik özelliklerini açıklamak bakımından da yetersiz kalmıştır. Bir metaldeki elektronlar gaz molekülleri gibi serbestçe hareket ediyor olsalardı, metal ısıtıldığında elektronların kinetik enerjisinin artması gerekirdi. Bu da, bir mol elektronun metalin ısı kapasitesi, C_v 'ye elektronların öteleme hareketi nedeniyle, $3/2 R$ kadar katkı sağlaması demektir. Ancak; deneysel çalışmalar sonucunda, metallerin ısı kapasitesi için böyle bir elektronik katkı elde edilememiştir. Gerçekte; normal sıcaklıkta bütün katıların C_v değerleri Dulong-Petit kanununa göre; $3/2 R$ cal.mol⁻¹ K⁻¹ kadardır.

Serbest Elektron Gazı Teorisi'nin bu çelişkili yanı istatistiksel termodinamik prensipleri ile açıklanmıştır. Problemin ilk çözümü Sommerfeld tarafından yapılmıştır (Moore, 1983).

3.4.2 Fermi-Dirac Dağılımı

Sommerfeld'in katıların elektronik yapılarına ilişkin geliştirmiş olduğu modelde; metal kristali, kuantum mekaniğinin basit sistemlerinden olan, üç boyutlu kutu metal içinde hareket etmekte olan elektron ise, kutu içinde hareket eden serbest taneciğe benzetilmiştir (Laidler Meiser, 1982). Üç boyutu da birbirine eşit olan küb şeklindeki kutudaki taneciğin Schrodinger denkleminin çözümüne göre enerjisi;

$$E = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{h^2}{8ma^2} \quad (3.4)$$

dır (Levine, 1988). Bu eşitlikte: n_x , n_y ve n_z kuantum sayılarını; h Planck sabitini; m elektronun kütlesini; a kutunun boyutunu göstermektedir.

Serbest Elektron Gazı Teorisi'nde elektronlar arası etkileşim, elektronun spin hareketi ve Pauli Prensibi henüz bilinmediği için teoride yer almamıştı bu durumda; metal kristalindeki elektron düzeni, N tane elektronun Eşitlik (3.4) ile gösterilen enerji düzeylerine Boltzmann Dağılımına göre yerleşiminden ibarettir. Bu dağılım;

$$N_i = g_i \cdot N_o \cdot e^{-E_i / k.T} \quad (3.5)$$

ile gösterilir. Bu eşitlikte; N_i enerjisi E_i 'ye eşit olan enerji düzeyinde bulunan elektronların sayısını, g_i 'de bu enerji seviyesinin dejenerasyon sayısını göstermektedir. Eşitlik (3.5) e göre; 0 K de $i > 0$ iken $N_i = 0$ olur ve metalde bulunan tüm elektronlar $E_o = 0$ olan en düşük enerji seviyesinde yer alırlar. Gerçekte ise, elektronların bir spin hareketleri vardır. Spin kuantum sayıları $+1/2$ veya $-1/2$ değerlerini alabilir. Pauli Eksklüzyon Prensibine göre, bir elektron düzeyinde en fazla $2g_i$ tane elektron bulunabilir. Bu nedenle; 0 K sıcaklıkta dahi dolu olan enerji düzeylerinin geniş bir dağılımı olması gerekir. Gerçekten, metal kristalinde maksimum enerji düzeyine erişilinceye kadar enerjisi daha düşük olan düzeyler, ikişer elektron ile doludur. Bu maksimum enerji düzeyine Fermi Enerjisi denir ve E_F ile sembollenir. Fermi enerjisinin Boltzmann sabitine oranı, E_F/k , ise Fermi Temperaturüdür.

3.4 Katıların Sınıflandırılması

Elektronik yapılarına göre; katılar üç ayrı gruba ayrılırlar. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenler arasındaki farklılıklar, karakteristik enerji bandları ve valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkları ile açıklanabilir.

3.4.1 Enerji Seviyeleri

Hareket halinde olması nedeniyle her yörünge üzerindeki elektronlar belirli bir enerjiye sahiptir. Eğer herhangi bir yolla elektronlara, sahip olduğu enerjinin üzerinde bir enerji uygulanırsa, ara yörüngedeki elektron bir üst yörüngeye geçer. Valens elektrona uygulanan enerji ile de elektron atomu terk eder. Yukarıda belirtildiği gibi valens elektronun serbest hale geçmesi, o maddenin iletkenlik kazanması demektir.

Valens elektronlara enerji veren etkenler:

- ❖ Elektriksel etki
- ❖ Isı etkisi
- ❖ Işık etkisi
- ❖ Elektronlar kanalıyla yapılan bombardıman etkisi

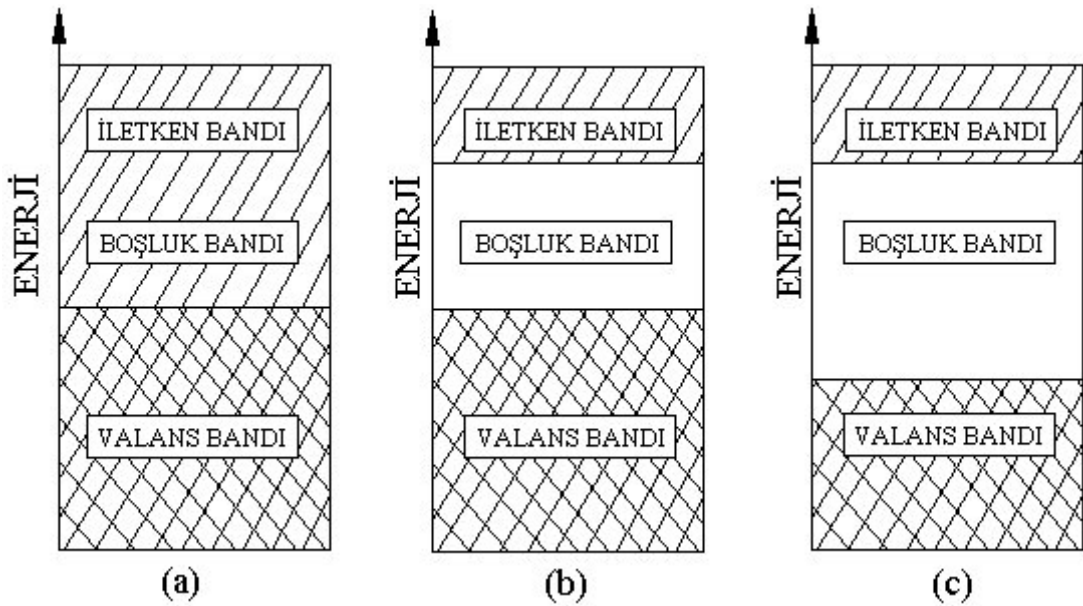
❖ Manyetik etki

Ancak, valens elektronları serbest hale geçirecek enerji seviyeleri madde yapısına göre şöyle değişmektedir:

İletkenler için düşük seviyeli bir enerji yeterlidir. Yarı iletkenlerde oldukça fazla enerji gereklidir. Yalıtkanlar için ise çok büyük enerji verilmelidir.

3.4.2 Bant Yapıları

Maddelerin iletkenlik dereceleri, en iyi şekilde, aşağıda açıklandığı gibi, bant enerjileri ile tanımlanır. Valens bandı enerji seviyesi: Şekil 3.3 'de görüldüğü gibi her maddenin, valens elektronlarının belirli bir enerji seviyesi vardır. Buna valens bandı enerjisi denmektedir. İletkenlik bandı enerji seviyesi: Valens elektronu atomdan ayırabilmek için verilmesi gereken bir enerji vardır. Bu enerji, iletkenlik bandı enerjisi olarak tanımlanır. İletkenlerde iletim için verilmesi gereken enerji: İletkenlerin, Şekil 3.5 (a) 'da görüldüğü gibi, valens bandı enerji seviyesi ile iletkenlik bandı enerji seviyesi bitişiktir. Bu nedenle verilen küçük bir enerjiyle, pek çok valens elektron serbest hale geçer. Yarı iletkenlerde iletim için verilmesi gereken enerji: Yarı iletkenlerin valens bandı ile iletkenlik bandı arasında Şekil 3.5 (b) 'de görüldüğü gibi belirli bir boşluk bandı bulunmaktadır. Yarı iletkeni, iletken hale geçirebilmek için valens elektronlarına, boşluk bandınının kadar ek enerji vermek gerekir. Yalıtkanlarda iletim için verilmesi gereken enerji: Yalıtkanlarda ise, Şekil 3.5 (c) 'de görüldüğü gibi oldukça geniş bir boşluk bandı bulunmaktadır. Yani elektronları, valens bandından iletkenlik bandına geçirebilmek için oldukça büyük bir enerji verilmesi gerekmektedir.



Şekil 3.5 İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri

(a) İletken, (b) Yarı iletken, (c) Yalıtkan

3.4.3 İletkenler

İletkenlerde, valens bandı elektron tarafından tamamiyle doldurulmuştur. Mutlak sıfır noktasında iletkenlik bandı ise tamamen boştur. Şekil 3.5 (a) da görüldüğü gibi iletkenlerde bu iki band arasında bir enerji boşluğu yer almaz. Mutlak sıfır noktasından daha yüksek sıcaklıklarda, valens bandındaki elektronlar termal enerji kazanarak iletkenlik bandının alt seviyelerindeki boş olan enerji düzeylerine geçerler. Bu elektronlar iletkenlik bandında serbestçe hareket ederek katıya, elektriksel iletkenlik özelliği kazandırır.

3.4.3.1 İletkenlerin başlıca özellikleri:

Elektrik akımını iyi iletirler. Atomların dış yörüngesindeki elektronlar atoma zayıf olarak bağlıdır. Isı, ışık ve elektriksel etki altında kolaylıkla atomdan ayrılırlar. Bu dış yörüngedeki elektronlara Valens Elektronlar denir. Metaller, bazı sıvı ve gazlar iletken olarak kullanılır. Metaller, sıvı ve gazlara göre daha iyi iletendir. Atomları bir valens elektronlu olan metaller, iyi iletendir. Buna örnek olarak, altın, gümüş, bakır gösterilebilir. Bakır tam saf olarak elde edilmediğinden, altın ve gümüşe göre biraz daha kötü iletken olmasına rağmen, ucuz ve bol olduğundan, en çok kullanılan metaldir. Atomlarında 2 ve 3 valens elektronu olan demir (2 dış elektronlu) ve alüminyum (3 dış elektronlu) iyi birer iletken olmamasına rağmen, ucuz ve bol olduğu için geçmiş yıllarda kablo olarak kullanılmıştır.

3.4.4 Yalıtkanlar

Bir yalıtkanın elektronik yapısı Şekil 3.5 (b) de gösterilmiştir. Yalıtkan olan bu madde de valens bandı elektronlar ile doludur. İletkenlik bandı boş olmakla birlikte iki band arasındaki enerji farkı, E_g , kT ' den çok daha büyüktür. Bu nedenle; valens bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçmeye yetecek kadar enerji kazanamazlar. Sonuç olarak yalıtkanlar, yük taşıyıcılar olmadığından iletkenlik özelliği göstermezler

3.4.5 Yarı İletkenler

Yarı iletkenler, iletkenlikleri fiziksel koşullardaki küçük değişimlerle, büyük değişimler gösteren, ancak normal koşullardaki elektriksel iletkenlikleri zayıf olan kovalent katılardır. Farklı katı maddelerin elektronik özelliklerine ilişkin karşılaştırmalı çalışmaların temeli 19.y.y'a dayanmaktadır. Bir elektriksel devre elemanı içerisinde iki farklı yönde elektriğin geçişi sırasında, elektriksel direncin belirgin şekilde farklı oluşu 1874 yılında keşfedilmiştir. Fotoiletkenlik ilk olarak 1873 yılında Selenyumda gözlenmiştir. Tüm bunlarla birlikte; yarı iletkenler üzerindeki deneysel araştırmaların 1940'ların ortalarında başladığı bir gerçektir. Yarı iletkenler 0 K de valens bandları tamamen dolu, iletkenlik bandları tamamen boş olan kovalent katılardır. Bir miktar ısı enerjisi sayesinde, elektronların

valens bandından iletkenlik bandına geçmesi olasıdır. Eğer bu enerji kT mertebesinde olursa bazı elektronların üst düzeye geçme olasılıkları vardır. Yani kT enerjisi verilirse bazı elektronlar, valens bandından iletkenlik bandına geçebilir. Sıcaklık arttıkça; iletkenlik elektronlarının sayısı artar. Bu da iletkenliğin artmasına ve direncin azalmasına neden olur. Normal metallerde ise sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. Normal olarak iletken bir madde sıcaklık azaldıkça elektrik iletkenliği artar. Çünkü kristal örgüdeki atomların termik titreşimleri azalır ve iletkenlik elektronlarının hareketi engellenmez. Görüldüğü gibi yarı iletkenlerin iletkenlere benzeyen bir enerji bandı yapıları vardır. Valens bandı doludur, iletkenlik bandı boştur. Yarı iletkenler genel olarak: Öz Yarı İletkenler ve Safsızlık Yarı İletkenleri olmak üzere ikiye ayrılırlar.

3.4.5.1 Öz Yarı İletkenler

Öz yarı iletkenlerde, valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki yasaklanmış bölge oldukça dar bir enerji aralığına sahiptir. Valens bandında bulunan elektronlar termal enerji kazanarak, kolaylıkla iletkenlik bandına geçerler ve maddenin iletken olmasına neden olurlar. Bu elektronlar, terkettikleri valens bandında boşluklar, h^+ bırakırlar. Sonuç olarak, yarı iletkende yük taşıyıcı elektron/boşluk, e^-/h^+ çiftleri oluşmuş olur. İki yük taşıyıcının da maddenin iletkenliğine katkısı vardır. Sıcaklık arttıkça yarı iletkenin, elektriksel iletkenliği daha fazla sayıda elektronun iletkenlik bandına geçmesi nedeniyle artar. İletkenlerde ise bunun tam tersi olarak, sıcaklık arttıkça elektriksel iletkenlik azalır. Yüksek sıcaklıklarda pozitif iyonların termal titreşimlerinin artması nedeniyle, elektronlar normal hareketinden büyük bir sapma gösterirler.

Yarı iletkenler, foto iletkenlik özelliği de gösterirler. Bir yarı iletkene ışık gönderildiğinde; gönderilen ışığın dalga boyu valens ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkına eşit veya büyük olduğu zaman; termal uyarılmada olduğu gibi elektronlar valens bandından iletkenlik bandına geçerler.

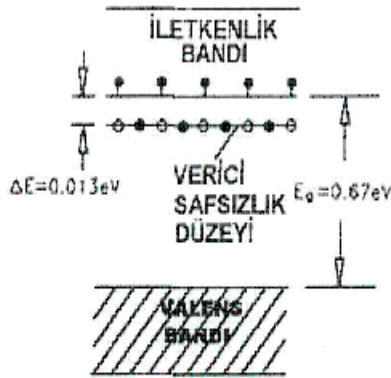
3.4.5.2 Safsızlık Yarı İletkenleri

Bir grupta yeralan yarı iletkenlerin valens ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkı öz yarı iletkenlerden biraz daha büyüktür. Bu maddelere, az miktarda başka maddeler ilave edilerek, yasaklanmış bölgede yeni enerji düzeyleri meydana getirilebilir. Safsızlık yarı iletkenlerinde yük taşıyıcılar, elektronlar veya boşluklardır. Yük taşıyıcının cinsine bağlı olarak safsızlık yarı iletkenleri iki ayrı gruba ayrılırlar.

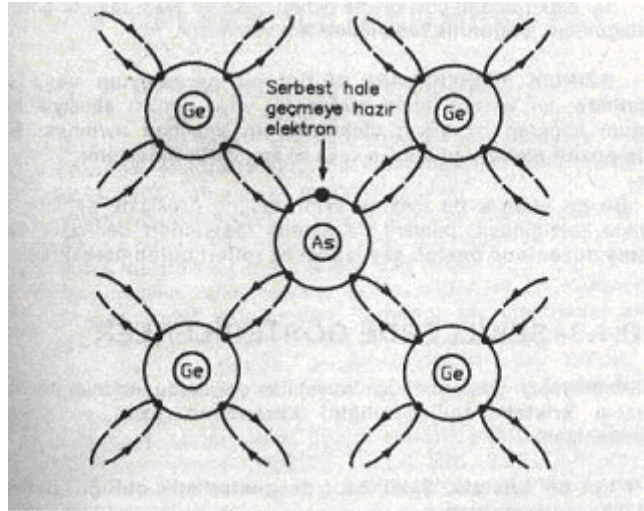
3.4.5.2.1 n-Tipi Yarı İletkenler

n-tipi yarı iletkenlerde, yük taşıyıcılar negatif yüklü elektronlardır. Bunu gerçekleştirmek için yarı iletkene, valens bandında, yarı iletkenin valens bandında bulunan elektronlardan daha fazla sayıda elektron içeren, farklı bir madde ilave edilir. Örneğin; germanyuma, arsenik ilave edilirse, Şekil 3.6 (a) da olduğu gibi kristal yapıdaki germanyum atomlarının bazılarının yerine arsenik atomları geçer. Arsenik atomunun en dış yörüngesinde beş, germanyumun ise dört elektronu bulunmaktadır. Arsenikten gelen fazla elektron germanyumun dolu olan valens bandına giremez.

Beşinci elektron arsenike çok zayıf bağlı olduğu için kolaylıkla iletkenlik bandına geçebilir. Bu şekilde germanyuma arsenik ilavesi ile katının elektronik yapısında, iletkenlik bandının biraz altında, Şekil 3.6 (b) de görüldüğü gibi yeni bir safsızlık düzeyi meydana gelir. Elektron verdiği için Arsenik "verici bir safsızlık" tır. Safsızlık düzeyi ile germanyumun boş olan iletkenlik bandı aralığı termal enerji büyüklüğündedir. Bu nedenle; elektronlar normal sıcaklıklarda serbestçe hareket edebilecekleri iletkenlik bandına geçebilirler. Sıcaklık arttıkça daha fazla sayıda elektron iletkenlik bandına çıkar ve katının iletkenliği de artar. Çok daha fazla sayıda arsenik atomu germanyum kristaline ilave edilecek olursa; safsızlık düzeyi bir band haline gelir ve germanyumun iletkenlik bandı ile çakışır. Bu durumda madde metalik karakter gösterir. Yük taşıyıcılar negatif yüklü elektronlar olduğu için bunlara n-tipi yarı iletkenler denir.



(a)



(b)

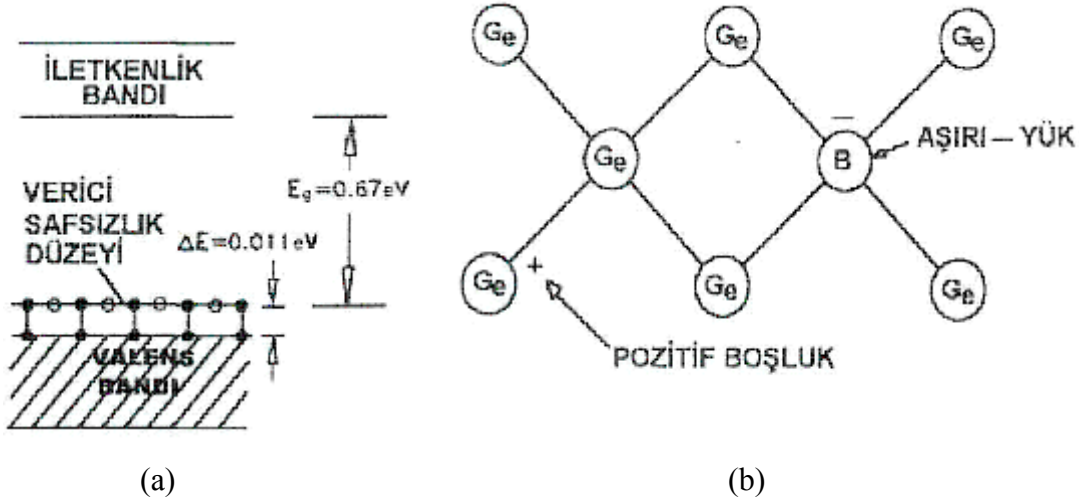
Şekil 3.6 (a) Arsenik içeren bir germanyum kristali için enerji düzeyleri (b) Germanyum kristalinde arsenik ilavesi ile yük oluşumu

"n tipi kristal" deyimindeki n harfi, "Negatif" kelimesinin ilk harfidir. Kristal içerisindeki serbest elektronların yarattığı "negatif elektrik yükünü" sembolize etmektedir. n tipi kristaldeki akım taşıma işlemini bu elektronlar gerçekleştirmektedir.

3.4.5.2.2 p-Tipi Yarı İletkenler

Yukarıda yapısı açıklanan germanyum kristaline, periyodik tablonun üçüncü grup elementlerinden olan bor atomları ilave edilirse; p-tipi bir yarı iletken meydana gelir. Bor atomunun bir elektronu eksik olduğu için "alıcı safsızlık" olarak isimlendirilir. Bir bor atomu düzgün bir dörtyüzlü oluşturmak üzere dört germanyum atomuna bağlanacak olursa; Şekil 3.7 (a) da görüldüğü gibi kristalin valens bandında bir boşluk oluşur. Bu boşluk kristal içinde birbiri ardışına elektronlar ile dolar ve her seferinde yeni bir boşluk oluşturur. Sonuçta; Şekil 3.7 (b) de görüldüğü gibi bor atomu germanyumun valens bandının hemen üzerinde alıcı bir safsızlık düzeyi oluşturur. Germanyumun valens bandındaki elektronlar termal olarak uyarıldıklarında bu safsızlık düzeyine çıkabilirler.

Bandda bulunan boşluklar pozitif elektrik yüküne sahiptir ve bunlar elektrik yükünü bir noktadan diğerine taşıyabilir. Yük taşıyıcılar, pozitif yüklü boşluklar olduğu için, bu tip yarı iletkenlere p-tipi yarı iletkenler denir.



Şekil 3.7 (a) Bor içeren bir germanyum kristali için enerji düzeyleri (b) Germanyum kristalinde bor ilavesi ile yük oluşumu

3.4.5.3 Sıvı Fazdaki Yarı İletkenler

Bir yarı iletken, redoks çifti içeren sıvı haldeki bir elektrolitik çözeltiye daldırıldığında; iki fazın elektron ilgilerinin farklı olması nedeniyle, yarı iletkenin enerji bandlarında bir değişim gerçekleşir. Bu değişim, yarı iletken içinde meydana gelen elektron/boşluk

çiftlerinin yarı iletken yüzeyinde kimyasal değişimleri meydana getirebilmeleri için gerekli olan ayırımlarına neden olur.

3.5 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde, yarı iletken yüzeyinde ve çözeltide meydana gelen reaksiyonlar üç gruba ayrılır. Birinci grup aktif taneciklerin olduğu reaksiyonlardan meydana gelir. İlk aşamada yarı iletken yüzeyinde foton absorpsiyonu ile elektron-boşluk (e^-/h^+) çiftleri oluşturulur.

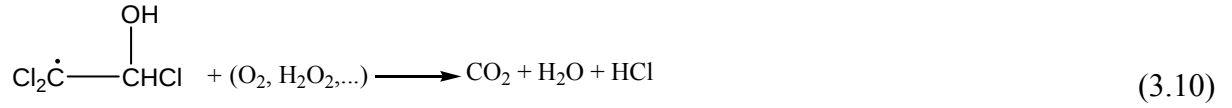


İkinci aşamada yarı iletken yüzeyinde oluşan e^-/h^+ çiftleri aktif taneciklere dönüştürülür. Oluşan boşluklar (h^+) H_2O molekülleri veya yüzeyde adsorbe olmuş OH^- iyonları ile reaksiyona girerek aktif $\text{OH}^\cdot$ radikallerini oluşturur. İletkenlik bandındaki elektronlar ise, partikül yüzeyindeki bozuk bölgelerde (Ti^{3+}) hapsolür ve ortamda bulunan O_2 molekülleri ile reaksiyona girerek oksijen anyon radikalinin oluşmasına neden olurlar (Kormann vd., 1988).



İkinci grup, organik bileşiklerin parçalandığı reaksiyonları içerir. Bu grupta yer alan reaksiyonlar esas olarak organik bileşiğin CO_2 ve H_2O 'ya oksitlenmesi ile ilgilidir. İkinci grupta yer alan organik bileşik önce hidroksil radikali ile hidroksillenme reaksiyonu meydana getirerek bir aktif hidroksil radikali oluşturur. Bu radikal daha sonra oksitlenerek CO_2 ve H_2O ve küçük mineral asitlere dönüşür.





Üçüncü grup ise radikal reaksiyonlarını içermektedir. Mekanizmanın üçüncü aşamasında gerçekleşen reaksiyonlar, yöntem açısından oluşması istenmeyen reaksiyonlardır. Bu aşamadaki reaksiyonlarda fotokatalitik sistemin aktif oksitleyici taneciği olan $\cdot\text{OH}$ radikallerinin harcanması sonucunda sistemdeki konsantrasyonları azalır.



4. YAPISAL YÖNTEMLER

4.1 Işınlrın Absorpsiyonu

Katı, sıvı ve gaz halindeki geçirgen bir madde üzerine ışık düşürüldüğünde, seçimli olarak belli frekanslardaki ışınların şiddetinde bir azalma olur. Bu olaya absorpsiyon adı verilir. Burada maddeyi oluşturan atom veya moleküllere elektromanyetik enerji aktarımı olmuştur. Sonuçta bu tanecikler düşük enerjili halden (temel hal) daha yüksek enerjili hale (uyarılmış hal) geçerler. Uyarılmış taneciklerin ömrü çok kısa olup, 10^{-8} - 10^{-9} s kadardır, ve bu kısa süre içinde tekrar temel hale dönerler. Bu sırada uyarılmış tanecikler enerjilerini yitirmektedirler. Bu enerji kaybı ya soğurduğu enerjiyi bir ışın şeklinde yayınlamakla (emisyon), ya da diğer atom ve moleküllere çarparak onlara kinetik veya ısı enerjisi olarak aktarmakla olur, bu enerji kimi zaman bir kimyasal değişimde ve bir elektron koparmada da kullanılabilir. Böylelikle sürekli olarak tanecikler temel duruma dönerler ve tekrar ışıktan enerji soğururlar. Bunun sonucunda, sürekli olarak spektrum elde edilir.

Atom, molekül ve iyonlar belirli sayıda kuantlaşmış enerji düzeylerine sahiptirler. Işının soğurulması için temel durum ile uyarılmış durum arasındaki enerji farkına eşit enerjide fotonların olması gerekir. Her bir madde için bu enerji farklı olduğundan, soğurulan ışınların frekansı incelenerek yapı aydınlatması yapılabilir. Bu amaçla ışın şiddetindeki azalma (absorbans), dalga boyu veya frekansa karşı grafiğe geçirilerek absorpsiyon spektrumları elde edilir.

4.1.1 Moleküler Spektrum

4.1.1.1 Giriş

Bir molekülün spektrumundan, bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi geometrik parametreleri ve bağ kuvvetlerinin hesaplanabildiği enerji seviyeleri bulunabilir. Moleküler spektrum moleküldeki nükleer ve elektronik hareketlerin özelliklerine bağlıdır. Born – Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak nükleer hareketler elektronik hareketlerden ayrı olarak incelenebilir.

4.1.1.2 Nükleer hareketler

Çekirdeklerin başlıca üç çeşit hareketi vardır: Öteleme hareketi, dönme hareketi, titreşim hareketi. Öteleme hareketi molekülün tüm olarak ağırlık merkezinden geçen eksenler boyunca yapmış olduğu harekettir. Dönme hareketi, molekülün ağırlık merkezinden geçen eksen etrafında yapmış olduğu harekettir. Titreşim hareketi ise molekülde bulunan atom

çekirdeklerinin birbirine göre yapmış oldukları titreşimleri içerir. Molekülde bulunan bu üç hareket de birbirinden bağımsız olarak gerçekleşir.

N atomlu bir molekülde 3N tane nükleer koordinat ve 3N tane de nükleer moment bulunmaktadır. Bu nedenle, N atomlu bir molekülün 3N tane bağımsız hareketi veya 3N tane “serbestlik derecesi” vardır. Molekül her serbestlik derecesini bir bağımsız hareketi gerçekleştirmek için kullanır. Bütün moleküller 3 serbestlik derecelerini kullanarak öteleme hareketlerini gerçekleştirirler. Öteleme hareketi ile ilgili olan 3 serbestlik derecesi çıkarılır ise geriye 3N-3 serbestlik derecesi kalır. Molekül doğrusal bir yapıya sahip ise ve molekülün eksen z-ekseni ile aynı ise, molekülün mümkün olabilen iki dönme hareketi vardır. Biri x-ekseni etrafında, diğeri y-ekseni etrafındadır. Doğrusal moleküllerde titreşim hareketlerinin sayısı;

$$3N - 3 - 2 = 3N - 5$$

dir. Doğrusal yapıda olmayan moleküllerin ise 3 bağımsız dönme hareketi vardır. Molekül üç eksen etrafında dönebilir. Doğrusal olmayan moleküllerin titreşim hareketlerinin sayısı;

$$3N - 3 - 3 = 6$$

dır. Moleküler hareketler Çizelge de özetlenmiştir. Molekülün öteleme hareketlerinin yapısı ile bir ilgisi yoktur.

Çizelge 3.1 Moleküler hareketler

	Doğrusal	Doğrusal Olmayan
Toplam serbestlik derecesi	3N	3N
Öteleme hareketleri	3	3
Dönme hareketleri	2	3
Titreşim hareketleri	3N - 5	3N - 6

4.1.1.3 Moleküler titreşim ve dönme hareketleri

Moleküler titreşim hareketlerinin harmonik oldukları kabul edilir. Her titreşim hareketine ait bir m kütlesi ve bir de kuvvet sabiti k vardır. Bir titreşim hareketinin enerjisi;

$$E_s = \left(s + \frac{1}{2}\right) h \nu_0 \quad s = 0, 1, 2, \dots \quad (4.1)$$

eşitliği ile gösterilir. ν_0 klasik titreşim frekansıdır. Moleküldeki her titreşim hareketinin bir ν_0 ana frekansı vardır. Titreşim hareketinin en düşük enerjisi $E_0 = (1/2)h\nu_0$ dır. Bu seviyede dahi atomların yaptıkları bir titreşim hareketi mevcuttur.

İki atomlu moleküllerde $3N - 5 = 6 - 5 = 1$ titreşim hareketi vardır. Bu hareket iki atomun, çekirdekleri birleştiren eksen üzerinde sağa, sola hareketlerinden kaynaklanır. Bu da atomları birleştiren bağda bir gerilme oluşturduğundan “gerilme titreşimi” olarak isimlendirilir. Atom sayısının artması titreşim hareketlerini de artırır. Atom sayısı 2 den fazla olan moleküllerde birden fazla kimyasal bağ mevcuttur. Titreşim hareketlerinin bir kısmı bağda gerilmeler oluştururken, bir kısmı da bağlar arasındaki açıların değişmelerine neden olurlar. Bu tür titreşim hareketlerine “bükülme titreşimleri” adı verilir.

Moleküllerdeki dönme hareketleri, ağırlık merkezinden geçen eksenler etrafında gerçekleşir. Atalet momenti;

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (4.2)$$

eşitliği ile gösterilir. m_i , moleküldeki i atomunun kütlesi r_i de bu atomun dönme eksenine dik olan uzaklığıdır. Schrödinger eşitliğinin çözümüne göre dönme hareketinin açısız momentumu kuantize olmuştur ve

$$M^2 = J(J+1) \frac{h^2}{4\pi^2} \quad J = 0, 1, 2 \quad (4.3)$$

eşitliği ile gösterilir. dönme hareketinin enerjisi ise;

$$E_J = \frac{M^2}{2I} = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (4.4)$$

dönme hareketinin mümkün olan en düşük enerjisi $E_0 = 0$ dır. Dönme hareketinin en düşük enerji seviyesinde momentum sıfırdır yani belirli bir değerdedir. Bu seviyede molekülün eksenler etrafında yaptığı hiçbir dönme yoktur. Fakat molekülün eksenlere göre hangi konumda olduğu belirli değildir. Dönme hareketleri de titreşim hareketlerinde olduğu gibi Heisenberg belirsizlik prensibine uygun olarak gerçekleşmektedir. Momentum belirlidir, fakat moleküldeki atomların yerleri, yani koordinatları belirsizdir.

4.1.1.4 Dönme spektrumları

Moleküllerin dönme spektrumları, moleküldeki dönme enerji seviyelerinin birinden diğerine geçişler sonucu elde edilir. Bu geçişlerin olabilmesi için molekülün iki seviye arasındaki farka eşit miktarda enerji absorplaması veya yayması gerekir.

4.1.1.5 Titreşim - Dönme spektrumları

Moleküllerin titreşim spektrumları titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler sonucu oluşur. Bu geçişlere aynı zamanda dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişlerde eşlik ettiğinden titreşim spektrumlarının tek başına elde edilmesine olanak yoktur. Sonuç olarak, moleküler spektrumun kızıl ötesi (Infrared – IR) bölgesinde titreşim-dönme bandları oluşur. Her band birbirine yakın sıralanmış bir takım çizgiler içerir.

Moleküllerin titreşim – dönme spektrumlarına molekülün dipol momenti de etki eder. Molekülün bir titreşim veya dönme enerjisi seviyesinden bir diğer titreşim veya dönme enerji seviyesine geçişte, bir enerjinin absorplanması veya yayılması için molekülün dipol momentinin büyüklüğünde de bir değişim olması gerekir.

4.1.1.6 Elektronik spektrumlar

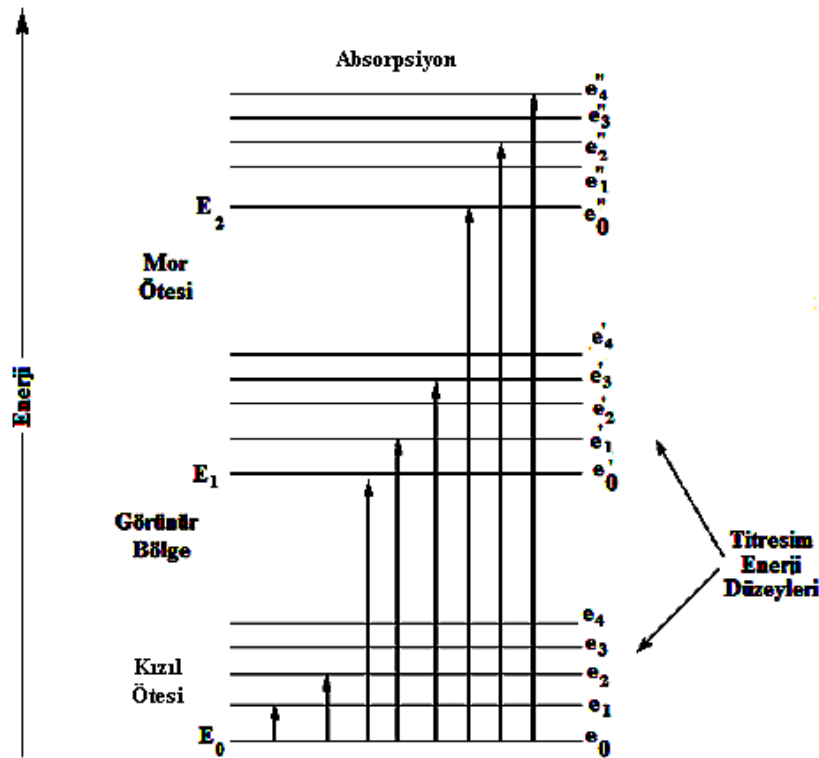
Moleküllerde bir elektronik enerji seviyesinden diğerine geçiş sırasında absorplanan veya yayılan enerji elektronik spektrumları oluşturur. Elektronik spektrumlar moleküldeki titreşim ve dönme hareketleri nedeni ile daha karmaşıktır. Atomlarda bir elektronun bir enerji seviyesinden diğerine geçmesi ile spektrumda tek bir çizgi veya birbirine çok yakın iki veya üç çizgi oluşur. Moleküllerde ise elektronik geçişler sırasında titreşim ve dönme seviyeleri de değiştiğinden, spektrumda birbirine yakın olarak sıralanmış pek çok çizgi oluşmaktadır.

Belirli bir elektronik ve titreşim seviyesi arasındaki geçiş için mümkün olabilen birden fazla dönme seviyesi arasındaki geçiş vardır. Bu nedenle; molekül tarafından birden fazla frekansa karşılık gelen enerji absorbe edilir. Sonuçta, spektrumda birbirine çok yakın olan pek çok çizgiden oluşmuş bir “elektronik band” elde edilir. Bandların topluluğuna band sistemi adı verilir. Elektronik enerji seviyelerinin de birden fazla olduğu düşünülürse bir molekülün elektronik spektrumunda birden fazla band sistemi olacağı açıktır.

Her bir elektron enerji düzeyi için olası birkaç titreşim enerji düzeyi, ve bunların her biri için de dönme enerji düzeyleri vardır. Sonuçta bir molekülde, bir atomdan farklı olarak çok sayıda olası enerji düzeyleri vardır.

Şekil 4.1 de E_0 , E_1 , ve E_2 ile gösterilen çizgiler sırasıyla, temel, birinci ve ikinci uyarılmış elektronik halleri, $e_0, e_1, \dots, e_4$; $e_0', e_1', \dots, e_4'$ ve $e_0'', e_1'', \dots, e_4''$ ise her bir elektronik enerji hali için titreşim enerji düzeylerini gösterir.

Buradan görüldüğü gibi temel ve uyarılmış enerji düzeyleri arasındaki fark, her bir elektronik enerji düzeyindeki titreşim enerji düzeyleri arasındaki farktan çok daha büyüktür (~ 10 - 100 kat). En büyük enerjiyi elektronik uyarılmalar ister. O nedenle molekülde elektronik uyarılmayı mor ötesi ve görünür bölgedeki ışınlar sağlar.



Şekil 4.1 Bir moleküldeki elektronik ve titreşim enerji düzeyleri diyagramı

Elektronik spektrumların incelenmelerinden elektronik seviyelerin enerjileri, çekirdekler arası uzaklık, bağ enerjileri ve kuvvet sabitleri gibi moleküler parametrelere bağlıdır. Elektronik geçişlerdeki enerji çok büyük olduğundan band sistemleri moleküler spektrumun görülen ışık ve ultraviyole bölgelerinde yer alır.

4.2 Kızıl Ötesi (IR) Soğurma Spektroskopisi

Kızıl Ötesi (Infrared, IR) spektroskopisi, temelleri 1800'lü yıllara dayanan ve William W. Coblentz' in elektromanyetik spektrumun kızıl ötesi bölgesini keşfetmesi ile geliştirilen bir yöntemdir. 1905 yılında Coblentz' in ilk IR spektrumunu çekmesiyle araştırma ve teknik alanlarında kullanılan önemli bir analitik yöntem olarak yerini almıştır.

“Kızıl Ötesi (Infrared, IR)” bölge elektromanyetik spektrumun, $12800-10 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılı yada $0.78-1000 \text{ }\mu\text{m}$ dalga boylu bölgesidir. Bu bölge yakın IR, orta IR ve uzak IR olarak üç bölgeye ayrılır. Yakın IR: $12800-4000 \text{ cm}^{-1}$ ($0.78-2.5 \text{ }\mu\text{m}$); orta IR: $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ ($2.5-50 \text{ }\mu\text{m}$); ve uzak IR: $200-10 \text{ cm}^{-1}$ ($50-1000 \text{ }\mu\text{m}$) aralığındadır. Bu bölgelerden en çok kullanılan $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ aralığında olan orta IR’ dir.

IR spektroskopisi nitel ve nicel analiz amaçlı olarak kullanılabilir. Bu yöntemden en çok organik bileşiklerin tanınmasında yararlanır. Nicel analizdeki uygulamaları daha azdır. Bir IR soğurma spektrumu, mor ötesi ve görünür bölge spektrumlarından farklı olarak, dalga boyu (μm) yada dalga sayısına (cm^{-1}) karşı geçirgenlik kaydedilerek alınır.

Elektromanyetik spektrumun kızıl ötesi bölgesinde, mor ötesi ve görünür bölgelerden farklı olarak elektronik uyarılmalar meydana gelmez. Titreşim ve dönme uyarılmaları için gerekli olan enerji, elektronik uyarılmalar için gerekli olan enerjiden çok daha azdır. 4000 cm^{-1} den daha küçük dalga sayılarındaki (yada $2.5 \text{ }\mu\text{m}$ ’ den daha büyük dalga boylarındaki) ışınlarla uyarılma olmaz; bu ışınların enerjisi ancak titreşim ve dönme uyarılmalarına yetebilir. Eğer örnek gaz ise, spektrum titreşim bandlarının yanında dönme bandlarını da içerebilir. Katı ve sıvı örneklerde, dönme hareketleri engellendiği için bu bandlar kaybolur, spektrum sadece titreşim bandlarını içerir.

Doğrusal bir molekülün titreşim dönme enerjisi;

$$E_{\text{tit-dön}} = \left(s + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 + J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (4.5)$$

dır. Molekül titreşim-dönme enerjisinin E' olduğu bir seviyeden E olduğu bir seviyeye geçerse ΔE kadar bir enerji yayar.

$$\Delta E = E' - E = (s' - s)h\nu_0 + [J'(J'+1) - J(J+1)] \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (4.6)$$

Titreşim seviyeleri arasındaki geçişler için, seçilebilirlik kuralına göre $\Delta s = \pm 1$ olması gerekir.

Yayılan enerjinin frekansı;

$$\nu = \nu_0 + [J'(J'+1) - J(J+1)] \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (4.7)$$

dır. Seçilebilirlik kuralına göre dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişlerde $\Delta J = \pm 1$ dir. Bu da

$$J' = J + 1 \text{ veya } J' = J - 1 \quad (4.8)$$

olduğunu gösterir. Bu durumda ν frekansı için iki ayrı eşitlik elde edilir. Her eşitlik belirli J değerleri için bir seri frekans verir. Serilerden biri için ν_R diğeri için ν_P sembolleri kullanılır ise;

$$J' = J + 1 \quad \nu_R = \nu_0 + 2(J + 1) \frac{h}{8\pi^2 I} \quad J = 0, 1, 2 \dots \quad (4.9)$$

$$J' = J - 1 \quad \nu_P = \nu_0 - 2J \frac{h}{8\pi^2 I} \quad J = 1, 2, 3 \dots \quad (4.10)$$

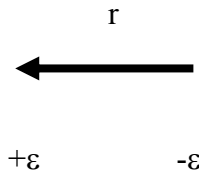
elde edilir. Elde edilen bu iki eşitlik benzer şekilde de yazılabilir.

$$\nu_R = \nu_0 + 2J \frac{h}{8\pi^2 I} \quad J = 1, 2, 3 \dots \quad (4.11)$$

$$\nu_P = \nu_0 - 2J \frac{h}{8\pi^2 I}$$

Yukarıdaki eşitliklere göre, titreşim-dönme bandı iki ayrı kısımdan oluşur; R dalı ve P dalı. (4.11) eşitliklerinde $J=0$ olamayacağından esas titreşim frekansı ν_0 spektrumda yer almaz. P ve R dalları ν_0 'ın sol ve sağ tarafında yer alırlar.

Moleküllerin dönme-titreşim spektrumlarına molekülün dipol momenti de etki eder. Molekülün bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden bir diğeri titreşim veya dönme enerji seviyesine geçişte, bir enerjinin absorplanması veya yayılması için molekülün dipol momentinin büyüklüğünde de bir değişikliğin olması gerekir.



Dipol momenti olan moleküller iki kutupludur. Bir taraftaki kutbun elektrik yükü $+ε$ diğeri taraftaki kutbun elektrik yükü $-ε$ ve aralarındaki uzaklık r ise dipol momenti;

$$\mu = \epsilon r \quad (4.12)$$

eşitliği ile tanımlanır. Dipol moment vektöryel bir büyüklüktür. Yönü daima negatif kutupdan, pozitif kutba doğrudur.

İki atomlu simetrik moleküllerin dipol momentleri yoktur. Simetrik titreşim hareketleri dipol momentini değiştirmeyeceğinden bu moleküller infrared bölgesinde enerji absorplayamaz veya yayamazlar.

Farklı atomlardan oluşan iki atomlu moleküllerin negatif ve pozitif kutupları olduğundan dipol momentleri vardır. Bu tür moleküllerde titreşim hareketleri sırasında elektrik yük merkezleri değişir. Bu da dipol momentin büyüklüğünü değiştireceğinden molekülün infrared bölgesinde titreşim-dönme bandı elde edilebilir. Şekil 4.2 (a) da doğrusal yapıda ve dipol momentli olan bir molekülün titreşim-dönme bandı gösterilmiştir. Görüldüğü gibi esas frekans ν_0 için bir çizgi elde edilememiştir. Çizgiler arasındaki uzaklık;

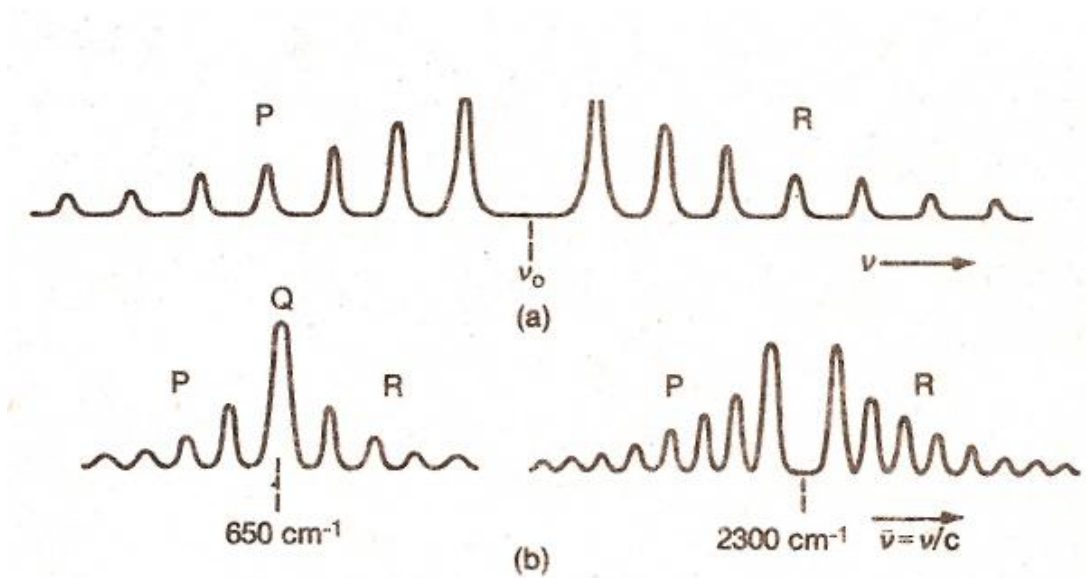
$$\Delta\nu = \nu_{j+1} - \nu_j = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (4.13)$$

ile gösterilir. Spektrumda bu uzaklığın ölçülmesi ile molekülün atalet momenti bulunur. İki atomlu bir molekül için atalet momenti;

$$I = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} r^2 \quad (4.14)$$

Olduğundan, iki atom arasındaki uzaklık kolaylıkla hesaplanır. m_1 ve m_2 moleküldeki atomların kütleleridir.

Karbondiyoksit molekülünün iki absorpsiyon bandı Şekil 4.2 (b) de görülmektedir. Karbondioksitin simetrik olan titreşim hareketi bir band oluşturmamaktadır.



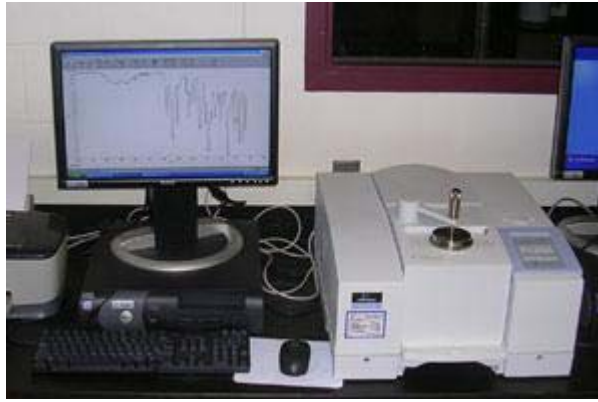
Şekil 4.2 (a) Doğrusal ve polar bir molekülün titreşim-dönme spektrumu (b) CO_2 in titreşim-dönme spektrumu

Simetrik olmayan gerilme hareketi için $\nu_2 = 2300 \text{ cm}^{-1}$ dir ve doğrusal molekülde olduğu gibi P ve R dallarını oluşturmuştur. 650 cm^{-1} deki band ise dejenere olan bükülme titreşimine aittir. Bu bandda P ve R dallarından başka esas frekans ν_3 de de bir Q dalı bulunmaktadır. Bunun nedeni bükülme hareketinde dipol momentin molekülün eksenine dik oluşudur. Bandda bir Q dalının oluşu, bu bandın bükülme hareketine ait oluşunu gösterir (Çınar, 1994).

4.2.1 Fourier Transform Spektrofotometreleri (FTIR)

IR soğurma spektrofotometrelerinde detektörlerle oluşturulan sinyal genelde zayıftır. Bu nedenle IR spektrofotometrelerinin ayırma gücü ve duyarlılığı düşüktür. Katlandırıldıklarında ardışık ortalama alınarak sinyal/gürültü (S/N) oranını iyileştirmek güç olur. Detektörde oluşan sinyali bir bilgisayar belleğinde, aynı anda çok sayıda ölçüm olarak biriktiren ve ortalamasını aldıktan sonra matematiksel Fourier dönüşümü sağlayan spektrofotometrelere Fourier Transform IR spektrofotometresi (FTIR) denir.

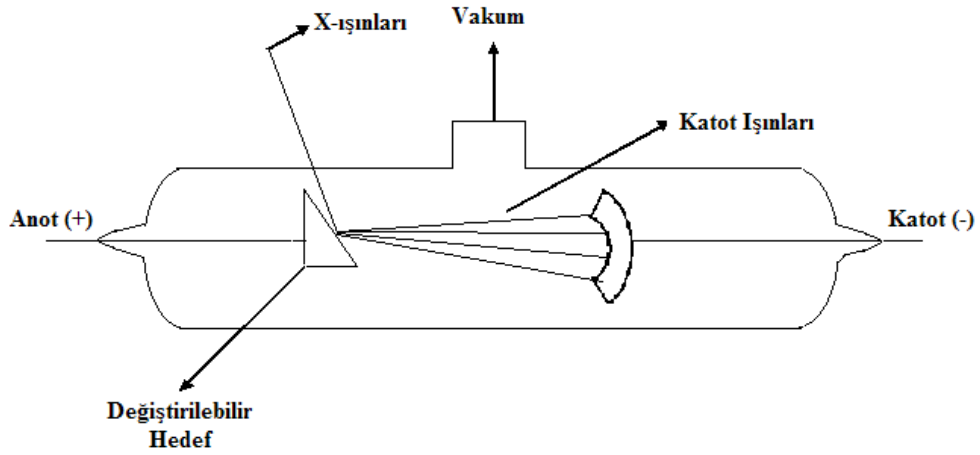
FTIR spektrofotometreleri daha çok orta IR bölgesinde kullanılırlar. Bu spektrofotometrelerin ayırma gücü yüksektir (0.1 cm^{-1}), bunlarla daha doğru ve tekrarlanabilir, duyar spektrumlar kaydedilir. Spektrum alma süresi birkaç saniye mertebesinde olup, çok hızlıdır.



Şekil 4.3 Fourier dönüşüm spektroskobu (FT-IR)

4.3 X-Işınlari Analizi

X-ışınları, görünür ışıktan çok daha kısa dalga boylarına ve dolayısıyla daha yüksek frekans ve enerjilere sahip elektromagnetik ışınlardır. Bir elementin X-ışınları spektrumunun oluşmasına hedef element atomlarında meydana gelen elektron geçişleri sebep olmaktadır. 1913-14 yılları arasında Henry G. J. Moseley yaptığı çalışmalarda, yüksek enerjili katot ışınlari bir hedefe odakladığında X-ışınlarının oluştuğunu saptamıştır. Şekil 4.4 de bir X-ışınları tüpü şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.4 X-ışınları tüpü

X-ışınları tüpünde katot ışınları, hedefteki atomların iç kabuklarından elektronlar koparırlar. Dış kabuklardaki elektronlar iç kabuklarda oluşan bu boşlukları doldurdukları zaman X-ışınları yayınlanır. Bir atomda elektronun, yüksek bir enerji düzeyinden temel enerji düzeyine geçmesi sonucunda oldukça büyük miktarda enerji açığa çıkar, elde edilen radyasyonun frekansı yüksektir. Buna karşı gelen dalga boyu X-ışınlarına özgü olup kısadır.

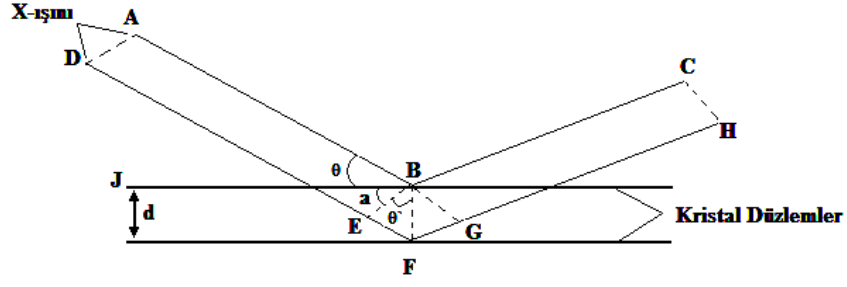
X-ışınları çeşitli dalga boylarındaki bileşenlerine ayrılabilir ve bu şekilde elde edilen çizgi spektrumları da fotografik olarak kaydedilebilir. Hedef olarak değişik elementler kullanıldığında değişik X-ışınları spektrumları elde edilir ve her bir spektrum sadece birkaç çizgi içerir. Buna göre, her bir maddeye özgü olan ve içerisinde birkaç karakteristik spektral çizgi içeren X-ışınları spektrumu vardır.

4.3.1 Kristallerin X-Işını Difraksiyonu (XRD)

Kristallerin yapısı hakkında bilinen bilgilerin çoğu X-ışını difraksiyonu deneylerinden öğrenilmiştir. Aynı dalga boyunda olan iki X-ışını aynı fazda ise bunlar üst üste binerek daha şiddetli bir dalga oluşturur, zıt fazda bulunan iki dalga ise birbirini tamamen yok eder.

Şekil 4.5 kristal düzlemleri arasındaki uzaklıkların, dalga boyları aynı olan X-ışınları ile nasıl tayin edileceğini göstermektedir. Işınlr paralel düzlemlerine bir θ açısı ile çarpar. Bu ışınların bir kısmı en üst düzlemden, bir kısmı da daha aşağıdaki düzlemlerden yansır. Eğer yansıyan ışınlar aynı fazda ise şiddetli bir yansımış ışın demeti oluşur.

Şekil 4.5 de alttaki ışının üsttekenden EF+FG kadar daha fazla yol aldığı görülmektedir. B ve G noktalarına gelen ışınların aldığı yolların farkı dalga boyunun tam iki katı ise bu ışınlar aynı fazda olurlar.



Şekil 4.5 Bragg eşitliğinin türetilmesi

$$EF + FG = n \lambda \quad (4.15)$$

Burada n bir tam sayıdır.

ABE dik üçgen olduğundan

$$\theta + \alpha = 90^\circ \quad (4.16)$$

dir. JBF de bir dik üçgen olup

$$\theta' + \alpha = 90^\circ \quad (4.17)$$

dir. Bu yüzden θ' açısı θ ya eşittir. θ' açısının sinüsü EF/BF dir. BF doğru parçası d ye eşit olduğundan

$$\sin \theta = \frac{EF}{d} \quad (4.18)$$

veya

$$EF = d \sin \theta \quad (4.19)$$

yazılır. Benzer şekilde

$$FG = d \sin \theta \quad (4.20)$$

bulunur. Böylece

$$EF + FG = 2d \sin \theta \quad (4.21)$$

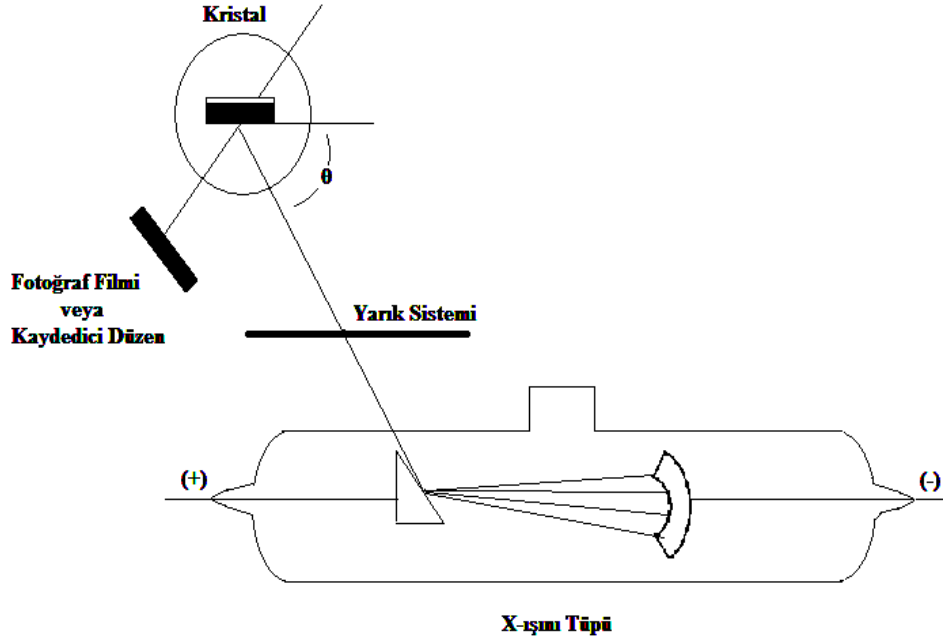
Olur. EF +FG, $n\lambda$ ya eşit olduğundan

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.22)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitli Henry Bragg ve oğlu William Lawrance Bragg tarafından 1913 yılında türetilmiş olup Bragg eşitliği olarak bilinir.

Belli bir dalga boyunda olan X-ışınları ile birbirinden d kadar uzaklıkta olan düzlem takımından farklı açılarla yansımalar elde edilecektir. Bu yansımalar $n = 1, 2, 3$ ve diğer yansımalar karşı gelirler ve birinci mertebeden, ikinci mertebeden, üçüncü mertebeden ve diğer mertebelerden yansımalar olarak isimlendirilirler. Mertebelerin artması ile θ artar, yansıyan ışının şiddeti azalır.

Şekil 4.6 da bir X-ışını spektrometresi şematik olarak gösterilmektedir. Bir yarıklı sistemden X-ışını demeti döner bir masa üzerine yerleştirilmiş olan kristale çarpar. Bir detektör (fotoğraf plağı veya iyonlaşma odası) şekilde görüldüğü gibi yerleştirilir. Kristal döndürüldükçe, Bragg eşitliğini sağlayan açılarda kuvvetli sinyaller elde edilir. Birim hücrelerin ön yüzeyinde oluşan yansımalar yanında atomların bulunduğu, düzenli olarak yerleşmiş tüm düzlemlerde yansımaya neden olur. Bu yüzden her ne kadar d değeri ile birim hücre kenarı arasında matematiksel bir ilişki varsa da bu ilişkinin mutlaka birbirine eşit olması gerekmez.



Şekil 4.6 Kristallerin X-ışınları Difraksiyonu

X-ışınları analizi ile polikristal yapılı malzemelerin yapı ve kompozisyonları hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi edinilebilir. Analiz edilen malzeme kristal yapıda toz, katı kütle veya film şeklinde olabilir. Ölçüm için gerekli olan malzeme boyutu birkaç miligram seviyesinde olabilir. Ölçüm için, katı haldeki örnek numunesi bir numune tutucu üzerine monte edilerek, kullanılan difraktometrenin özelliğine bağlı olarak yatay veya dikey olarak konumlandırılabilir.

4.4 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

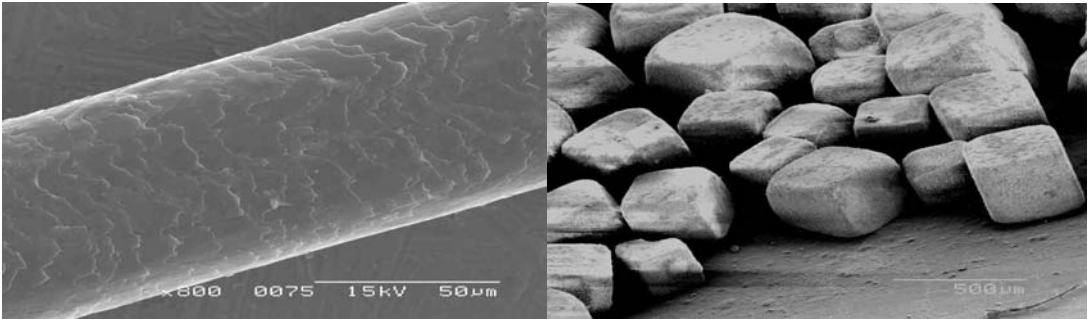
4.4.1 Giriş

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümlerinin temel prensibi, birincil elektron ışınları tarafından uyarılan yüzeyden yayılan ikincil elektronların ortaya çıkarılması ile yüzey şeklinin bir görüntüsünün oluşturulmasına dayanır. Elektron ışınları örnek üzerine gelir, ışının pozisyonuna göre detektörler tarafından saptanan sinyaller ile bir şekil oluşturulur.

4.4.2 Tarama İşlemi

Tipik bir SEM de elektronlar tungstenden veya lantanyum hekzaboridden (LaB6) yapılmış bir katottan anoda doğru hızlı bir şekilde ve de termoiyonik olarak yayılırlar. Katotlarda tungsten kullanılma nedeni, tungstenin metaller içinde en yüksek erime noktasına ve en düşük buhar basıncına sahip olan metal olmasıdır. Bu suretle katot, elektron emisyonunun gerçekleştirilebilmesi için yüksek sıcaklıklara dek ısıtılabilir.

Kullanılan elektron ışını genellikle 100 eV ile 50 keV arasında bir enerjiye sahiptir ve bu ışın, bir veya iki adet kondansatör mercekle 1-5 nm aralığında değişen boyutlarda odaksal bir noktaya toplanır. Işın objektif mercekler içinde bulunan bir çift bobinin üzerinden geçer. Bu bobinler ışının dikdörtgen bir alana sahip kafes biçiminde örnek yüzeyinden sapmasına neden olur. Birincil elektronlar yüzeye çarpmaları ile birlikte, örneğin atomları tarafından elastik olmayan bir şekilde saçılırlar. Saçılma sonucunda birincil elektron ışınları yayılarak etkileşim hacmi olarak bilinen ve gözyaşı damlası şeklinde olan bir hacmi doldurur, yüzeyde bulunan ve 100 nm den küçük olan derinlikleri 5µm ye kadar genişletirler. Bu bölgede meydana gelen etkileşimler, sonradan ortaya çıkan ve detektörler tarafından bir şekil tasvir etmek üzere kaydedilen elektron emisyonlarına öncülük ederler.



Şekil 4.7 Saç teli ve sofr tuzunun SEM görüntüleri



Şekil 4.8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

4.5 Transmisyon Elektron Mikroskopisi (TEM)

Bu mikroskopta elektron ışını çok ince bir örneğe yönlendirilir. Elektron mikroskobunda, projeksiyon mercekleri olarak adlandırılan mercekler gerçek görüntüyü flouresans ya da fotografik film üzerine düşürmelidir, çünkü gözümüz elektron görüntüsünü doğrudan göremez. Tem için kullanılan örnekler çok ince olmalıdır. 10-20nm (100 atom kalınlığı) kadar ince örnekler özel yöntemlerle hazırlanabilmektedir.



Şekil 4.9 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

4.6 Raman Spektroskopisi

Bir numunenin GB veya yakın-IR monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına *Rayleigh saçılması* denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı

elastik olmayan saçılma olayı ise *Raman saçılması* adını alır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre 104-105 kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem *Raman spektroskopisi* adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yönteme *Lazer Raman Spektroskopisi* adı da verilir. Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizine uygulanır.

Analitik Uygulamalar:

Raman spektroskopisi yöntemi ile katı sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Katı ve sıvı örnekler bir kapiler cam veya kuvarz tüpte tutularak spektrumu çekilir. Lazer ışığı ile temasta olan örnek bozunmuyorsa oluşan yerel sıcaklık artışlarını önlemek için örneğin döndürülmesi veya bir pompadan gönderilen bir sıvı ile soğutulması gerekebilir.

Raman spektroskopisi yöntemi ile daha çok nitel analiz yapılır. Bu amaçla izlenen yol. infrared spektrumlarının yorumunda izlenen yola benzer. Bir molekülün Raman ve infrared spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi ile nitel analiz daha kolaylaşır.

Moleküllerin yapısında bulunan $-C=C-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-S-S-$, $-C-O-C-$ türü titreşimler ile halkalı bileşiklerde gözlenen halka daralması-halka genişlemesi titreşimi oldukça şiddetli Raman hatlarının gözlenmesine yol açar. Böylece infrared spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar Raman yöntemi ile rahatça ölçülebilir.

İnfrared spektroskopisinde çözücü olarak kullanılamayan su, Raman spektroskopisinde sık kullanılır. Su moleküllerinin neden olduğu Raman hatları oldukça zayıftır. Suyun bu yöntemde kullanılabilen bir çözücü olması, birçok biyokimyasal ve farmasotik maddenin nitel analizinde infrared yönteminin aksine büyük bir kolaylık sağlar. Raman spektroskopisi yönteminin infrared spektroskopisi yöntemine göre bir başka üstünlüğü de aynı aletle hem yakın infrared hem normal infrared, hem de uzak infrared bölgelerindeki bilgilerin elde edilebilmesidir. Bilindiği gibi, infrared spektroskopisinde bu üç bölge için aletin parçalarının

ayrı ayrı özelliklere sahip olması yani farklı spektrometrelerin kullanılması gerekir. Yakın infrared ve uzak infrared spektrofotometrelerinin bulunmadığı laboratuvarlarda Raman spektrofotometresi ile gerekli spektroskopik bilgiler edinilebilir.



Şekil 4.10 Raman spektroskopisi

4.7 X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), yüzey karakterizasyonlarında kullanılan önemli spektroskopi tekniklerinden biridir. Bu teknikte, yayınlanan elektronların kinetik enerjileri önemlidir. Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da adlandırılan bu yöntem, 1981 yılında fizik dalında Nobel ödülü kazanan K. Siegbahn tarafından geliştirilmiştir. XPS yöntemi, numunenin atomik bileşimi hakkında bilgi vermekle kalmaz aynı zamanda incelenen elementin bileşik yapısı ve elementlerin yükseltgenme basamağı hakkında da fikirler verir. Bir atoma düşük vakum ortamında ($10^{-8} - 10^{-9}$ torr) gönderilen $h\nu$ enerjili monokromatik X-ışını demeti, atomun bağlanma enerjisi (E_b) seviyesindeki K kabuklarından bir elektronu koparır.



Pozitif yüklenen ve elektronik olarak uyarılmış atomlar oluşur. Fırlatılan elektronlar atomların iç orbitallerinden çıktığı için bu işlem esnasında oluşan iyon uyarılmış haldedir (M^{+*}). Yayınlanan elektronların kinetik enerjisi (E_k) spektrometre yardımıyla ölçüldükten sonra bağlanma enerjisi

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (4.24)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Buradaki w , spektrometrenin iş fonksiyonu olup elektronun oluşturulduğu ve ölçüldüğü elektrostatik ortam için düzeltme faktörüdür. Hesaplanan bağlanma enerjisi, elektronun yayınlandığı atoma özgü karakteristik bir değerdir. Her elementin elektronları için bağlanma enerjileri önceden belirlenmiş olup, nitel analizlerde bu değerler kullanılır.

Mg veya Al $K\alpha$ kaynağı ile bütün elementlerin karakteristik bağlanma enerjilerini hesaplamak mümkündür. Eb değerleri -1500 eV ile +1500 eV arasında değişir. Uyarılan bir iyonun iç orbital boşluğu, dış orbital elektronu tarafından doldurulurken bir enerji ortaya çıkar. Bu enerji, iyondan bir elektron daha koparıp fırlatırsa, fırlatılan bu elektronlara Auger elektronu denir. Auger elektronlarının kinetik enerjilerinin ölçümüne dayanan spektroskopi tekniğine ise Auger elektron spektroskopisi (AES) denir (Rahman v.d., 2003).

XPS spektroskopisi ile bir yüzeydeki atomların birbirine oranı deneysel olarak hesaplanabilir (Kolasinski v.d., 2002). Bu oran, teorik olarak hesaplanan oran ile karşılaştırılmak suretiyle, modifiye yüzeyin elde edilip edilemediği hakkında fikir verebilir. Deneysel oran hesabı için kıyasalanacak atomların bağlanma enerjisi bölgesi XPS ile taranıp, fit programları ile pik bölgesi altındaki alanlar hesaplanarak elementler arası bir oran elde edilebilir (Baranton ve Bélanger, 2005).

5. HESAPSAL YÖNTEMLER

Hesapsal kimya, tüm kimyasal yapılara ve tepkimelere moleküler düzeyde bakar ve moleküler yapının en dayanıklı olduğu geometrik parametreleri kullanarak, tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri bulmayı amaçlar.

Anataz faz Degussa P25 tozunun en çok bulunan fazıdır. Anataz partiküllerinin yüzeyi ağırlıklı olarak (101), (100) ve (001) örgü düzlemlerinden oluşur. Anatazın düşük indis düzlemlerinin yapı ve kararlılığı üzerine bazı teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır (Homann v.d., 2004). Bu çalışmalara göre anataz (101) ve (001) yüzeyleri anataz (100)'den biraz daha kararlıdır. Diğer yanda, (001) yüzeyi en fazla fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Bu yüzden, ametal katkının TiO_2 'in elektronik özelliklerine etkisini incelemek için anataz kristalinden kesilen stokiyometrik, nötral $\text{Ti}_9\text{O}_{27}\text{H}_{18}$ kümesi ve katkılandırılmış örnek kümeler modellenenecektir stokiyometrik, nötral kümelerin kullanımı, küme ile formal yüklerin ilişkilendirilme problemini engeller. Bu küme yaklaşımı kuantum mekaniksel hesaplamalarda basit ama başarılı bir yöntemdir. Kümenin boyutunun oksit yüzeyinin elektronik özellikleri üzerine fazla bir etkisi yoktur (Jug ve Bredow, 2004). Bununla beraber serbest kümeler gerçek kristalden daha fazla yüzey alanına sahiptir. Yüzey alanını düşürmek için kullanılan en iyi metod yüzeydeki doymamış atomları kristal çevresindekilere benzeyen diğer tip atom veya gruplarla doyurmaktır. DFT hesaplamaları, hibrid B3LYP fonksiyoneli, çift zeta temel seti ile gerçekleştirilecektir. Katkılandırılmış TiO_2 fotokatalizörlerinin optimum geometrik yapıları, sınır-orbital enerjileri, band boşluğu enerjileri ve katalizör yüzeyindeki atomların Mulliken Yük Dağılımları hesaplanacaktır.

Anataz için birim hücre örgü sabitleri ile tetragonal yapıya sahiptir $a = b = 3,78 \text{ \AA}$ ve $c = 9,51 \text{ \AA}$ (Kılıç ve Çınar, 2009). Yapı taşı TiO_6 sekizyüzeyli ve köşelerde oksijen vardır. Her sekizyüzeylinin sekiz komşusu, dört paylaşılan bir kenar ve dört köşe vardır. Ti^{4+} katyonlar, altı O^{2-} anyon ve oksijen atomları ile üç titanyum atomuna bağlıdır. Anataz yüzey tespit deneyleri yapılmıştır. Lewis adsorbe su moleküllerinin varlığı nedeniyle asidiktir. Anataz yüzeyinde su adsorpsiyon iki farklı mekanizma, yani dissosiyatif adsorpsiyon ve moleküler adsorpsiyon gerçekleşir. Moleküler adsorpsiyon için Ti^{4+} katyonları vardır. Üç su molekülleri Ti^{4+} katyonuna bağlıdır.

İki yeni model, yerdeğiştirmiş ve kristal yapının içine girmiş N-katkılı fotokatalizörler kuantum mekaniksel tekniklerle geliştirilmiştir. Yerdeğiştirmiş yapı N-katkılı TiO_2 iki N atomu iki O atomu yerine ve bir oksijen boşluk oluşturarak yerleştirilmiştir. Prensip olarak,

azot ve oksijen farklı yüke sahip olduğu için bir boşluk yaratıldı, böylece yük dengesi sağlandı. Kristal yapının içine girmiş N-katkılı TiO_2 modelinde, iki N atomu eklenir ve üç O atomu ve dummy atomların yerini alır. Her C ve S-katkılı TiO_2 için üç yeni model uyarlanmıştır. Katyonik yerdeğiştirmiş modelde, bir Ti atomunun yerine, C ve S atomu, anyonik yerdeğiştirmiş modelde ise, oksijen atomunun yerine C ve S atomu yerdeğiştirmiştir. Kristal yapının içine girmiş olan C-katkılı modelde, karbon üç oksijen ve bir boşluğun içine yerleşmiştir.

Tüm hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi DFT yöntemi Gaussian 03 (Frisch v.d., 2003) paket programı ve elektron korelasyonuna dayanarak yapılmıştır. DFT hesaplamaları, B3LYP fonksiyonu, Hartree-Fock HF ve Lee-Yang-Parr ilişkisi fonksiyonel ile yapıldı. Çift zeta LanL2DZ temel seti kullanılmıştır. Katkılı, terminal hidrojenler, OH grupları ve adsorbe su molekülleri hesaplamalar boyunca serbest bırakıldı. Katkılı ve boşluk pozisyonları en düşük enerji yapılarını bulmak için optimize edilmiştir. Kümelerin optimize geometrileri ve anyon-katkılı ve katkısız fotokatalizör yüzeylerde atomların dağılımları, sınır orbital enerjileri, band-aralığı enerjileri ve Mulliken geometrik parametrelerini elde etmek için hesaplandı.

5.1 Moleküler Mekanik Yöntemleri

5.1.1 Giriş

Moleküler mekanik yöntemleri, doğada belirlenebilen fizik yasaları ölçüsünde, kuantum mekaniğini kullanmaksızın, klasik fizik kanunlarına dayanarak moleküler özellik hakkında öngöründe bulunur.

Moleküler mekanik yöntemleri oldukça hızlı yöntemler olup, enzimler gibi çok büyük moleküler sistemleri dahi kolaylıkla hesaplayabilirler. Fakat genellikle normal haldeki sistemlere ilişkin parametreleri kullanırlar ve sonuç olarak bağ oluşumu-bağ kırılması işlemlerine ilişkin geometrileri bulamazlar (Stewart, 1990).

Günümüzde pek çok değişik moleküler mekanik yöntemi vardır. Her yöntem tanımladığı kuvvet alanı ile karakterize edilir. Bir kuvvet alanı aşağıdaki özellikleri ile tanımlanır:

- i) Bir molekülün potansiyel enerjisinin atomlarının pozisyonlarına göre nasıl değiştiğini gösteren bir seri denklem,
- ii) Bir elementin tüm özelliklerini belirleyen bir seri atom tipi

Atom tipleri çevresine de bağılı olarak bir elementin pek çok değişik özelliği ve davranışını belirler. Örneğin bir karbonil grubundaki karbon atomu, üç hidrojene bağılı olan metil grubundaki karbon atomundan farklı olarak düşünülür. Atom tipi hibridleşmeye, elektrik yüküne ve bağılı olduğu diğer atomlara göre değişir. Denklemleri ve atom tiplerini deneysel değerlere benzetmek için kullanılan parametre setleri kuvvet sabitlerini tanımlar.

Moleküler mekanik hesaplamaları moleküler sistemdeki elektronlarla hiç ilgilenmez. Bunun yerine çekirdekler arası etkileşimlere dayalı hesaplamaları gerçekleştirirler. Elektronik etkiler kullanılan parametreler yardımıyla kuvvet alanlarına katılmışlardır. Bu yaklaşım moleküler mekanik yöntemlerini hesapsal olarak kullanılmakta olan en ucuz yöntem haline getirir. Bu nedenle binlerce atom içeren çok büyük sistemler için dahi rahatlıkla kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemlerin de bazı kısıtlamaları mevcuttur. Bunlar arasında en önemli olanları aşağıda sıralanmıştır:

i) Her kuvvet alanı parametrelerine bağılı olarak sadece kısıtlı sayıda molekül grubu için doğru sonuçlar verebilmektedir. Her molekül için doğru sonuç verebilecek belirli bir kuvvet alanı yoktur.

ii) Elektronların hesaba katılmaması moleküler mekanik yöntemlerinin elektronik etkilerin üstün olduğu kimyasal olayları açıklayamadığını gösterir. Bu yöntemler bağ oluşumlarını ve bağ kırılmalarını asla açıklayamazlar. Elektronik yapıdan kaynaklanan moleküler özellikler moleküler mekanik hesaplamalarıyla bulunamazlar (Foresman ve Frish, 1996).

Moleküler mekanikteki bakış açısı, bir molekülü aralarında elastik restore edici kuvvetlerin bulunduğu bir atomlar topluluğu olarak düşünmektir. Bu kuvvetler moleküldeki her yapısal özelliğin değişimi ile ilgili olan basit fonksiyonlarla tanımlanır. Genelde her bağ gerilmesi, bağ bükülmesi, dihedral açı ve bağılı olmayan atomlar arasındaki etkileşimler için ayrı fonksiyonlar kullanılır. Bu fonksiyonların tümü belirli bir molekül için kuvvet alanını tanımlar.

5.1.2 Moleküler Mekanik Kuvvet Alanı

Moleküler modellemede kullanılan pek çok kuvvet alanı, molekül içi ve moleküller arası kuvvetlerin dört bileşenli bir modeliyle açıklanır. Enerjideki hatalar bağ uzunluklarının ve bağ açılarının denge değerlerinden sapmaları sonucu oluşur. Bağların dönmesi ile enerjinin nasıl değiştiğini gösteren bir fonksiyon vardır. Ve ayrıca kuvvet alanı sistemin birbiri ile bağılı olmayan parçaları arasındaki etkileşimleri içeren terimleri de barındırır. Daha ileri kuvvet alanları bazı ek terimler de içerebilir. Fakat her zaman için bu dört bileşeni içermek

durumundadır. Bu gösterimin en etkileyici özelliği bağ uzunlukları, bağ açıları ve bağlardaki dönmelerden dolayı değişen iç koordinatları rahatlıkla gösterebilmesidir. Bu da kuvvet alanı parametrelerindeki değişimlerin, sonuçları nasıl etkilediğini gösterir.

5.2 Elektronik Yapı Yöntemleri

5.2.1 Giriş

Elektronik yapı yöntemlerinin esas amacı atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir. Elektronik yapı yöntemleri, kuantum mekaniği ilkelerini kullanarak moleküle ilişkin enerji ve diğer parametreleri Schrödinger denklemini çözerek elde eder.

Temelde elektronik yapı yöntemleri, moleküler orbitalleri atomik orbitallerin doğrusal bileşimleri olarak ifade ederek, çeşitli seküler determinantlar kurarlar. Bu determinantlardan birçok integraller oluşur. Seküler determinantları çözerek dalga fonksiyonlarını belirler (Atkins, 1998).

Çok küçük sistemler için dahi hesapların yapılabilmesi ve belli sonuçların elde edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle elektronik yapı yöntemlerinde çözüm için bazı matematiksel ve fizikokimyasal yaklaşımlar kullanılır. Tüm bu yaklaşımlarda, elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Bu büyüklüklere dayalı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilir.

Bu hesaplamalar aşağıda sıralandığı şekilde gerçekleşir:

- i) Sistemin Hamilton operatörü yazılır ve Schrödinger denklemi kurulur.
- ii) Dalga fonksiyonu için uygun bir matematiksel fonksiyon seçilir ve bu fonksiyonun değişken parametreleri bulunur.
- iii) Parametrelerdeki değişkenlere göre molekülün enerjisi için;

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (5.1)$$

eşitliğinin minimum değeri hesaplanır. Bu eşitlikte;

H : Hamilton Operatörü

ψ : Moleküler dalga fonksiyonu

ψ^* : Dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksi

dir (Levine, 1988).

Elektronik Yapı Hesaplamaları, günümüzde kullanıldığı hali ile üç ana bölüme ayrılabilir.

1. Yarı ampirik yöntemler
2. Ab initio yöntemler
3. Fonksiyonel yoğunluk yöntemi

Daha çok sayıdaki molekülün yapısını belirleyebilmek için yarı ampirik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bazı yaklaşımlara göre Hamilton operatörünün basitleştirilmiş şeklini kullanırlar. Aynı zamanda, deneysel bulgulara dayalı özel parametrelere ihtiyaç duyarlar. Her iki yöntemin sonucunda da esas olarak elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Daha sonra bu büyüklüklere bağlı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilebilir. Örneğin dayanıklı bir molekülün en düşük enerjisi bu molekülün temel konumundaki yapısına karşılık gelir ve bu şekilde moleküldeki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmış olur. Ayrıca bir reaksiyonda meydana gelen geçiş konumu komplekslerinin geometrik yapıları ve enerjileri de aynı yöntemlerle bulunabilir.

5.2.1.1 Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda, sistemlerin konumları dalga fonksiyonu ile gösterilir. Dalga fonksiyonu; sistemin koordinatlarına ve zamana bağlı olan bir fonksiyondur. Potansiyel enerji zamana göre değişmediğinden dalga fonksiyonu koordinatlara ve zamana bağlı olan iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir. Bunun sonucunda Schrödinger denklemi iki ayrı parçaya ayrılmış olur (Çınar, 1988). Kimyasal hesaplamalarda odak nokta, zamandan bağımsız olan olaylardır ve bu nedenle zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılır. Schrödinger denkleminin özdeğerleri değişik durağan hallere karşılık gelir (Foresman ve Frish, 1996).

Kuantum mekaniğinin temeli olan Schrödinger denklemi;

$$H\psi = E\psi \quad (5.2)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte; H, Hamilton operatörü; E, sistemin toplam enerjisi; ψ , dalga fonksiyonunu göstermektedir (Hanna,1981). Hamilton operatörü sistemin toplam enerji operatörüdür. E, sabit bir değer olup Hamilton operatörünün özdeğeridir. Dalga fonksiyonu ise Hamilton operatörünün öz fonksiyonudur. Moleküler sistemin Hamilton operatörü, elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerji operatörleri, molekülde yer alan tüm yüklü

tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşimler, çekirdeklerin ve elektronların spin ve orbital hareketlerinden kaynaklanan manyetik momentler arasındaki etkileşimleri içerir. Bu nedenle, moleküler orbital hesaplamaları yapılırken moleküle ait olan Hamilton operatörünün tamamı kullanılmaz. İleride açıklanacak olan bazı yaklaşımların kullanımı ile çekirdeklere ait olan kinetik enerji operatörleri ihmal edilir ve manyetik etkileşimlerin olmadığı kabul edilir. Sonuçta, molekülün elektronik enerjisi E'ye karşılık gelen Hamilton operatörü;

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \left(Z_{\mu} / r_{\mu i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 1/r_{ij} \quad (5.3)$$

şeklini alır (Lowe, 1993). Bu eşitlikte i ve j altlıkları n tane elektron için, μ ise N tane çekirdek için kullanılmıştır. Eşitlik (3.13)'deki birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdekler ile elektronlar arasındaki Coulomb çekme enerjisini, üçüncü terim ise elektronlar arasındaki itme enerjisini göstermektedir. Diğer taraftan çekirdekler arasındaki itme enerjisi bu eşitliğe konulmamıştır. Çekirdekler arasında itme enerjisi;

$$V_{nn} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\gamma=\mu+1}^N (Z_{\mu} Z_{\gamma} / r_{\mu\gamma}) \quad (5.4)$$

dir. Bu eşitlikte;

V_{nn} : Çekirdek - çekirdek itme enerjisini,

Z : Çekirdeklerin atom numarasını,

r : Çekirdekler arası uzaklığı

göstermektedir. Moleküldeki toplam çekirdek sayısı N'dir. μ, γ altlıkları çekirdekler için kullanılmıştır.

5.2.1.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniği prensipleri ile molekülün yapısı açıklanırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır. Daha sonra molekülün enerjisi bulunur. Molekülün enerjisi, atomların enerjilerinin toplamından küçükse molekül dayanıklıdır. İki enerji arasındaki fark moleküldeki bağ kuvvetinin bir ölçüsüdür. Fakat en basit molekül için bile kuantum mekaniği prensipleri kullanılarak hesapların yapılması ve sonuçların elde edilmesi çok zordur. Bu nedenle moleküler eşitliklerin yazılışında “Born-Oppenheimer Yaklaşımı” kullanılır.

Kuantum mekaniksel yarı - ampirik yöntemler ve *ab initio* yöntemlerin her ikisi de Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanır. Hesaplamaların kolaylaşması açısından Born-Oppenheimer yaklaşımı büyük önem taşır. Elektronlar ve çekirdekler arasındaki kütle farkı göz önünde bulundurulduğunda, elektronlar çekirdeklere oranla çok daha hafiftir. Elektronların çekirdeklere göre çok büyük bir hızla hareket etmeleri Born-Oppenheimer yaklaşımının dayanak noktasını oluşturur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, Schrödinger denklemini molekülde bulunan tüm tanecikler için çözmek yerine, çekirdekleri sabit noktalarda kabul ederek, sadece çekirdeklerin bu belirli yerlerinden doğan etki alanı içindeki elektronlar için çözmek yeterlidir (Lowe, 1993).

Moleküler orbital dalga fonksiyonu nükleer ve elektronik dalga fonksiyonunun çarpımı olarak;

$$\psi = \psi_N \cdot \psi_e \quad (5.5)$$

yazılabilir. Burada ψ_N , çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu ve ψ_e , elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonudur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, çekirdekler elektronlardan daha ağırdır ve bu nedenle hareketleri çok yavaştır. Çekirdeklerin hareketleri elektronların hareketleri yanında ihmal edilebilir. Ve molekülün dalga fonksiyonu olarak ψ_e kullanılabilir. Born-Oppenheimer Yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerji;

$$E = \int \psi^* H \psi d\tau \quad (5.6)$$

ile gösterilir. Bu eşitlikte; ψ , moleküldeki tüm elektronların hareketlerini gösteren dalga fonksiyonu; H, çekirdeğin etki alanı içinde hareket etmekte olan elektronların toplam enerji operatörüdür.

Daha sonra çekirdeklerin yerleri değiştirilerek aynı hesaplamalar tekrar edilebilir ve bu şekilde molekülün potansiyel enerji yüzeyi elde edilebilir. Born-Oppenheimer yaklaşımının güvenilirliği ekzite haller için az olup, normal haldeki moleküller için iyidir.

5.2.1.3 Varyasyon Teoremi

Bu teorem molekülün gerçek dalga fonksiyonu yerine uygun olan yaklaşık bir fonksiyonun kullanılmasını sağlar.

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau \succ E_0 \text{ 'dır.} \quad (5.7)$$

Burada,

Φ : Elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonu,

E_0 : Molekülün temel halindeki mümkün olan en düşük enerjisi

dir. Bu eşitlik “Varyasyon Teoremi” olarak bilinir. Varyasyon teoremi ile molekülün dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi kolaylıkla hesaplanabilir. İntegralin minimum değeri molekülün enerjisinden biraz daha yüksektir, fakat gerçek değerine oldukça yakın bir değerdir. Varyasyon teoremi ile moleküler orbital dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi hesaplanır. Bu teorem ile moleküler orbital hesaplamalarında molekül bir bütün olarak düşünülür ve atomik orbitallerin kullanılması ile moleküler orbital ve moleküler enerji seviyeleri hesaplanır (Hanna, 1981).

5.2.1.4 Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO)

LCAO "Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu" yöntemi; moleküllerin gerçek dalga fonksiyonları yerine kullanılabilecek uygun bir dalga fonksiyonu yazmak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Buna göre, bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden çok uzak mesafelerde iseler kovalent bağları oluşturan elektronların atomik orbitallerde bulundukları kabul edilir. Bu nedenle, LCAO metodunda molekülün dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılabilir (Levine, 1988).

$$\psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3 + \dots + C_n\chi_n \quad (5.8)$$

Bu eşitlikte;

ψ : Moleküler dalga fonksiyonu

$\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_n$: Atomik orbital dalga fonksiyonları

$C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$: Dalga fonksiyonunun katsayıları

5.2.2 Yarı-ampirik Yöntemler

5.2.2.1 Giriş

Yarı-ampirik yöntemler, moleküler mekanik yöntemleri gibi deneysel olarak belirlenmiş parametreleri kullanırlar. Ab initio yöntemleri gibi esas olarak kuantum mekaniksel yöntemlerdir. Yarı-ampirik yöntemlerle ab initio yöntemler arasındaki esas fark, yarı-ampirik yöntemlerde büyük ölçüde yaklaşımların yapılmış olmasıdır. Bu yaklaşımlar sonucu, çok büyük sayıdaki terim hesaplanmaz. Yaklaşımlarda kullanılan parametrelerin deneysel bilgiye

dayanarak kullanılıyor olması yöntemin kimyasal açıdan kullanılabilir ve güvenilir olmasını sağlar.

Yarı-ampirik yöntemlerde integrallerin çoğu, spektroskopik veriler veya iyonlaşma enerjileri gibi fiziksel özelliklerden faydalanarak ve belli integralleri sıfıra eşitlemek için bir dizi kural kullanılarak hesaplanır.

Daha önce açıklanmış olan hesaplama yöntemlerinin çok sayıda elektron içeren büyük moleküllere uygulanması imkansızdır. Bilgisayar teknolojisinin gelişimi, ab initio hesaplamaların yapılabilmesini sağlamış olsa da polimer ve biyolojik moleküller gibi düzinelerce atom içeren büyük moleküller için bu yöntemler hala kullanılamamaktadır. Bu nedenle yarı-ampirik yöntemlerin geliştirilmesi zorunlu olmuştur.

Yarı-ampirik yöntemler bazı yaklaşımlara ve deney sonuçlarına dayalı olan parametrelere ihtiyaç duyarlar. Bu yöntemler, Hartree-Fock SCF yöntemi esasına dayanırlar. Yaklaşımlar yapılarak Fock matrisinin hesaplanması kolaylaştırılmıştır. Yöntemlerin güvenilirliği her şeyden önce parametrelerin doğru olmasına bağlıdır. Yarı-ampirik yöntemler günümüzde yaygın olarak kullanılan popüler yöntemler olmakla birlikte, yeterli deneysel bilginin olmaması, uygulamalarında sorunlar çıkarmaktadır. Ayrıca parametrelerin optimize edilmesi çok fazla zaman almakta, birden fazla parametrenin aynı anda optimize edilmesi bazı zorluklar çıkarmaktadır. Çünkü parametrelerin bir bölümü birbirine bağlıdır. Bir parametre optimize edilirken yapılan değişiklik, diğer parametrelerinde değişmesine neden olur. Kuantum mekaniksel yarı-ampirik yöntemler ilk olarak konjuge π sistemli moleküller için geliştirilmiştir.

5.2.3 Ab Initio Yöntemler

Ab initio yöntemlerde, seküler determinanttan çıkan tüm integrallerin çözümü denenmektedir. Ab initio yöntemler, moleküler mekanik ve yarı-ampirik yöntemlerin aksine deneysel parametrelerden hiçbir şekilde yararlanmazlar. Bunun yerine tamamen kuantum mekaniği ilkelerini kullanırlar. Ab initio kelime anlamı olarak, başlangıçtan gelen, başlangıçtan itibaren demektir. Ab initio yöntemler, yalnızca üç temel sabit kullanırlar. Bunlar ışık hızı, elektron ve çekirdeklerin kütleleri ve Planck sabitidir (Stewart, 1990).

Ab initio yöntemlerle Schrödinger denklemi çözülürken, sadece matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Yöntemin güvenilirliği dalga fonksiyonu için seçilen temele bağlıdır.

Ab initio yöntemler sayesinde binlerce integral olabildiğince verimli bir şekilde hesaplanır. Bu şekilde, LCAO'larda kullanılan moleküler orbitaller, Gauss orbitallerinin doğrusal

kombinasyonları olarak ifade edilir. Gauss Tipi Orbitallerin (GTO) gerçek orbitallere üstünlükleri, iki Gauss fonksiyonunun çarpımının, katkıda bulunan iki fonksiyonun merkezinin arasında yer alan başka bir Gauss fonksiyonu olmasıdır (Atkins,1998).

5.2.3.1 Hartree-Fock (HF) Yöntemi

Yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemlerin ve ab initio yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock alan yöntemidir. Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonradan V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir (Atkins ve Friedman, 1997).

Moleküler orbital hesaplarını en karmaşık hale getiren elektron-elektron itme enerjisinin varlığıdır. Bu enerji elektron-elektron uzaklığı olan r_{ij} 'ye bağlıdır. Hartree-Fock alan teorisinin dayandığı yaklaşım, moleküldeki bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin, ortalaması kadar enerjili küresel bir alan içinde hareket ettiğidir. Bu yaklaşım kullanılarak Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükünün elektronun yerine bağlı olduğu, elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe bu yükünde değişeceği kabul edilir. Bu yaklaşım, diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul eder. Gerçekte bu doğru olmadığından hesaplamalar dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekillerinden başlar. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Birinci hesaplama aşamasının sonunda moleküldeki tüm elektronlar için geliştirilmiş dalga fonksiyonları elde edilir. Bu fonksiyonlar kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve hemen ardından ikinci hesaplama aşamasına geçilir. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları, aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilir.

5.2.3.2 Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (DFT)

DFT teorisi kuantum mekaniğinde Slater'in çalışmalarına göre geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntem elektron yoğunluğuna ait genel bazı fonksiyoneller ile elektron korelasyonunu modellemektedir.

Bu yöntemler gelişimleri, 1964 yılında yayınlanan Hohenberg-Kohn Teoreminden kaynaklanmıştır. Hohenberg-Kohn Yöntemi temel haldeki enerji ve yoğunluğu tam olarak gösterebilecek tek bir fonksiyonelin olduğunu hesaplar. Fakat fonksiyonelin şekli hakkında tam bir bilgi vermez. Kohn-Sham'in çalışmalarını takiben DFT yöntemlerinde kullanılan yaklaşık fonksiyoneller, enerjiyi bir takım değişik terimlere ayırırlar.

DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için geliştirilen bir yöntemdir. DFT yöntemleri çok elektronlu dalga fonksiyonu $\psi(r_1, r_2, \dots)$, yerine elektron yoğunluğunu $\rho(r)$ kullanır. DFT ile HF yöntemi birbirinden çok farklı olmakla birlikte bazı bakımlardan da benzerlik göstermektedir.

DFT'nin HF yöntemi ile benzerlikleri şunlardır:

- i) Çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektron orbitallerinden meydana gelir.
- ii) Elektron yoğunluğu ve dalga fonksiyonu SCF yaklaşımı ile bulunur.

Hohenberg, Kohn ve Sham'ın geliştirdiği DFT yöntemi, üniform bir elektron gazının “değişim” ve “korelasyon” enerjilerinin yoğunluğu ile hesaplanabileceği temeline dayanır (Foresman ve Frish, 1996).

HF teorisinde çok elektronlu bir dalga fonksiyonu bir Slater determinantı ile gösterilir. Bu determinant, moleküldeki elektron sayısına eşit sayıda, tek elektronlu dalga fonksiyonu ile kurulur. DFT tek elektronlu fonksiyonları düşünür. Fakat HF teorisi, n elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplar, DFT sadece toplam elektronik enerji ve elektron yoğunluğu dağılımını hesaplamayı amaçlar. DFT'de temel prensip, molekülün toplam elektronik enerjisinin, toplam elektronik yoğunluğu ile bağlantılı oluşudur. Bu fikir 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un, bir sistemin temel hal ve enerjisini elektron yoğunluğu ile göstermeleri ile ortaya çıkmıştır.

Kohn-Sham formülüne göre temel halin elektronik enerjisi;

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (5.9)$$

Bu eşitlikte E_T kinetik enerji terimidir. E_V elektron-elektron etkileşimi ve çekirdekler arası itmeden kaynaklanan potansiyel enerjiyi tanımlar. E_J elektron-elektron itme terimidir. E_{XC} ise değişim-korelasyon terimidir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1 Giriş

Bu çalışmada, organik kirletici olarak seçilen 4-nitrofenol (4-NP) sulu TiO_2 suspansiyonlarının ışık etkisi ve güneş ışığı etkisi ile degradasyon reaksiyonları incelenmiştir. Bütün deneyler aynı koşullarda ve aynı ortamda, aynı fotoreaktörde yapılmıştır. Optimum fotokatalizör miktarı belirlenmiş ve tüm denemelerde TiO_2 konsantrasyonu 0.2 g/100 mL olarak alınmıştır. Organik kirleticilerin suda eser miktarda bulundukları göz önüne alınarak, aromatik kirletici için başlangıç konsantrasyonu $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ olacak şekilde suspansiyona ilave edilmiştir. Degradasyon hızları belirlendikten sonra başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

Deneysel kısmın ikinci aşamasında, heterojen fotokatalitik degradasyon mekanizmalarında yaygın olarak kullanılan TiO_2 nin anataz formunun fotokatalitik aktivitesini arttırmak amacıyla yeni bir fotokatalizör hazırlanmıştır. Bu fotokatalizör TiO_2 nin azot, karbon ve kükürt ile katkılandırılması sonucunda elde edilmiştir. Elde edilen yeni fotokatalizörün aktivitesini incelemek amacıyla, değişik oranlarda ametal katkılandırılmış Degussa P-25 ve katkısız Degussa P-25 TiO_2 ile gerçekleştirilerek degradasyon hızları bulunmuştur. Degradasyon reaksiyonları sonucunda bulunan hızlar karşılaştırılarak, en etkin fotokatalizör ve optimum ametal fotokatalizör konsantrasyonu belirlenmiştir.

6.2 Kullanılan Maddeler

Bu çalışmanın deneysel aşamasında kullanılan kimyasal maddeler, fotokatalizör ve 4-NP nin özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

6.2.1 Kimyasal Maddeler

Denemelerde, suya kirletici olarak katılan aromatik organik madde 4-NP ve katkılandırma için kullanılan maddelerin özellikleri toksisiteleri ile birlikte gösterilmiştir.

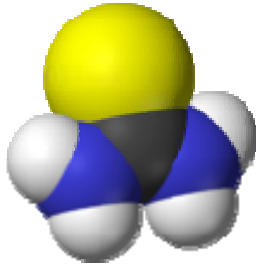
Madde Adı	Formül	Marka ve Katolog no	Toksosite
4-Nitrofenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	Merck 820896	Zehirli
Üre	$\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$	Merck 108487	Zehirli
Glikoz	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Merck 108337	Zehirsiz

Tioüre

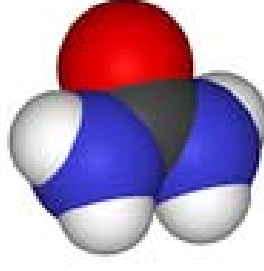
 N_2H_4CS

Merck 107979

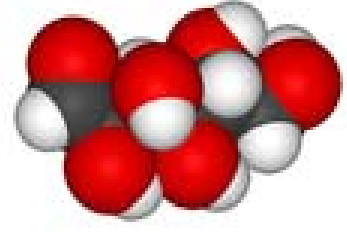
Zehirli



Tioüre



Üre



Glikoz

6.2.2 Titanyum Dioksit

Bu çalışmada kullanılan fotokatalizör titanyum dioksit “Degussa P25 ”dır. Kullanılan TiO_2 ’in özellikleri Çizelge 6.1 de özetlenmiştir.

Çizelge 6.1 Titanyum Dioksit, Degussa P25 Anatazın Özellikleri

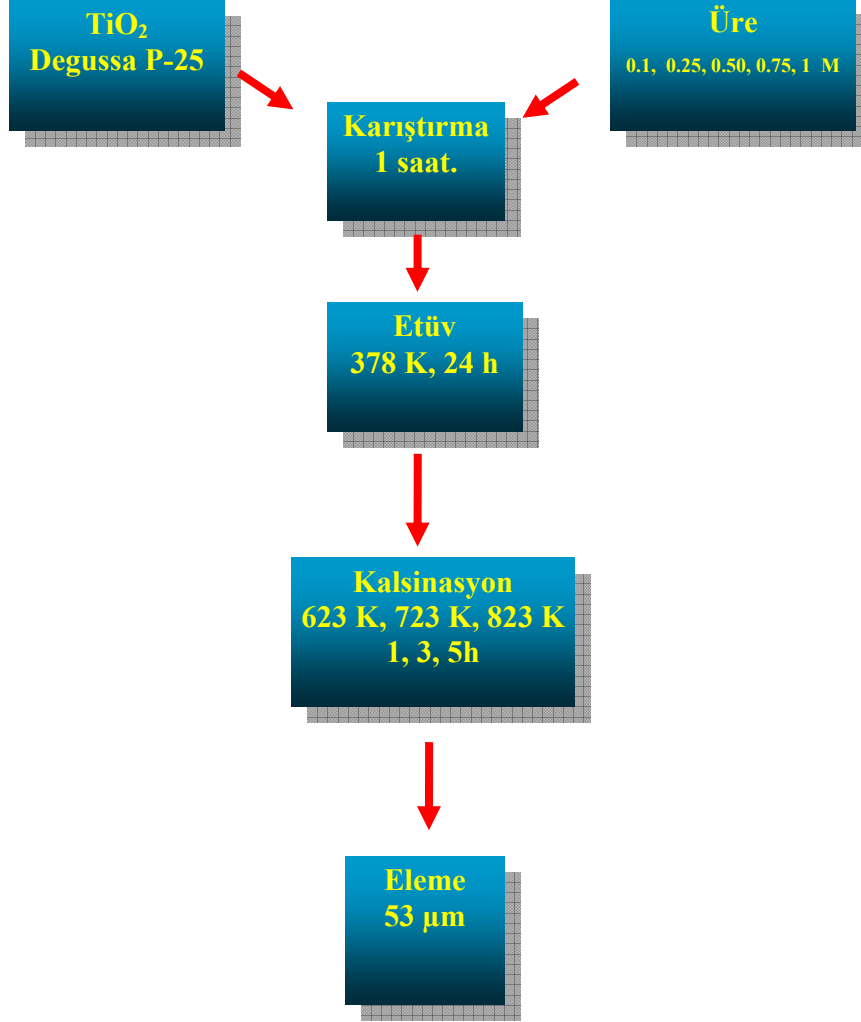
Şekil	Toz
Renk	Beyaz
Koku	Kokusuz
Kaynama Noktası	1850 °C
Yoğunluk (20°C)	$\approx 3,8 \text{ g/cm}^3$
Çözünürlük (suda 20°C)	Çözünmez
Zehirli Bozunma Ürünleri	Yok
Zehirli Reaksiyonları	Yok
Termal Bozunma	> 10.000mg/kg

6.3 Yeni Fotokatalizörlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

6.3.1 Azot katkılı TiO_2 nin hazırlanması

Azot fotokatalizörleri Şekil 6.1 deki yol izlenerek ıslak aşılama yöntemi ile hazırlandı. Degussa P-25 TiO_2 ’i azot ile katkılandırmak amacıyla ağırlıkça yüzde 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 ve 1,0 oranlarında üre ve 10 g TiO_2 alınarak, 20 mL destile su ile karıştırılarak suspansiyon hazırlanmıştır. Suspansiyon 1 saat süreyle karanlık odada ve manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Böylece homojen bir karışım elde edilmiş oldu. Bu çözelti 105 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Bu amaçla elde edilen TiO_2 , azot bileşiğinin sulu çözeltisi ile karıştırılarak 350 °C, 450 °C, 550 °C de 1, 3 ve 5 saat süre ile kalsine edilmiştir. Elde edilen katalizörler öğütülüp 53 µm lik elekten elendikten sonra her biri ile 4-NP nin doğal pH ortamında

degradasyon reaksiyonları tekrarlanarak hız sabitleri, regresyon katsayıları ve yüzde degradasyon miktarları hesaplanmıştır. Bulunan değerler karşılaştırılmış ve içlerinden en etkin olan fotokatalizör belirlenmiştir.

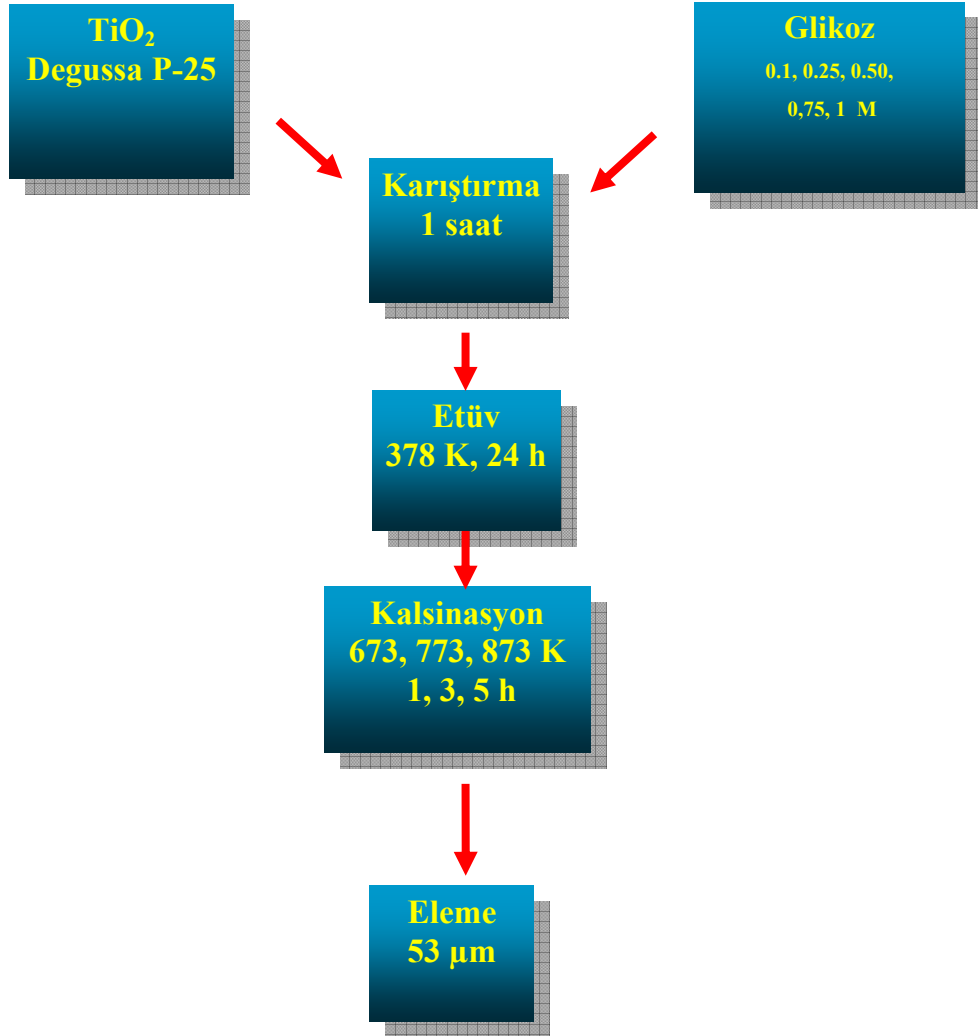


Şekil 6.1 Islak aşılama yöntemi ile azot katkılandırma

6.3.2 Karbon katkılı TiO₂ nin hazırlanması

Karbon fotokatalizörleri Şekil 6.2 deki yol izlenerek ıslak aşılama yöntemi ile hazırlandı. Degussa P-25 TiO₂'i karbon ile katkılandırmak amacıyla ağırlıkça yüzde 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 ve 1,0 oranlarında glikoz ve 10 g TiO₂ alınarak, 20 mL destile su ile karıştırılarak suspansiyon hazırlanmıştır. Suspansiyon 1 saat süreyle karanlık odada ve manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Böylece homojen bir karışım elde edilmiş oldu. Bu karışım 105 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Bu amaçla elde edilen TiO₂, karbon bileşiğinin sulu çözeltisi ile karıştırılarak 400, 500, 600 °C de 1, 3 ve 5 saat süre ile kalsine edilmiştir. Elde edilen katalizörler öğütülüp 53 µm lik elekten elendikten sonra her biri ile 4-NP nin doğal pH

ortamında degradasyon reaksiyonları tekrarlanarak hız sabitleri, regresyon katsayıları ve yüzde degradasyon miktarları hesaplanmıştır. Bulunan değerler karşılaştırılmış ve içlerinden en etkin olan fotokatalizör belirlenmiştir.

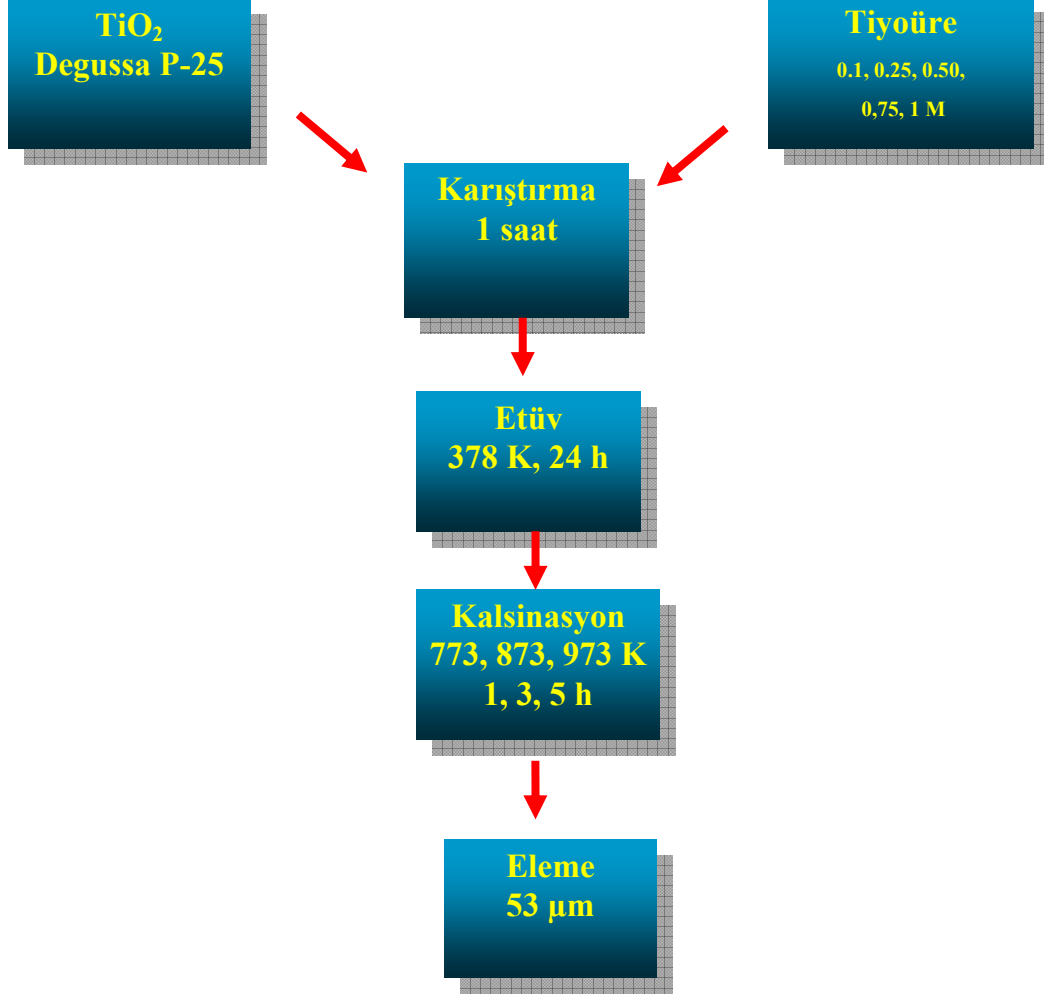


Şekil 6.2 Islak aşılama yöntemi ile karbon katkılandırma

6.3.3 Kükürt katkılı TiO₂ nin hazırlanması

Kükürt fotokatalizörleri Şekil 6.3 deki yol izlenerek ıslak aşılama yöntemi ile hazırlandı. Degussa P-25 TiO₂'i kükürt ile katkılandırmak amacıyla ağırlıkça yüzde 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 ve 1,0 oranlarında tiyoüre ve 10 g TiO₂ alınarak, 20 mL destile su ile karıştırılarak suspansiyon hazırlanmıştır. Suspansiyon 1 saat süreyle karanlık odada ve manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Böylece homojen bir karışım elde edilmiş oldu. Bu karışım 105 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Bu amaçla elde edilen TiO₂, kükürt bileşiminin sulu çözeltisi ile

karıştırılarak 500, 600, 700 °C de 1, 3 ve 5 saat süre ile kalsine edilmiştir. Elde edilen katalizörler öğütülüp 53 µm lik elekten elendikten sonra her biri ile 4-NP nin doğal pH ortamında degradasyon reaksiyonları tekrarlanarak hız sabitleri, regresyon katsayıları ve yüzde degradasyon miktarları hesaplanmıştır. Bulunan değerler karşılaştırılmış ve içlerinden en etkin olan fotokatalizör belirlenmiştir.



Şekil 6.3 Islak aşılama yöntemi ile kükürt katkılandırma

6.3.3 Karakterizasyon Teknikleri

Ametal katkılı TiO₂ fotokatalizörlerini kuramsal hesaplarla kıyaslanmak amacıyla karakteristik piklerinin belirlenmesi için FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler, Perkin Elmer Spectrum One markalı spektrofotometre 0,5 cm⁻¹ çözünürlük ile çekilmiş, numuneler KBr pelet hazırlanarak, analiz edilmiştir. Analizler, analizler, 650 ve 4000 cm⁻¹ aralığında yapılmıştır.

Anataz yüzeyinin farklı ametaller ile katkılandırılması sonucunda elde edilen fotokatalizörün kristal yapısının incelenmesi için, saf anatazin ve ametal katkılandırılmış fotokatalizörlerin XRD spektrumları Philips Panalytical X'Pert Pro markalı spektrofotometre ile çekilmiştir. Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418$ Å). Voltaj emisyon akımı 45 kV ve 40 mA. Tarama aralığı 20 ile arasında 70 (2θ), tarama derecesi of 3° min^{-1} .

Kristal yapı Raman spektroskopisi ile analiz edildi. Raman spektrumları Perkin Elmer 400F Raman spektroskopisi ile çekildi. Soğutmalı CCD dedektör ve 765 nm lazer kullanıldı.

Saf anatazin ve ametal katkılandırılmış fotokatalizörlerin UV-DRS spektrumları Perkin Elmer Lambda 35 spektrofotometre ile çekilmiştir. Referans madde olarak BaSO₄ kullanılmıştır. Analiz aralığı 200 ile 800 nm dir.

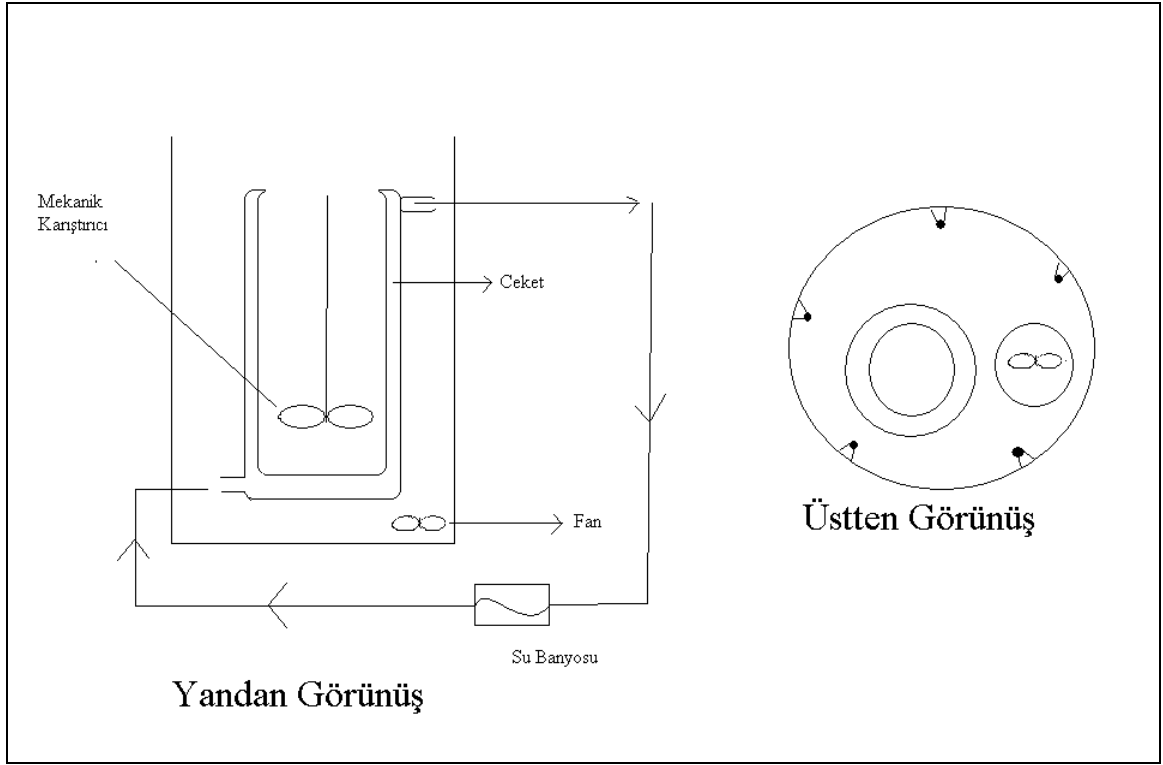
X-ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ölçümleri, 10.0 kV ve 20.0 mA de Mg K α ($h\nu = 1253.6$ eV) kaynaklı SPECS ESCA sisteminde elde edilmiştir. Tüm bağlanma enerjileri 284.5 eV taki C 1s pikine göre referans edilmiştir.

Ametal-TiO₂ fotokatalizörünün JEOL markalı SEM cihazı ile görüntüleri çekilmiştir.

Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskop (HR-TEM) görüntüleri, 200 kV voltajla çalışan ve Oxford Instruments 6498 EDS sistemi ile donatılmış, JEOL-2100 mikroskobuyla kaydedilmiştir.

6.4 Fotoreaktör

Denemelerde süreksiz tip bir fotoreaktör kullanılmıştır. Fotoreaktör özel olarak yaptırılmıştır. Şekil 6.4 den de görüldüğü gibi fotoreaktörün dış kısmı sacdan yapılmıştır ve bir silindir şeklindedir. Bu silindirin iç kısmına ışık kaynağı olarak; eşit aralıklarla 5 adet 8W lık siyah-ışık floresan lamba yerleştirilmiştir. Maksimum dalgaboyu $\lambda_{\text{max}} = 350$ nm'dir. Gelen ışığın şiddeti, potasyum ferriokzalat aktinometrisi kullanılarak, $3,1 \times 10^{-7}$ Einstein.s⁻¹ olarak ölçülmüştür. Silindirin alt kısmına reaktörün ısınmasını engellemek için küçük bir fan konulmuştur. Tüm denemeler çift cidarlı özel olarak yapılmış bir pyrex beherde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı olarak kullanılan beher, mekanik bir karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılarak, suspansiyondaki TiO₂ partiküllerinin homojen dağılımı sağlanmıştır. Sıcaklığın sabit kalması için sirkülasyonlu bir su banyosu kullanılmıştır.



Şekil 6.4 Fotoreaktör sistemi

6.5 Deneyler

Denemelerde organik kirletici olarak kullanılan maddeye 4-nitrofenol (4-NP) ait 10^{-2} M'lık stok çözelti hazırlanmıştır. Reaksiyon çözeltisini hazırlamak için, belirlenen miktarda TiO_2 tartılarak reaksiyon kabına konulmuş, üzerine saf su ilave edilerek suspansiyon hazırlanmıştır. Bu suspansiyonun üzerine stok çözelti ilave edilerek suspansiyondaki organik kirletici konsantrasyonu 10^{-4} M olacak şekilde ayarlanmış ve suspansiyon hacmi 600 mL'ye tamamlanmıştır.

İyi bir suspansiyon elde etmek için reaksiyon kabı ultrasonik bir banyoda 15 dakika karıştırılmıştır.

İkinci aşamada optimum TiO_2 konsantrasyonu 0.2 g/100 mL (10gr) alınarak ağırlıkça % 0,1, 0,25, 0,5, 0,75 ve 1 lik 3 farklı ametal (azot, karbon, kükürt) ile katkılanmıştır. Bu işlemin ilk aşamasında oda sıcaklığında (25°C) belli miktarlardaki ametal kaynakları ve optimum TiO_2 bir saat süre ile karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım 24 saat 105°C de etüvde bekletilerek kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Madde havanda dövüldükten sonra kalsinasyon işlemine geçilmiştir. Kül fırınında farklı sıcaklık ve sürelerde kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Yeni fotokatalizör $53\ \mu\text{m}$ çapındaki elekten geçirilerek hazır hale

gelmiştir. Hazırlanan suspansiyonlardan, bir pipet yardımıyla 10 mL'lik örnekler alınmış ve kalan suspansiyon ışıklandırılmak üzere fotoreaktöre yerleştirilmiştir. Alınan örnekler, normal süzme işlemleri yeterli olmadığından 0.45 μm çapındaki Millipore filtre sisteminden (HAWG04751) süzülerek TiO_2 partiküllerinin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Süzüntüler deney tüplerine alınmış ve örneğin daha önceden bulunmuş olan $\lambda_{\text{max}}=256\text{nm}$ değerinde Unicam UV-Visible spektrofotometrede absorbansları okunmuş, kalibrasyon grafikleri yardımıyla konsantrasyonları bulunmuştur. Denemeler ayrıca güneş ışığında da yapılmıştır.

Deneyler sırasında sürekli olarak fotoreaktör sisteminin sıcaklığı kontrol edilmiş ve sıcaklığın bütün denemelerde $23 \pm 2^\circ\text{C}$ de sabit kalmasına dikkat edilmiştir. Maddelerin doğal pH ortamında gerçekleştirilmiş olan denemelerde suspansiyonun pH'ı Metrohm E510 marka bir pH metre ile sürekli olarak ölçülmüştür. Suspansiyonun başlangıç pH'ı 4-NP için $\text{pH}=6.17$ olarak ölçülmüştür. Reaksiyon sonunda pH değişiminin ± 0.1 olduğu bulunmuştur. Denemeler, kırmızı fotoğraf ışığı ile aydınlatılan karanlık bir odada gerçekleştirilmiştir.

6.6 Hata Hesaplamaları

lnC-t grafiklerinden elde edilen k değerleri için hata hesaplamaları aşağıdaki formüllerin kullanımı ile yapılmıştır. k değerlerindeki standart sapma S_b ,

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (6.1)$$

eşitliği ile bulunmuştur. Bu eşitlikte;

x_i : zaman (t) $\bar{x}_i$: zamanın aritmetik ortalaması $S_{y/x}$: artık standart sapma

y_i göstermektedir. Artık standart sapma;

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad (6.2)$$

ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte;

y_i : Deneysel lnC değerleri $\hat{y}_i$: Modelden bulunan lnC değerleri n : Deney sayısı

nı göstermektedir.

Grafikteki doğruların eğimleri olan k değerlerindeki güven sınırları;

$k \pm S_b$ dir.

Kesim noktası a nın güven sınırlarının hesaplanması için ise kesim noktasının standart sapması; S_a nın hesaplanması için

$$S_a = S_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \cdot \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (6.3)$$

formülü kullanılmıştır. %95 güven seviyesinde ve deney sayısı $n=12$ için $t=2.23$ tür. Bu durumda; kesim noktasının güven sınırları $a \pm tS_a$ şeklinde hesaplanmıştır. Bu değer eldeki spektrofotometrenin okuyabileceği en düşük konsantrasyon y nin hesabında kullanılmaktadır. Bu amaçla;

$$y - y_B = 3S_B \quad (6.4)$$

formülü kullanılmıştır.

Bu formülde;

y_B : Boş deneme için $\ln C$

S_B :Boş denemenin standart sapması

dır. Boş deneme verileri olmadığından, bu değerler model parametrelerinden tahmin edilebilir. Buna göre;

$y_B \approx a$ ve $S_B = S_{y/x}$ olduğu kabul edilirse; en düşük konsantrasyon

$$y = y_B + 3S_B = a + 3S_{y/x} \quad (6.5)$$

eşitliği ile hesaplanır.

Örnek: $1,2 \times 10^{-4}$ M 4-NP için hata hesaplaması;

t(dak)	$\sum (x_i - \bar{x})^2$	y_i	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
0	1296	-8.925	1.296×10^{-3}
5	961	-9.016	4×10^{-4}
10	676	-9.096	4.356×10^{-3}
15	441	-9.086	4.84×10^{-4}
20	256	-9.065	1.089×10^{-3}
30	36	-9.131	1.296×10^{-3}

40	16	-9.190	2.025×10^{-3}
60	576	-9.418	2.116×10^{-3}
80	1936	-9.509	0
100	4096	-9.644	4×10^{-6}
$\sum = 360$	$\sum = 10290$		$\sum = 0.0131$

$$\sqrt{\sum} = 101.44$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{0.0131}{10}} = 0.0405$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{0.0405}{101.44} = 3.993 \times 10^{-4}$$

Hata oranı ± 0.30 olarak bulunmuştur.

Grafikten elde edilen denkleme göre;

$$\hat{y} = -8.961(a) - 0.006849(b) \times t$$

$$y = -8.961 + 3(0.0405) = -8.8395$$

$C = 1.449 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

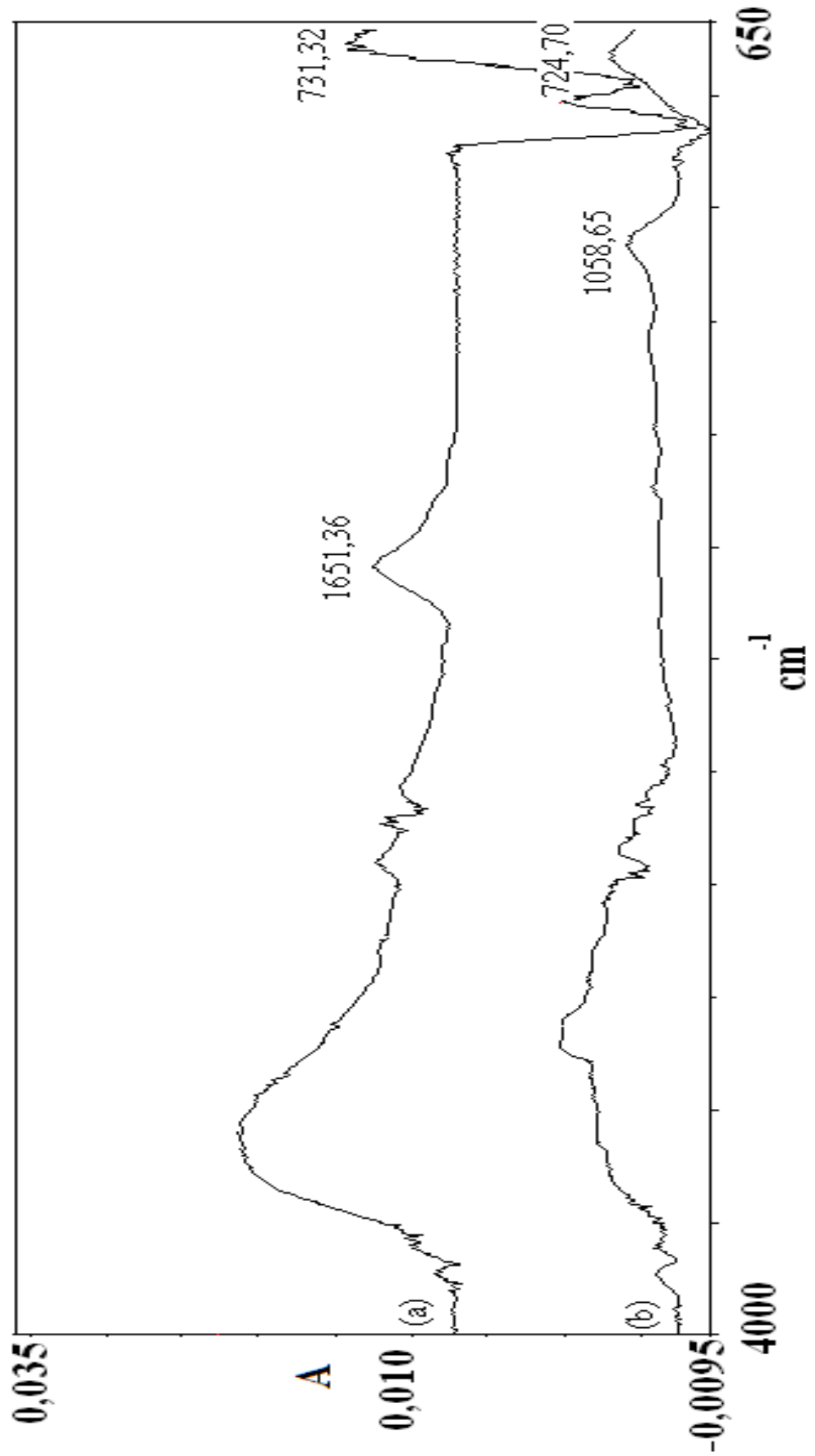
7.1 Azot Katkılı -TiO₂ Fotokatalizörünün Karakterizasyonu

7.1.1 FTIR Spektrumları

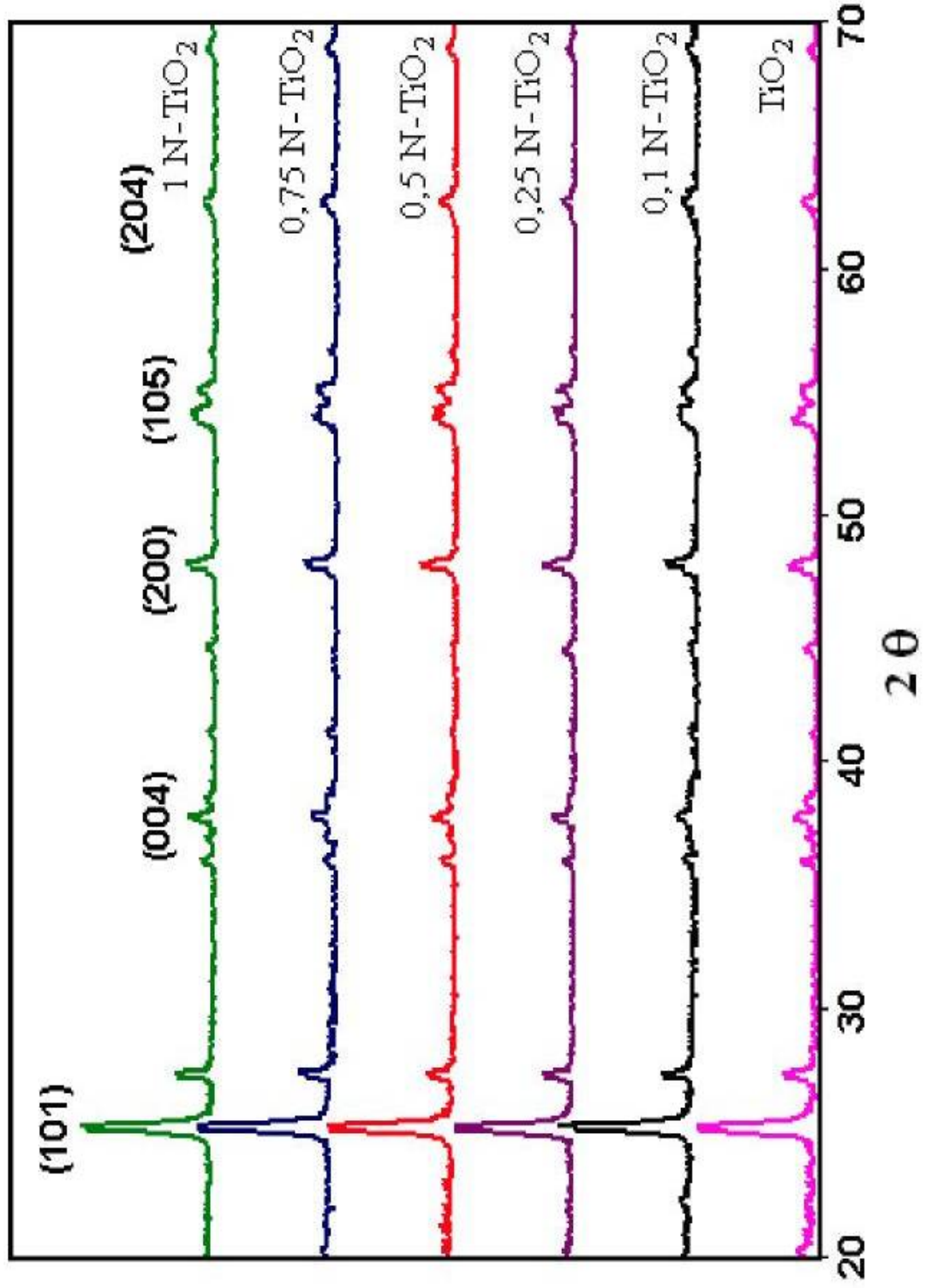
Şekil 7.1 deki spektrumlardan da açıkça görüldüğü gibi, anataza ait olan spektrumda 3000-3600 cm⁻¹ arasında geniş bir band bulunmaktadır. Bu bandın merkezi 3370 cm⁻¹ e karşı gelmektedir ve 2944 cm⁻¹ de de bir omuz bulunmaktadır. Bu bulgular O-H gerilmesine aittir. TiO₂ de bu pik daha yüksek iken katkılı fotokatalizörde yayvanlaşmıştır. Bu da bize azotun yapıya girdiğini göstermektedir. Ayrıca 1651,36 cm⁻¹ de elde edilmiş olan pik Ti-O gerilme pikini karakterize etmektedir. Tüm bu bulgular saf TiO₂ yüzeyinde adsorbe olan suyu göstermektedir. 731,32 cm⁻¹ de anataza ait olan karakteristik pik görülmektedir. Azot ile katkılanmış fotokatalizöre ait spektrumda da yukarıda açıklanan ve adsorbe olan suya ait pikler aynen elde edilmiştir. 1058,65 cm⁻¹ bölgesinde bulunan pikin Ti-N eğilme pikine rastlanmıştır.

7.1.2 XRD Spektrumları

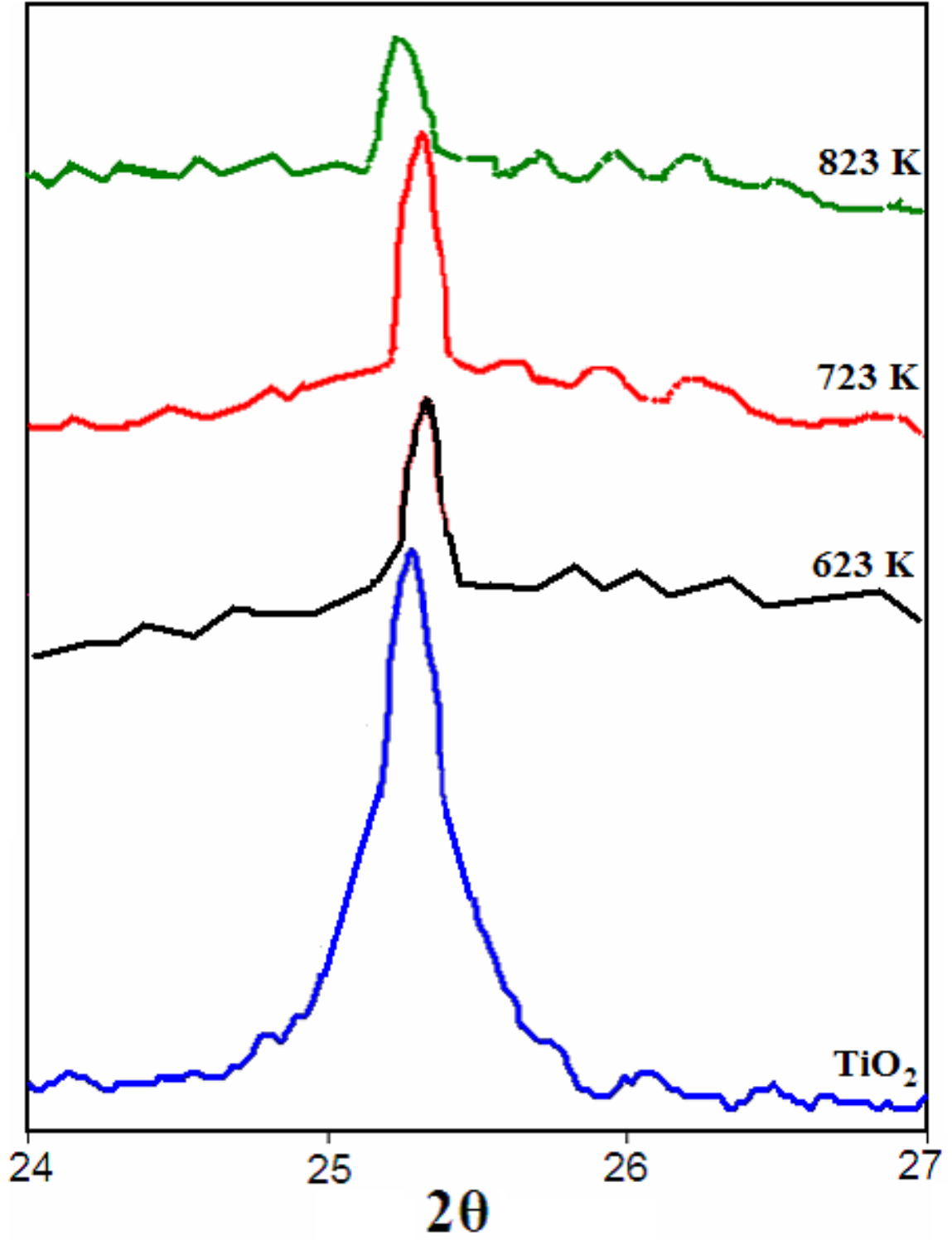
Şekil 7.2 de Degussa P-25 TiO₂ ve farklı konsantrasyonlardaki N-katkılı-TiO₂ fotokatalizörün XRD spektrumları gösterilmiştir. Şekilde gösterilen saf anataza ait olan XRD spektrumunda gözlenen iki pikten birisi anataz fazına ait iken diğer pik rutil fazına aittir. Bu piklerden yola çıkılarak saf anataza ait rutil ve anataz fazlarının yüzde oranları sırasıyla, % 26.1 ve % 73.9 olarak hesaplanmıştır. N-TiO₂ içeren fotokatalizörün spektrumu incelendiğinde ise rutil ve anataza ait karakteristik pikler yeni fotokatalizörde de aynen bulunmakta ancak yüzde miktarlarında çok küçük bir azalma olmuştur. Jagdale v.d. elde ettiği sonuca uyacak şekilde anatazın (101) düzlemine karşılık gelen pikinde kayma gözlenmiştir. Bu bulgu, fotokatalizörün elektronik yapısındaki değişimden kaynaklanan sıkıştırıcı bir etkinin varlığı nedeniyle d değeriindeki hafif bir azalmayı gösterir. Ayrıca anataz ve rutil pik keskinliğinde bir değişim görülmemektedir. Sonuçta azotun yer değiştirdiği gözlenmiştir. Şekil 7.3 de görülen farklı sıcaklıklardaki azot katkılı örneklerde (101) düzleminde 0,2° sağa doğru kayma gözlenmiştir.



Şekil 7.1 FTIR spektrumları (a) Degussa P-25 TiO_2 (b) N-TiO_2



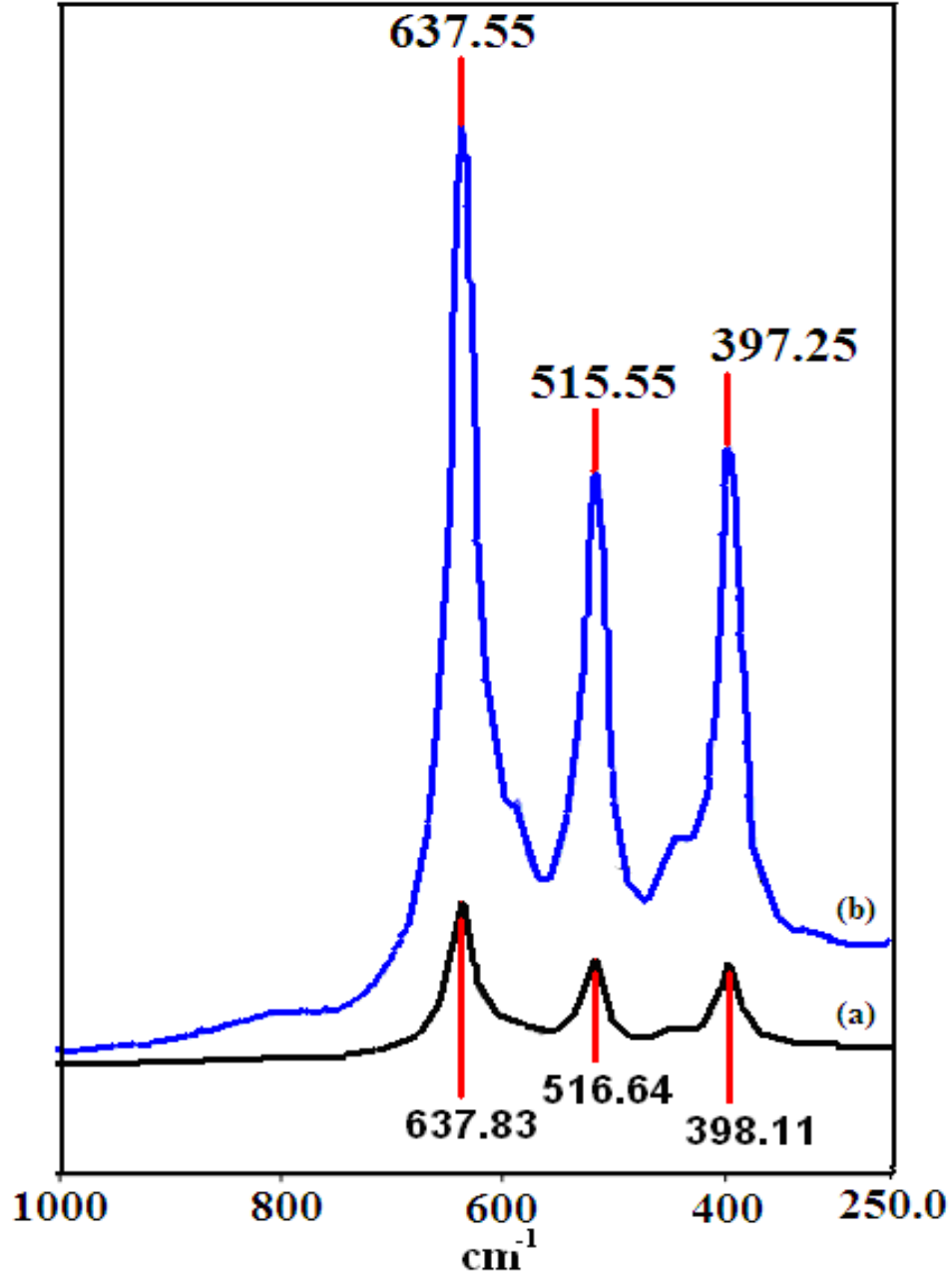
Şekil 7.2 Farklı konsantrasyonlardaki N-TiO₂ örneklerine ait XRD spektrumları



Şekil 7.3 Farklı sıcaklıklardaki N-TiO₂ örneklerine ait (101) XRD spektrumları

7.1.3 Raman Spektrumları

Şekil 7.4 de analiz sonuçları görülmektedir. Şekil 7.4 den görüldüğü üzere 397(B_{1g}), 516(E_g) ve 638(E_g) cm^{-1} pikleri anataza aittir. Azot katkılı fotokatalizörde pikler 0,1 cm^{-1} sağa doğru kayma göstermiştir. Azot katkılandırmadan kaynaklı Ti-N pikine rastlanmamıştır. Bu sonuç kristal örgünün yer değiştirilen konumlarında katkılandırılmış anyonun varlığını doğrular.



Şekil 7.4 Raman spektrumları (a) Degussa P-25 TiO_2 (b) 0,5 N- TiO_2

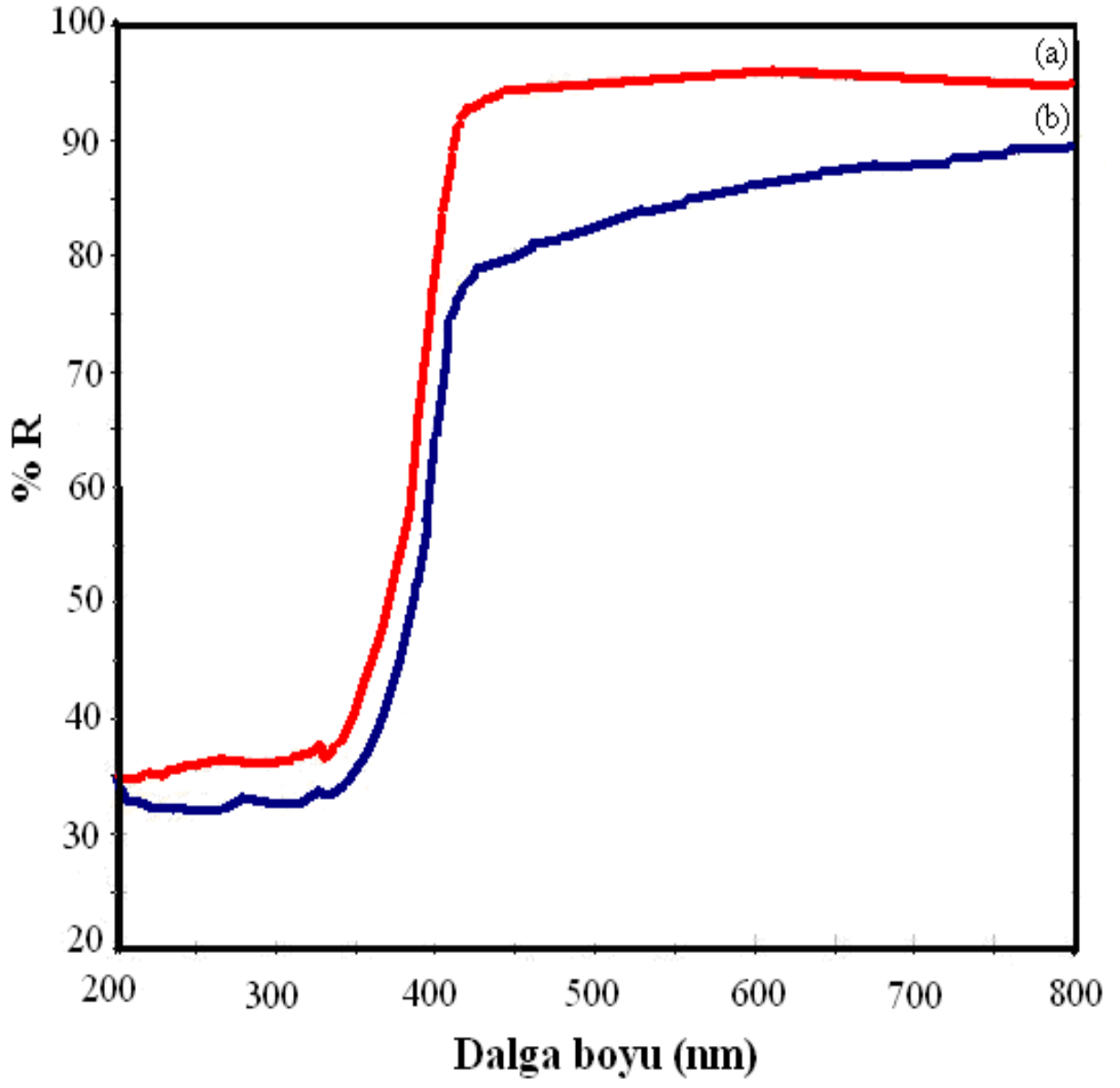
7.1.4 UV-DRS Spektrumları

Degussa P25 TiO_2 ve N- TiO_2 nin UV-DRS spektrumları Şekil 7.5 de gösterilmiştir. Saf TiO_2 nin spektrumu 380 nm civarında keskin bir soğurulma kenarına sahiptir. Saf TiO_2 nin aksine, yaklaşık 400 nm den 600 nm ye kadar bir bölgede yüksek görünür ışık soğurulma bandı elde edildi. Böylece ışığın kullanma bölgesi genişletilmiştir. Böylece görünür ışık altında TiO_2 nin fotokatalitik aktivitesi oldukça arttırılabilir. Bununla birlikte N-katkılı- TiO_2 nin soğurulma omuzu spektrumun görünür bölgesine kaymıştır. N- TiO_2 nin görünür ışık soğurulması 630 nm ye kadar uzar. Böylece ışığın kullanım alanı, TiO_2 nin görünür ışık altında fotokatalitik aktivitesine oldukça arttıracak şekilde genişler. Dahası N- TiO_2 optik soğurulma kenarında görünür bölgeye doğru 0,2 eV civarında düzgün bir kayma gösterdi. Bu Valentin, Asahi ve Satish in sonuçları ile uyumludur. Bu gözlem azotun TiO_2 örgüsünde oksijenin yerine geçerek yerleştiğini gösterir. Sonuç şudur ki, TiO_2 nin valens ve iletkenlik bandları arasında bir orta bandın varlığı anlamına gelen dağınık reflektans spektrumu veren azotun boşluk yerine oksijen atomuyla yer değiştirdiğini göstermektedir.

7.1.5 XPS Analizleri

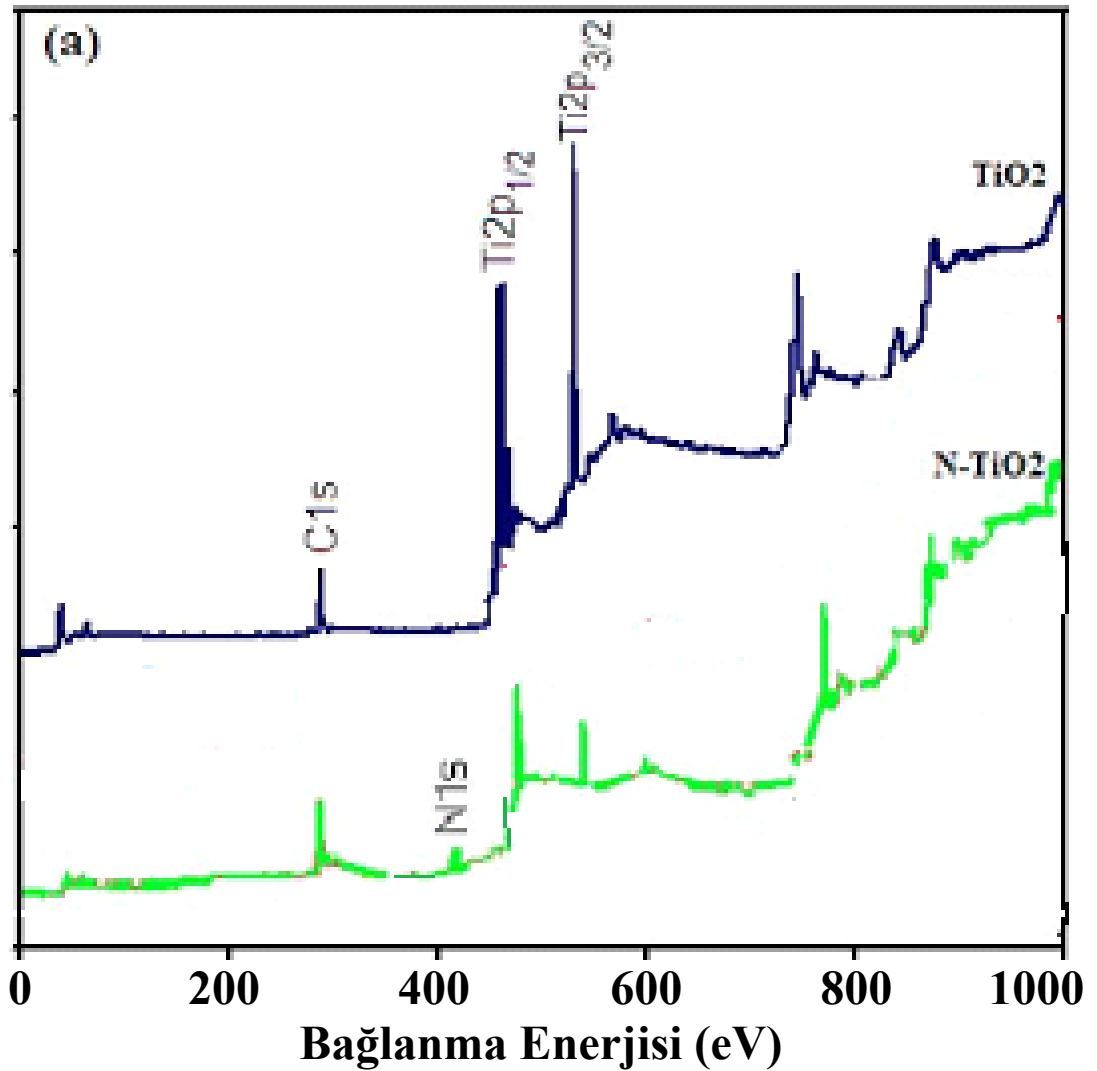
XPS, N- TiO_2 nin içindeki katkının durumunu ve bağlanmasını incelemek için kullanılmıştır. Şekil 7.6 da gösterilen, N- TiO_2 ve Degussa P-25 TiO_2 nin XPS spektrumu $\text{Ti}2p$, $\text{O}1s$, $\text{N}1s$ in karakteristik piklerini gösterir. 460 ve 465 eV taki iki pik örnekteki Ti^{+4} şeklinde olduğunu gösteren $\text{Ti}^{+4}2p_{3/2}$ ve $\text{Ti}^{+4}2p_{1/2}$ ye karşılık gelir. N- TiO_2 nin $\text{N}1s$ spektrumu 397,8 ve 402,1 eV ta iki pike sahiptir. N- TiO_2 nin XPS spektrumunda $\text{Ti}2p_{3/2}$ piki katkısız TiO_2 için 459,9 eV olan değerden daha düşük olan 459,4 eV ta ortaya çıkar. Daha düşük bağlanma enerjisi yer değiştirmiş N katkısına dayandırılabilir. Azotun elektronegatifliği oksijenden daha az olduğundan, bağlanma enerjisindeki bir düşüşe neden olan Ti katyonları etrafındaki elektron yoğunluğunu artırır. Aynı eğilim Şekil 7.6 da görüldüğü gibi $\text{O}1s$ için de elde edilmiştir. Oksijenin elektronik ortamındaki değişim bağlanma enerjisini 530,5 eV tan 530,1 eV ta düşürmüştür.

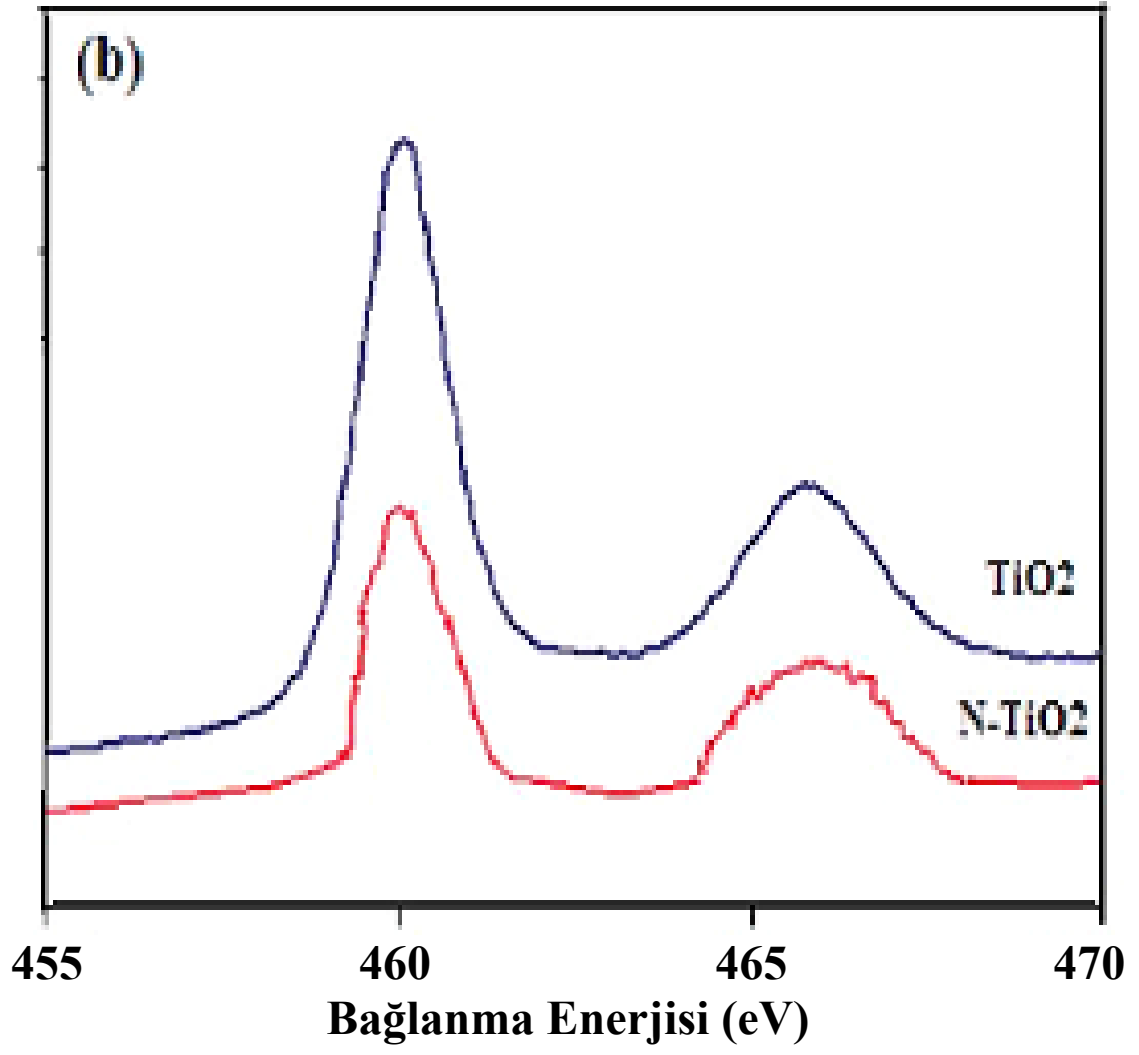
Azot katkılı örneğin N 1s spektrumunda 397,8 ve 402,1 eV ta iki pik vardır. 397,8 deki pik O-Ti-N bağındaki, TiO_2 içine yerleşmeli birleşmiş anyonik azot nedeniyle olabilir. Pik TiN deki karakteristik bağlanma enerjisi 396,9 dan 0,9 eV daha fazladır. Bu yüzden O-Ti-N ortamında N atomunun 1s bağlanma enerjisine yorumlanabilir.

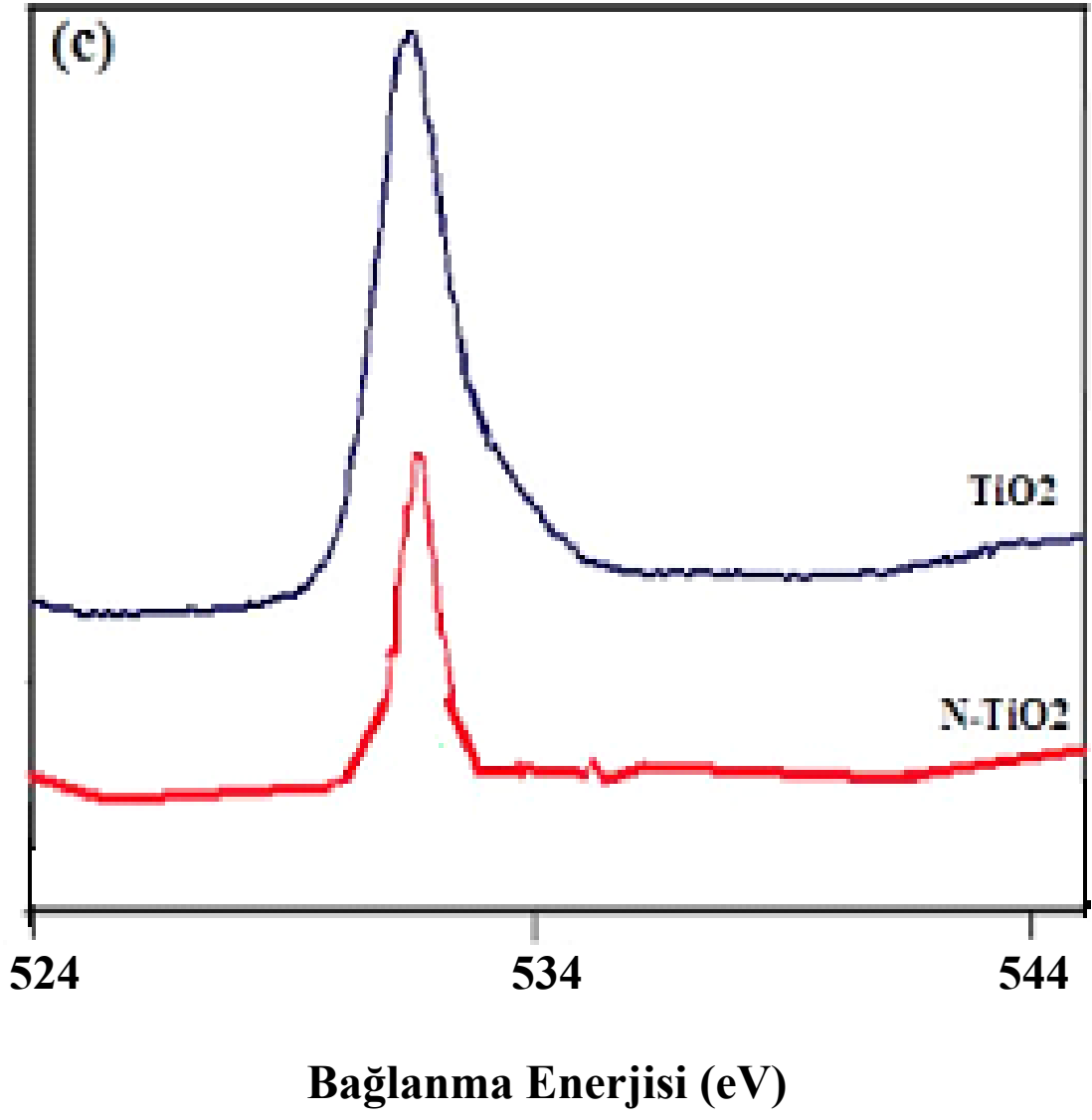


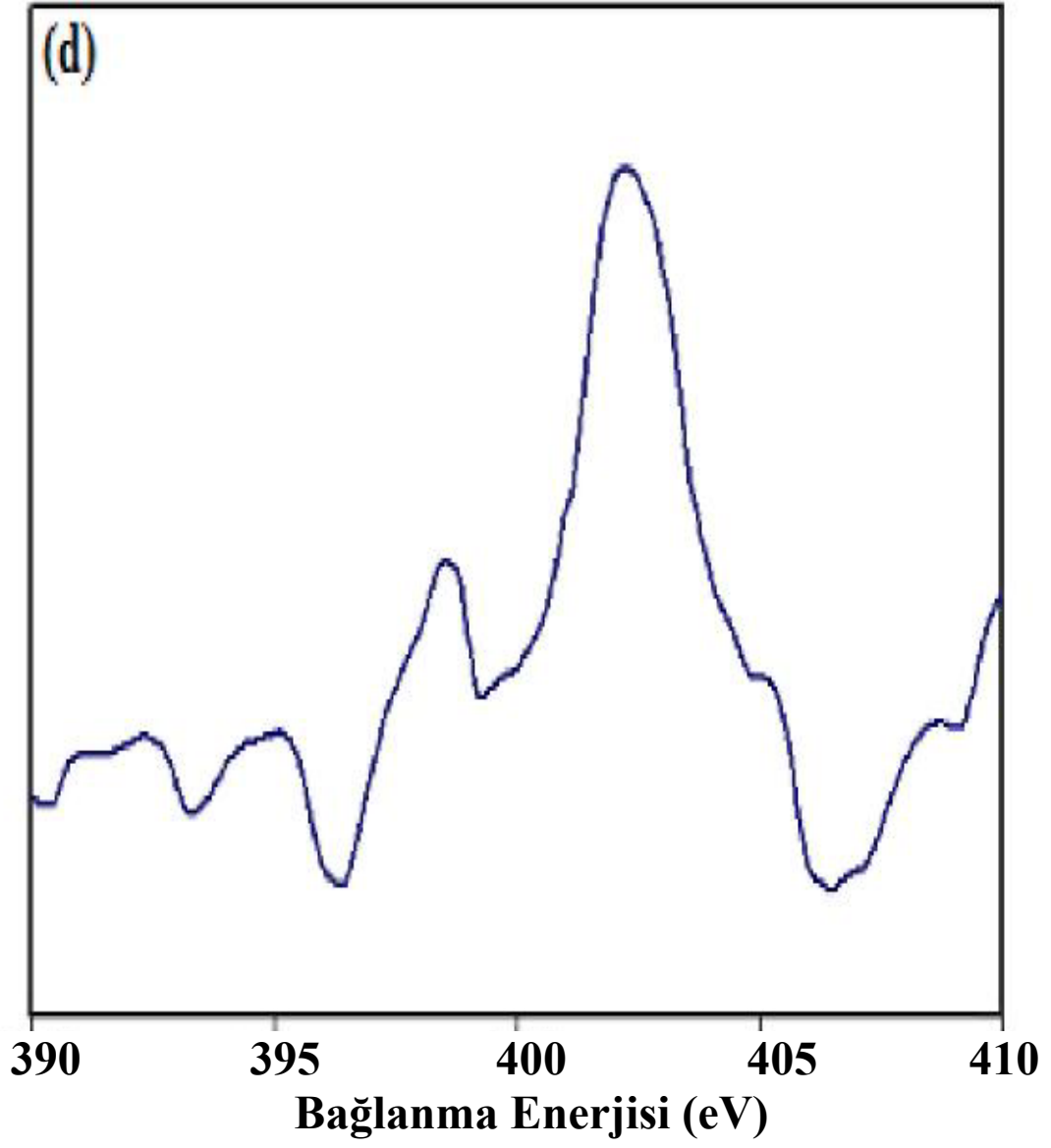
Şekil 7.5 UV-DRS spektrumları (a) Degussa P-25 TiO₂ (b) 0,5 N-TiO₂

Bu daha yüksek enerjiye kayma TiO_2 içinde azotun oksijenle yerdeğiştirmesinden kaynaklanır. 402,1 eV daki daha yüksek bağlanma enerji pikinin tanımlanmasında farklı görüşler vardır. Araştırmacıların çoğu bu piki moleküler kimyasal tutunmuş $\gamma\text{-N}_2$ ye yormuşlardır. Sato ve arkadaşları, bu piki kimyasal tutunmuş N_2 olarak yorumlanmasının inandırıcı olmadığını çünkü oda sıcaklığında N_2 nin TiO_2 ye kimyasal tutunmadığını ifade etmişlerdir (Sato v.d., 2008). TiN deki 396,9 eV tipik bağlanma enerjisinden daha yüksek bağlanma enerjisi N katkılıdaki formal yükün TiN de olandan daha pozitif olduğuna işaret eder. Bu okside N varlığına bağlanabilir. TiO_2 örgüsüne katkılamak için çok fazla çapa sahip olan, N içeren bu örnekler fotokatalitik parçacıkların yüzeyine yapışabilir. Sonuç olarak, Kristal yapıdaki boşluğa giren N-katkılama olasılığı göz ardı edilebilir. Hazırlana örneklerde yer değiştirmeli N-katkılama mevcuttur.







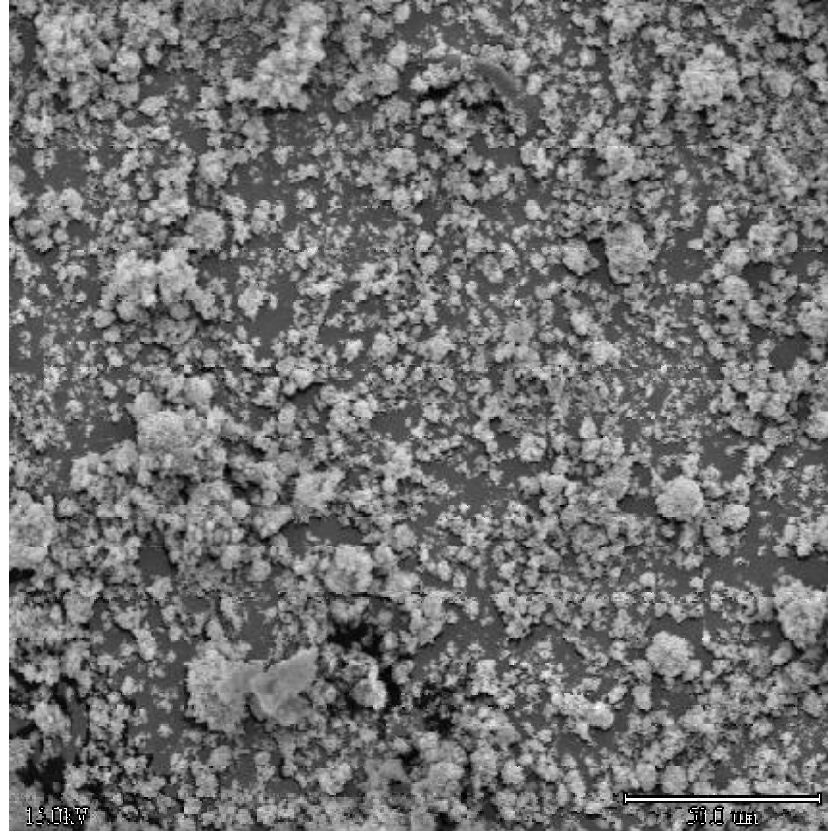


Şekil 7.6 XPS spektrumları (a) Genel, (b) Ti2p (c) O1s (d) N1s

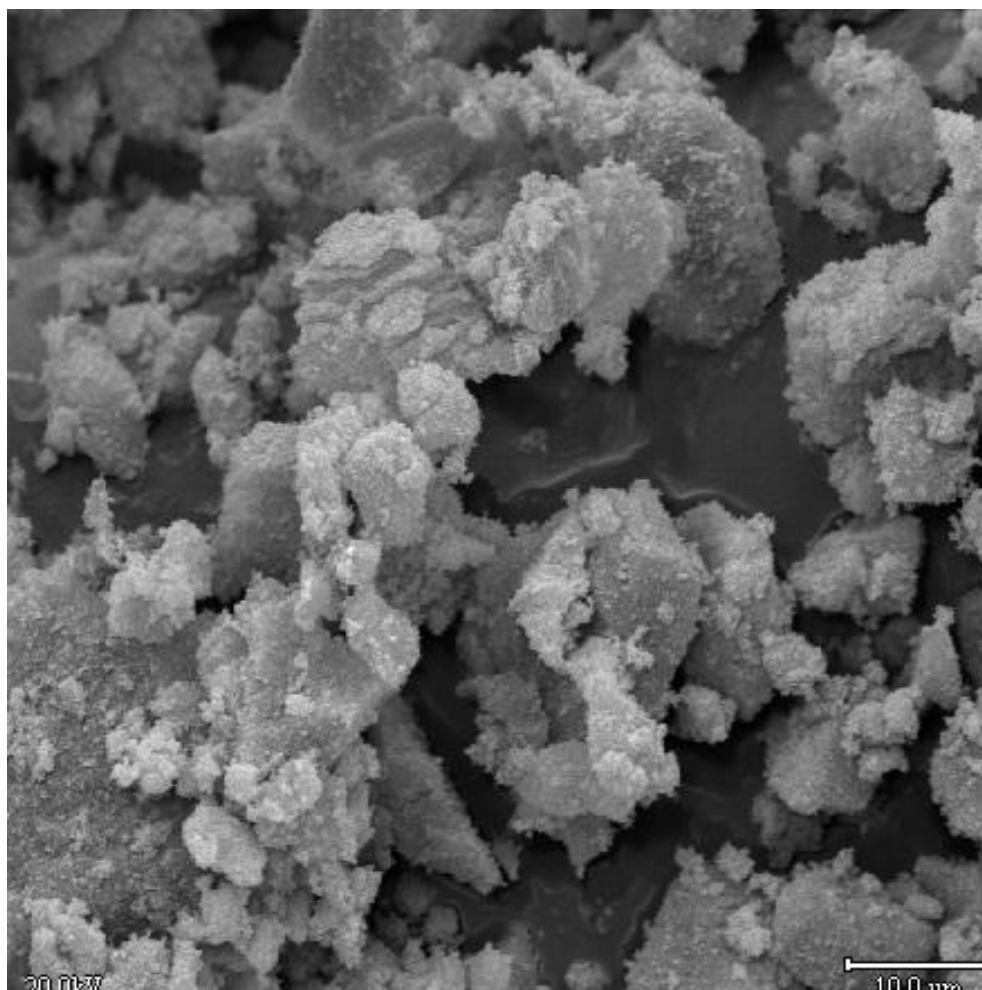
7.1.6 SEM Görüntüleri

Şekil 7.7 de azot katkılı teorik olarak ağırlıkça % 0,1, % 0,25, % 0,5, % 0,75 ve % 1 oranında azot içeren N-katkılı-TiO₂ fotokatalizörlerinin SEM görüntüleri gösterilmiştir.

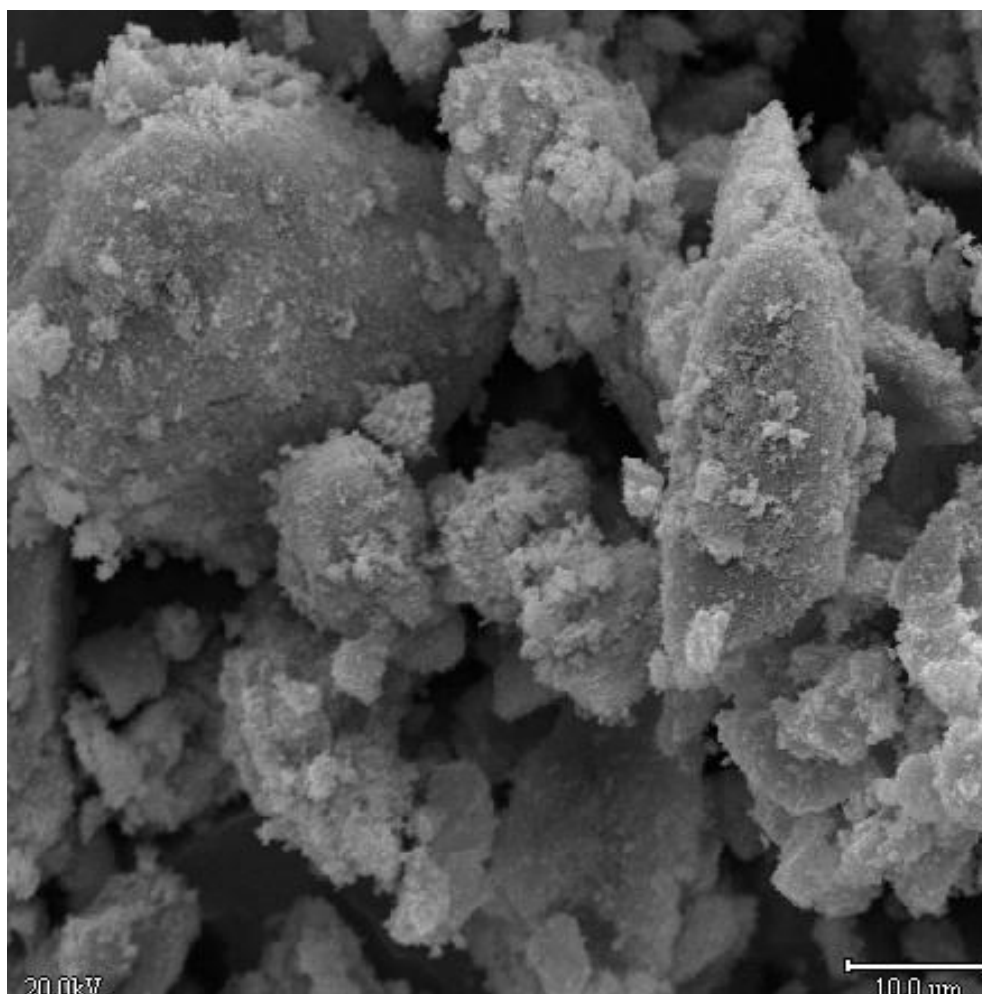
Saf anatazın Şekil 7.7 de verilen SEM görüntülerine bakıldığında, anataz yüzeyinin homojen ve polihedral bir yapıya sahip olduğu, yüzeyde yer alan grupların kümeler halinde bulunduğu ve bu kümelerin büyüklüğünün 5-10 µm arasında değiştiği görülmektedir. Anataz yüzeyinin ametal ile katılanması sonucunda, ametalin koordinasyonuna bağlı olarak, tanecik boyutunun değiştiği ve saf anataza kıyasla 5-10 kat arttığı görülmektedir. Sonuç olarak azot ile katılandırılmış anataz yüzeylerinde büyüklük dağılımının homojen olmadığı ve katılandırma sonucunda yüzeylerin daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Ametal konsantrasyonunun artması ile gözenekli yapı daha belirgin bir hale gelmiş, küçük boyutlu tanecik sayısı azalmış ve daha homojen yapı ortaya çıkmıştır. Ayrıca konsantrasyonun artması ile birlikte meydana gelen kümelerin yüzeylerinin de genişlediği görülmektedir.



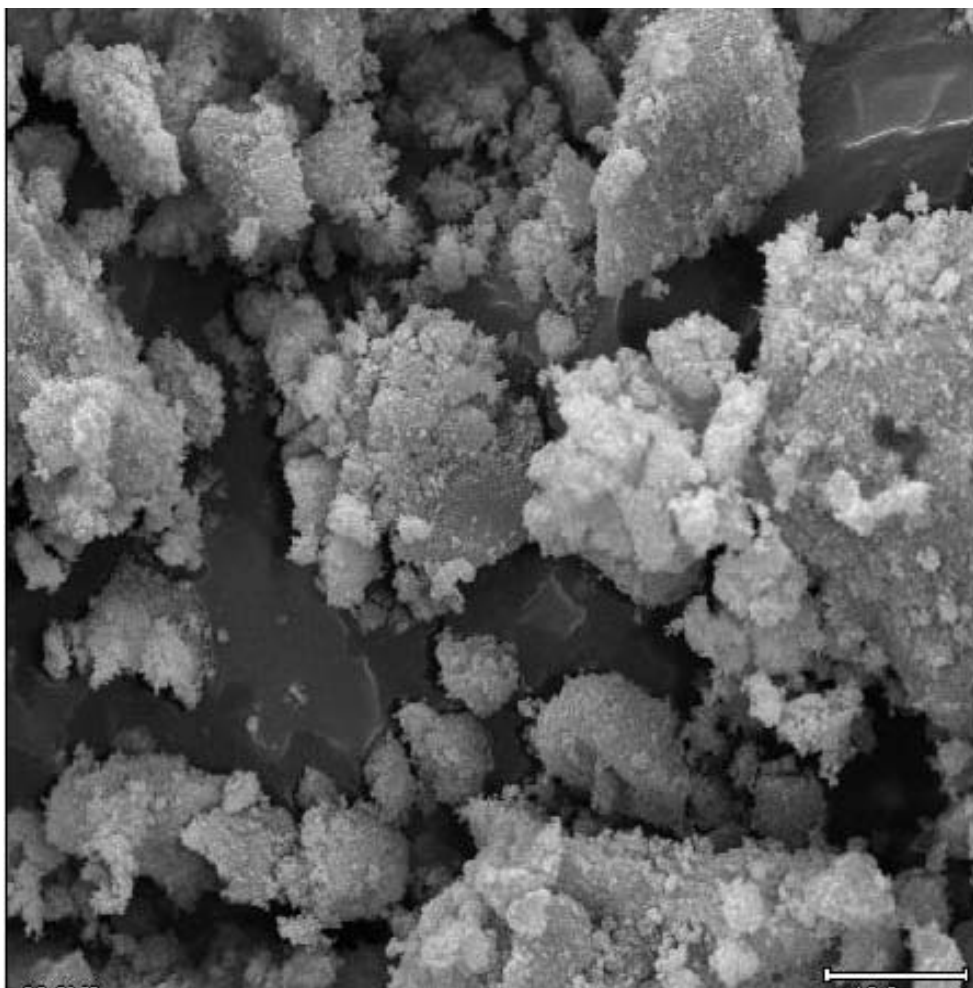
TiO₂ (1x1500)



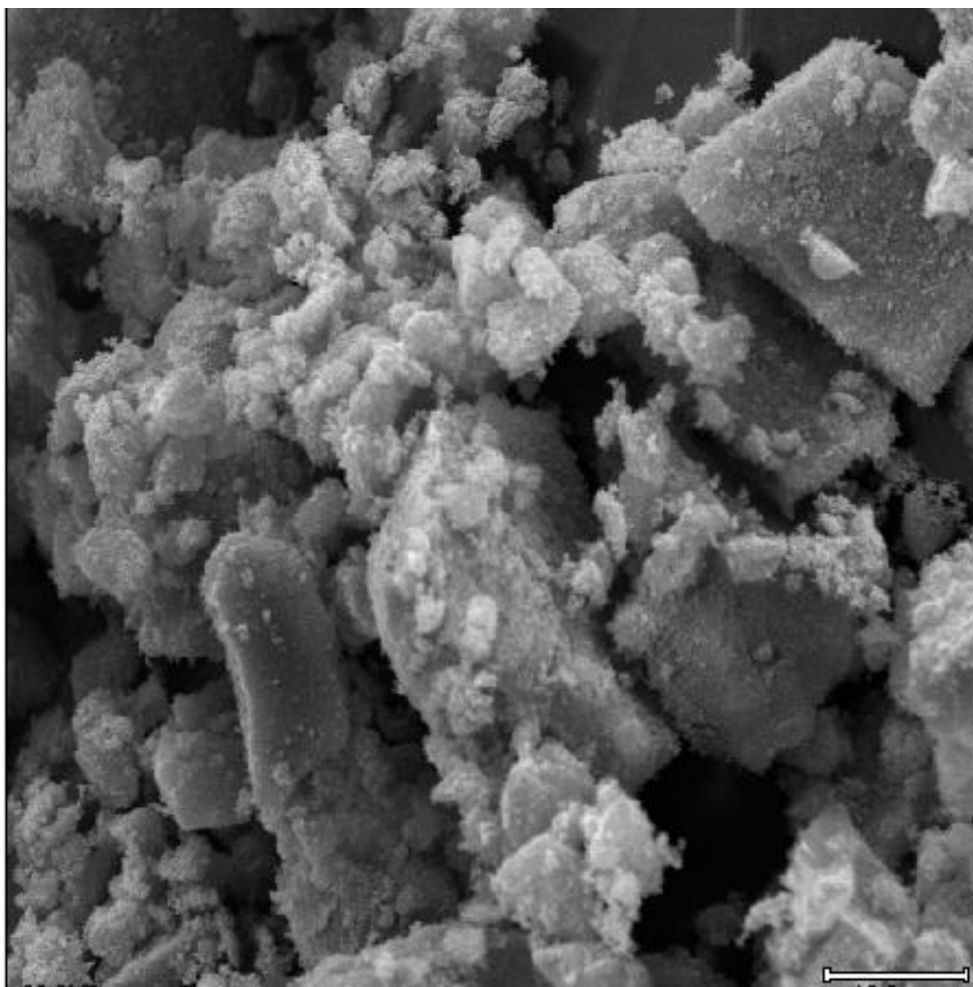
0,1 N-TiO₂ (1x1500)



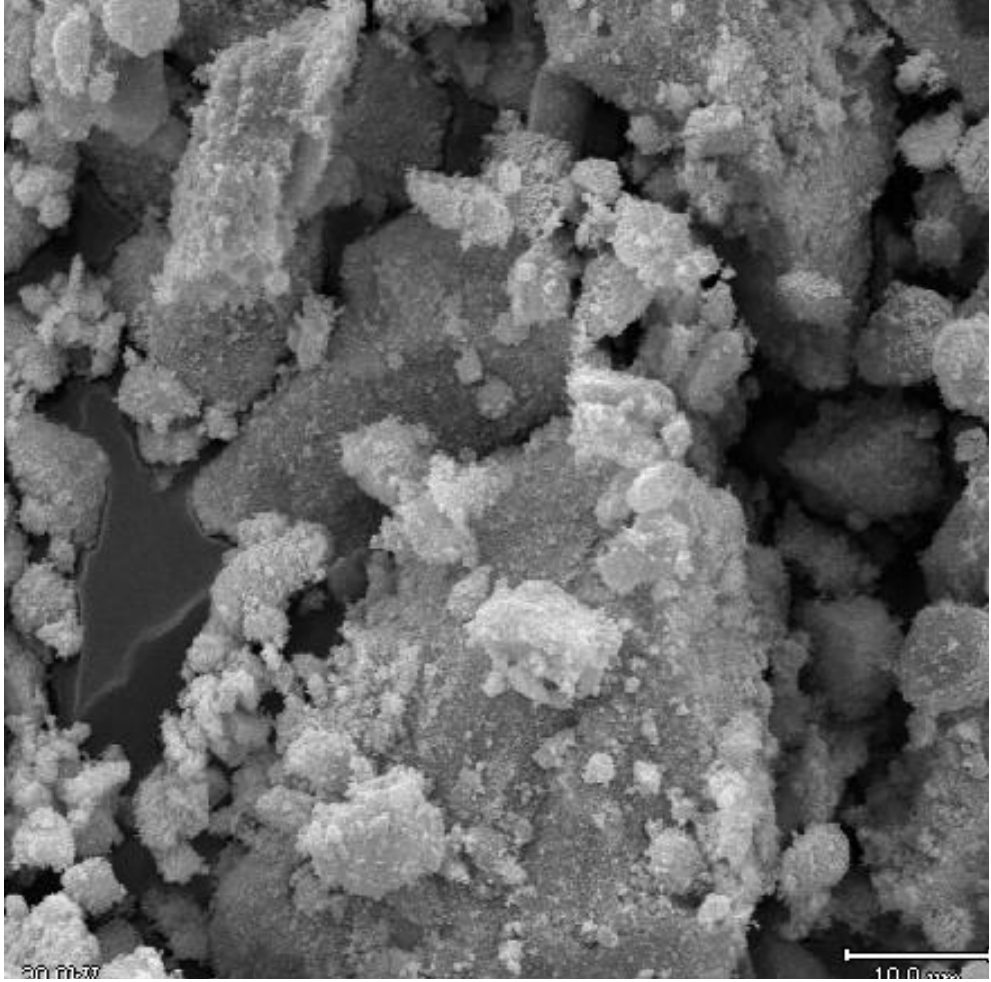
0,25 N-TiO₂ (1x1500)



0,5 N-TiO₂ (1x1500)



0,75 N-TiO₂ (1x1500)

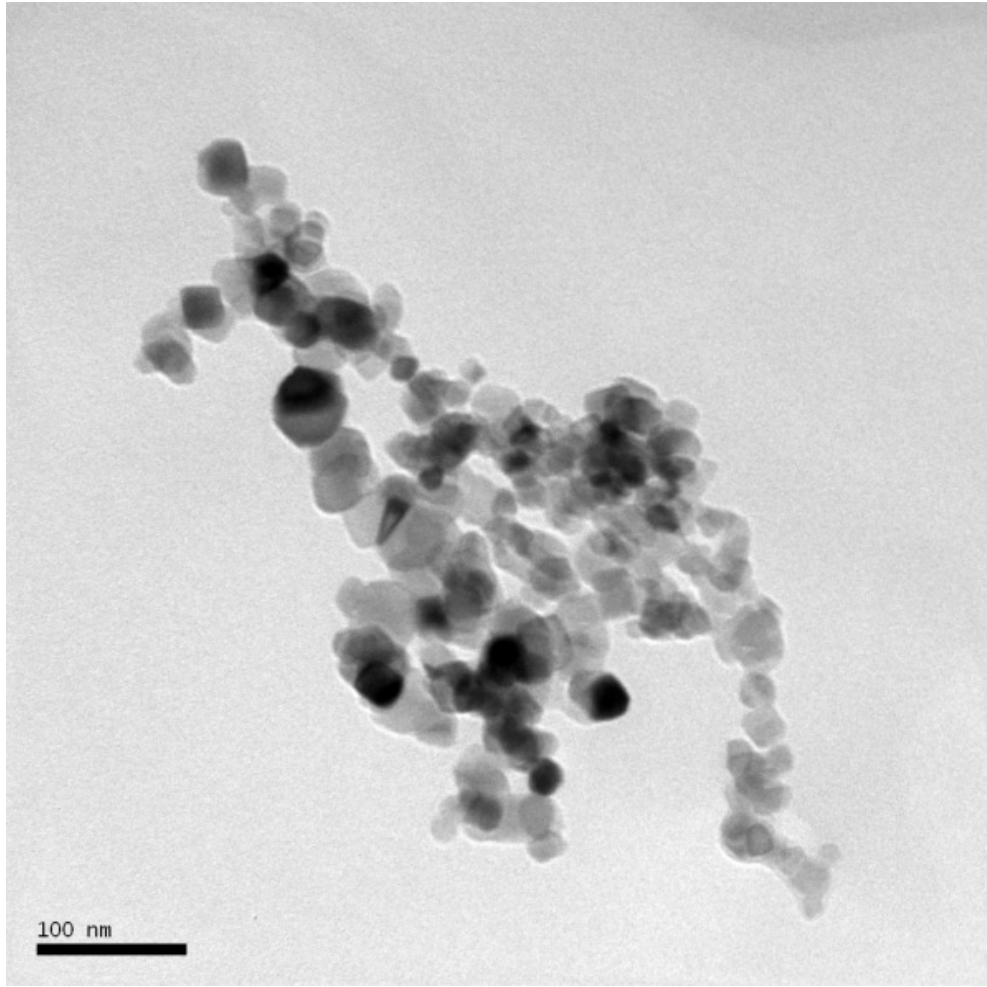


1 N-TiO₂ (1x1500)

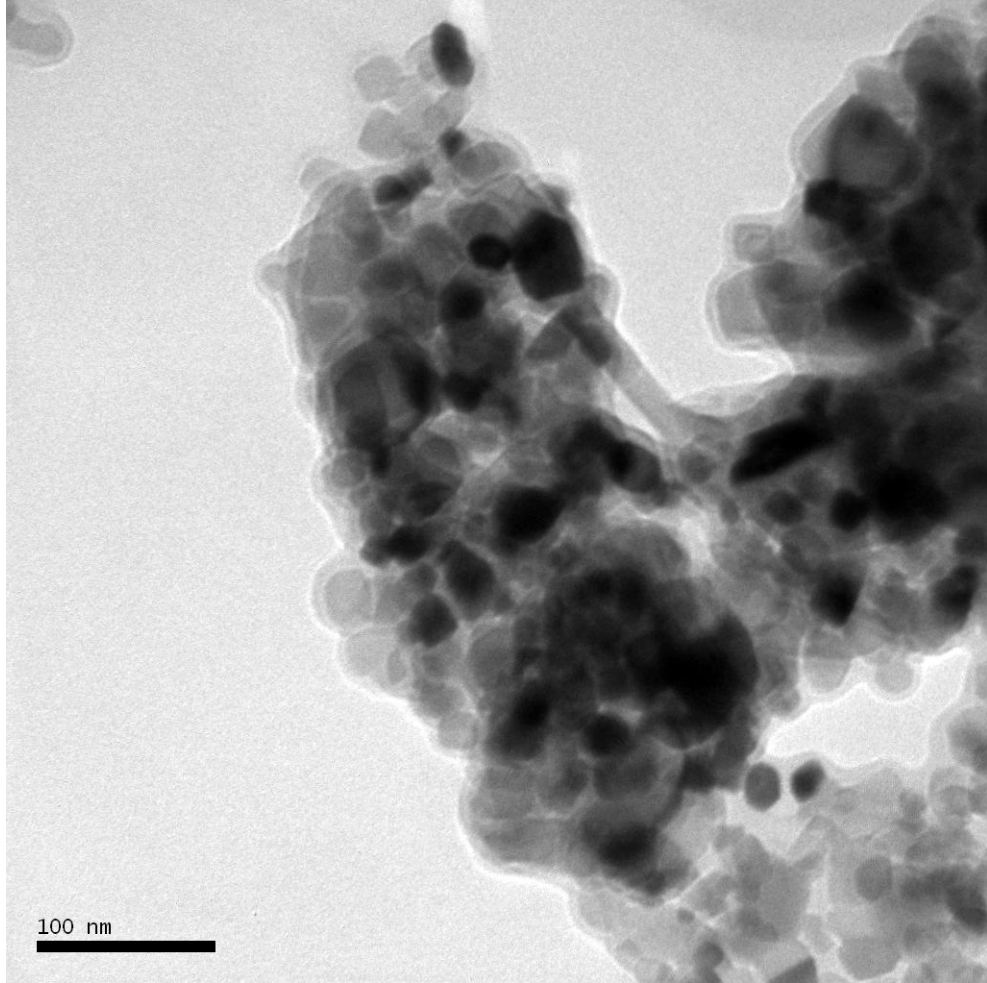
Şekil 7.7 TiO₂ ve N-TiO₂ SEM görüntüleri

7.1.7 HR-TEM Görüntüleri

Şekil 7.8 (a) katkılandırılmamış TiO_2 nin aynı büyüklükte, yaklaşık 20-25 μm çaplı küresel partiküllerden oluştuğunu gösterir. Bunun tersine, Şekil 7.8 (b) azot katkılandırılmış TiO_2 nin belirgin şekilde daha büyük partiküllerden oluştuğunu gösterir. Azot katkılandırılması TiO_2 nin partiküllerin topaklanmasına neden olmaktadır. Kümelerin boyutları 50-100 μm ye kadar genişler.



(a)



(b)

Şekil 7.8 HR-TEM görüntüleri (a) TiO_2 (b) N-TiO_2

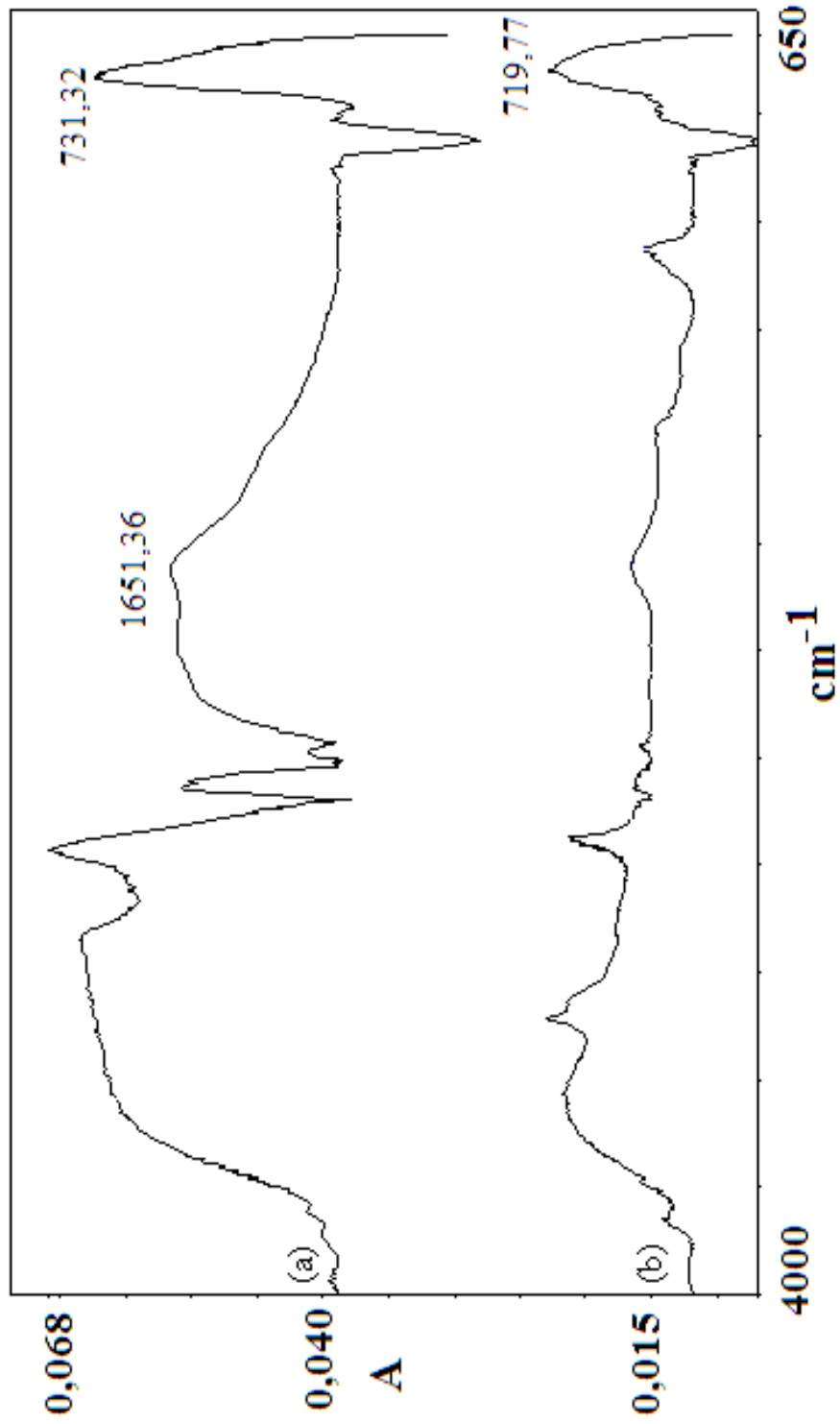
7.2 Karbon Katkılı -TiO₂ Fotokatalizörünün Karakterizasyonu

7.2.1 FTIR Spektrumları

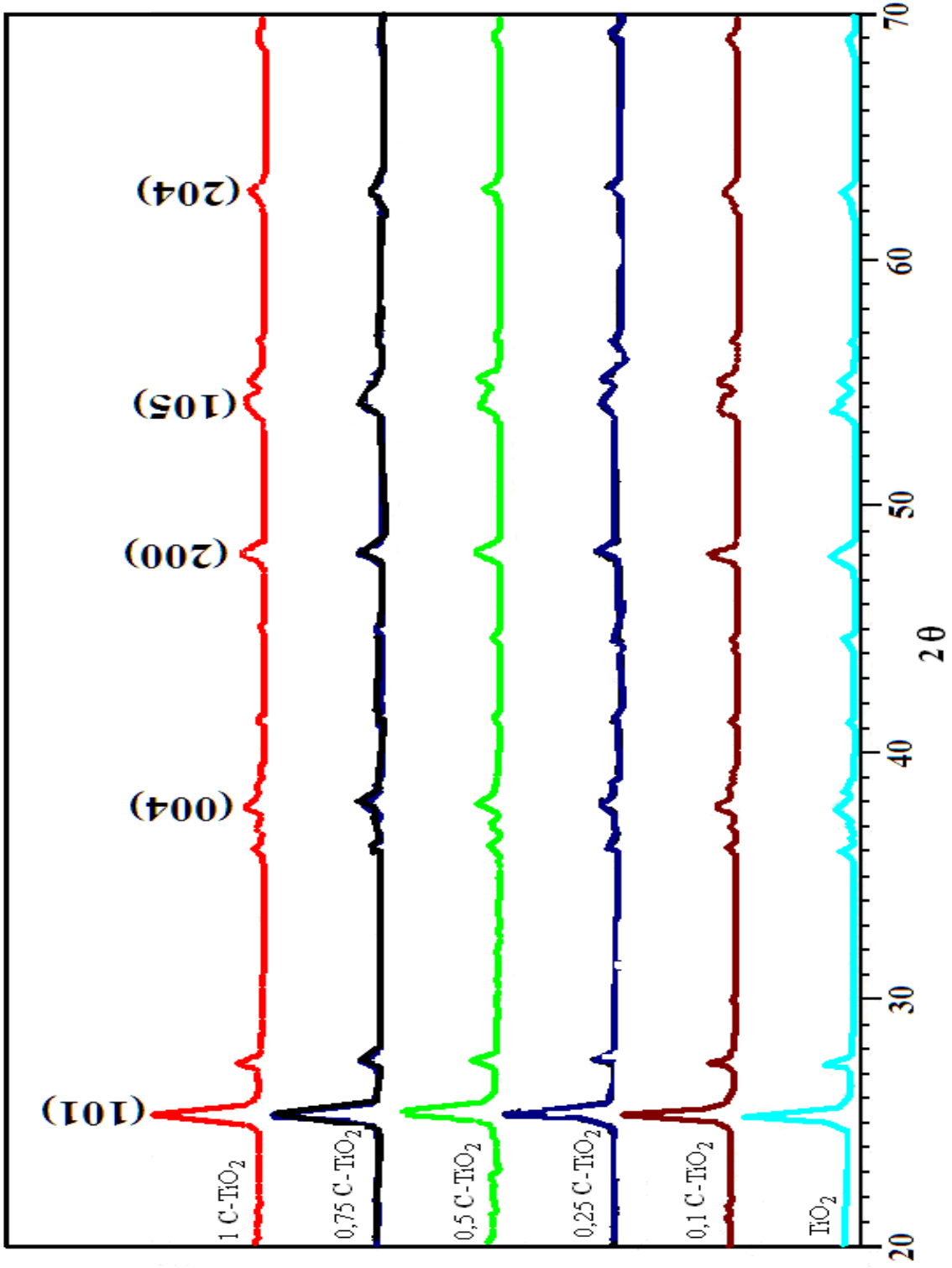
Şekil 7.9 daki spektrumlardan da açıkça görüldüğü gibi, anataza ait olan spektrumda 3000-3600 cm⁻¹ arasında geniş bir band bulunmaktadır. Bu bandın merkezi 3370 cm⁻¹ e karşı gelmektedir ve 2944 cm⁻¹ de de bir omuz bulunmaktadır. Bu bulgular O-H gerilmesine aittir. TiO₂ örneğinde O-H piki daha keskin iken C-TiO₂ örneğinde bu pik yayvanlaşmıştır. Bu da bize karbonun yapıya girdiğini göstermektedir. Ayrıca 1651,36 cm⁻¹ de elde edilmiş olan pik Ti-O gerilme pikini karakterize etmektedir. Tüm bu bulgular saf TiO₂ yüzeyinde adsorbe olan suyu göstermektedir. 731,32 cm⁻¹ de anataza ait olan karakteristik pik görülmektedir. Karbon ile katkılanırılmış fotokatalizöre ait spektrumda da yukarıda açıklanan ve adsorbe olan suya ait pikler aynen elde edilmiştir. 1049,43 cm⁻¹ bölgesinde bululunan pikin Ti-C eğilme pikine rastlanmıştır.

7.2.2 XRD Spektrumları

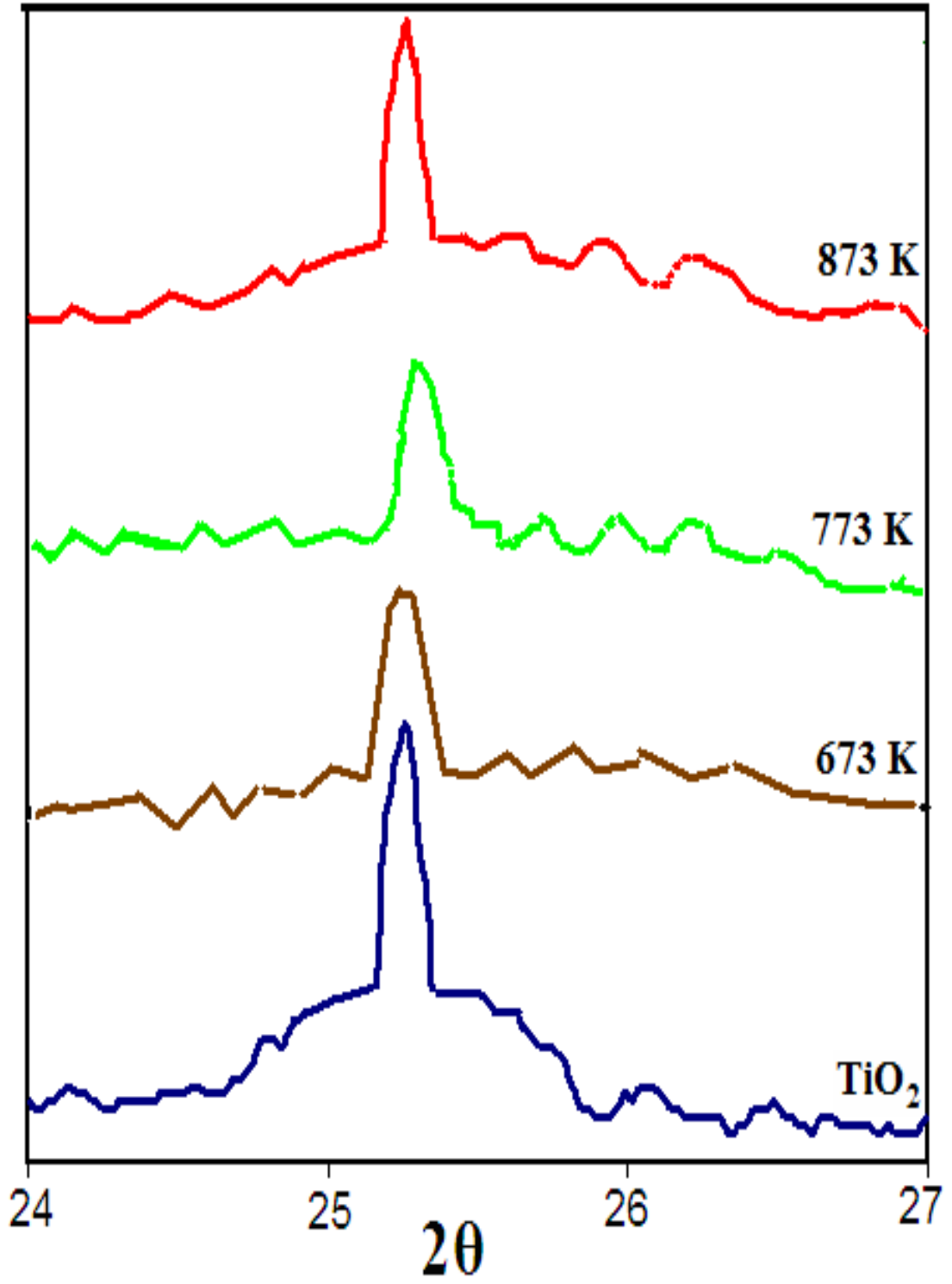
Şekil 7.10 da Degussa P-25 TiO₂ ve farklı konsantrasyonlardaki karbon katkı-TiO₂ fotokatalizörün XRD spektrumları gösterilmiştir. Şekilde gösterilen saf anataza ait olan XRD spektrumunda gözlenen iki pikten birisi anataz fazına ait iken diğer pik rutil fazına aittir. Bu piklerden yola çıkılarak saf anataza ait rutil ve anataz fazlarının yüzde oranları sırasıyla, % 26.1 ve % 73.9 olarak hesaplanmıştır. Farklı karbon içeren fotokatalizörün spektrumu incelendiğinde ise rutil ve anataza ait karakteristik pikler yeni fotokatalizörde de aynen bulunmakta ancak yüzde miktarlarında çok küçük bir azalma olmuştur. Jagdale v.d. elde ettiği sonuca uyacak şekilde anatazın (101) düzlemine karşılık gelen pikinde 0,4° sağa doğru kayma gözlenmiştir. Bu kayma Şekil 7.11 de gözlenmektedir. Bu bulgu, fotokatalizörün elektronik yapısındaki değişimden kaynaklanan sıkıştırıcı bir etkinin varlığı nedeniyle d değeriindeki hafif bir azalmayı gösterir. Ayrıca anataz ve rutil pik keskinliğinde bir değişim görülmemektedir.



Şekil 7.9 FTIR spektrumları (a) Degussa P-25 TiO_2 (b) C- TiO_2



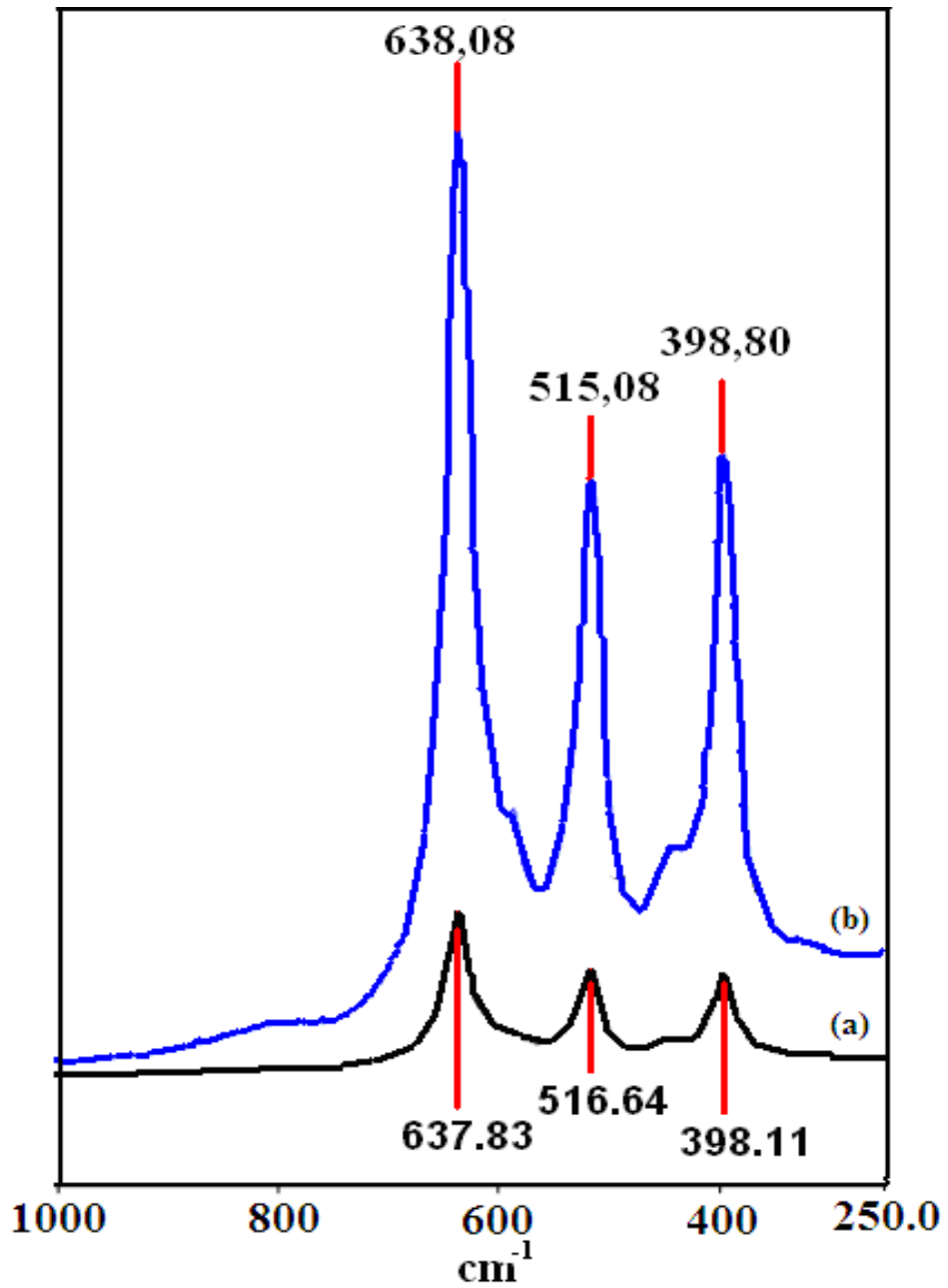
Şekil 7.10 Farklı konsantrasyonlardaki C-TiO₂ örneklerine ait XRD spektrumları



Şekil 7.11 Farklı sıcaklıklardaki C-TiO₂ örneklerine ait (101) XRD spektrumları

7.2.3 Raman Spektrumları

Şekil 7.12 de analiz sonuçları görülmektedir. Şekil 7.12 den görüldüğü üzere 397(B_{1g}), 516(E_g) ve 638(E_g) cm^{-1} pikleri anataza aittir. Karbon katkılı fotokatalizörde piklerde 0,3 cm^{-1} sağa doğru kayma gözlenmiştir. Karbon katkılandırmadan kaynaklı Ti-C pikine rastlanmamıştır. Bu sonuç kristal örgünün yer değiştirilen konumlarında katkılандırılmış anyonun varlığını doğrular.



Şekil 7.12 Raman spektrumları (a) Degussa P-25 TiO_2 (b) 0,5 C- TiO_2

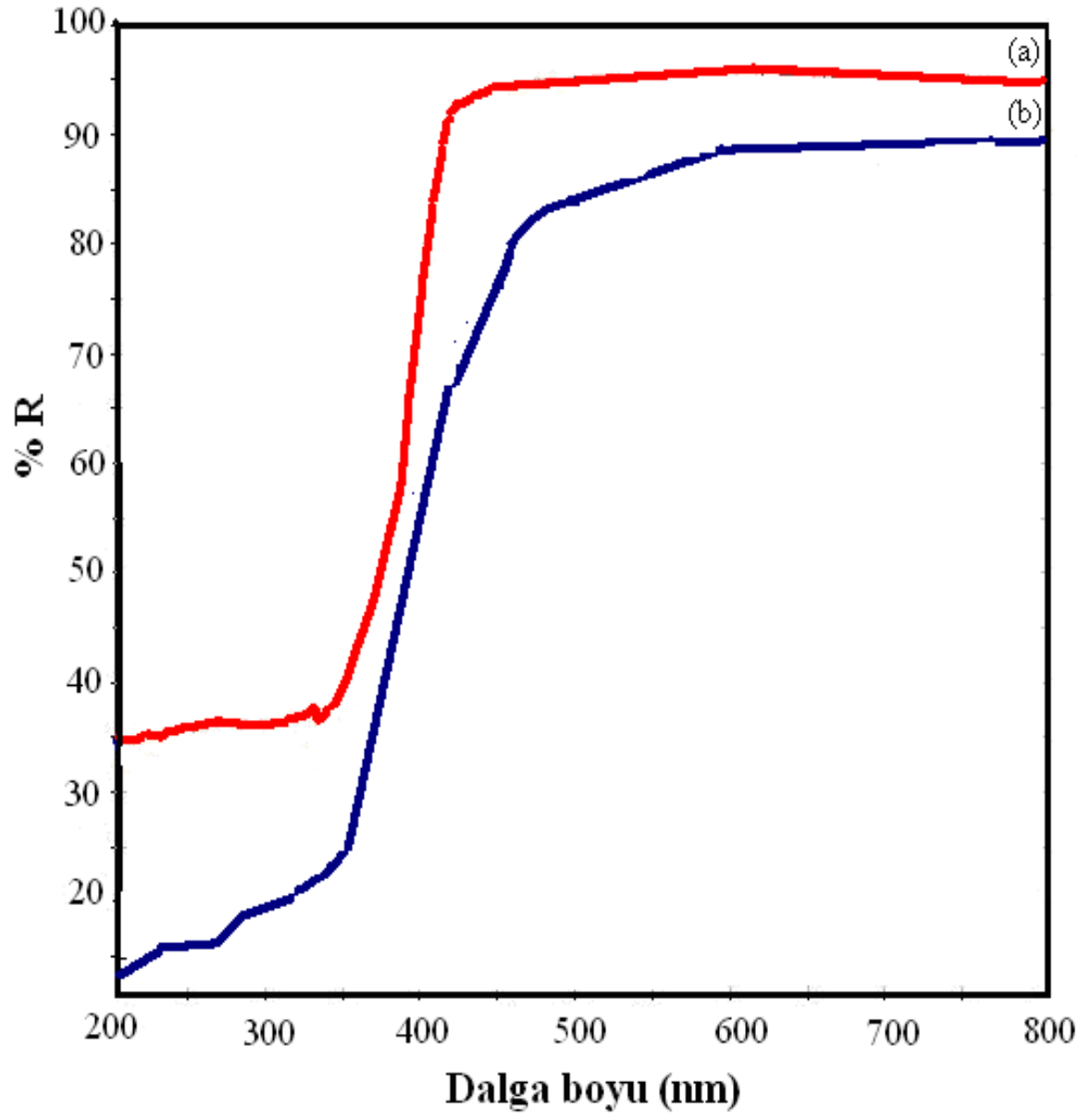
7.2.4 UV-DRS Spektrumları

Degussa P25 TiO_2 ve C - TiO_2 nin UV-DRS spektrumları Şekil 7.13 de gösterilmiştir. Saf TiO_2 nin spektrumu 380 nm civarında keskin bir soğurulma kenarına sahiptir. Saf TiO_2 nin aksine, yaklaşık 400 nm den 600 nm ye kadar bir bölgede yüksek görünür ışık soğurulma bandı elde edildi. Böylece ışığın kullanma bölgesi genişletilmiştir. Böylece görünür ışık altında TiO_2 nin fotokatalitik aktivitesi oldukça arttırılabilir. Bununla birlikte karbon katkılı- TiO_2 nin soğurulma omuzu spektrumun görünür bölgesine kaymıştır.

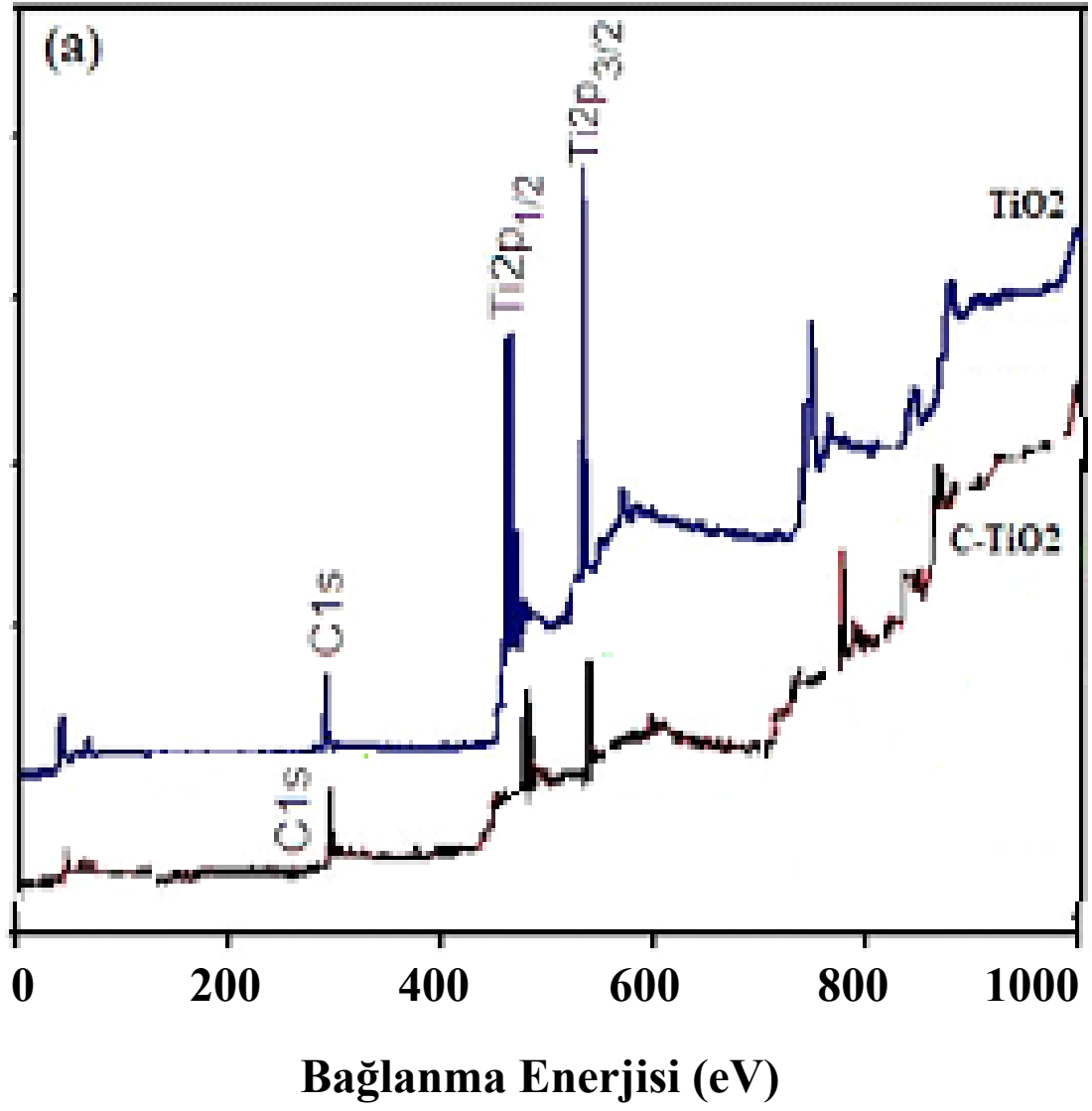
C-katkılı TiO_2 in UV-DRS spektrumunda iki optik soğurulma omzu gözlemlendi. Biri 400 nm civarında UV bölgede, diğeri 460 nm de görünür bölgededir. Spektrumun birinci parçası saf TiO_2 e bağlanabilirken ikinci parça yerdeğiştirmiş C-katkılı TiO_2 e bağlanabilir. 460 ve 600 nm arasında kristal yapıdaki boşluğa katılanmaya işaret eden yasak band içinde ara boşluk seviyelerinin varlığına yorumlanabilen bir kuyruklanma vardır.

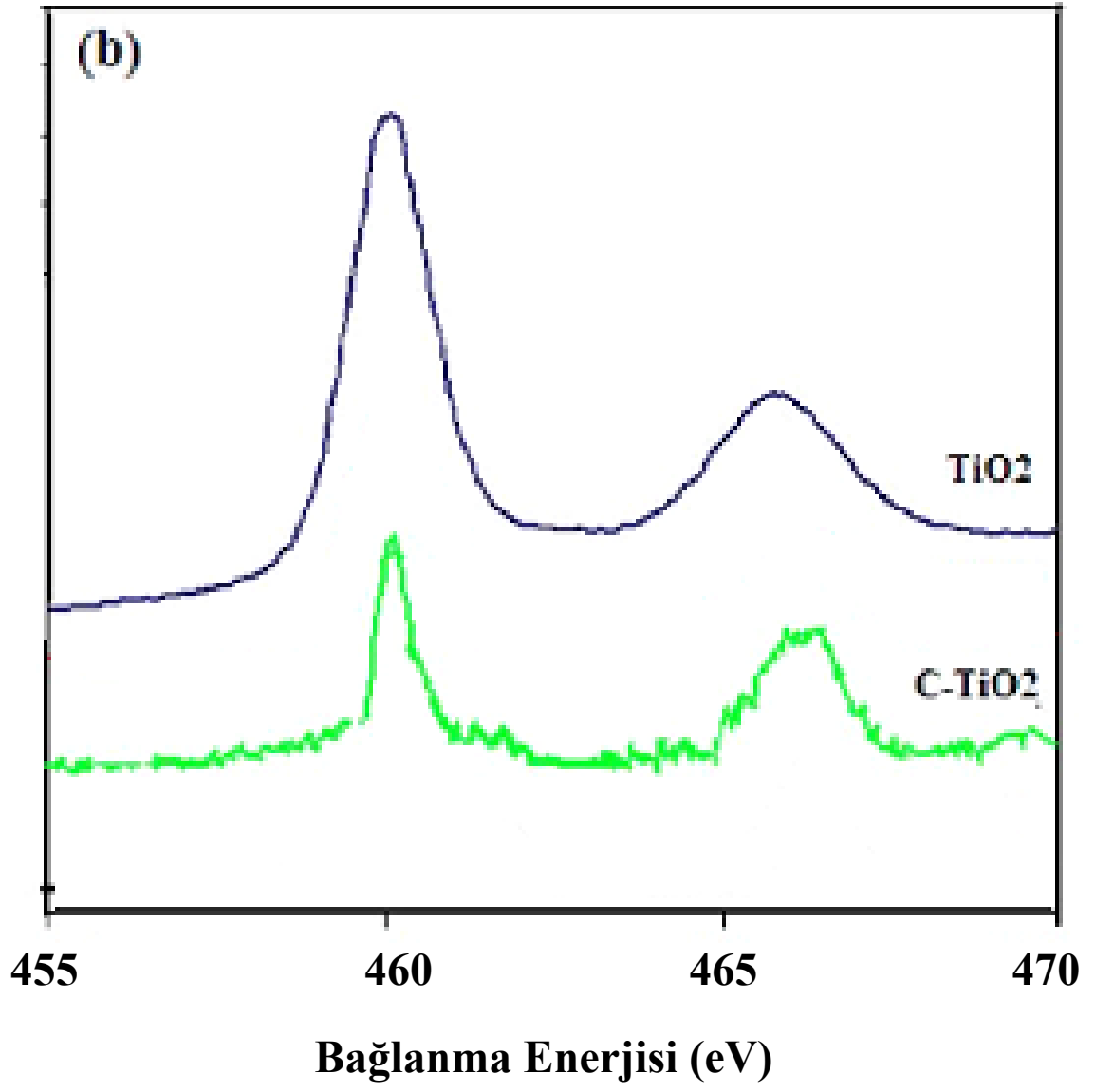
7.2.5 XPS Analizleri

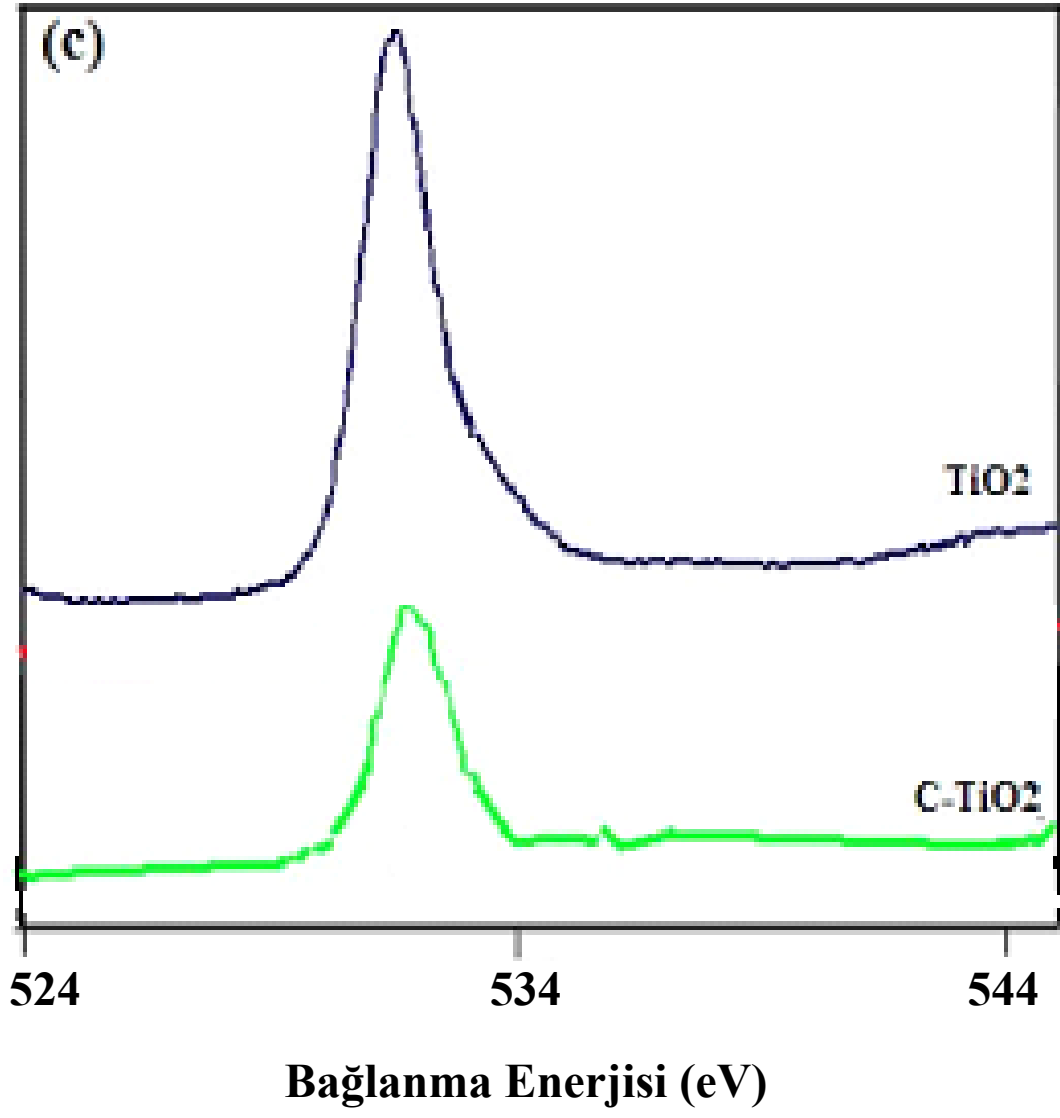
C-katkılı örneğin C 1s spekturumu, karbonat örneklerinin Ti-C-O bağları olarak nitelendirilebilen, 286,1 eV ta bir pike sahiptir. Karbonat örneklerinin kökeni tartışmalıdır. Bu pik önceki çalışmalarda gözlenmiş ve karbonat örneklerinin varlığına bağlanmıştır. Bununla beraber bazı araştırmacılar (Ohno v.d., 2004; Wu v.d., 2009), TiO_2 örgüsündeki boşluk konumlarına karbon atomlarının yerleştiğini düşünmüşlerdir. Bir diğer grup (Wang v.d., 2007; Xiao v.d., 2008) ise karbonat örneklerinin varlığını karbonun yerdeğiştirmesine bağlamışlardır. Bu çalışmada hazırlanmış örneklerde karbonun iki farklı durumundan biri mevcut olabilir, katyonik yerdeğişmeli veya katyonik boşluğa yerleşmeli karbon. Bu, Di Valentin (Valentin v.d., 2005) ve arkadaşlarının sonuçlarıyla uyumludur. Şekil 7.14 de pikler görülmektedir.

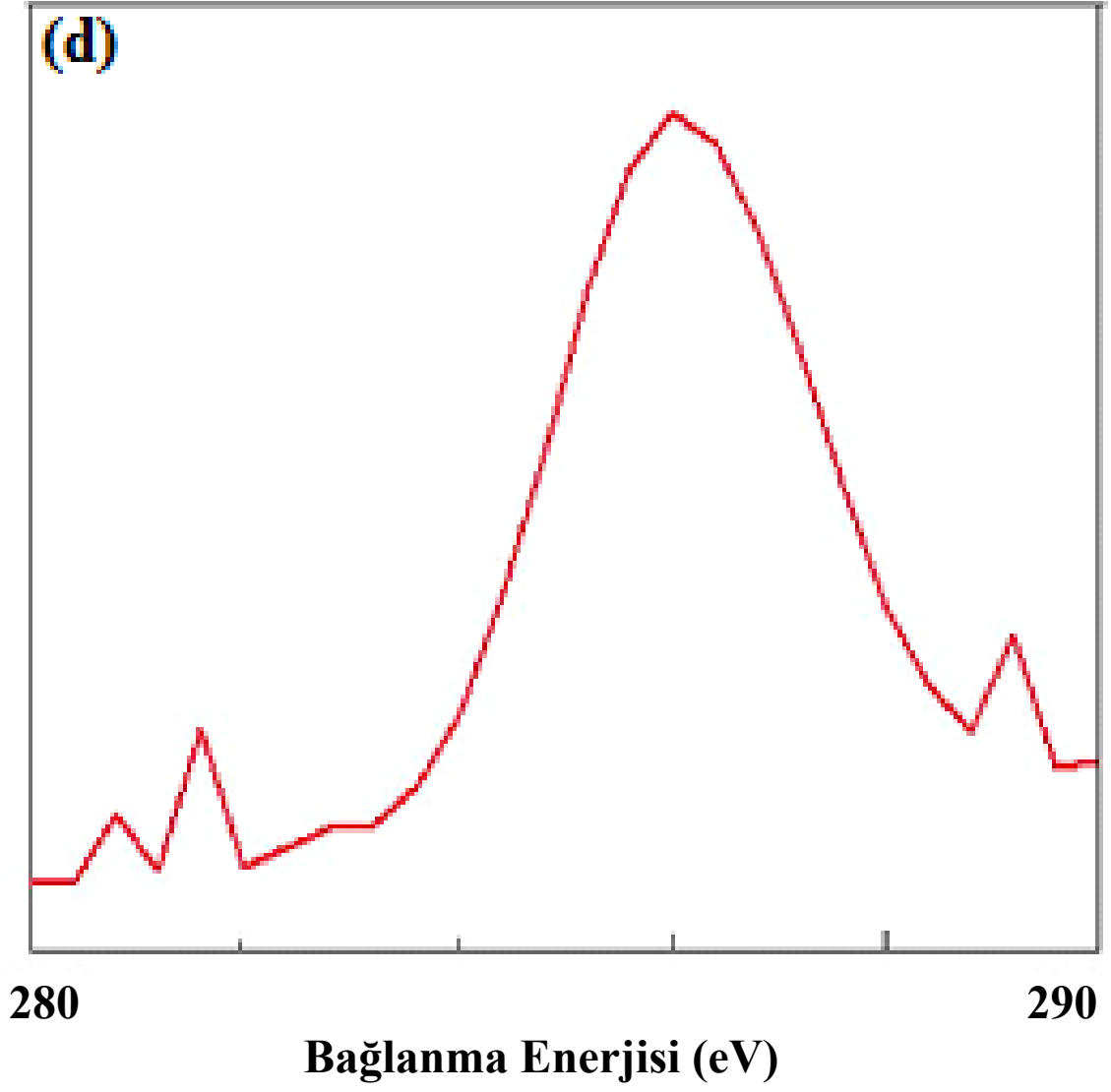


Şekil 7.13 UV-DRS spektrumları (a) Degussa P-25 TiO₂ (b) 0,5 C-TiO₂







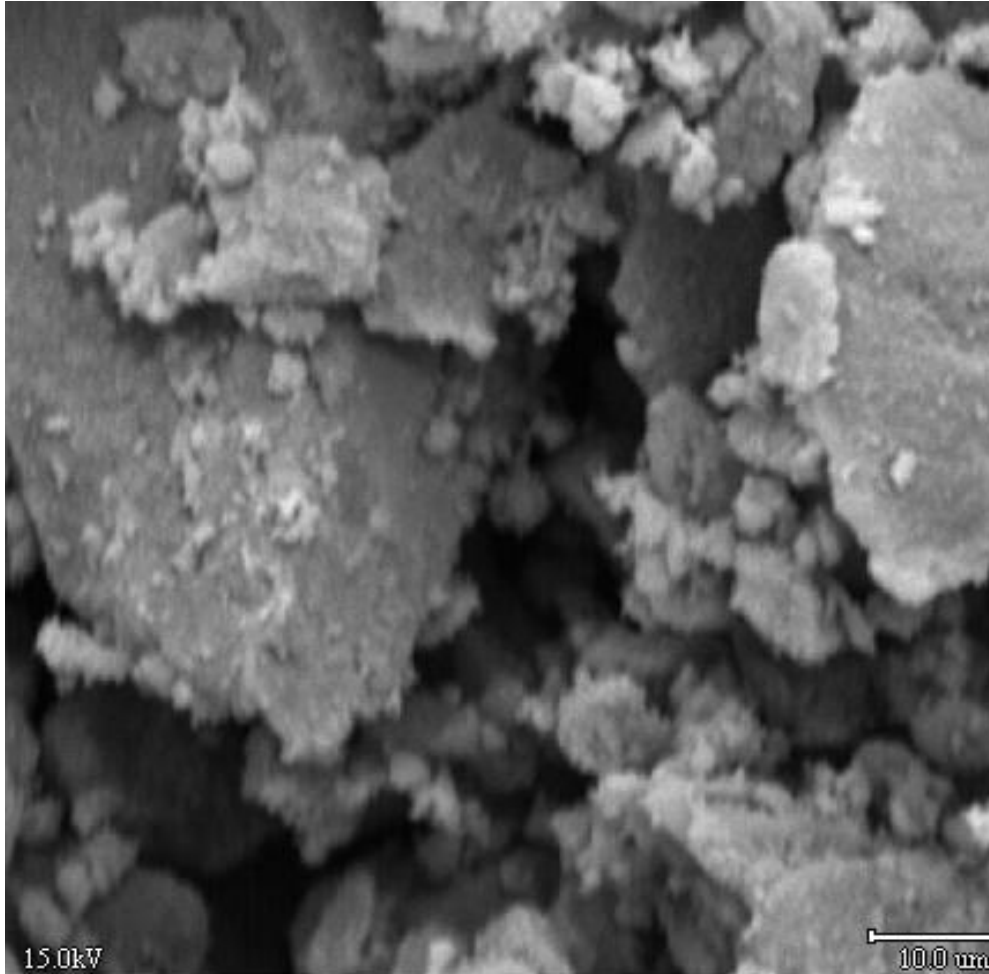


Şekil 7.14 XPS spektrumları (a) Genel, (b) Ti2p (c) O1s (d) C1s

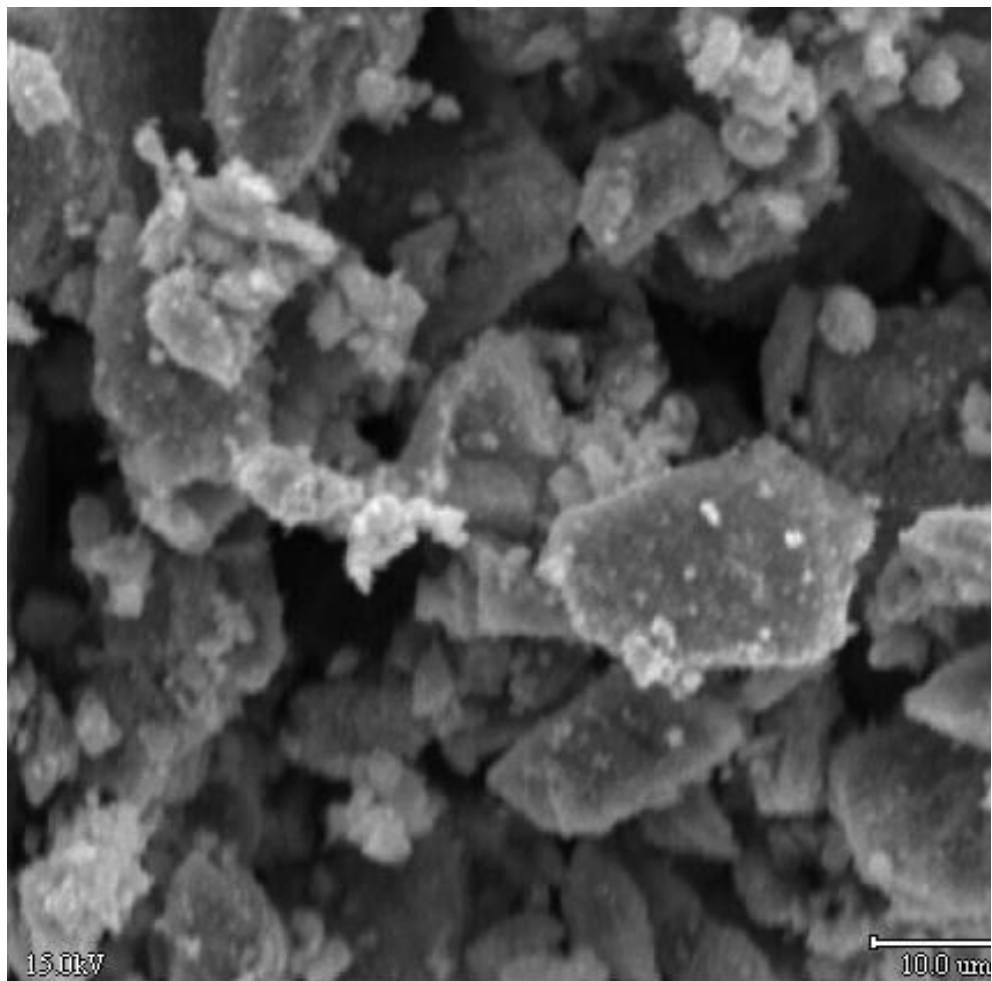
7.2.6 SEM Görüntüleri

Şekil 7.15 de karbon katkılı teorik olarak ağırlıkça % 0,1, % 0,25, % 0,5, % 0,75 ve % 1 oranında karbon içeren C- katkılı-TiO₂ fotokatalizörlerinin SEM görüntüleri gösterilmiştir.

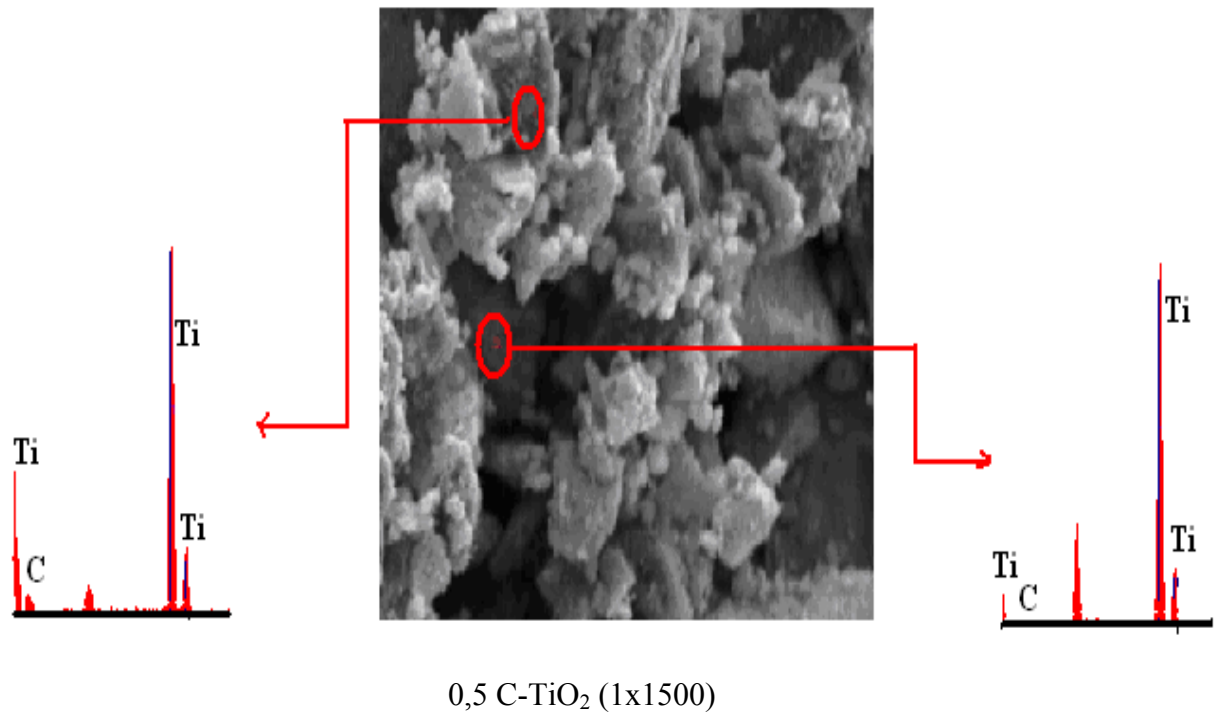
Saf anatazin Şekil 7.15 de verilen SEM görüntülerine bakıldığında, anataz yüzeyinin homojen ve polihedral bir yapıya sahip olduğu, yüzeyde yer alan grupların kümeler halinde bulunduğu ve bu kümelerin büyüklüğünün 5-10 µm arasında değiştiği görülmektedir. Anataz yüzeyinin karbon ile katkılanması sonucunda, karbon koordinasyonuna bağlı olarak, tanecik boyutunun değiştiği ve saf anataza kıyasla 5-10 kat arttığı görülmektedir. Sonuç olarak karbon ile katkılanmış anataz yüzeylerinde büyüklük dağılımının homojen olmadığı ve katkılendirme sonucunda yüzeylerin daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Karbon konsantrasyonunun artması ile gözenekli yapı daha belirgin bir hale gelmiş, küçük boyutlu tanecik sayısı azalmış ve daha homojen yapı ortaya çıkmıştır. Ayrıca konsantrasyonun artması ile birlikte meydana gelen kümelerin yüzeylerinin de genişlediği görülmektedir. Şekil 7.15 de taneciklerin yüzey genişliği 10-60 µm arasında değişmektedir.

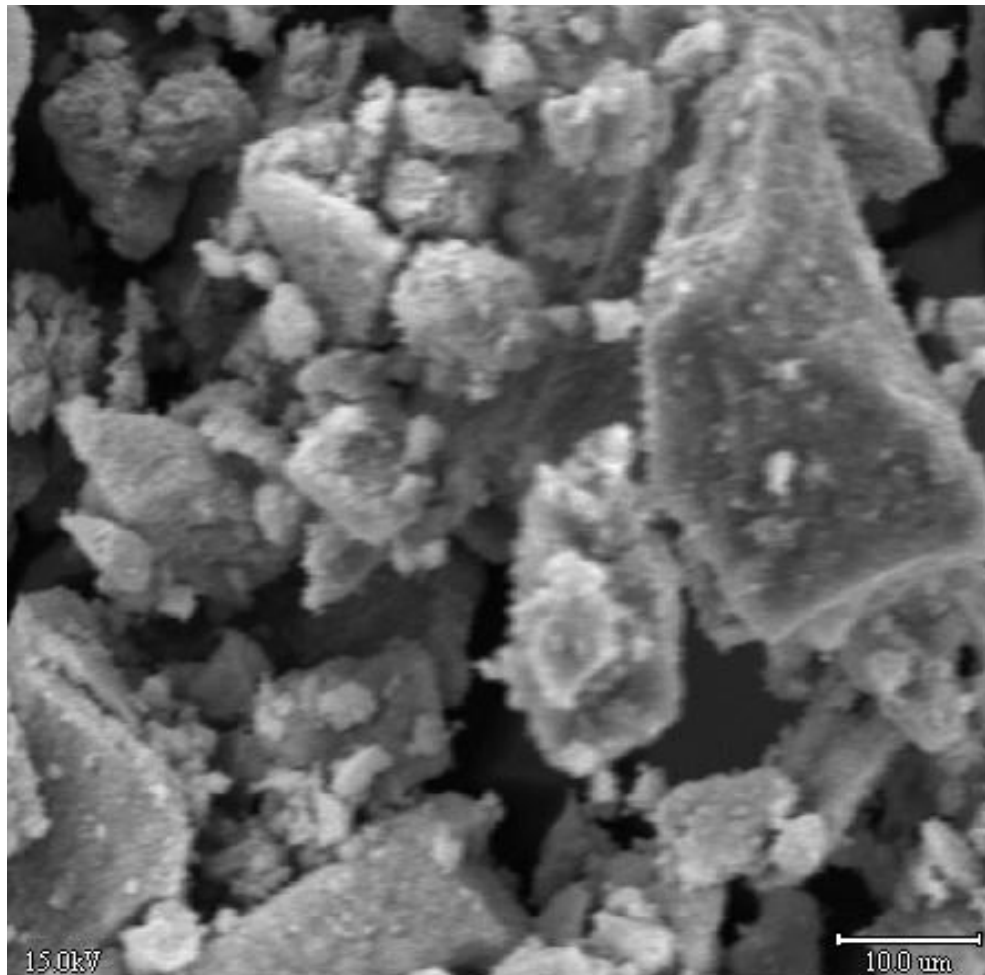


0,1 C-TiO₂ (1x1500)

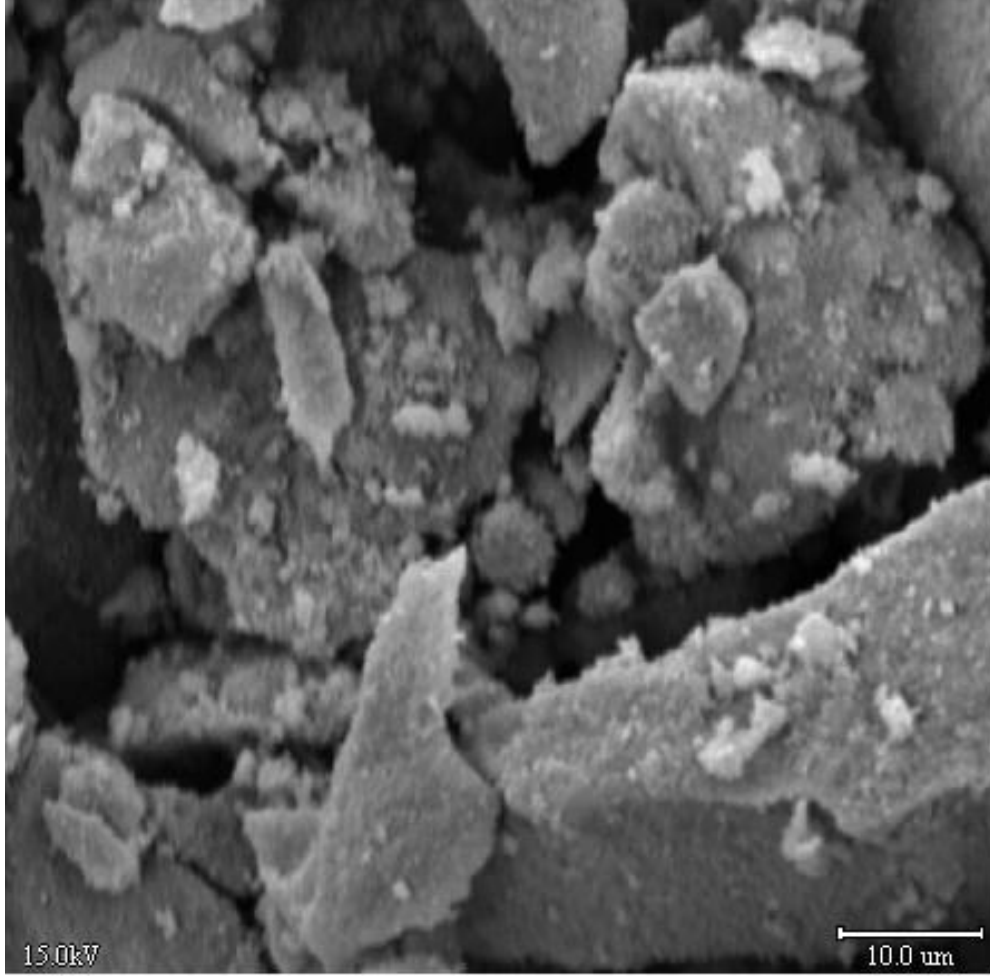


0,25 C-TiO₂ (1x1500)





0,75 C-TiO₂ (1x1500)

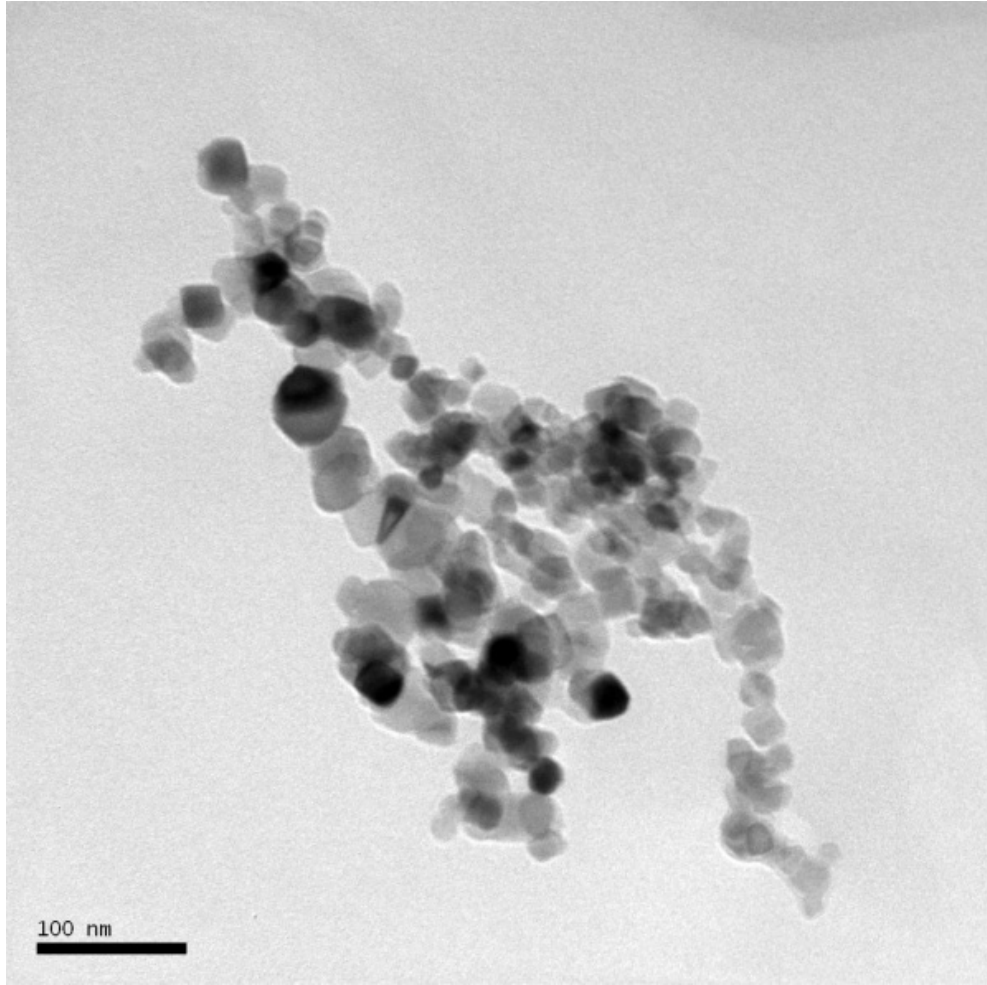


1 C-TiO₂ (1x1500)

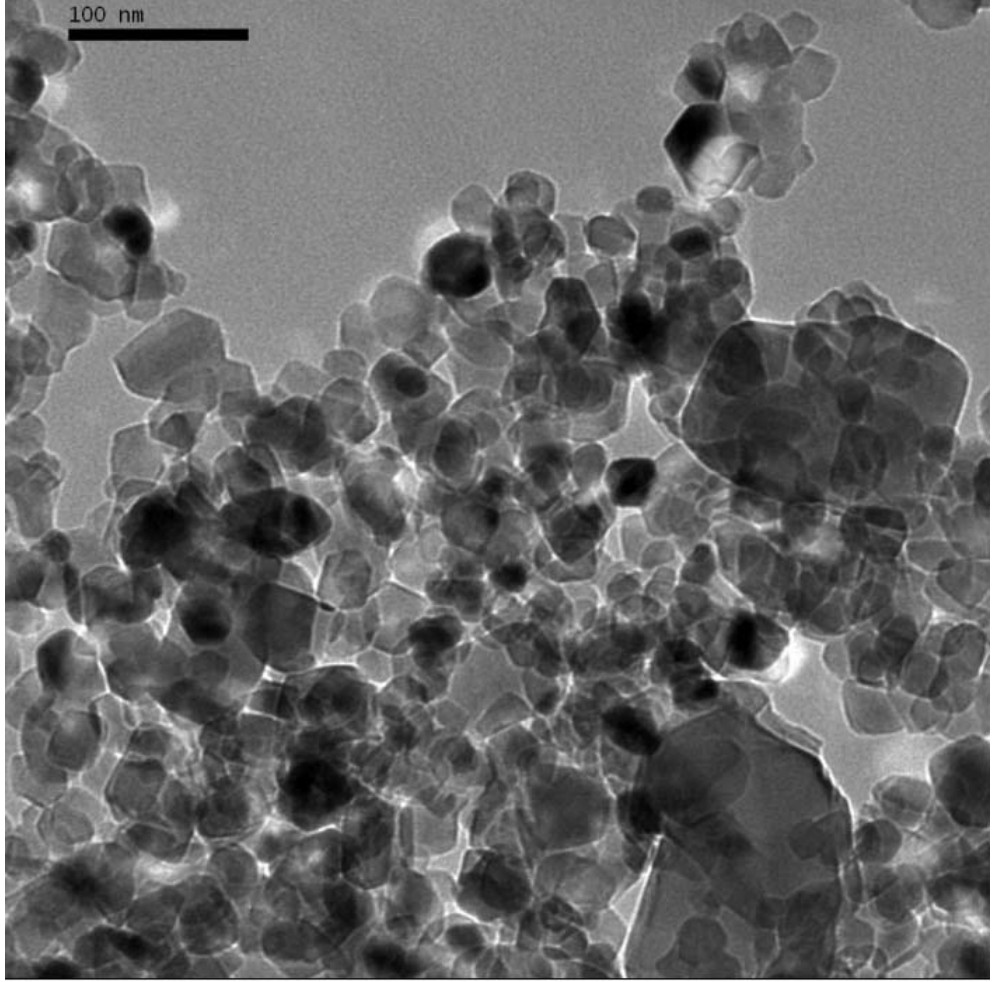
Şekil 7.15 C-TiO₂ SEM ve SEM-EDX görüntüleri

7.2.7 HR-TEM Görüntüleri

Şekil 7.16 (a) katkılandırılmamış TiO_2 nin aynı büyüklükte, yaklaşık 20-25 μm çaplı küresel partiküllerden oluştuğunu gösterir. Bunun tersine, Şekil 7.16 (b) karbon katkılandırılmış TiO_2 nin belirgin şekilde daha büyük partiküllerden oluştuğunu gösterir. Karbon katkılandırılması TiO_2 nin partiküllerin topaklanmasına neden olmaktadır. Kümelerin boyutları 50-100 μm ye kadar genişler. HR-TEM EDX görüntüsü Şekil 7.17 de gösterilmiştir.

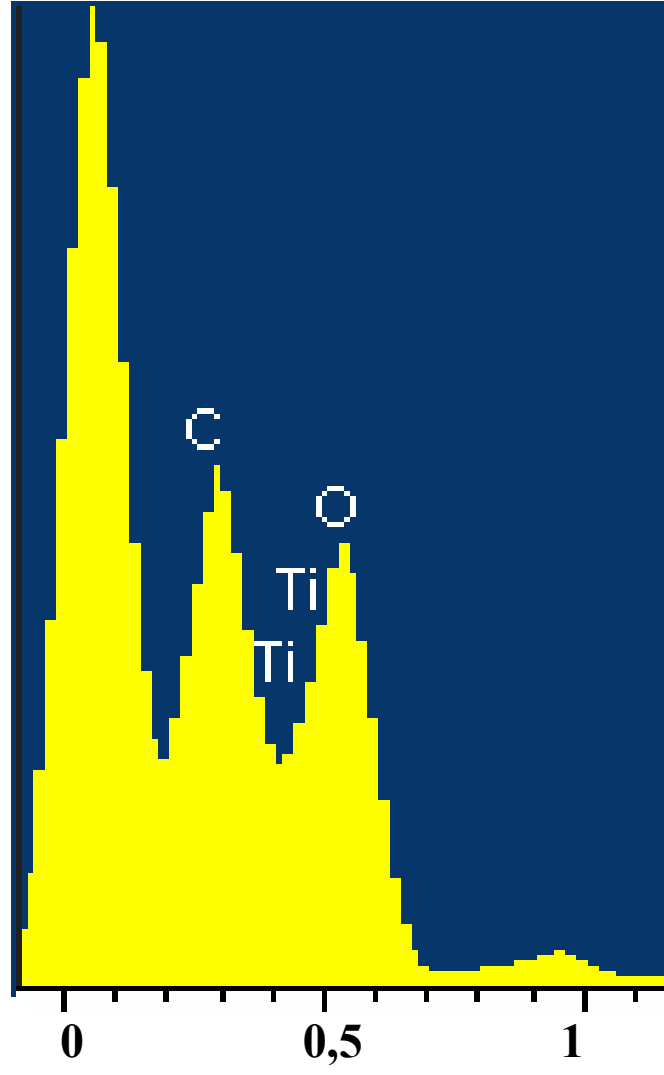


(a)



(b)

Şekil 7.16 HR-TEM görüntüleri (a) TiO_2 (b) C-TiO_2



Şekil 7.17 C-TiO₂ HR-TEM-EDX görüntüsü

7.3 Kükürt Katkılı -TiO₂ Fotokatalizörünün Karakterizasyonu

7.3.1 FTIR Spektrumları

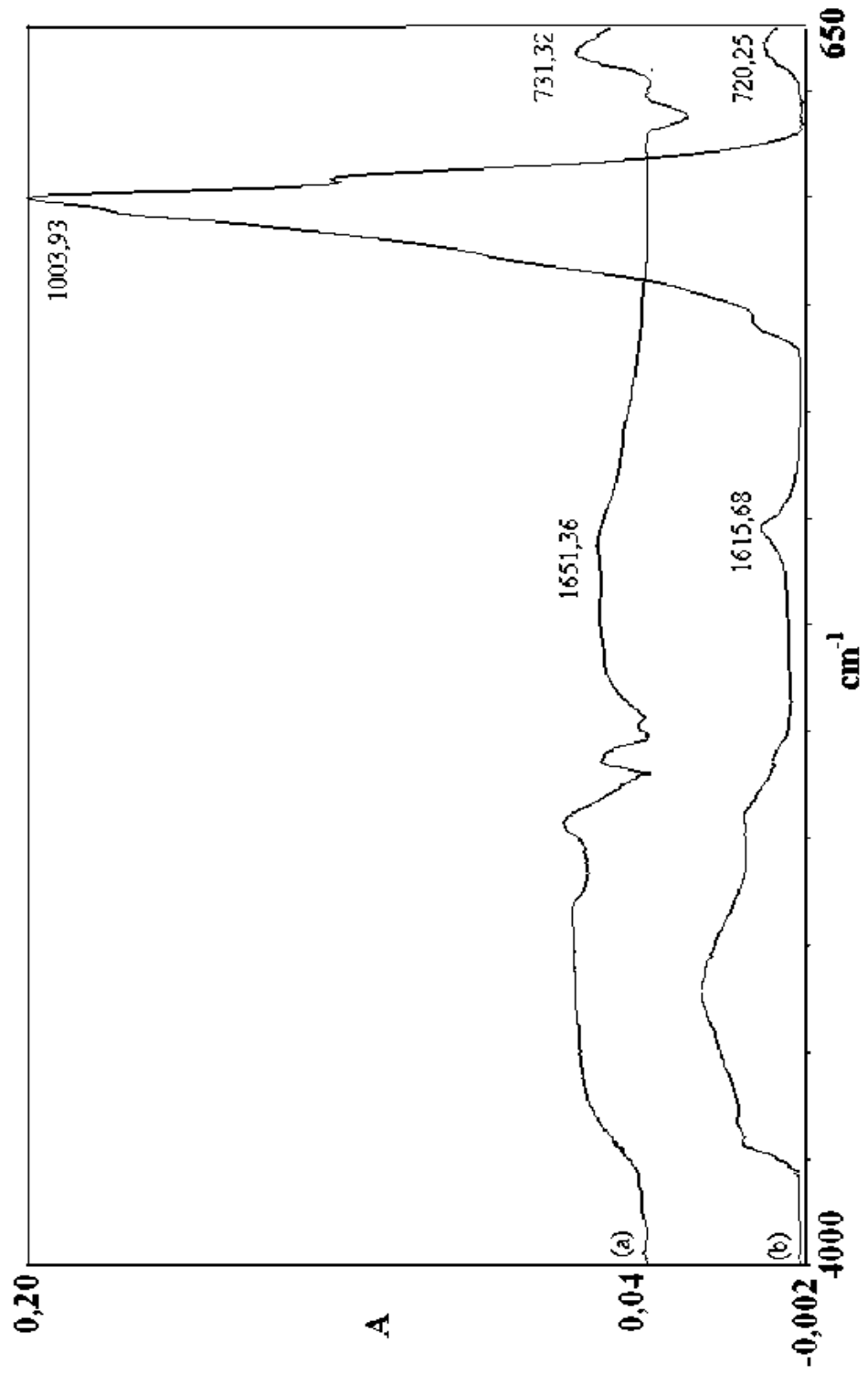
Şekil 7.18 deki spektrumlardan da açıkça görüldüğü gibi, anataza ait olan spektrumda 3000-3600 cm⁻¹ arasında geniş bir band bulunmaktadır. Bu bandın merkezi 3370 cm⁻¹ e karşı gelmektedir ve 2944 cm⁻¹ de de bir omuz bulunmaktadır. Bu bulgular O-H gerilmesine aittir. O-H gerilme piki TiO₂ örneğinde keskin iken S-TiO₂ örneğinde bir yayılma sözkonusudur. Bu bulgu bize kükürdün yapıya girdiğini göstermektedir. Ayrıca 1651,36 cm⁻¹ de elde edilmiş olan pik Ti-O gerilme pikini karakterize etmektedir. Tüm bu bulgular saf TiO₂ yüzeyinde adsorbe olan suyu göstermektedir. 731,32 cm⁻¹ de anataza ait olan karakteristik pik görülmektedir. Kükürt ile katkılanırılmış fotokatalizöre ait spektrumda da yukarıda açıklanan ve adsorbe olan suya ait pikler aynen elde edilmiştir. 1003,93 cm⁻¹ bölgesinde bululunan pikin Ti-S eğilme pikine rastlanmıştır.

7.3.2 XRD Spektrumları

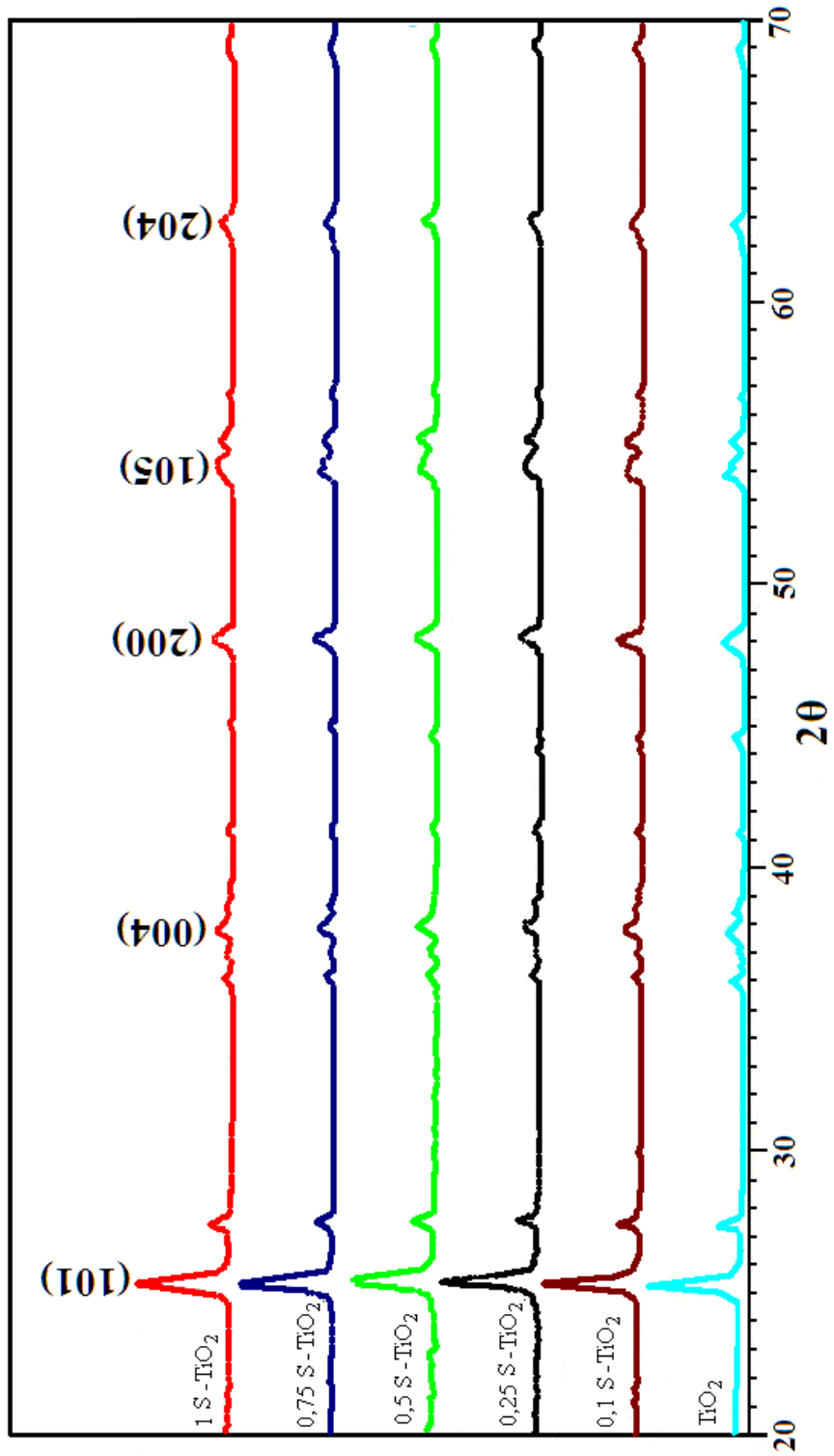
Şekil 7.19 da Degussa P-25 TiO₂ ve farklı konsantrasyonlardaki kükürt katkı-TiO₂ fotokatalizörün XRD spektrumları gösterilmiştir. Şekilde gösterilen saf anataza ait olan XRD spektrumunda gözlenen iki pikten birisi anataz fazına ait iken diğer pik rutil fazına aittir. Bu piklerden yola çıkılarak saf anataza ait rutil ve anataz fazlarının yüzde oranları sırasıyla, % 26.1 ve % 73.9 olarak hesaplanmıştır. Farklı kükürt içeren fotokatalizörün spektrumu incelendiğinde ise rutil ve anataza ait karakteristik pikler yeni fotokatalizörde de aynen bulunmakta ancak yüzde miktarlarında çok küçük bir azalma olmuştur. Anatazin (004) düzlemine karşılık gelen pikinde 0,2° sağa doğru kayma gözlenmiştir. Bu kayma Şekil 7.20 de gözlenmektedir. Bu bulgu, fotokatalizörün elektronik yapısındaki değişimden kaynaklanan sıkıştırıcı bir etkinin varlığı nedeniyle d değeriindeki hafif bir azalmayı gösterir. Ayrıca anataz ve rutil pik keskinliğinde bir değişim görülmemektedir.

7.3.3 Raman Spektrumları

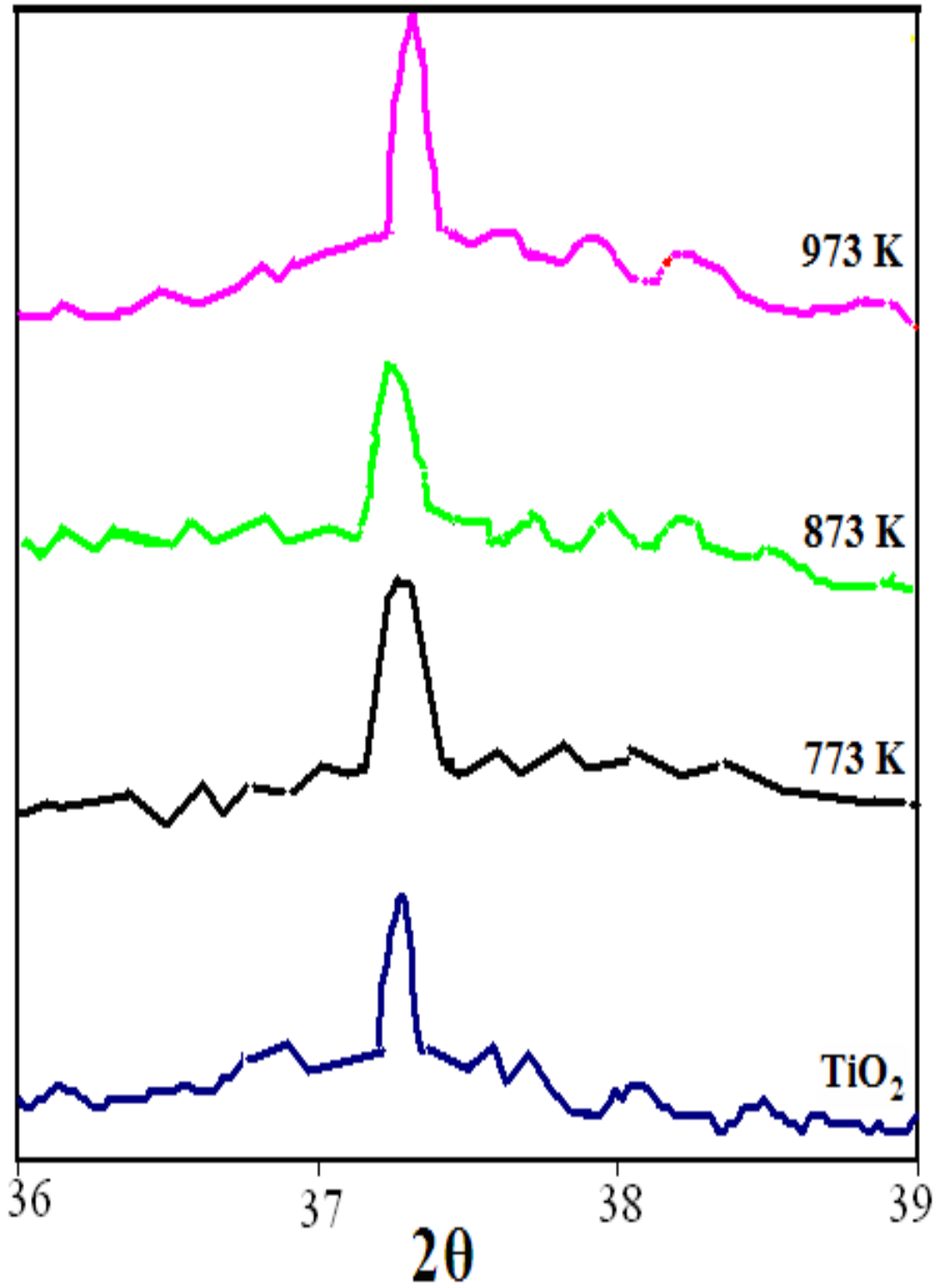
Şekil 7.21 de analiz sonuçları görülmektedir. Şekil 7.21 den görüldüğü üzere 397(B_{1g}), 516(E_g) ve 638(E_g) cm⁻¹ pikleri anataza aittir. Kükürt katkı fotokatalizörde pikler 0,3 cm⁻¹ sağa doğru kayma göstermiştir. Kükürt katkılanırmadan kaynaklı Ti-S pikine rastlanmamıştır. Bu sonuç kristal örgünün yer değiştirilen konumlarında katkılanırılmış anyonun varlığını doğrular.



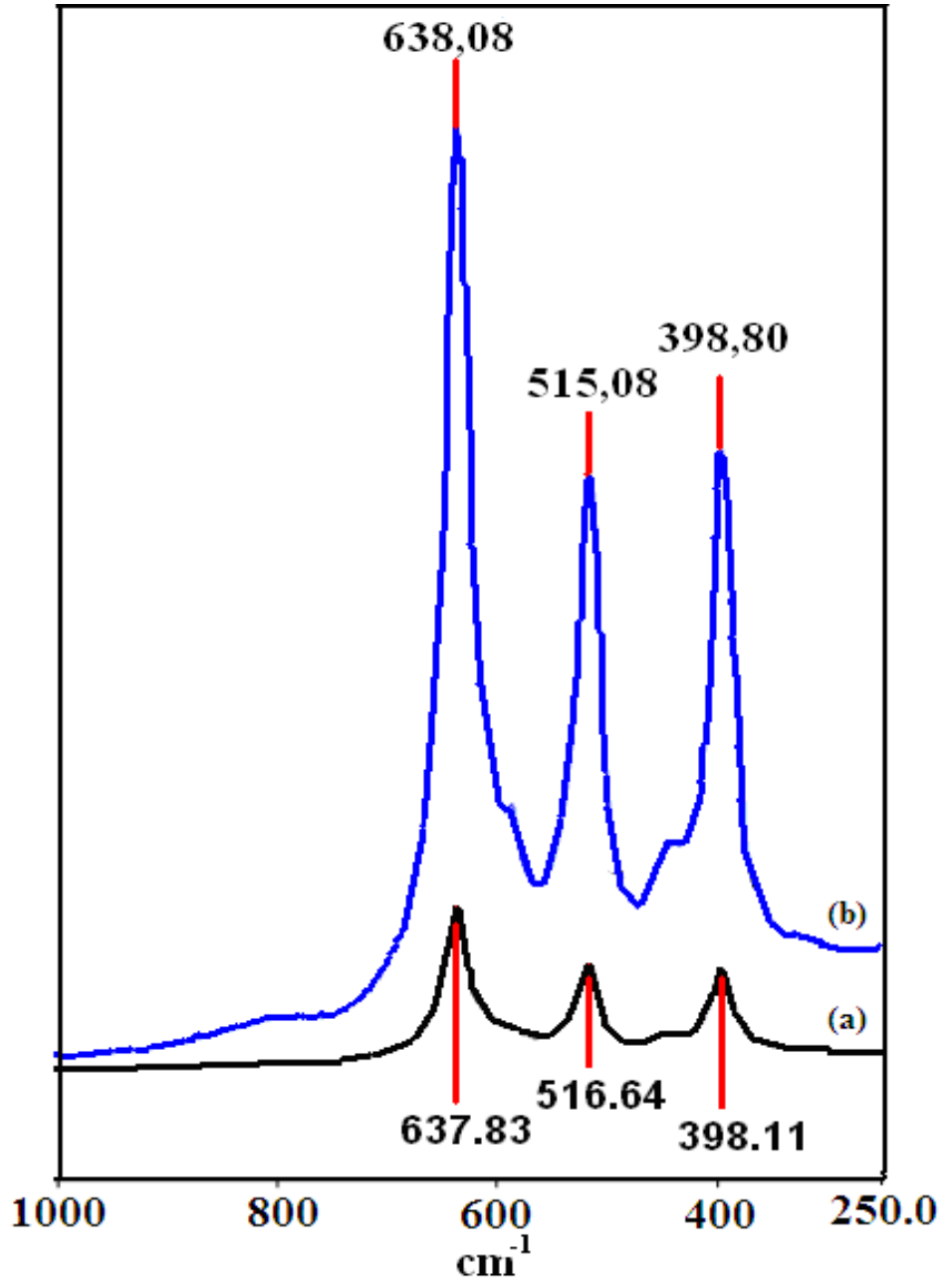
Şekil 7.18 FTIR spektrumları (a) Degussa P-25 TiO₂ (b) S-TiO₂



Şekil 7.19 Farklı konsantrasyonlardaki S- TiO_2 örneklerine ait XRD spektrumları



Şekil 7.20 Farklı sıcaklıklardaki S-TiO₂ örneklerine ait (004) XRD spektrumları

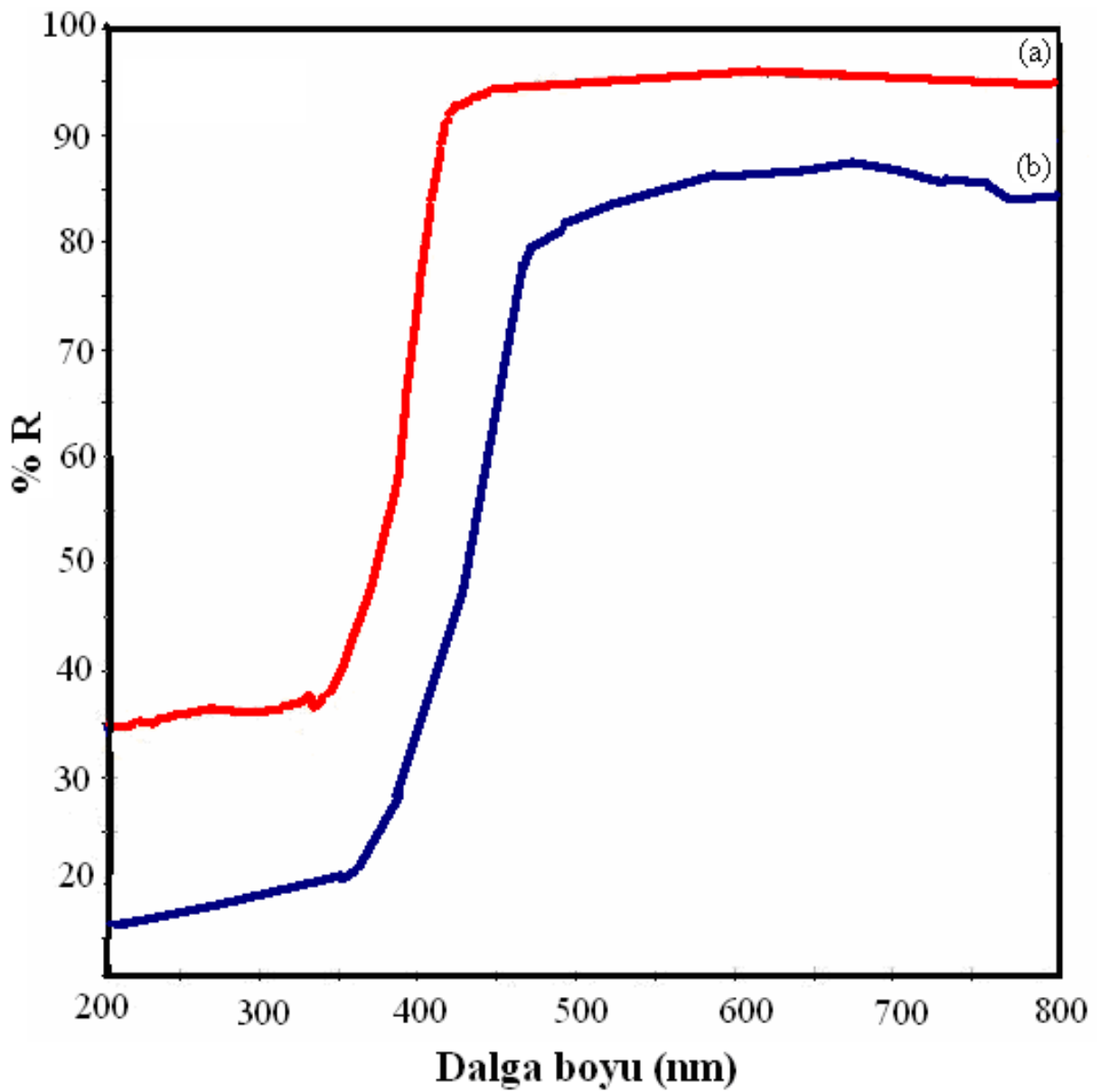


Şekil 7.21 Raman spektrumları (a) Degussa P-25 TiO_2 (b) 0,5 S- TiO_2

7.3.4 UV-DRS Spektrumları

Degussa P25 TiO_2 ve S- TiO_2 nin UV-DRS spektrumları Şekil 7.22 de gösterilmiştir. Saf TiO_2 nin spektrumu 380 nm civarında keskin bir soğurulma kenarına sahiptir. Saf TiO_2 nin aksine, yaklaşık 400 nm den 600 nm ye kadar bir bölgede yüksek görünür ışık soğurulma bandı elde edildi. Böylece ışığın kullanma bölgesi genişletilmiştir. Böylece görünür ışık altında TiO_2 nin fotokatalitik aktivitesi oldukça artırılabilir.

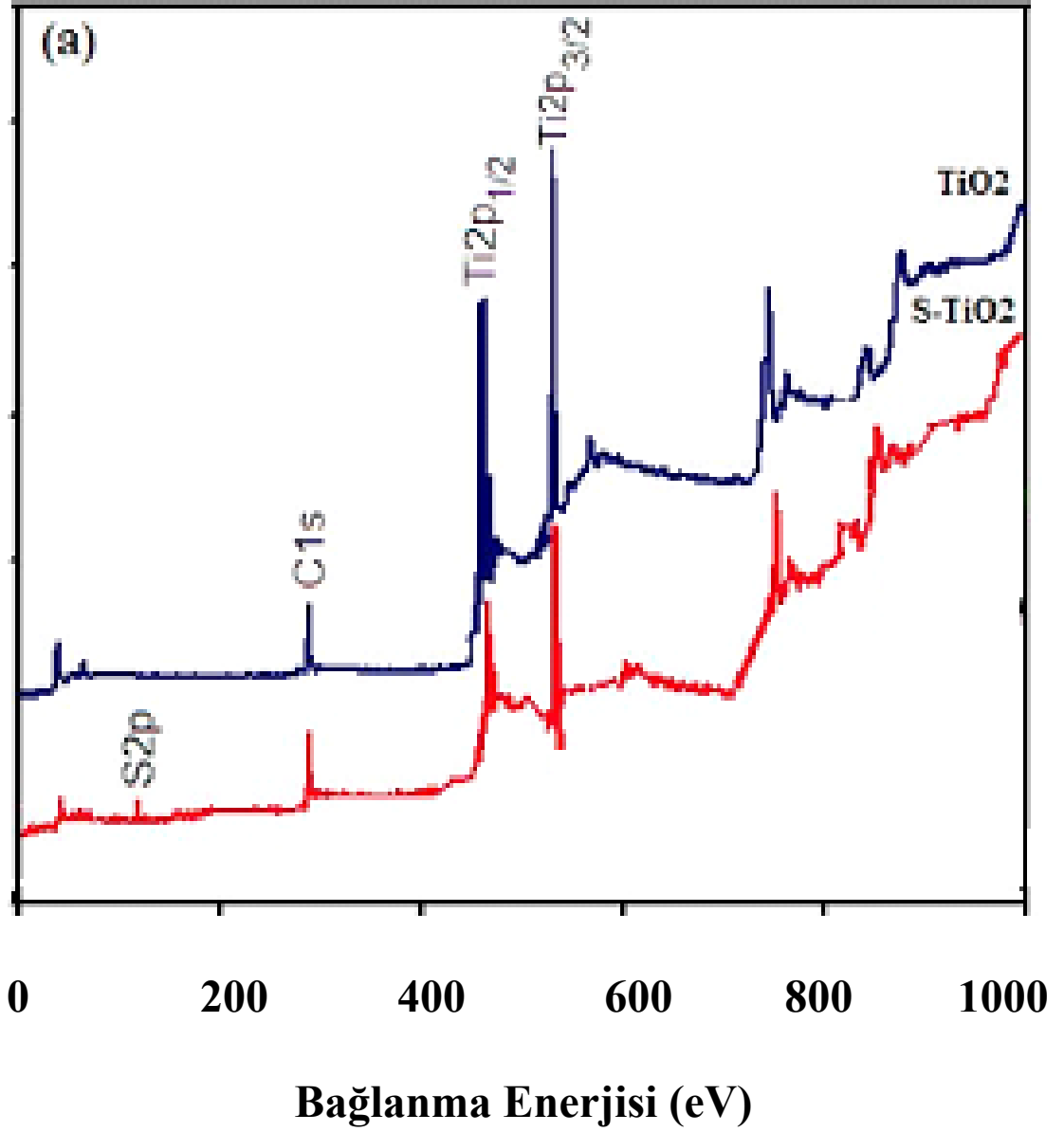
S-katkılı TiO_2 , kükürt katkısı nedeniyle kırmızıya kaymaya işaret eden 450 nm civarında keskin bir soğurulma kenarına sahiptir.

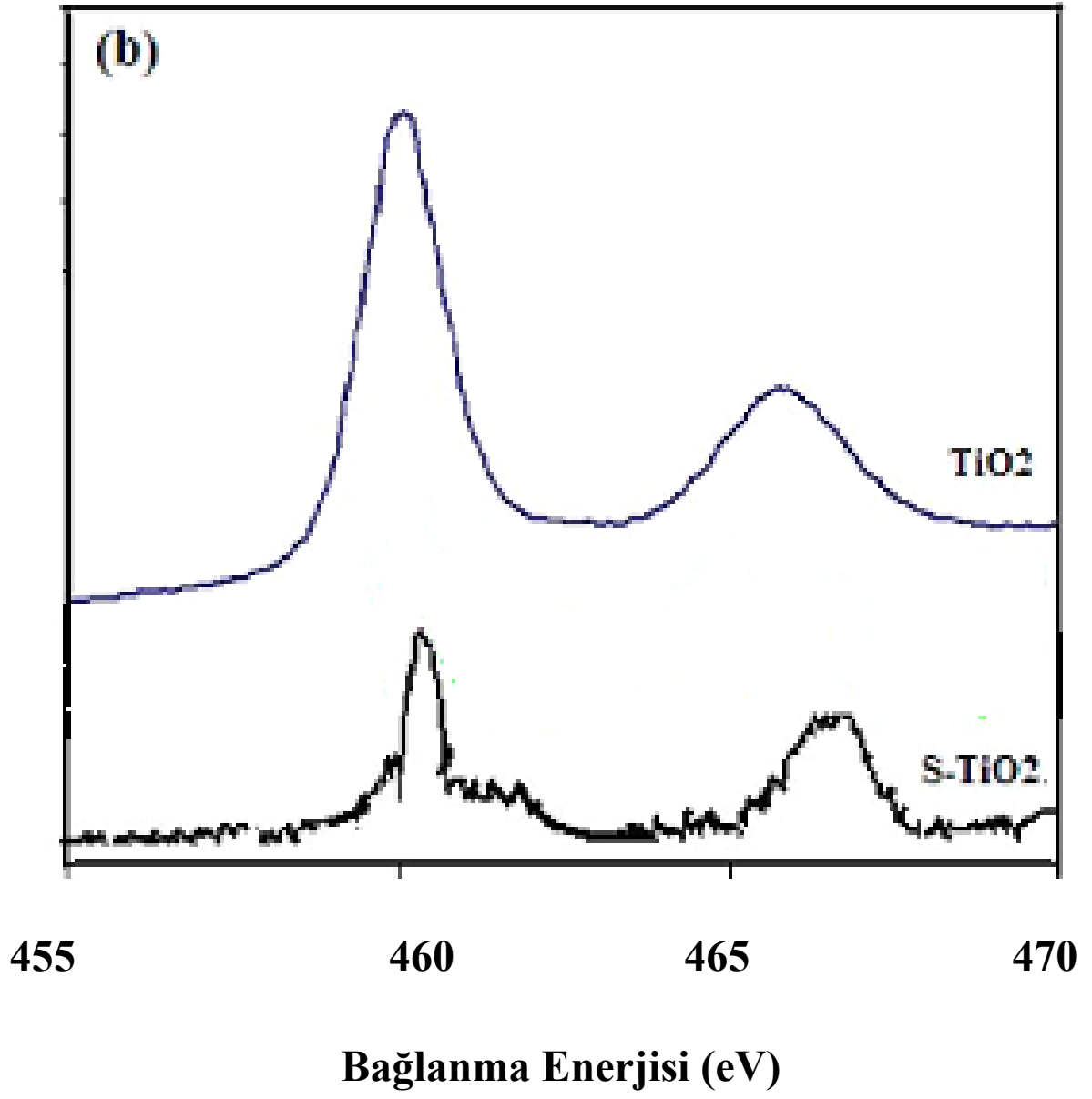


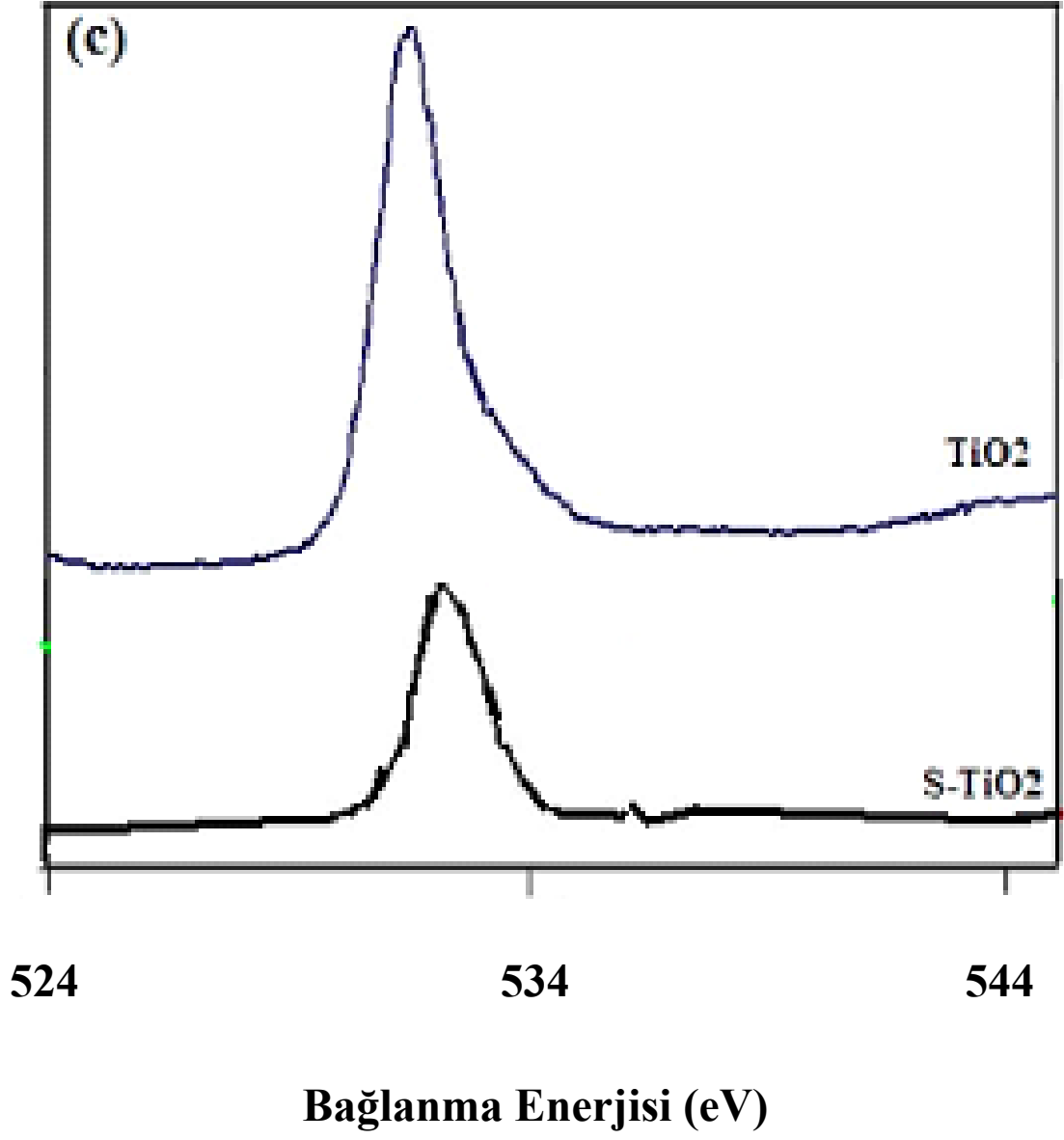
Şekil 7.22 UV-DRS spektrumları (a) Degussa P-25 TiO_2 (b) 0,5 S- TiO_2

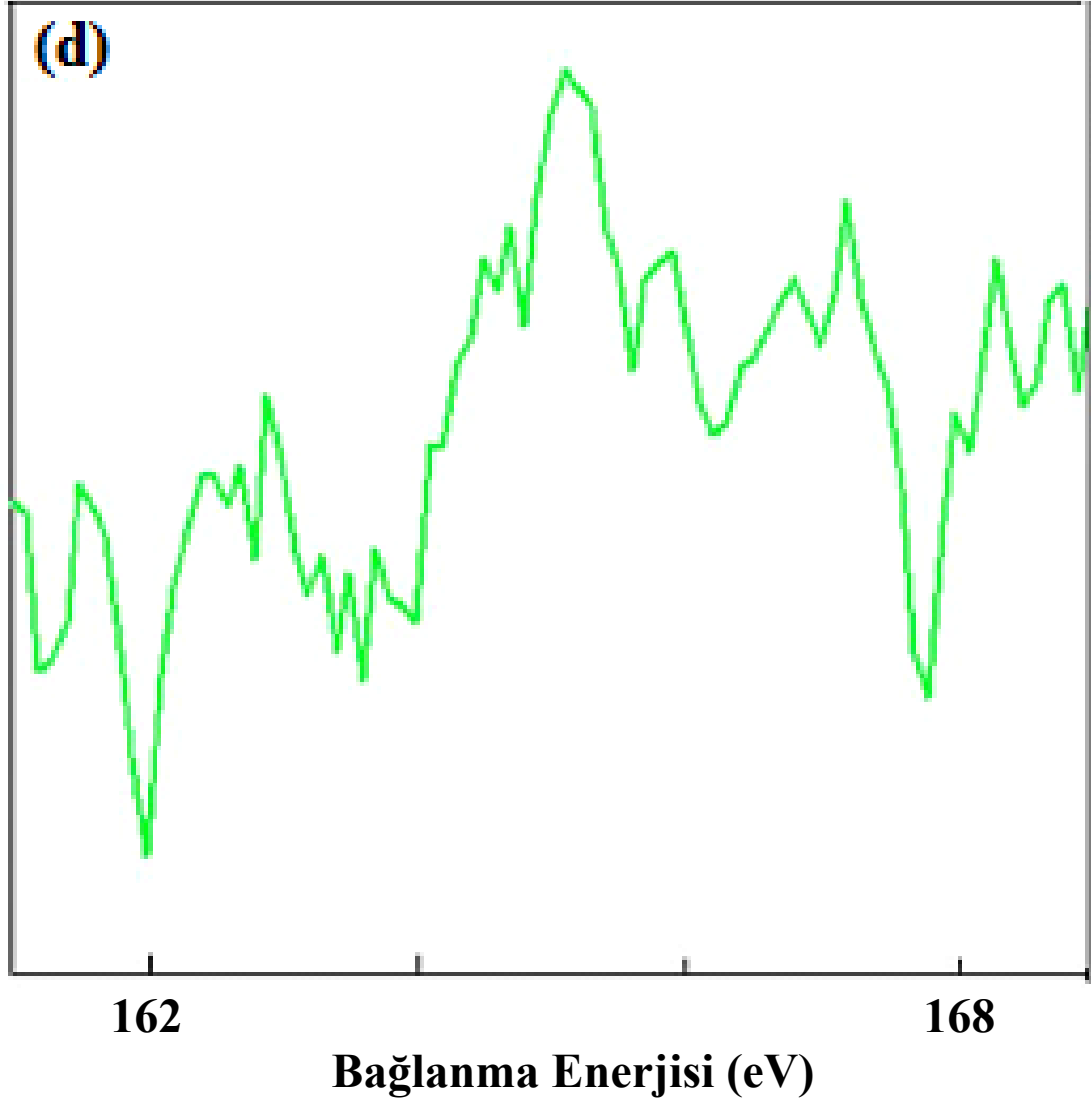
7.3.5 XPS Analizleri

S-katkılı TiO_2 nin XPS spektrumunda N veya C'ye karşılık gelen bir pik tespit edilmemiştir. Bunlar kalsinasyon süresince yanmışlardır. S 2p spektrumunda 166,1 eV'da bir pik vardır. Bu pik, kalsinasyonlar süresince sülfürün okside olduğuna işaret eden S^{4+} 'e bağlanabilir. Sonuç olarak, Ti durumları üzerinde yerdeğişmeli katyonik kükürt katkısı hazırlanan örneklerde meydana gelir. Şekil 7.23 de pikler gösterilmiştir.







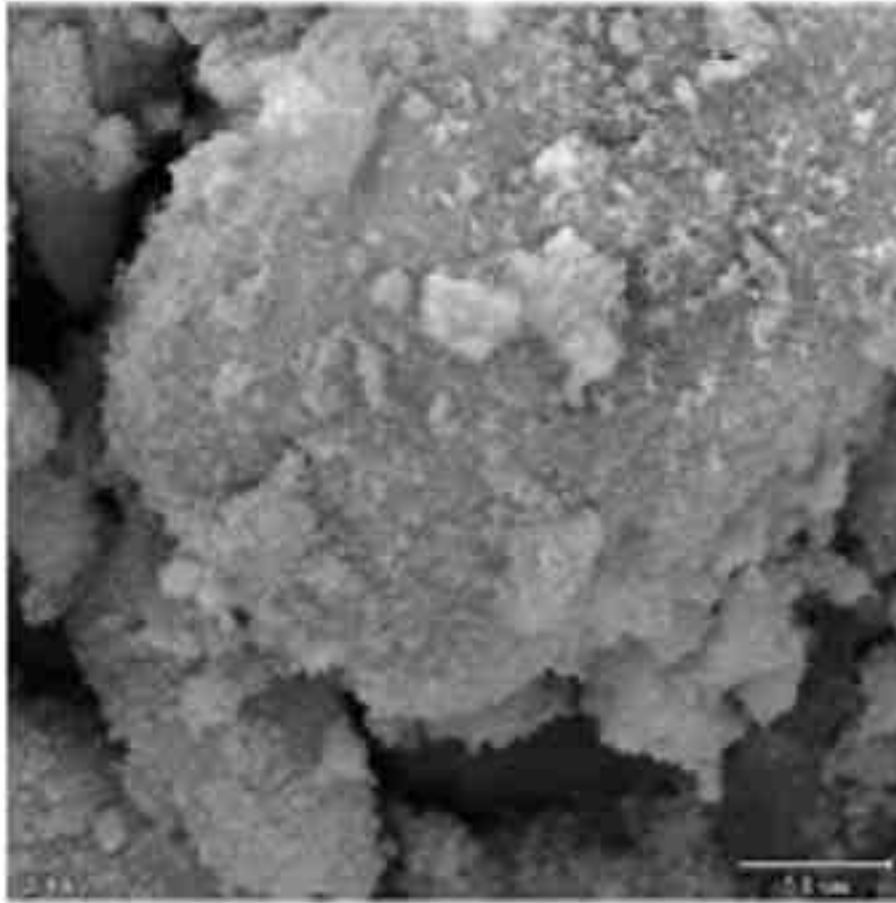


Şekil 7.23 XPS spektrumları (a) Genel, (b) Ti2p (c) O1s (d) S 2p

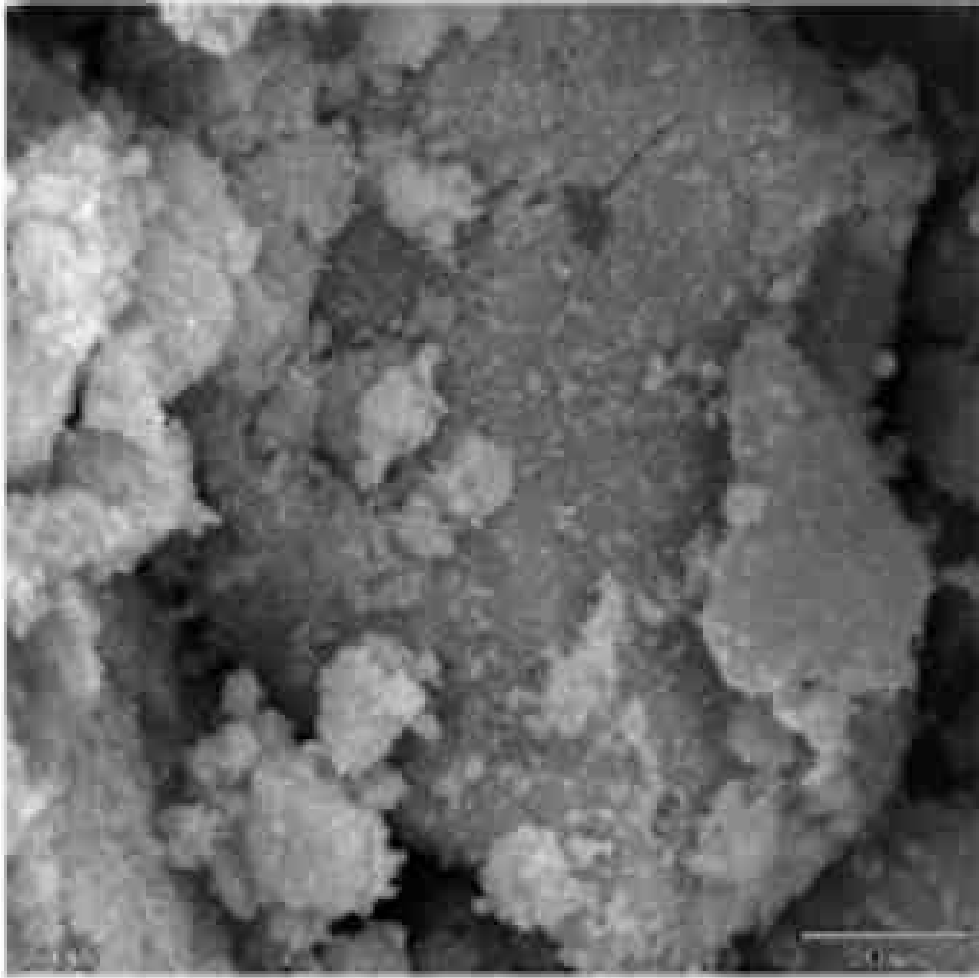
7.3.6 SEM Görüntüleri

Şekil 7.24 de kükürt katkılı teorik olarak ağırlıkça % 0,1, % 0,25, % 0,5, % 0,75 ve % 1 oranında kükürt içeren S-katkılı-TiO₂ fotokatalizörlerinin SEM görüntüleri gösterilmiştir.

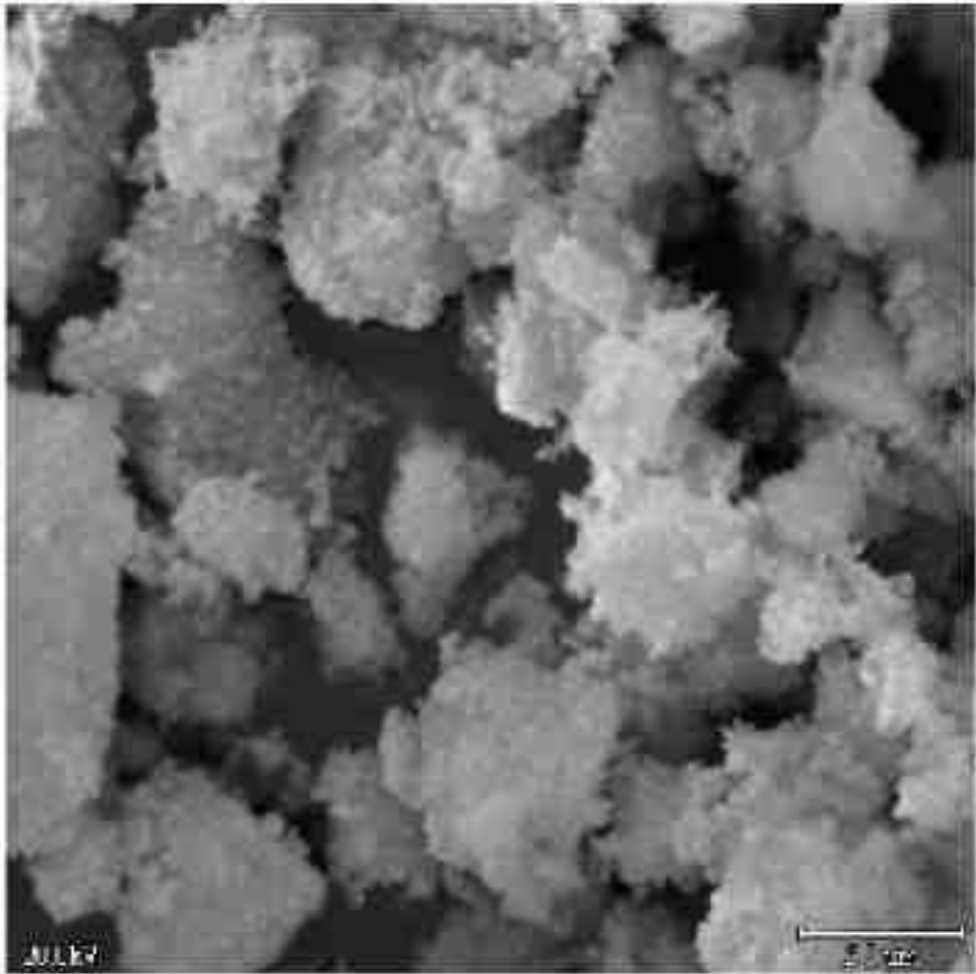
Saf anatazin Şekil 7.24 de verilen SEM görüntülerine bakıldığında, anataz yüzeyinin homojen ve polihedral bir yapıya sahip olduğu, yüzeyde yer alan grupların kümeler halinde bulunduğu ve bu kümelerin büyüklüğünün 5-10 µm arasında değiştiği görülmektedir. Anataz yüzeyinin kükürt ile katkılanması sonucunda, ametalin koordinasyonuna bağlı olarak, tanecik boyutunun değiştiği ve saf anataza kıyasla 5-10 kat arttığı görülmektedir. Sonuç olarak kükürt ile katkılanmış anataz yüzeylerinde büyüklük dağılımının homojen olmadığı ve katkılandırma sonucunda yüzeylerin daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Kükürt konsantrasyonunun artması ile gözenekli yapı daha belirgin bir hale gelmiş, küçük boyutlu tanecik sayısı azalmış ve daha homojen yapı ortaya çıkmıştır. Ayrıca konsantrasyonun artması ile birlikte meydana gelen kümelerin yüzeylerinin de genişlediği görülmektedir. Şekil 7.24 de taneciklerin yüzey genişliği 5-40 µm arasında değişmektedir.



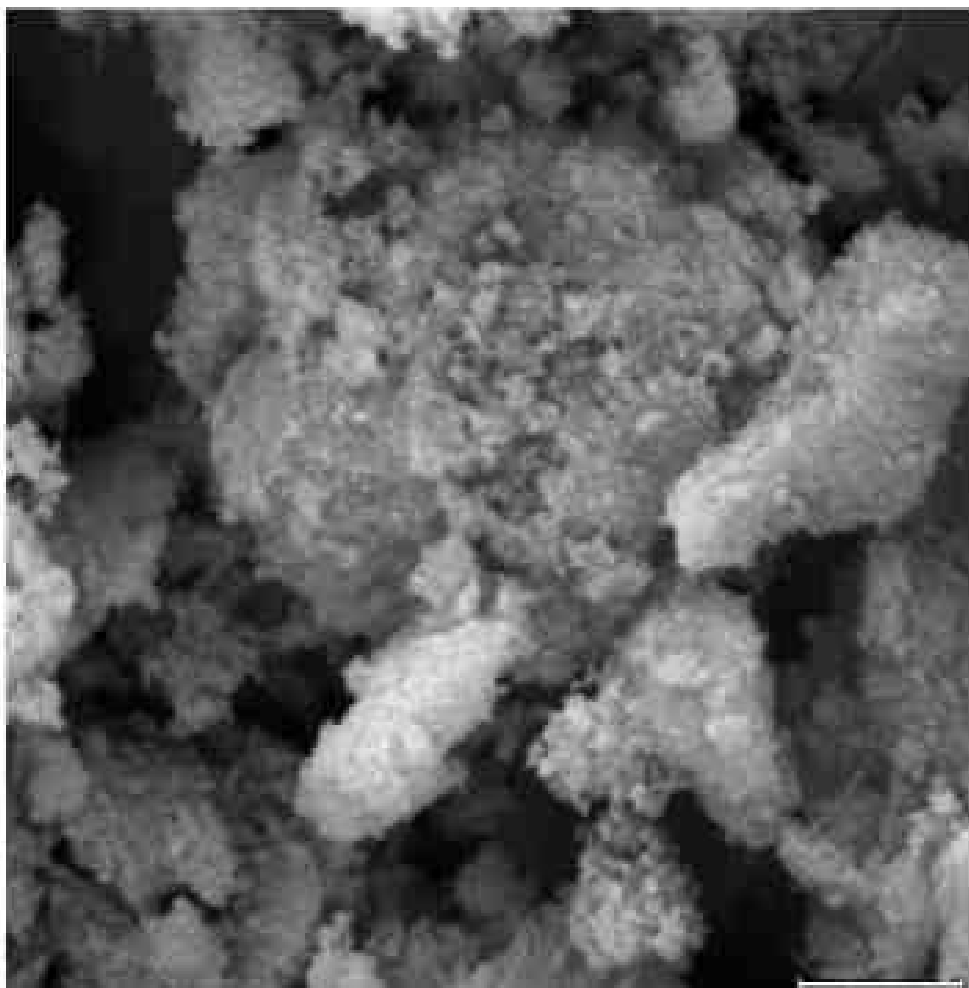
0,1 S-TiO₂ (1x1500)



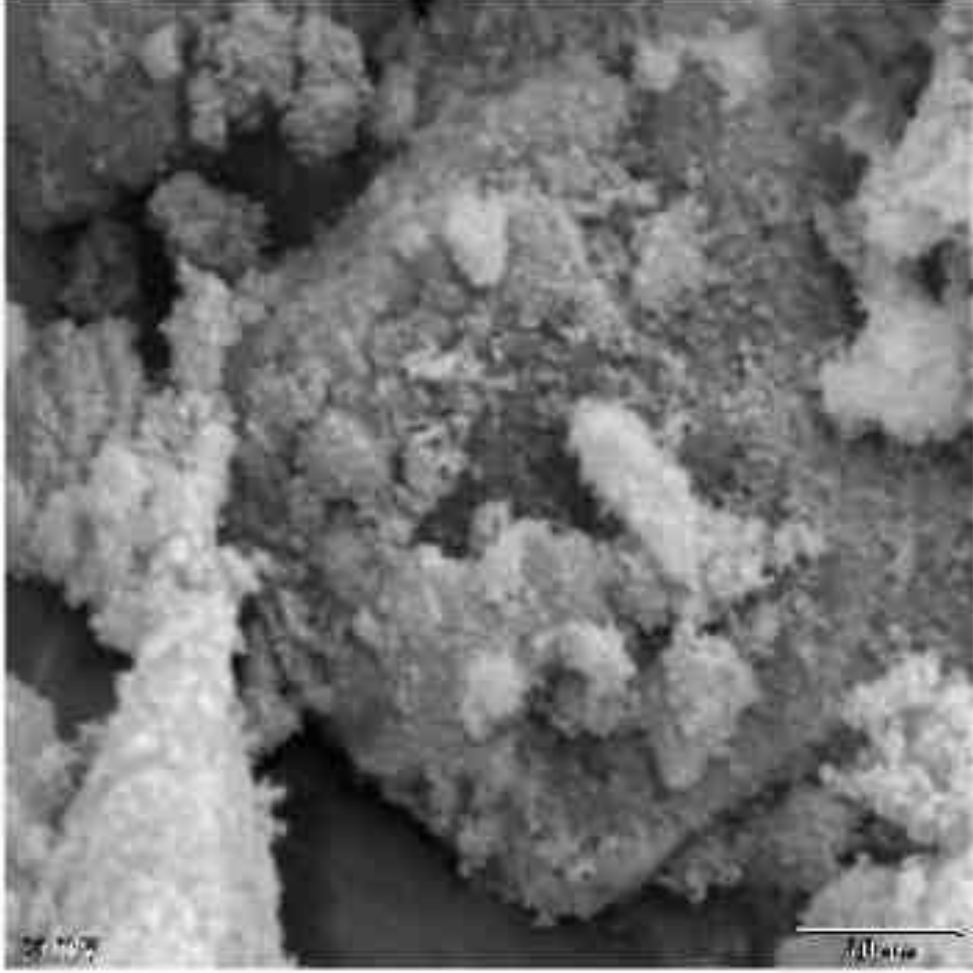
0,25 S-TiO₂ (1x1500)



0,5 S-TiO₂ (1x1500)



0,75 S-TiO₂ (1x1500)

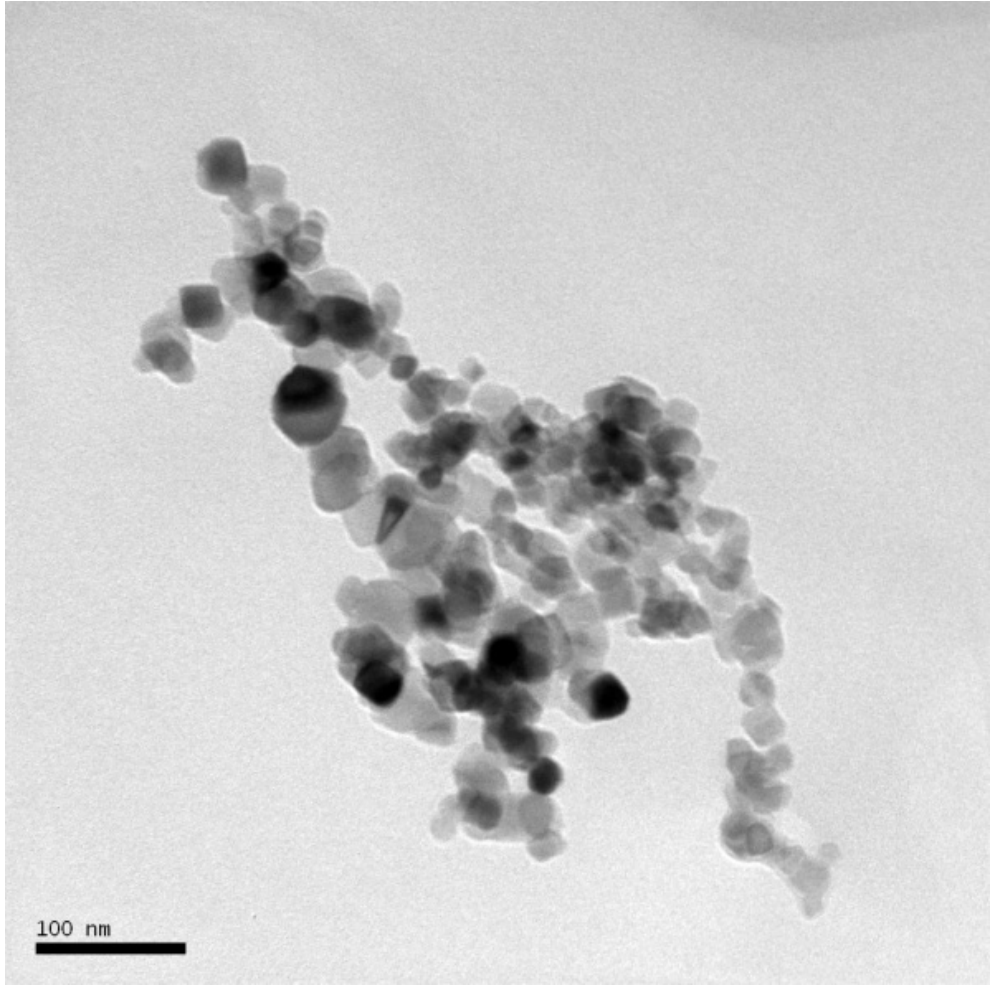


1 S-TiO₂ (1x1500)

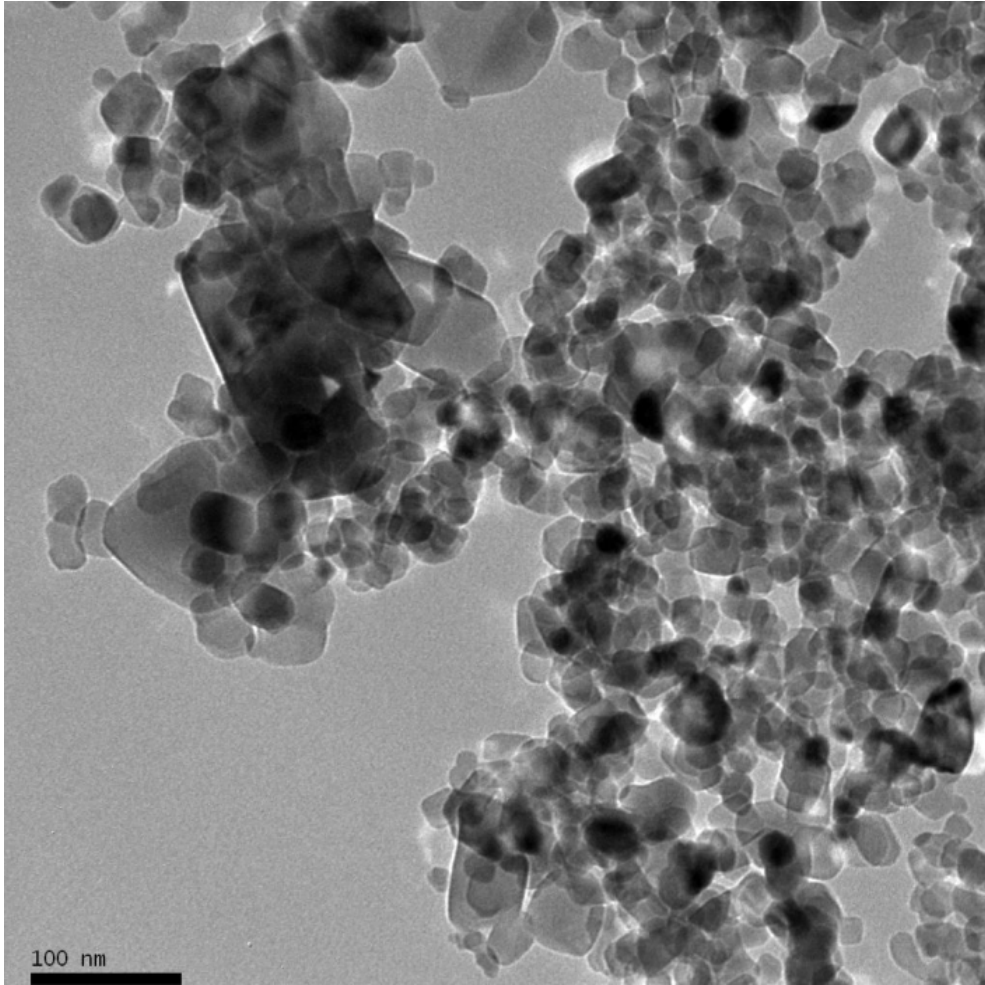
Şekil 7.24 S-TiO₂ SEM görüntüleri

7.3.7 HR-TEM Görüntüleri

Şekil 7.25 (a) katkılanılmamış TiO_2 nin aynı büyüklükte, yaklaşık 20-25 μm çaplı küresel partiküllerden oluştuğunu gösterir. Bunun tersine, Şekil 7.25 (b) kükürt katkılanılmış TiO_2 nin belirgin şekilde daha büyük partiküllerden oluştuğunu gösterir. Kükürt katkılanılması TiO_2 nin partiküllerin topaklanmasına neden olmaktadır. Kümelerin boyutları 50-100 μm ye kadar genişler. Şekil 7.26 da EDX görüntüleri gösterilmiştir.

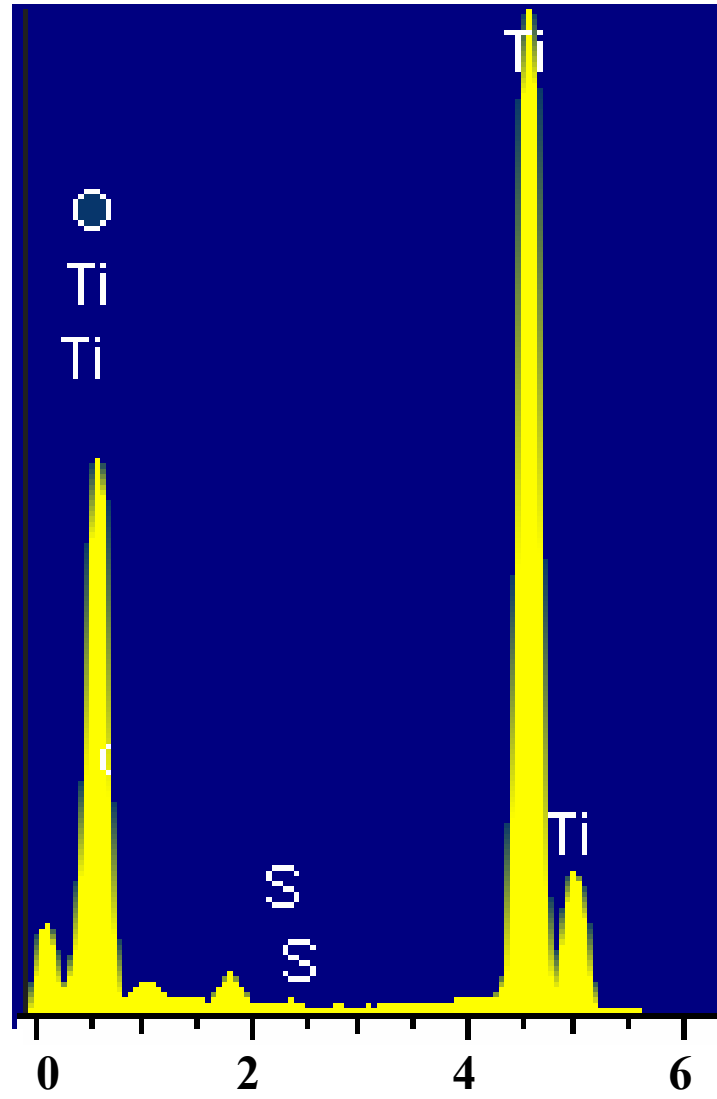


(a)



(b)

Şekil 7.25 HR-TEM görüntüleri (a) TiO_2 (b) S- TiO_2



Şekil 7.26 S-TiO₂ HR-TEM-EDX görüntüleri

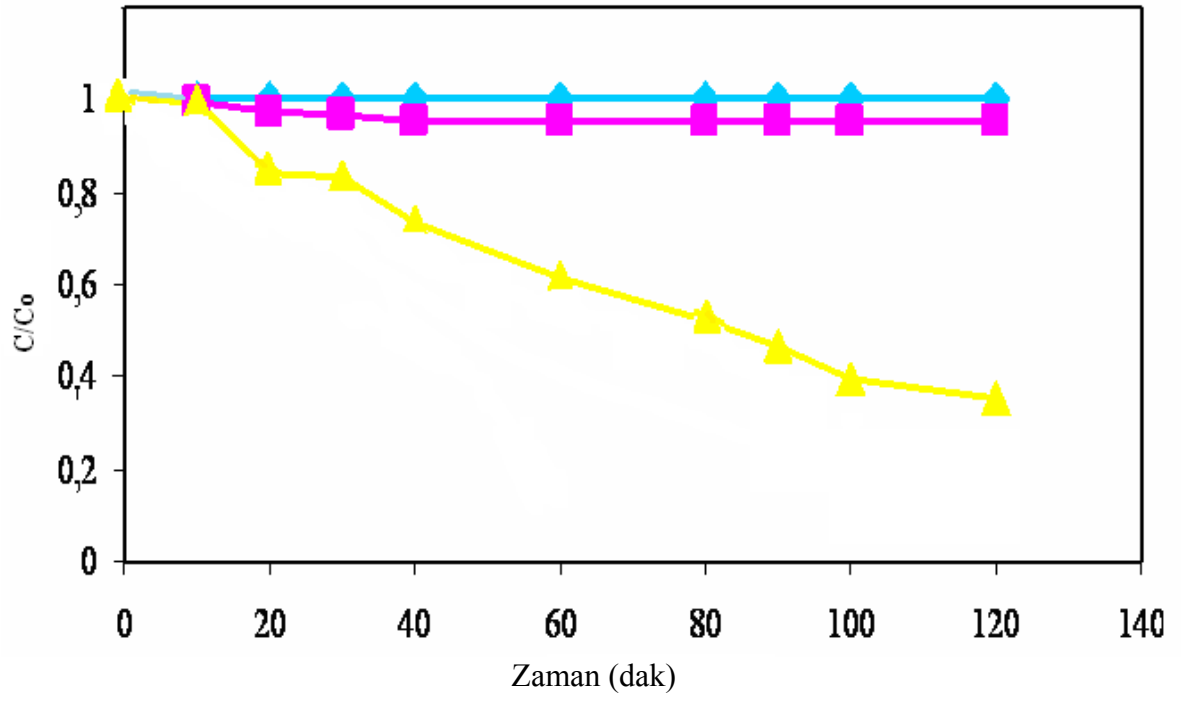
7.4 TiO₂ (Degussa P25) ile Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi

4-NP nin sulu TiO₂ suspansiyonlarındaki heterojen fotokatalitik degradasyon reaksiyonları Bölüm 6.4 de açıklanmış olan fotoreaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Deneyler iki aşamada tamamlanmıştır. Birinci aşamada 4-NP'ün fotokatalitik degradasyon reaksiyonuna ışık ve fotokatalizör etkisi incelenmiştir. Ön denemelerde, TiO₂ konsantrasyonu değiştirilerek fotokatalizör konsantrasyonunun reaksiyon hızlarına etkisi incelenmiş ve optimum TiO₂ miktarı bulunmuştur. Tüm denemeler maddenin doğal pH ortamında gerçekleştirilmiş, fotokatalitik degradasyon hızları ölçülmüş ve 4-NP'ün başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon hızına etkisi belirlenmiştir. İkinci aşamada fotokatalizörün aktivitesini arttırmak amacıyla, TiO₂ yüzeyi, azot, karbon ve kükürt ile katkılanarak yeni bir fotokatalizör elde edilmiştir. Elde edilen bu yeni katalizör ile degradasyon reaksiyonları yeniden incelenmiş, degradasyon hızları bulunmuştur. Denemeler sonucunda degradasyon hızları karşılaştırılarak en etkin fotokatalizör belirlenmiştir.

7.4.1 Işık ve Fotokatalizör Etkisi

Heterojen fotokatalitik degradasyon sistemlerinde organik maddelerin degradasyonlarının gerçekleşmesi için ışık/yarı iletken/O₂ üçlüsünün sistemde bir arada bulunması gerekir. Işığın tek başına 4-NP'ün degradasyonuna etkisini ve 4-NP'ün TiO₂ partikülleri yüzeyindeki adsorpsiyonunu görebilmek amacıyla ön denemeler yapılmıştır. Bu denemeler ayrı ayrı üç koşulda tekrarlanmıştır; sadece ışık varlığında, sadece TiO₂ varlığında, TiO₂+ışık varlığında. Denemelerin sonuçları Şekil 7.27 de gösterilmiştir.

Şekil 7.27 de gösterilen grafikler C/C_0 in zamana(t) karşı değişimini göstermektedir. C_0 maddenin başlangıç konsantrasyonu, C ise t zamanındaki konsantrasyonudur. Grafikten de görüldüğü gibi madde tek başına ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimi olmamıştır. TiO₂ beraberinde karanlıkta bekletildiğinde ise adsorpsiyon nedeniyle % 1-3 kadar bir konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. Işık ve TiO₂ ortamda aynı anda bulunduğunda maddenin tümünün büyük ölçüde degrade olduğu saptanmıştır. 120 dakika sonunda konsantrasyon değişimi % 69.83 olarak hesaplanmıştır.



◆ $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ 4-NP} + \text{ışık}$

■ $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ 4-NP} + 0.2 \text{ g TiO}_2 / 100 \text{ ml}$

▲ $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ 4-NP} + 0.2 \text{ g TiO}_2 / 100 \text{ ml} + \text{ışık}$

Şekil 7.27 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO_2 etkisi

7.4.2 Fotokatalizör Konsantrasyonunun Etkisi

Fotokatalizör konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla 4-NP nin doğal pH ında, başlangıç konsantrasyonu $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ olan suspansiyonlarda TiO_2 konsantrasyonu 0.1-0.5 g/100 mL olarak değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.28 de iki ayrı ışıklandırma süresi için sunulmaktadır.

Şekilde görülen eğri katalizör yokluğunda maddenin degrade olmadığını göstermektedir. TiO_2 konsantrasyonu arttıkça fotokatalitik degradasyon hızı TiO_2 in belirli bir limit konsantrasyona kadar artmakta daha sonra ise yavaş bir azalma görülmektedir. Maksimum degradasyon TiO_2 konsantrasyonunun 0.2 g/100 mL olduğunda elde edilmiş ve bu konsantrasyon tüm denemelerde optimum fotokatalizör konsantrasyonu olarak kabul edilmiştir.

Bu sonuçlar optimum değerden sonra kirletici maddenin degradasyon reaksiyonun hızına etki eden başka faktörlerin devreye girdiğini göstermektedir. Sistemdeki TiO_2 konsantrasyonu arttıkça partiküller arası mesafeler azalır. Partiküller bir araya gelerek yumaklaşırlar. Bu da; fazlar arası yüzeyin küçülmesine neden olur. Organik maddeler $\cdot\text{OH}$ radikalleri tarafından TiO_2 yüzeyinde oksitlendiklerinden fazlar arası yüzeyin küçülmesi bu maddelerin oksidasyonunu, diğer bir deyişle daha küçük maddelere parçalanma olasılığını azaltır. Ayrıca; TiO_2 partikülleri sistemin ışık absorbe etmesini engeller, hatta ışığın saçılmasına da neden olurlar.

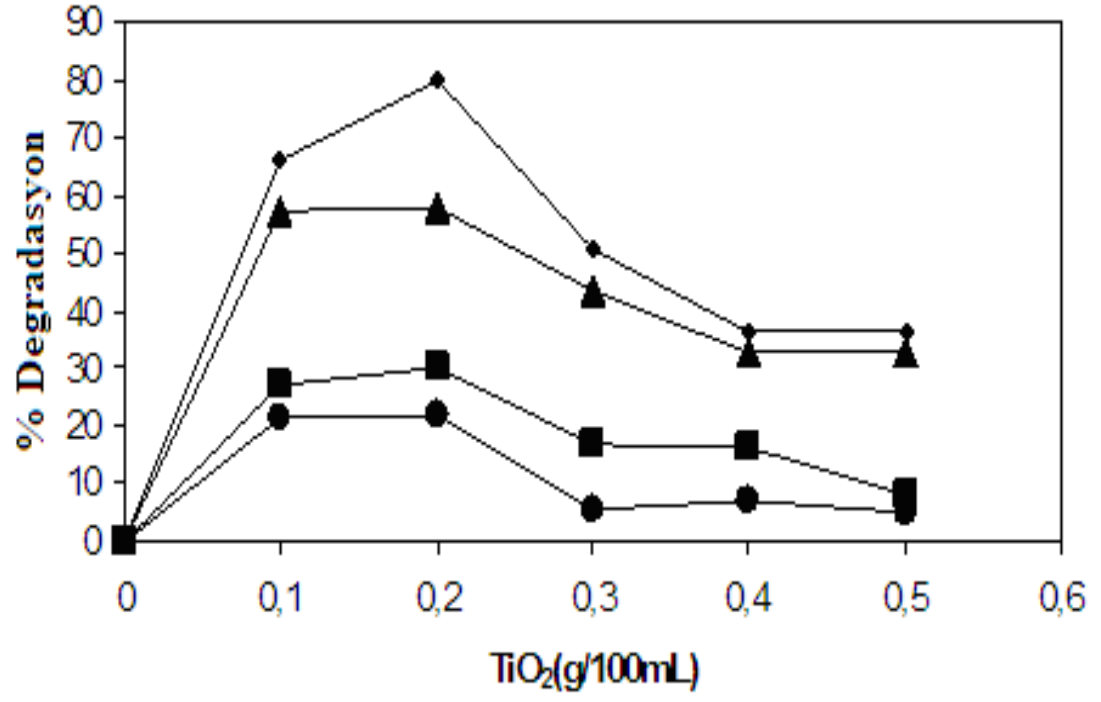
7.4.3 Degradasyon Reaksiyonun Kinetiği

4-NP nin, sabit sıcaklıkta ve doğal pH'da fotokatalitik degradasyon reaksiyonları incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ olacak şekilde suspansiyon hazırlanmış ve fotokatalizör olan TiO_2 miktarı Bölüm 6.5 de belirtildiği gibi 0.2g/100 mL olarak alınmıştır.

Deneme sonuçları Şekil 7.29 da gösterilmiştir. Görüldüğü gibi konsantrasyonun logaritması $\ln C'$ nin zamana göre değişimi madde için düzgün bir doğru vermektedir. Bu sonuç fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının birinci mertebeden olduğunu ve hız eşitliğinin de;

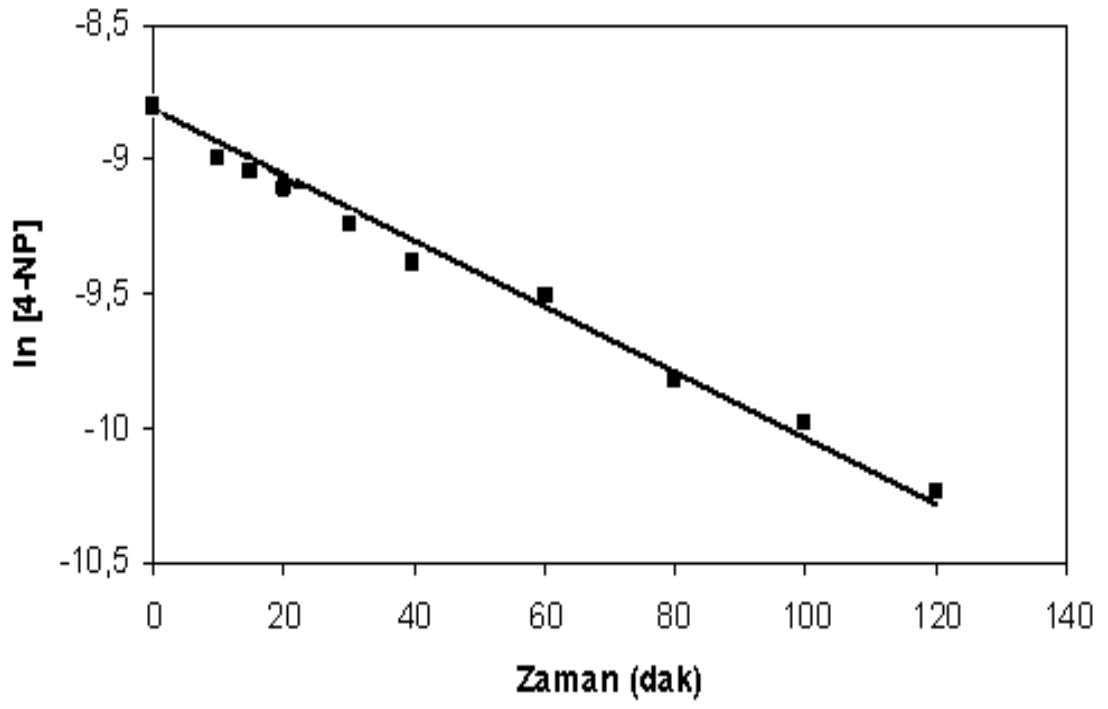
$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (7.1)$$

şeklinde yazılabileceğini göstermektedir. Bu eşitlikte; t zamanı, C kirletici maddenin t zamanındaki konsantrasyonunu, C_0 ise başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir.



● 15 dakika ■ 30 dakika ▲ 80 dakika ◆ 100 dakika

Şekil 7.28 4-NP'nin optimum fotokatalitik degradasyonu



Şekil 7.29 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonu

7.4.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

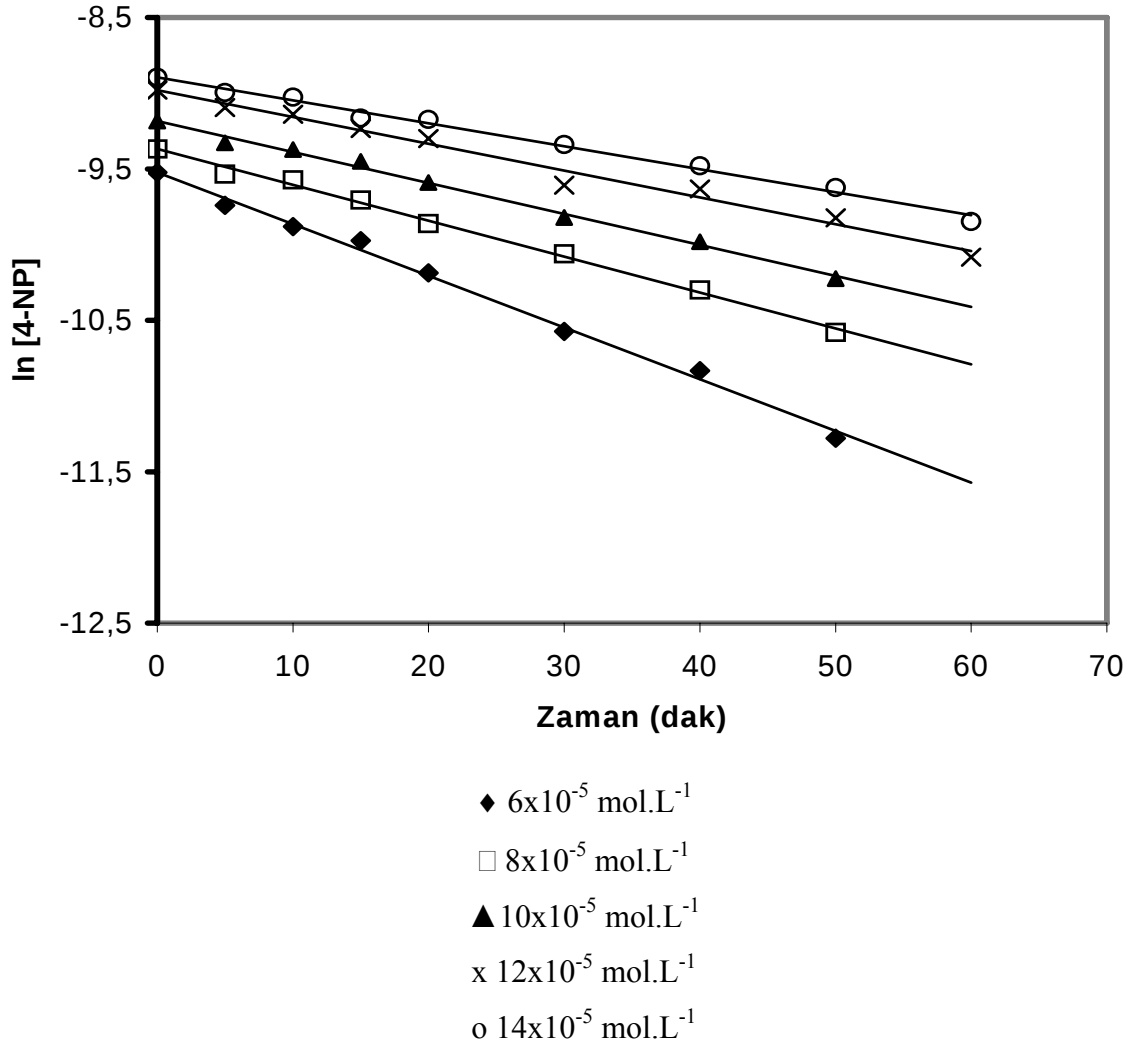
4-NP için başlangıç konsantrasyonu $(6.0-12.0) \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ arasında değiştirilerek başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına bir etkisi olup olmadığı araştırılmıştır. Deneme sonuçları Şekil 7.30’ da gösterilmiştir. k hız sabitleri ve r regresyon katsayıları Çizelge 7.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1 4-Nitrofenol’ün başlangıç konsantrasyonunun etkisi

4-NP ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$)	k (10^{-3} dk^{-1})	r
6.0	$13,20 \pm 0,1010$	0,9952
8.0	$11,80 \pm 0,0024$	0,9956
10.0	$9,20 \pm 0,0010$	0,9867
12.0	$9,10 \pm 0,0678$	0,9932
14.0	$9,00 \pm 0,0010$	0,9867

Şekil 7.30’ daki grafik; değişik başlangıç konsantrasyonları için organik madde konsantrasyonunun logaritması, $\ln C$ nin zamana göre değişimini göstermektedir. Grafiklerden de görüldüğü gibi başlangıç konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hız sabiti azalmaktadır. Reaksiyon hız sabiti k nın başlangıç konsantrasyonuna bağlı olması nedeniyle; Bölüm 7.4.3 de birinci mertebeden olduğu belirlenen degradasyon reaksiyonunun aslında görünür-birinci mertebe reaksiyonu olduğunu söyleyebiliriz. Sistem iki fazdan oluşmaktadır. $\cdot\text{OH}$ radikalleri TiO_2 yüzeyinde adsorbe olmuş olan OH^- iyonları tarafından meydana getirilir. Aynı zamanda organik madde de TiO_2 yüzeyinde adsorbe olmak istediğinden yüzeydeki katalitik boşluklara OH^- iyonlarının geçmesini zorlaştırarak OH radikallerinin oluşumunu yavaşlatır.

Bu çalışmada, 4-NP nin fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun hem birinci mertebeden olması hem de reaksiyon hızının başlangıç konsantrasyonundan etkilenmesi, reaksiyon hız sabiti k ’nın organik maddenin başlangıç konsantrasyonunu da içermesinden ileri gelmektedir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hız sabiti azalmaktadır.



Şekil 7.30 4-NP 'in başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi

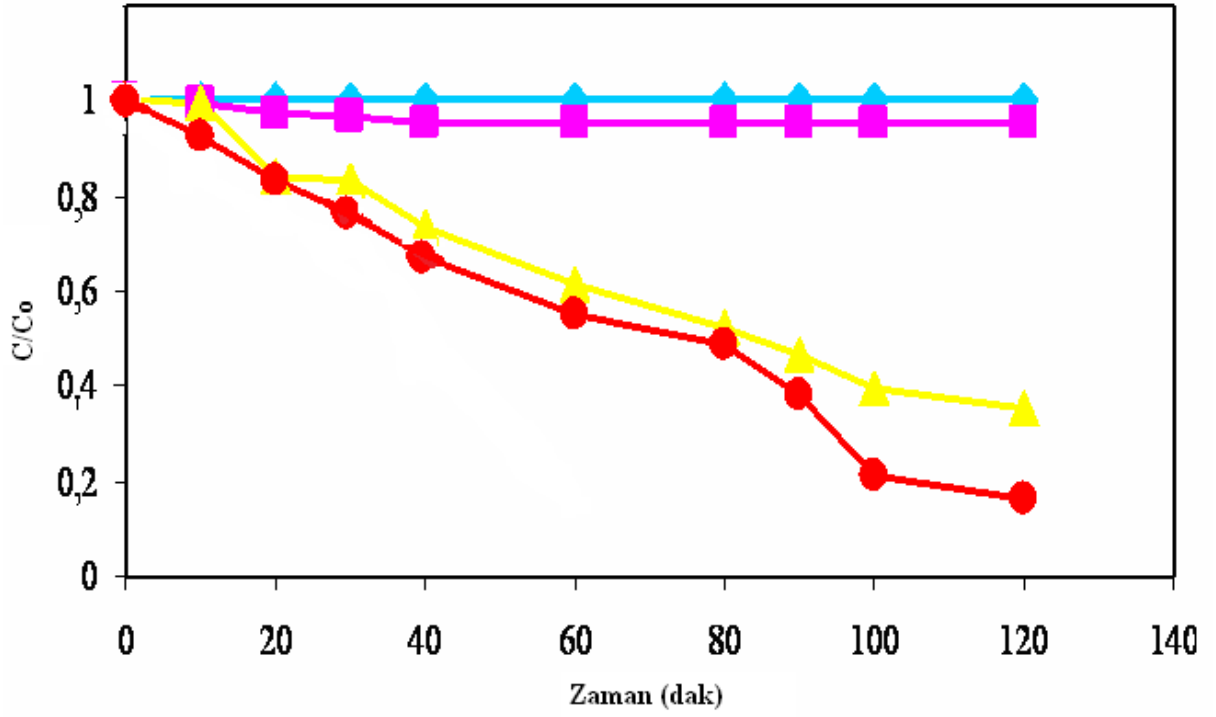
7.4.5 Azot-Katkılandırılmış TiO_2 ile Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi

7.4.5.1 N- TiO_2 nin UV-A Işığı İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi

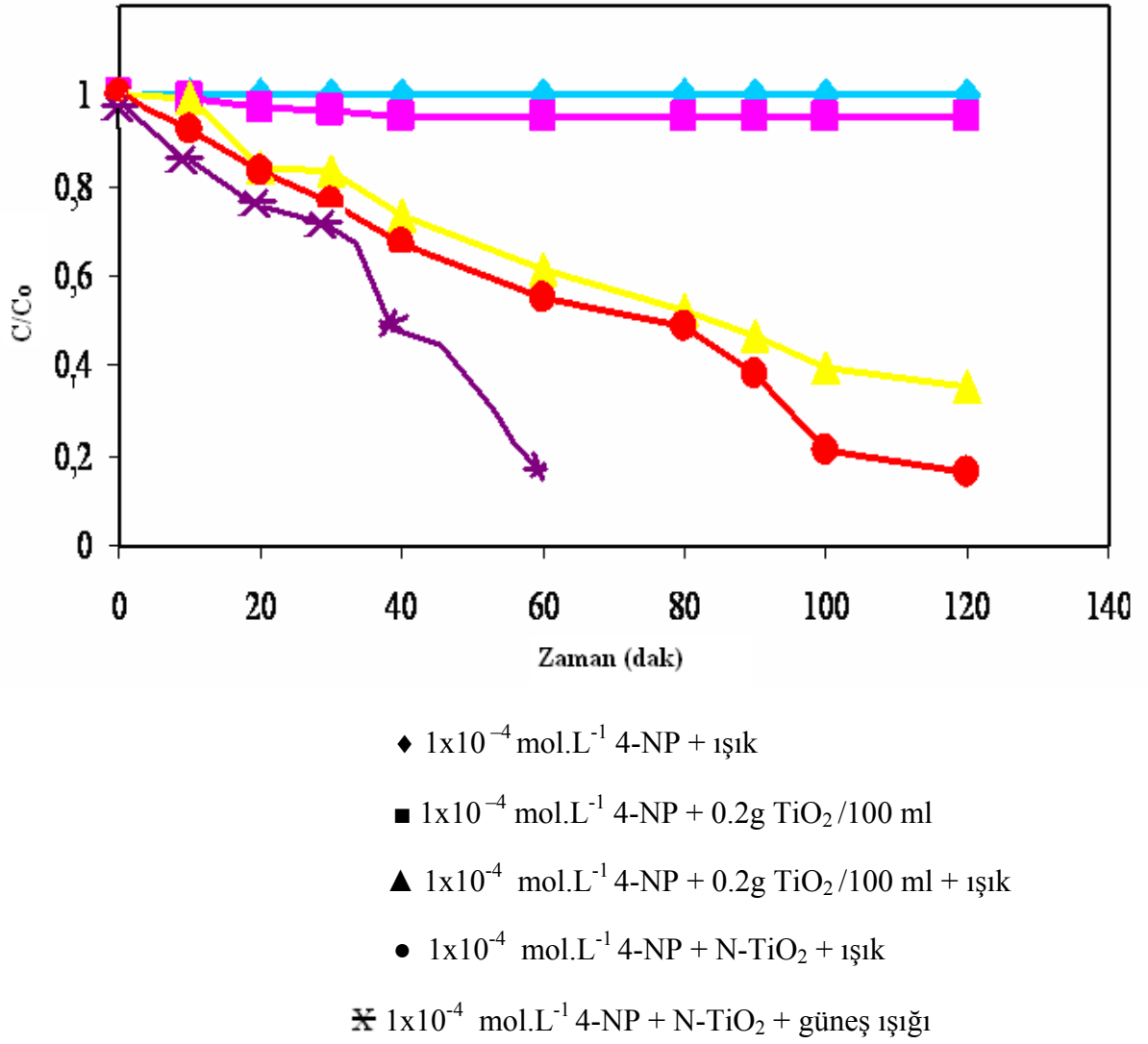
Şekil 7.31 de gösterilen grafikler C/C_0 in zamana(t) karşı değişimini göstermektedir. C_0 maddenin başlangıç konsantrasyonu, C ise t zamanındaki konsantrasyonudur. Grafikten de görüldüğü gibi madde tek başına ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimi olmamıştır. TiO_2 beraberinde karanlıkta bekletildiğinde ise adsorpsiyon nedeniyle % 1-3 kadar bir konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. Işık ve TiO_2 ortamda aynı anda bulunduğu maddenin tümünün büyük ölçüde degrade olduğu saptanmıştır. 120 dakika sonunda konsantrasyon değişimi % 69.83 olarak hesaplanmıştır. Azot katkılandırılmış TiO_2 ile degradasyon sonucu ise konsantrasyon değişimi % 83,75 dir.

7.4.5.2 N- TiO_2 nin Güneş Işığı İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi

Şekil 7.32 de N- TiO_2 fotokatalizörünün güneş ışığı deney sonuçları görülmektedir. Işık varlığında deneyler 120 dakikada sonlanırken, güneş ışığı denemeleri 60 dakikada sonlanmakta ve azot TiO_2 ile 4-NP nin güneş ışığındaki degradasyon sonucu ise konsantrasyon değişimi % 84,01 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.31 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık, TiO_2 ve N- TiO_2 nin etkisi



Şekil 7.32 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık, TiO_2 , N- TiO_2 ve güneş ışığının etkisi

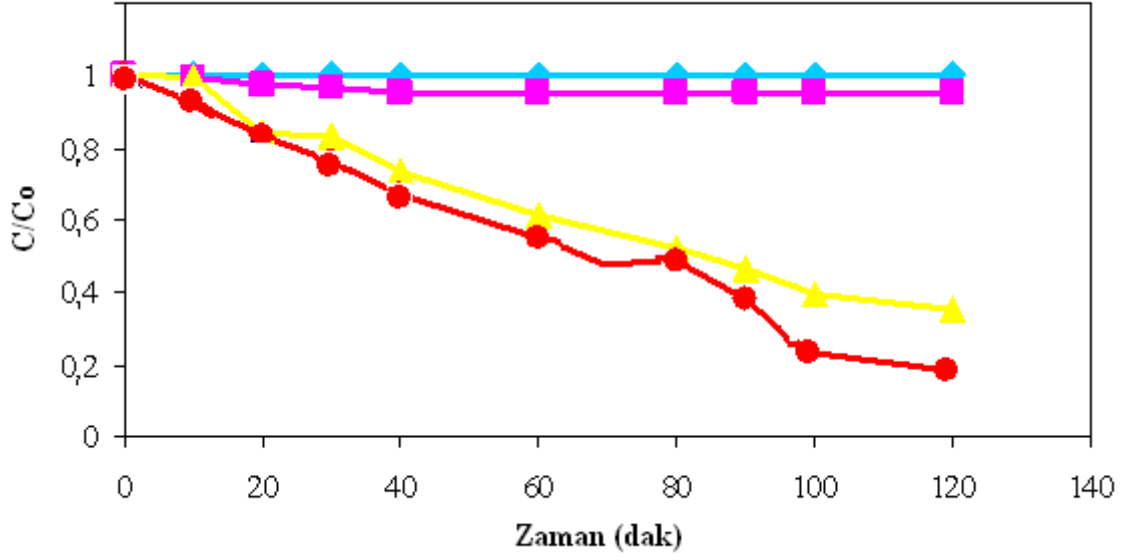
7.4.6 Karbon-Katkılandırılmış TiO_2 ile Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi

7.4.6.1 C- TiO_2 nin UV-A Işığı İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi

Şekil 7.33 de gösterilen grafikler C/C_0 in zamana(t) karşı değişimini göstermektedir. C_0 maddenin başlangıç konsantrasyonu, C ise t zamanındaki konsantrasyonudur. Grafikten de görüldüğü gibi madde tek başına ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimi olmamıştır. TiO_2 beraberinde karanlıkta bekletildiğinde ise adsorpsiyon nedeniyle % 1-3 kadar bir konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. Işık ve TiO_2 ortamda aynı anda bulunduğu maddenin tümünün büyük ölçüde degrade olduğu saptanmıştır. 120 dakika sonunda konsantrasyon değişimi % 69.83 olarak hesaplanmıştır. Karbon katkılandırılmış TiO_2 ile degradasyon sonucu ise konsantrasyon değişimi % 84,82 dir.

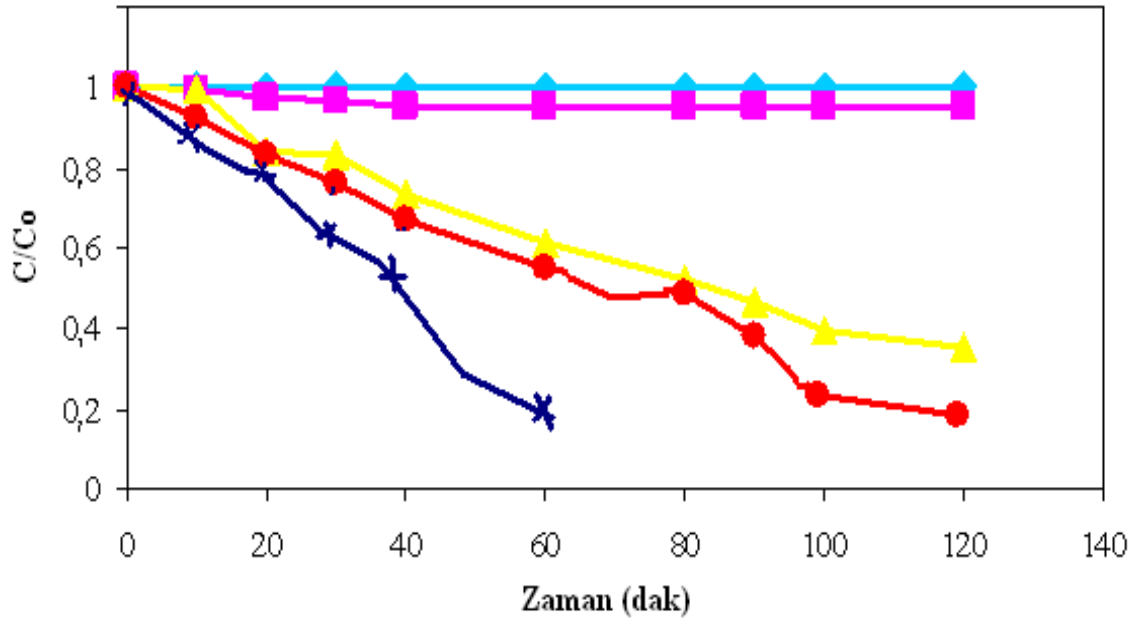
7.4.6.2 C- TiO_2 nin Güneş Işığı İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi

Şekil 7.34 de C- TiO_2 fotokatalizörünün güneş ışığı deney sonuçları görülmektedir. Işık varlığında deneyler 120 dakikada sonlanırken, güneş ışığı denemeleri 60 dakikada sonlanmakta ve karbon TiO_2 ile 4-NP nin güneş ışığındaki degradasyon sonucu ise konsantrasyon değişimi % 85,11 olarak hesaplanmıştır.



- ◆ 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ 4-NP + ışık
- 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ 4-NP + 0.2g TiO₂/100 ml
- ▲ 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ 4-NP + 0.2g TiO₂/100 ml + ışık
- 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ 4-NP + C-TiO₂ + ışık
- ⊠ 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ 4-NP + C-TiO₂ + güneş ışığı

Şekil 7.33 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık, TiO₂ ve C-TiO₂ etkisi



- ◆ 1×10^{-4} mol.L⁻¹ 4-NP + ışık
- 1×10^{-4} mol.L⁻¹ 4-NP + 0.2g TiO₂/100 ml
- ▲ 1×10^{-4} mol.L⁻¹ 4-NP + 0.2g TiO₂/100 ml + ışık
- 1×10^{-4} mol.L⁻¹ 4-NP + C-TiO₂ + ışık
- ✕ 1×10^{-4} mol.L⁻¹ 4-NP + C-TiO₂ + güneş ışığı

Şekil 7.34 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık, TiO₂, C-TiO₂ ve güneş ışığının etkisi

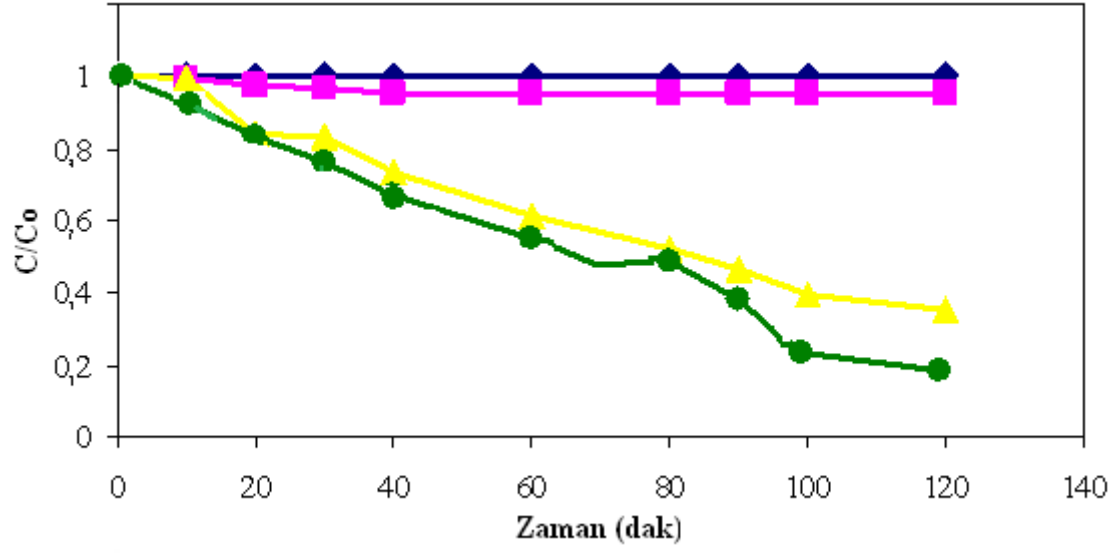
7.4.7 Kükürt-Katkılandırılmış TiO_2 ile Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi

7.4.7.1 S- TiO_2 nin UV-A Işığı İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi

Şekil 7.35 de gösterilen grafikler C/C_0 in zamana(t) karşı değişimini göstermektedir. C_0 maddenin başlangıç konsantrasyonu, C ise t zamanındaki konsantrasyonudur. Grafikten de görüldüğü gibi madde tek başına ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimi olmamıştır. TiO_2 beraberinde karanlıkta bekletildiğinde ise adsorpsiyon nedeniyle % 1-3 kadar bir konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. Işık ve TiO_2 ortamda aynı anda bulunduğu maddenin tümünün büyük ölçüde degrade olduğu saptanmıştır. 120 dakika sonunda konsantrasyon değişimi % 69.83 olarak hesaplanmıştır. Kükürt katkılandırılmış TiO_2 ile degradasyon sonucu ise konsantrasyon değişimi % 81,72 dir.

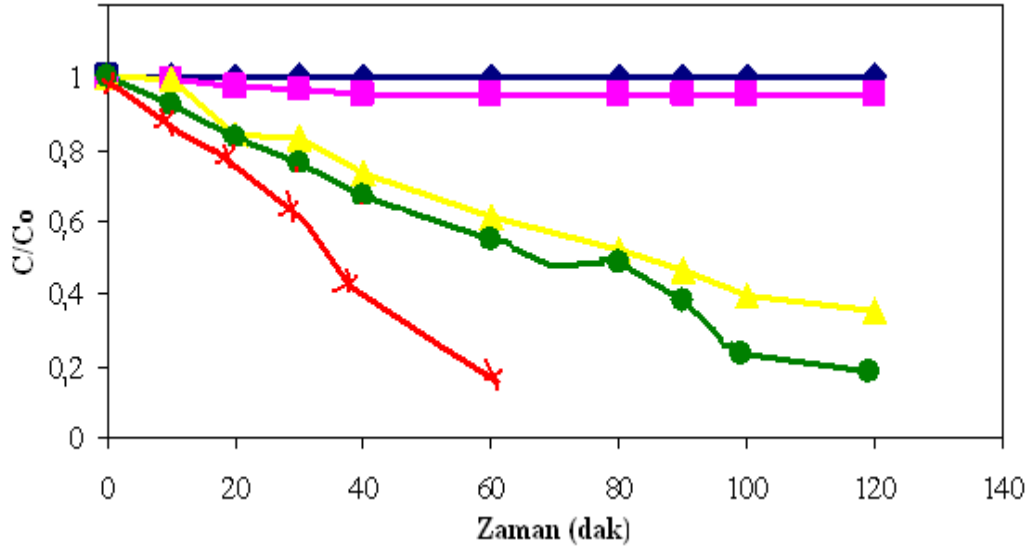
7.4.7.2 S- TiO_2 nin Güneş Işığı İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi

Şekil 7.36 da S- TiO_2 fotokatalizörünün güneş ışığı deney sonuçları görülmektedir. Işık varlığında deneyler 120 dakikada sonlanırken, güneş ışığı denemeleri 60 dakikada sonlanmakta ve kükürt TiO_2 ile 4-NP nin güneş ışığındaki degradasyon sonucu ise konsantrasyon değişimi % 81,96 olarak hesaplanmıştır.



- ◆ 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ 4-NP + ışık
- 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ 4-NP + 0.2g TiO₂/100 ml
- ▲ 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ 4-NP + 0.2g TiO₂/100 ml + ışık
- 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ 4-NP + S-TiO₂ + ışık

Şekil 7.35 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık, TiO₂ ve S-TiO₂ etkisi



- ◆ $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ 4-NP + ışık
- $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ 4-NP + 0.2g TiO₂/100 ml
- ▲ $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ 4-NP + 0.2g TiO₂/100 ml + ışık
- $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ 4-NP + S-TiO₂ + ışık
- ⌘ $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ 4-NP + S-TiO₂ + güneş ışığı

Şekil 7.36 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık, TiO₂, S-TiO₂ ve güneş ışığı etkisi

7.5 Teorik Sonuçlar

Anataz kristalinden kesilen stokiometrik, nötral $\text{Ti}_9\text{O}_{27}\text{H}_{18}$ kümesi ve katkılandırılmış örnek kümeler modellendi. Şekil 7.37 de görülmektedir. DFT hesaplamaları hibrid B3LYP fonksiyoneli, çift zeta ve 6-31G* temel setleri ile gerçekleştirildi. Katkılandırılmış TiO_2 fotokatalizörlerinin optimum geometrik yapıları, sınır-orbital enerjileri, band boşluğu enerjileri ve katalizör yüzeyindeki atomların Mulliken Yük Dağılımları hesaplandı. Şekil 7.38 de N- TiO_2 için geliştirilen iki ayrı model görülmektedir. Azotun oksijenle yer değiştirdiği modelde iki azot modele konulmuş, bir oksijen ise boşluk olarak bırakılmıştır. Ti-N bağ uzunluğu 2.080 Å, Ti-O bağ uzunluğu 1.933 Å dur. Azotun kristal şebekesindeki boşluğa girdiği modelde ise azot üç oksijen atomuna bağlıdır ve N-O bağ uzunluğu 1.351 Å olarak hesaplanmıştır. C-Ti bağ uzunluğu 2,255 Å ve S-Ti bağ uzunluğu 2,439 Å saf modeldeki O-Ti bağ uzunluğundan (1.933 Å) daha uzun bulunmuştur. Ti-O-Ti bağ açısı $101,9^\circ$ dir. Katkı anyonlarının yarıçapları, O^{2-} (1.40 Å)'den daha büyüktür. Bu durum, TiO_2 örgüsünde burulmalara neden olur.

Yerdeğişmeli katyonik C- ve S- katkılı modellerde, Kristal örgüdeki burulma, anyonik katkılı modelden daha fazla bulunmuştur. Bu, Ti durumundaki katkının O durumuna göre kıyaslandığındaki yük farklılığına dayandırılabilir. Boşluğa yerleşmeli katyonik C-katkılı modelde C katkısı örgü yüzünün merkezine çok yakın olduğu bulunmuştur. Şekil 7.39 da görülmektedir. Bu, dört-kat koordinatlıdır ve oluşmuş CO_3 örnekleri, $115,4^\circ$ civarındaki O-C-O açılarıyla neredeyse düzlemseldir. Bu durum C için sp^2 hibritleşmesine işaret eder. Bir fotokatalizörün görünür ışık aktivitesi, bant aralığı ve bant aralığındaki ara elektronik durumların varlığı veya yokluğuna bağlıdır. Diğer yanda TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi bant kenarlarının konumları ve fotokatalitik yüzeydeki atomların local yük dağılımına bağlıdır. Şekil 7.40 da kükürt katkılı modeller görülmektedir.

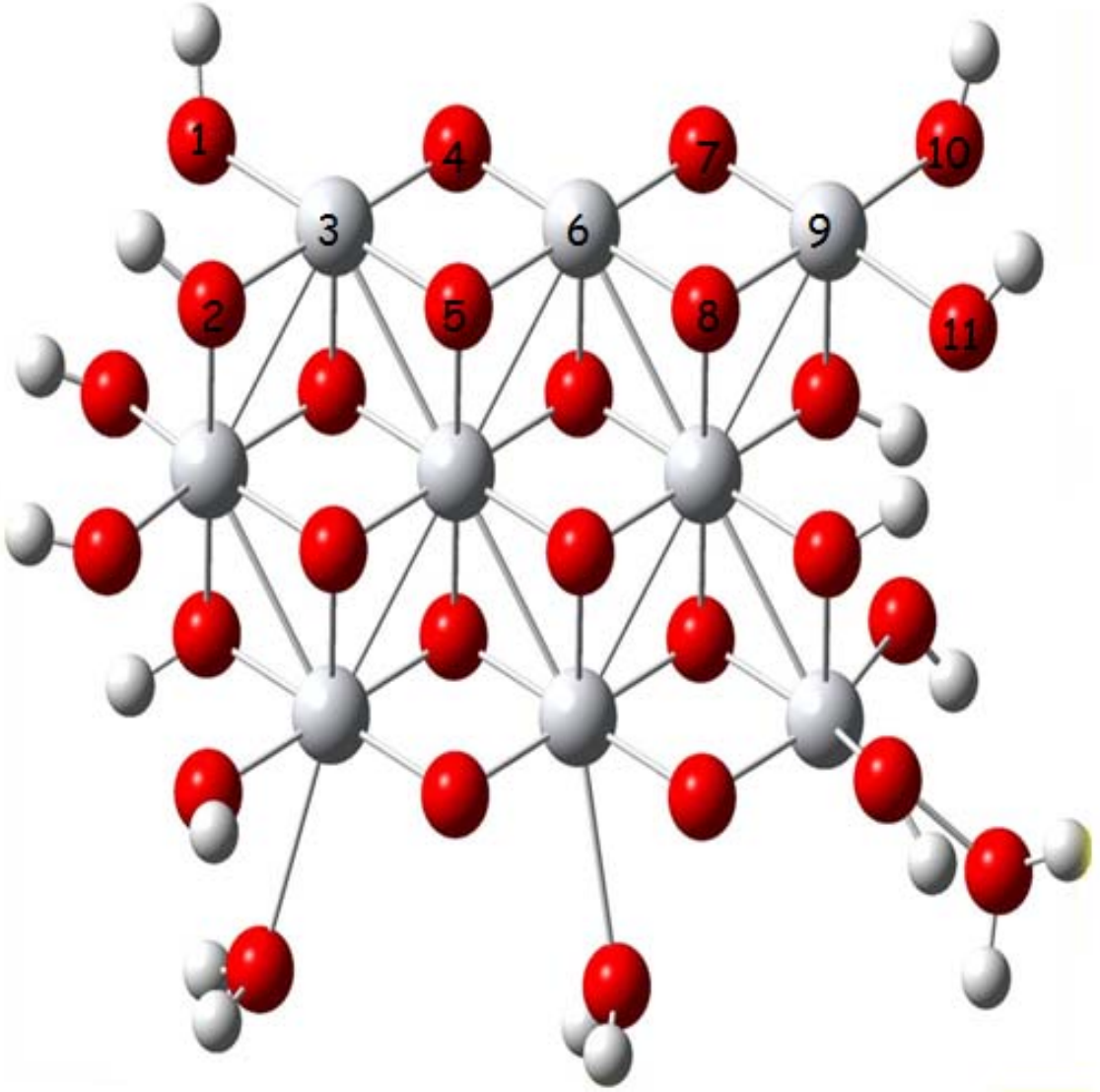
Şekil 7.41-43'de, saf, N-, C- ve S- katkılı modeller için elektronik yapı hesaplarından elde edilmiş elektronik enerji düzeylerinin şematik bir diyagramı gösterilmiştir. Saf TiO_2 için elektronik yapı hesapları, VB'nin üst durumlarında O 2p orbitallerinin hakim olduğuna işaret eder. Cb'nin altı temel olarak Ti 3d orbitallerinden kaynaklanmaktadır. Hesapsal sonuçlar N, C ve S ile katkılamanın bant kenarlarını değiştirdiğini göstermektedir. Yerdeğişmeli N-katkılı TiO_2 'de VB'nin üst kenarı, saf TiO_2 'de -6,15 eV olan değerden daha yüksek olan -5,54 eV enerji seviyesine kaymıştır. Bunun nedeni N 2p orbitalleri ile Ti 3d ve O 2p orbitallerinin çakışmasıdır. Boşluğa yerleşmeli N-katkılı TiO_2 modelde bu kayma -5,91 eV'tan daha azdır. İki modelde de CB'de de az bir kayma elde edilmiştir. Boşluğa yerleşmeli modelde kayma 0,2 eV iken yerdeşmeli modelde 0,5 eV'tur. Anyonik yerdeşmeli C-katkılı TiO_2

modelinde VB ve CB aşağıya kaymıştır. VB'deki kayma, fotokatalizörün yükseltgeme gücündeki artışa işaret ederken CB'deki kayma indirgeme gücündeki değişime işaret eder. C- ve S-katkılı modellerin elektronik yapıları benzerdir. Anyonik S-katkılı TiO_2 'te bant kenarları C-katkılı TiO_2 'te olduğu gibi aşağıya kaymıştır. Tam tersine yerdeğişmeli katyonik S-katkılı TiO_2 'te bunlar bant aralığındaki ek elektronik durumlar mevcudiyeti nedeniyle yukarı kaymıştır. Bu UV-DRS spektrumundaki dağınık karakterle uyumludur. Bu ara elektronik durumlar temel olarak yörüngesel dalga fonksiyonlarının hesaplanmış katsayıları ile denenerek, O 2p durumları ile hibritleşmiş S 3p durumlarından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar TiO_2 örgüsünde katyonik S yerdeğişmesi ile beraber bir oksijen boşluğunun oluşmasını işaret eder. Hesapsal sonuçlara göre TiO_2 'nin N katkılanması yerdeğişmeli olur ve daha yüksek enerji düzeylerine kayma N 2p orbitalleri ile O 2p ve Ti 3d orbitallerinin karışmasından kaynaklanır.

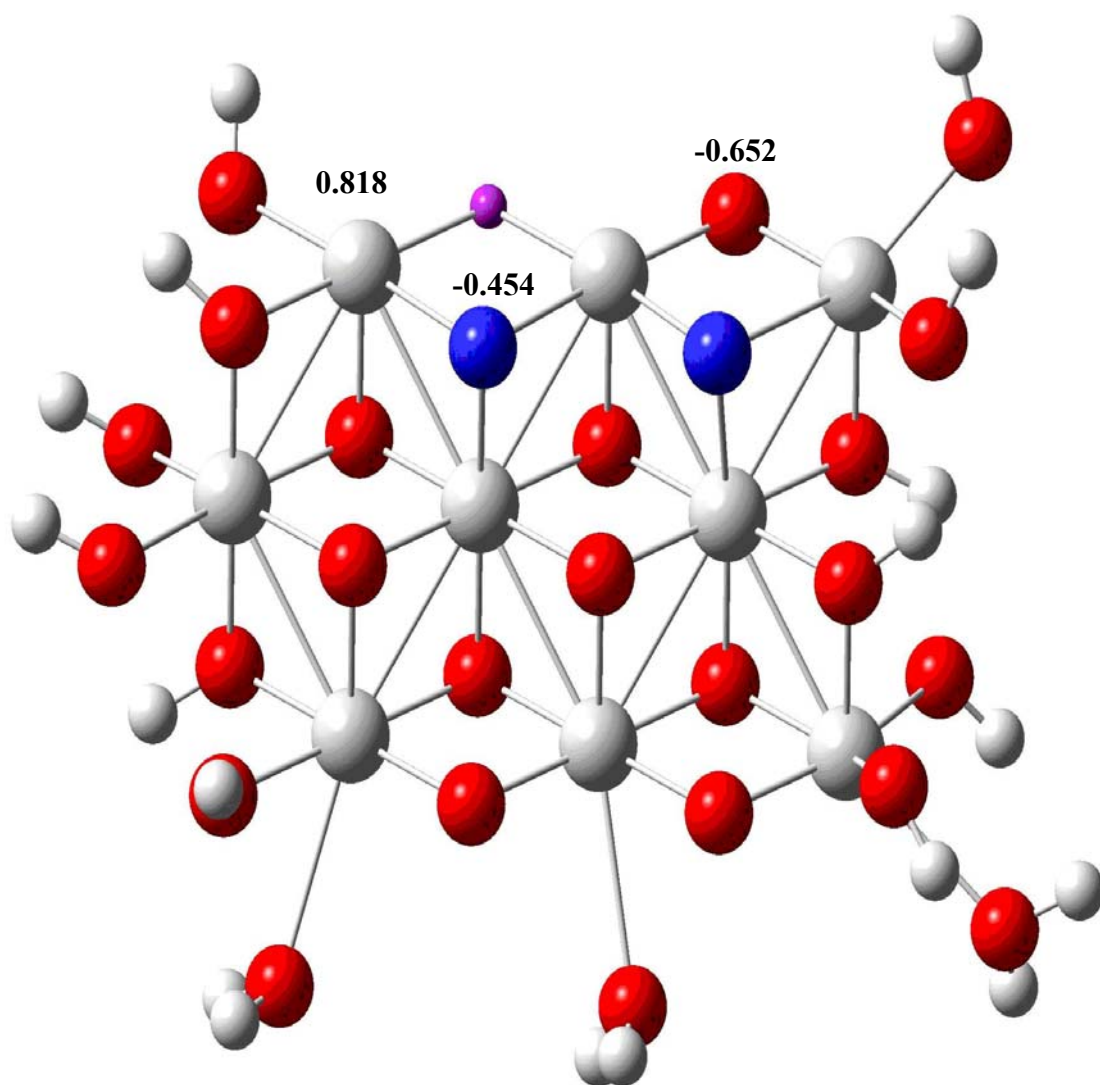
Şekil 7.42 de yerdeğişmeli anyonik C-katkılı TiO_2 'de CB'nin aşağıya kayması nedeniyle bant aralığında bir azalma olduğu belirlendi. Katyonik C-katkılı TiO_2 'de bant aralığı saf TiO_2 'den çok daha fazla olacak şekilde 3,48 eV olarak hesaplandı. Bu soğurulma kenarının spektrumda mavi bölgeye kaydığına işaret eder. Boşluğa yerleşmeli Katyonik C-katkılı modeled saf TiO_2 'den daha düşük bir bant aralığı hesaplanmıştır. Her iki katyonik C- katkılı model için hesaplar, ikisi dolu biri boş, üç ara boşluk düzeyini işaret eder.

Şekil 7.43 de anyonik S-katkılı model için bant aralığında bir azalma gözlenmedi. Katyonik S-katkılı modelde bant aralığı, bir oksijen boşluğu ile birlikte 2,71 eV değerine düştü. Bu azalma S 3p orbitallerinin VB oluşumuna katkısıyla açıklanabilir. Sonuç olarak, S 3p durumlarının O 2p ve Ti 3d ile karışması VB genişliğini artırır, bu da bant aralık enerjisinin düşmesine neden olur.

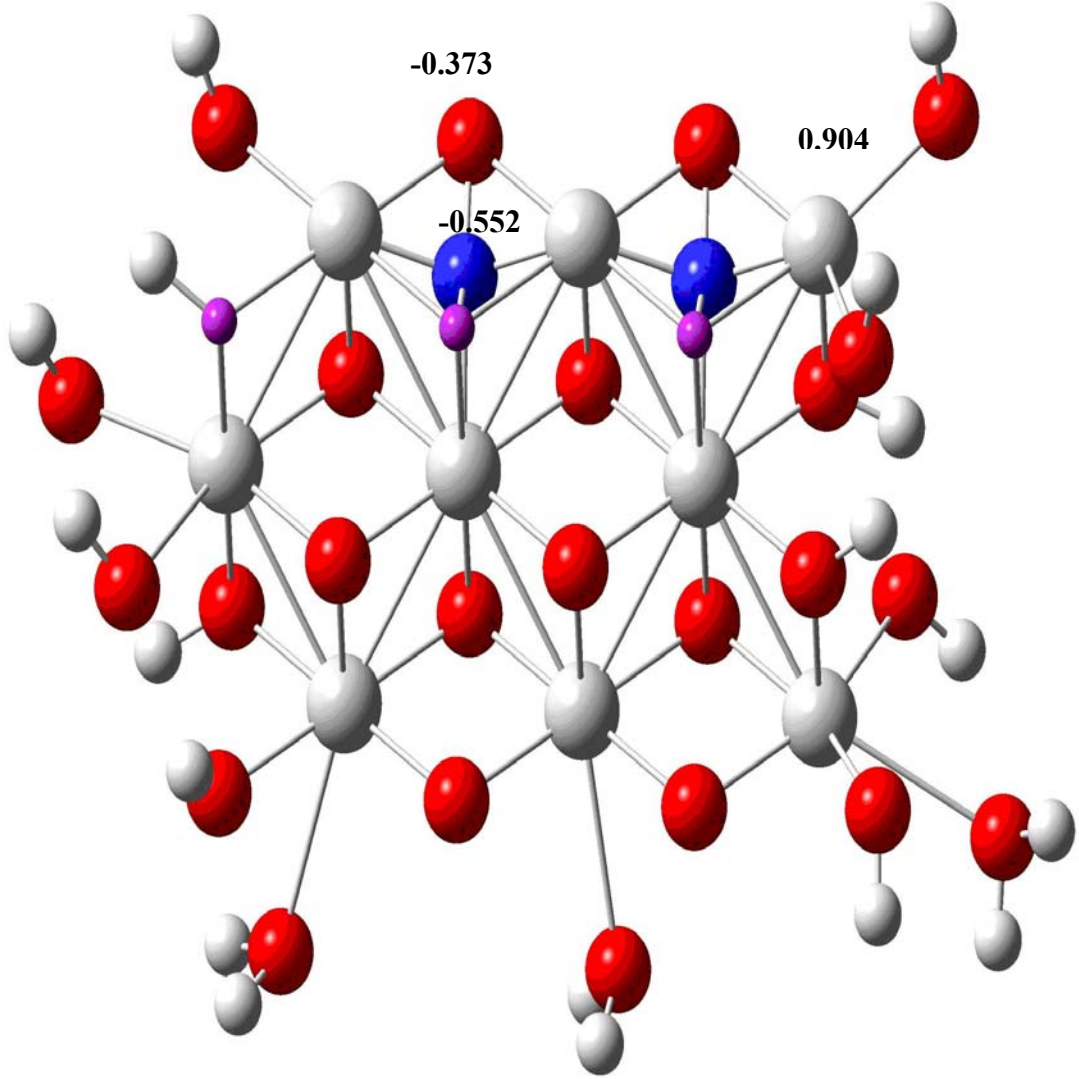
Şekil 7.38-40' daki yüzey atomlarının Mulliken yük dağılımları, yerdeğişmeli ve boşluğa yerleşmeli küme modellerindeki ametal katkıların davranışlarını yansıtır. Yerdeğişmeli anyonik modellerde yüzey Ti katyonlarındaki pozitif yük 1,12'den 0,82'ye düşerken, Ns(-0,43) ve Cs(-0,06) katkıları örgü Os(-0,70)'ten daha düşük negatif yük taşır. Anyonik S katkısı neredeyse yüksüzdür. Bunun nedeni katkı anyonunun O'dan daha az elektronegatifliği ile açıklanabilir. Böylece Ti etrafında elektron yoğunluğu artar. Boşluğa yerleşmeli modellerde Os'teki negatif yük, doğrudan bağlı katkı iyonu nedeniyle -0,37'ye yükselir.



Şekil 7.37 TiO₂ nin optimum geometrik şekli

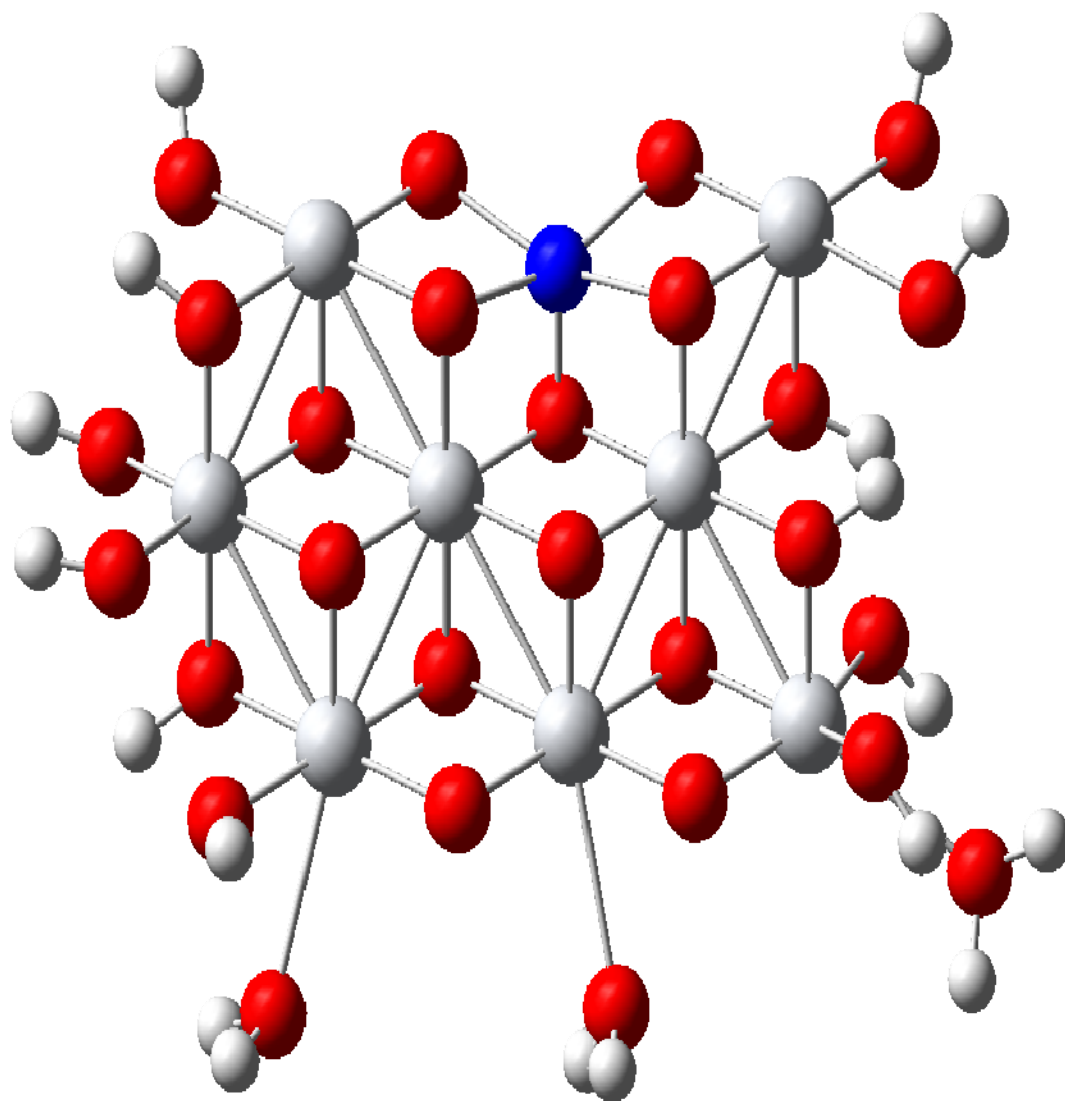


(a)

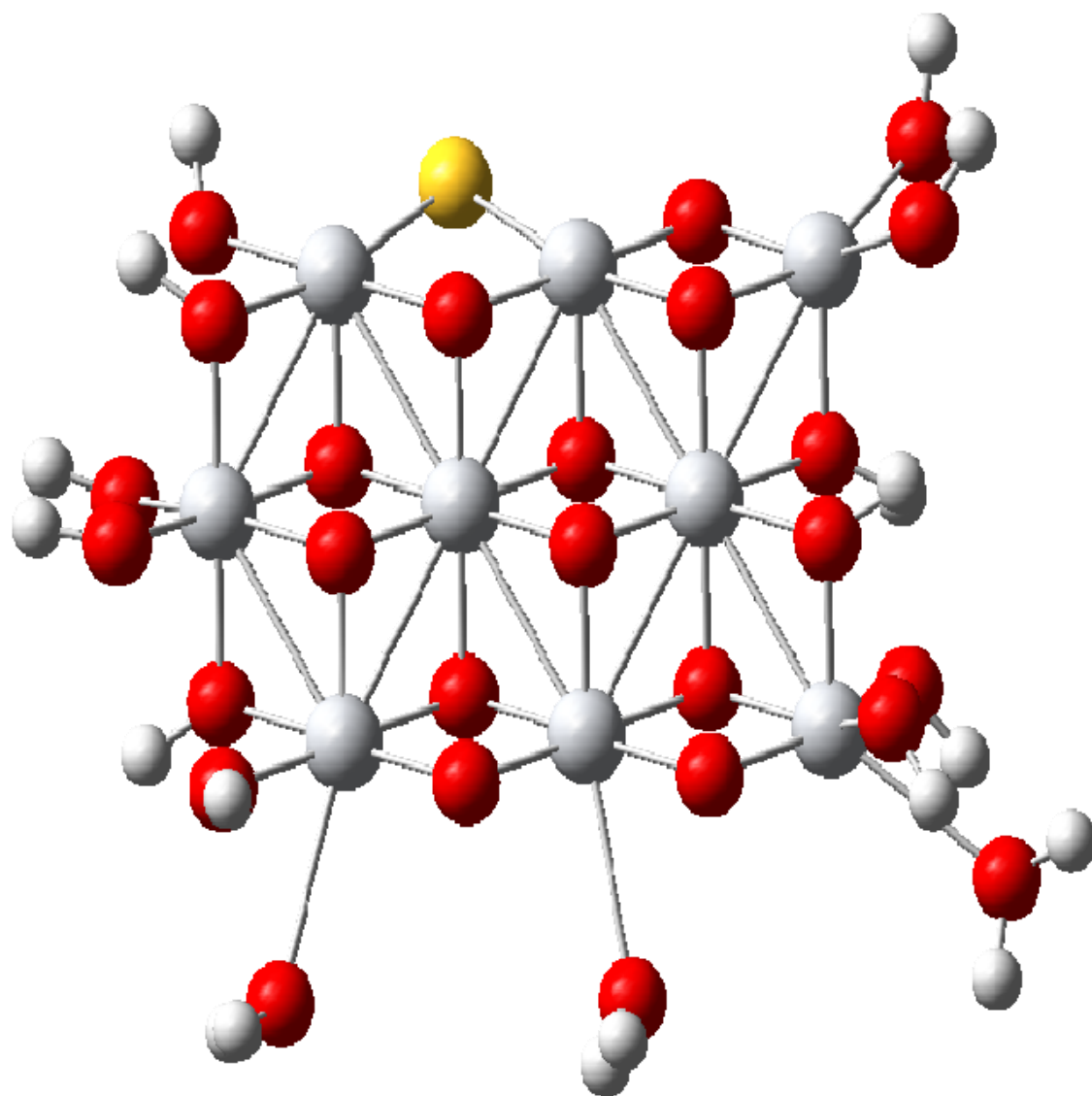


(b)

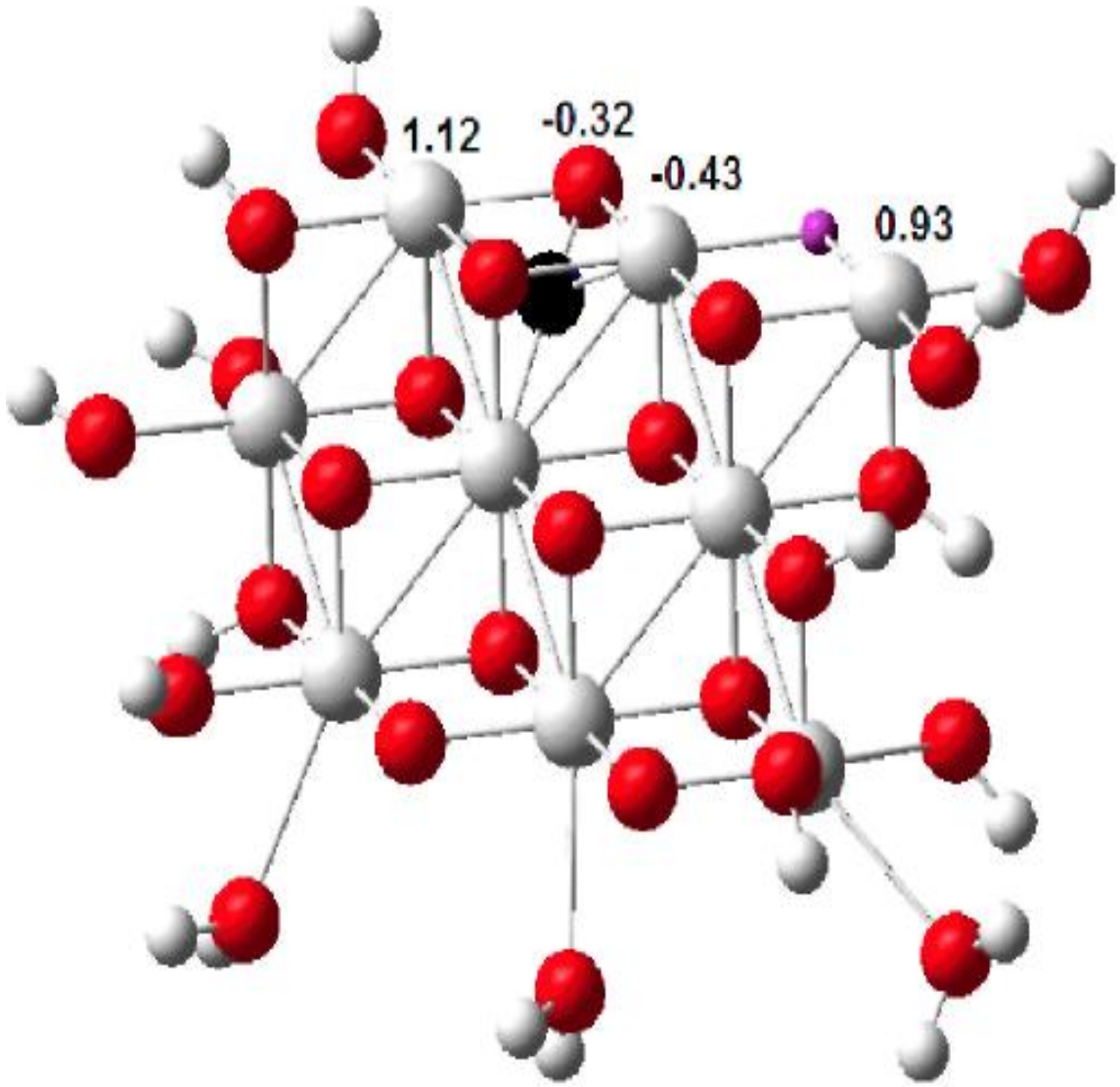
Şekil 7.38 Optimize (a) yerdeğiştirmiş (b) kristal yapıdaki boşluğa girmiş N- TiO₂



(a)

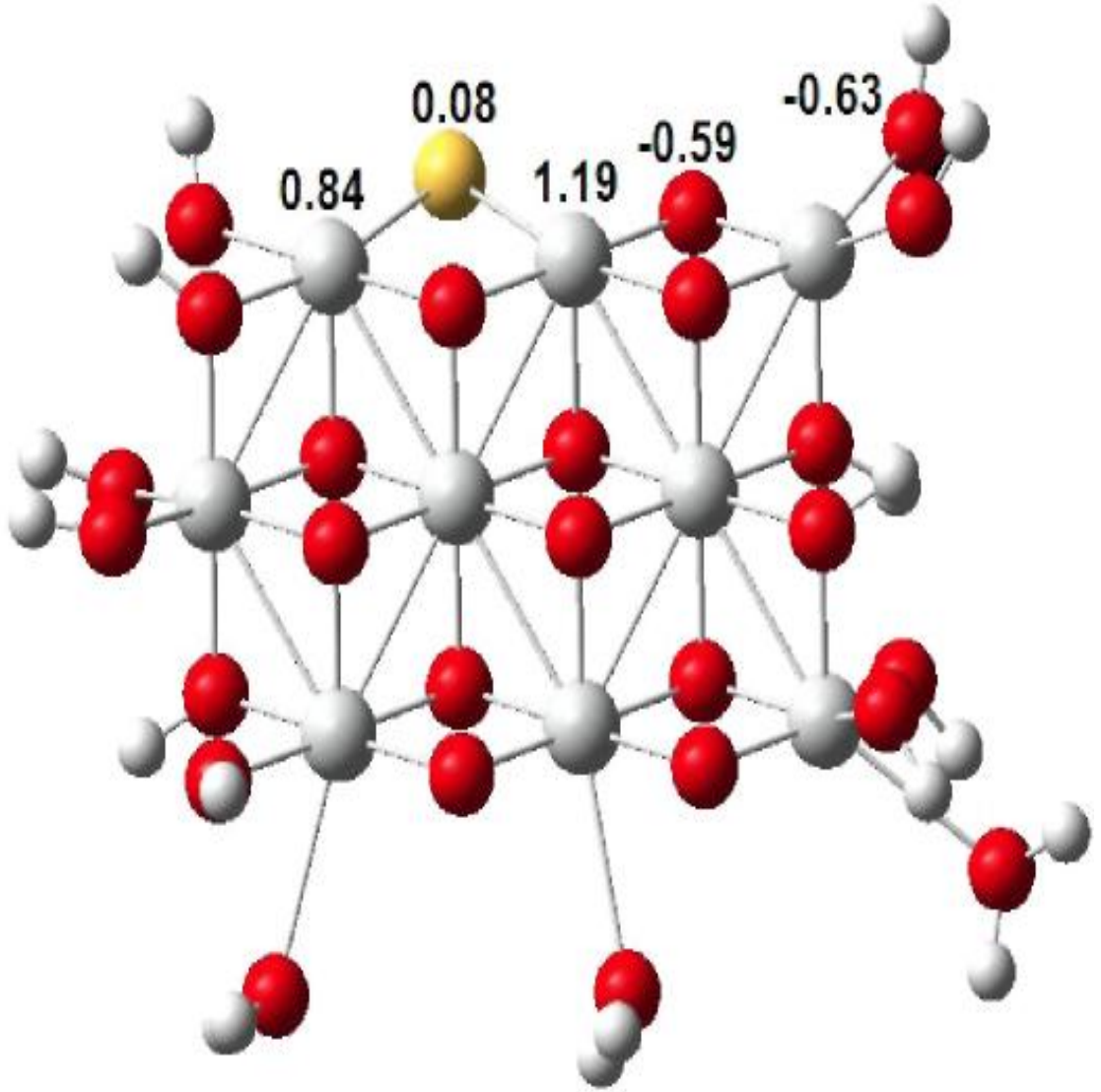


(b)



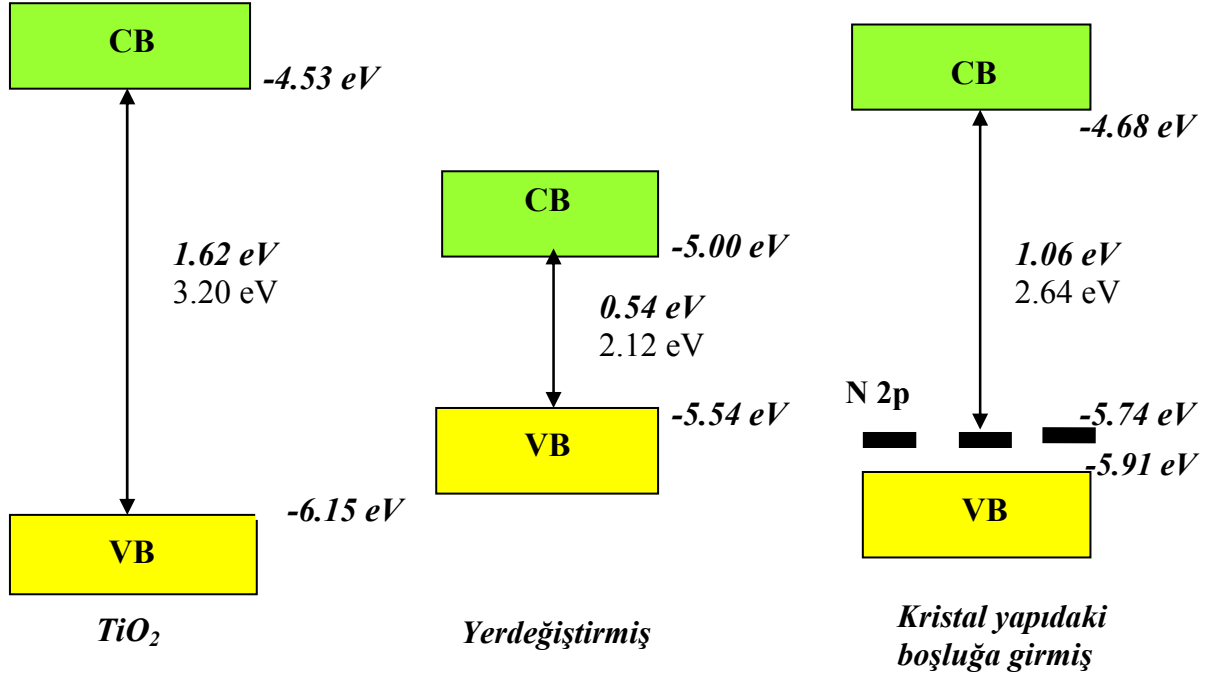
(c)

Şekil 7.39 Optimize (a) katyonik yerdeğiştirmiş (b) anyonik yerdeğiştirmiş (c) kristal yapıdaki boşluğa girmiş C- TiO_2



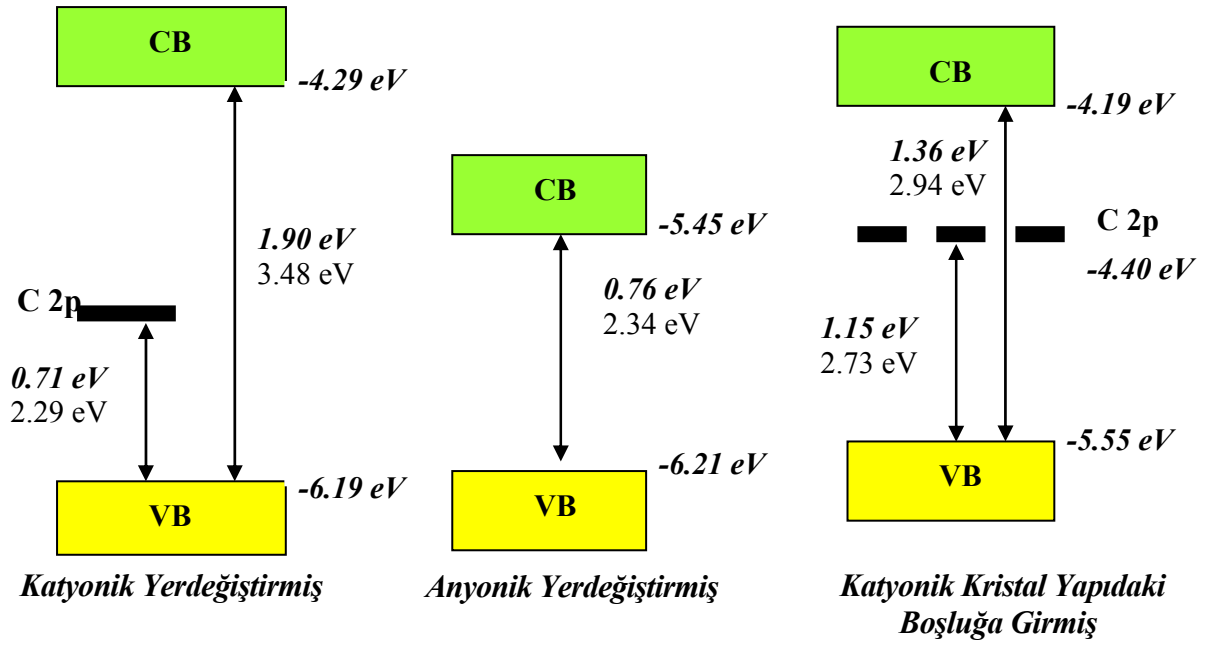
Şekil 7.40 Optimize anyonik yerdeğiştirmiş S-TiO₂

7.5.1 N-TiO₂ nin Elektronik Yapısı



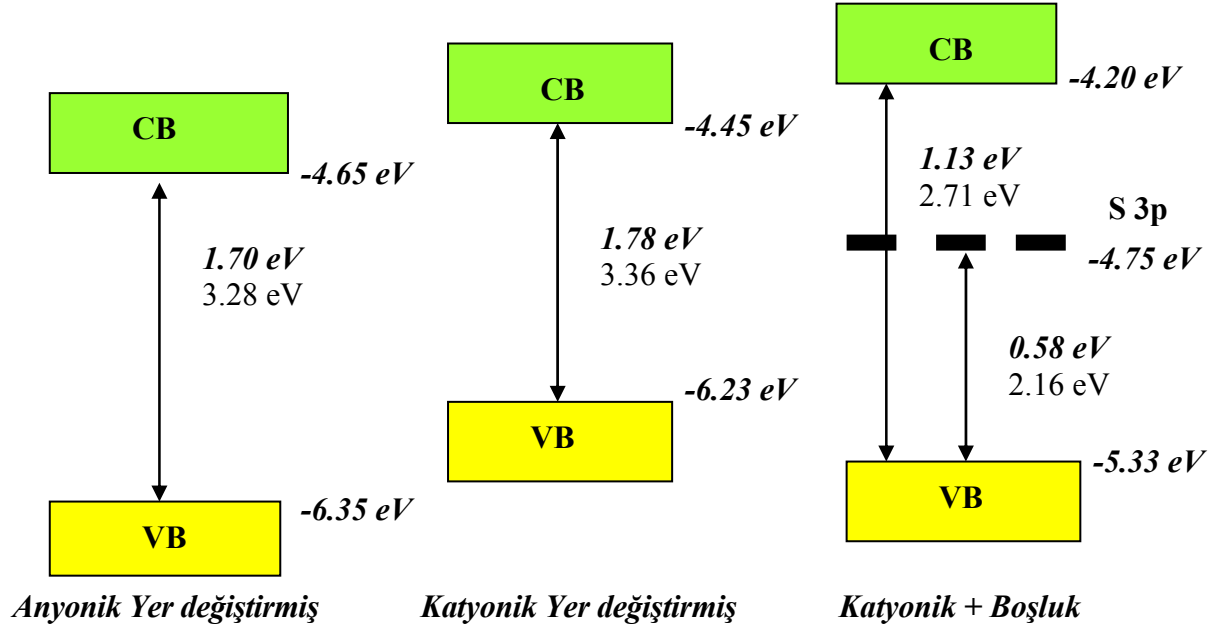
Şekil 7.41 N-TiO₂ nin enerji diyagramı

7.5.2 C-TiO₂ nin Elektronik Yapısı



şekil 7.42 C-TiO₂ nin enerji diyagramı

7.5.3 S-TiO₂ nin Elektronik Yapısı



şekil 7.43 S-TiO₂ nin enerji diyagramı

Çizelge 7.2 Hesapsal ve deneysel karşılaştırma

Fotokatalizör	Hesapsal	Deneysel	λ (nm)
TiO ₂ (Hombikat)	3,20	3,20	386
N-TiO ₂	2,12	2,11	584 (586)
C-TiO ₂	2,73	2,61	453 (474)
S-TiO ₂	2,16	2,12	573 (584)

7.6 Genel Sonuç

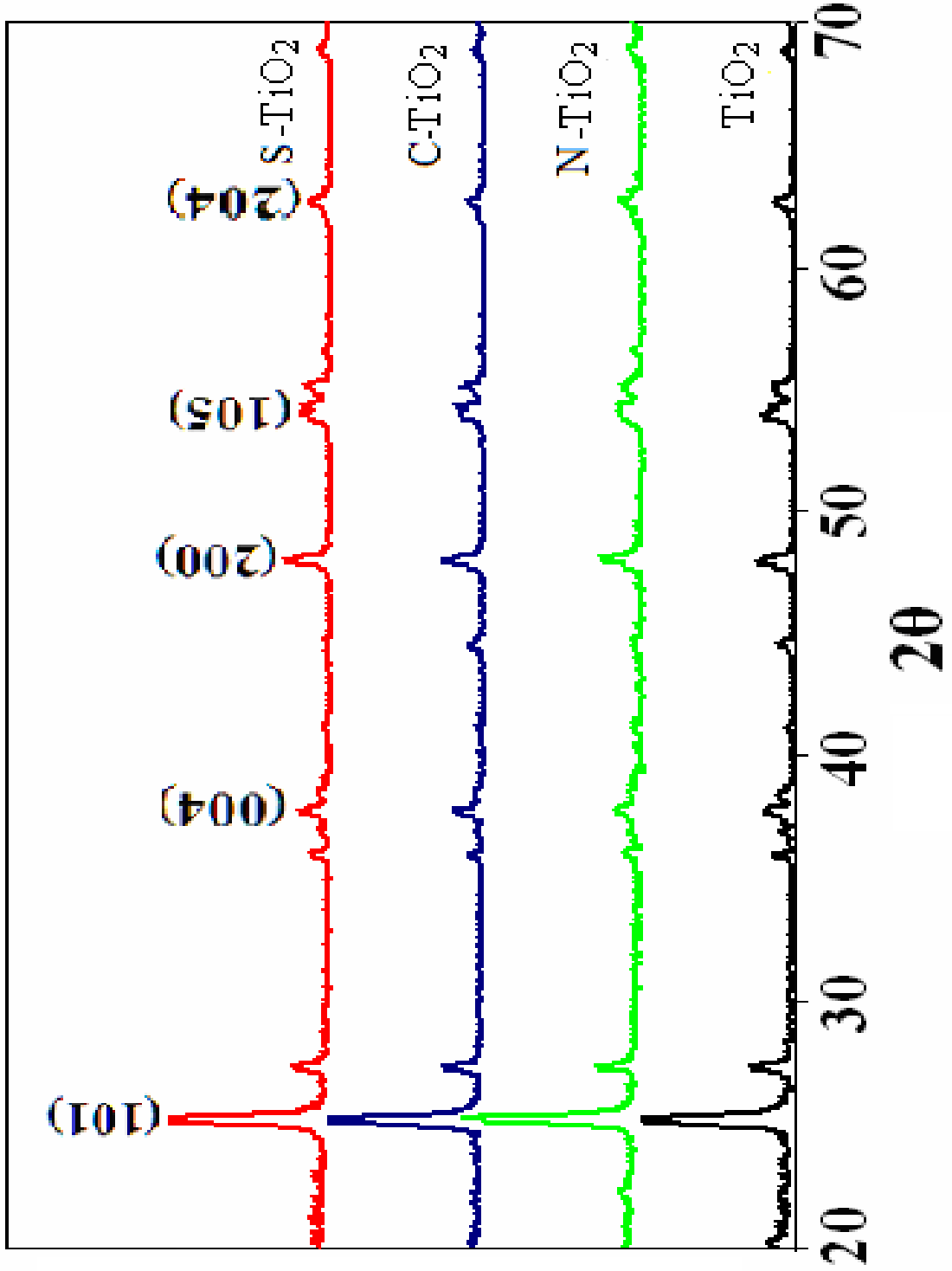
Bu çalışmada elde edilen sonuçlar kısaca aşağıda özetlenmiştir.

- 1) 4-NP nin sulu TiO₂ suspansiyonlarındaki fotokatalitik degradasyonu görünür birinci mertebededir.
- 2) Degradasyon hız sabitleri 4-NP nin başlangıç konsantrasyonlarına bağlıdır.
- 3) 4-NP nin başlangıç konsantrasyonu arttıkça hız sabitleri azalmaktadır.
- 4) Güneş ışığı absorbansları sırası ile; N-TiO₂ (586 nm)>S-TiO₂ (584 nm)>C-TiO₂ (474 nm)
- 5) Fotokatalitik aktiviteleri sırası ile; C-TiO₂ (%84,8)>N-TiO₂ (%83,8)>S-TiO₂ (%81,7)

7.6.1 Ametal Katkılı (N-C-S-TiO₂) Fotokatalizörlerinin Karşılaştırılması

7.6.1.1 Kristal Yapıları

Örneklerin partikül büyüklükleri Scherrer denklemi kullanılarak saptanmıştır ve Çizelge 7.3 de gösterilmiştir. Çizelge 7.44 den görüldüğü gibi azot, karbon ve kükürt katkılandırma işleminin TiO₂ nin kristal yapısını değiştirmedığı yalnızca partikül boyutunu değiştirdiği gözlenmiştir. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklardaki kalsinasyon katkılandırılmış ametalin oksijenle yer değiştirdiğine veya ayrıştırıldığına dayandırılabilir.



Şekil 7.44 N-C-S-TiO₂ örneklerine ait XRD spektrumları

Çizelge 7.3 N-C-S-TiO₂ Partikül büyüklüğü, band boşluğu enerjisi ΔE ve dalga boyu λ

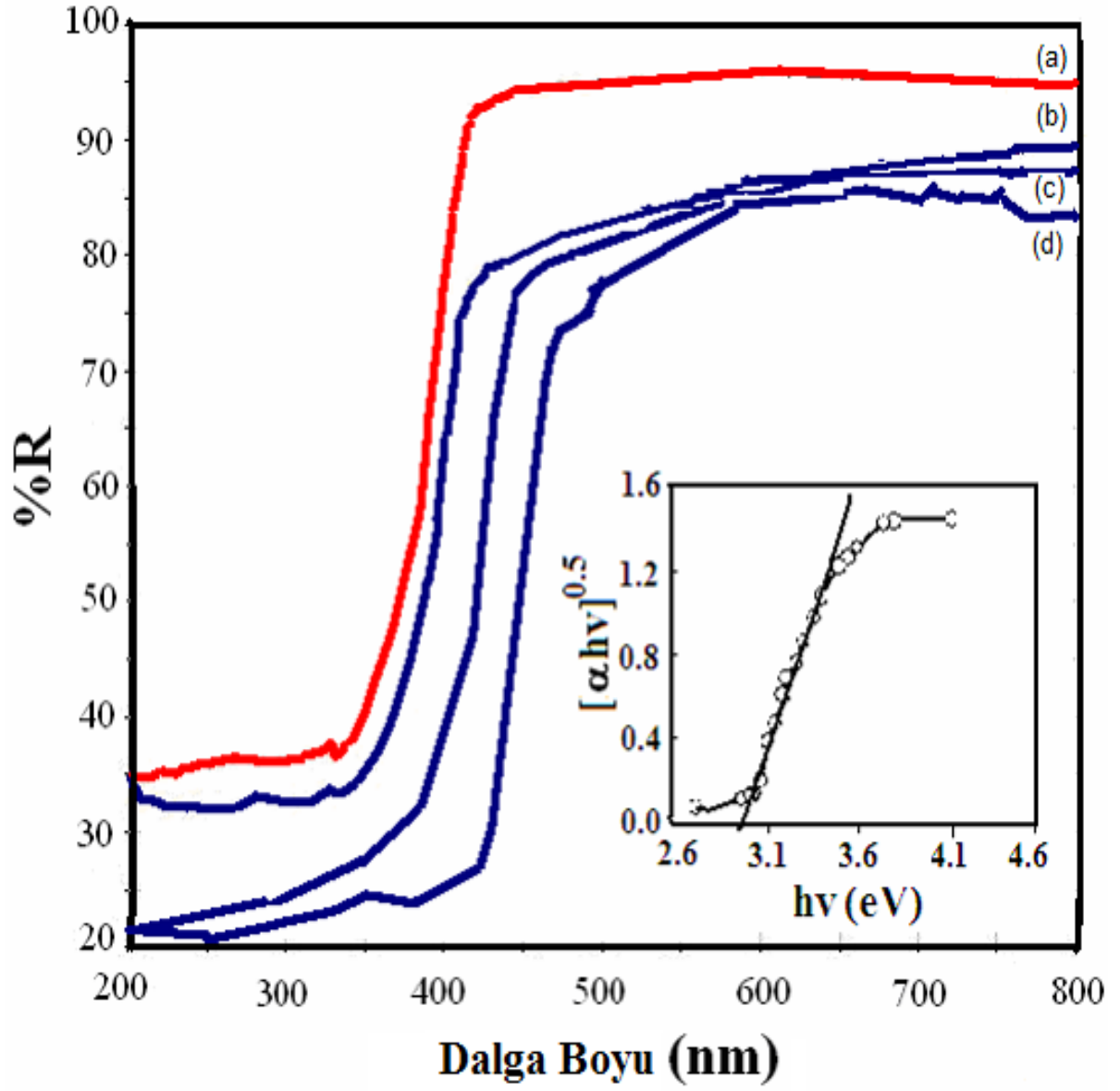
Örnekler	Kalsinasyon Sıcaklığı (K)	Kalsinasyon Süresi (h)	Partikül Büyüklüğü (nm)	λ (nm)	E_g (eV)
Degussa P25 TiO ₂	623	3	22,3	411	3,01
Hombikat UV-100	623	3	16,6	386	3,20
N-Hombikat (% 0,50)	623	3	14,7	414	2,99
C-Hombikat (% 0,50)	773	3	13,7	409	3,02
S-Hombikat (% 0,50)	873	3	14,1	402	3,08
% 0,10 N-TiO ₂	623	3	19,4	420	2,90
% 0,25 N-TiO ₂	623	3	18,9	453	2,88
% 0,50 N-TiO ₂	623	1	17,0	478	2,79
"	623	3	17,6	461	2,81
"	623	5	18,5	452	2,87
"	723	3	18,8	454	2,87
"	823	3	19,3	419	2,91
% 0,75 N-TiO ₂	623	3	16,3	497	2,75
% 1,00 N-TiO ₂	623	3	16,0	503	2,70
% 0,10 C –TiO ₂	773	3	19,1	417	2,97
% 0,25 C –TiO ₂	773	3	18,3	450	2,75
% 0,50 C –TiO ₂	773	1	17,3	469	2,64
"	773	3	17,6	463	2,67
"	773	5	18,2	448	2,76
"	673	3	18,6	452	2,74
"	873	3	19,0	415	2,99
% 0,75 C –TiO ₂	773	3	17,0	478	2,59
% 1,00 C –TiO ₂	773	3	16,5	495	2,50
% 0,10 S –TiO ₂	873	3	20,2	427	2,90
% 0,25 S –TiO ₂	873	3	19,5	456	2,71
% 0,50 S –TiO ₂	873	3	18,7	467	2,65
"	873	1	18,3	470	2,63
"	873	5	19,2	441	2,81
"	773	3	18,5	449	2,76
"	973	3	18,8	423	2,92
% 0,75 S –TiO ₂	873	3	17,9	491	2,52
% 1,00 S –TiO ₂	873	3	17,0	499	2,48

7.6.1.2 Morfolojik Yapıları

Saf anatazin SEM görüntülerine bakıldığında, anataz yüzeyinin homojen ve polihedral bir yapıya sahip olduğu, yüzeyde yer alan grupların kümeler halinde bulunduğu ve bu kümelerin büyüklüğünün 5-10 μm arasında değiştiği görülmektedir. Anataz yüzeyinin ametal ile katkılanması sonucunda, ametalin koordinasyonuna bağlı olarak, tanecik boyutunun değiştiği ve saf anataza kıyasla 5-10 kat arttığı görülmektedir. Sonuç olarak ametal ile katkılandırılmış anataz yüzeylerinde büyüklük dağılımının homojen olmadığı ve katkılandırma sonucunda yüzeylerin daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Ametal konsantrasyonunun artması ile gözenekli yapı daha belirgin bir hale gelmiş, küçük boyutlu tanecik sayısı azalmış ve daha homojen yapı ortaya çıkmıştır. Ayrıca konsantrasyonun artması ile birlikte meydana gelen kümelerin yüzeylerinin de genişlediği görülmektedir. Karbon katkılı taneciklerin yüzey genişliği 10-60 μm arasında değişirken kükürt katkılı 5-40 μm arasında değişmektedir.

7.6.1.3 Optik Özellikleri

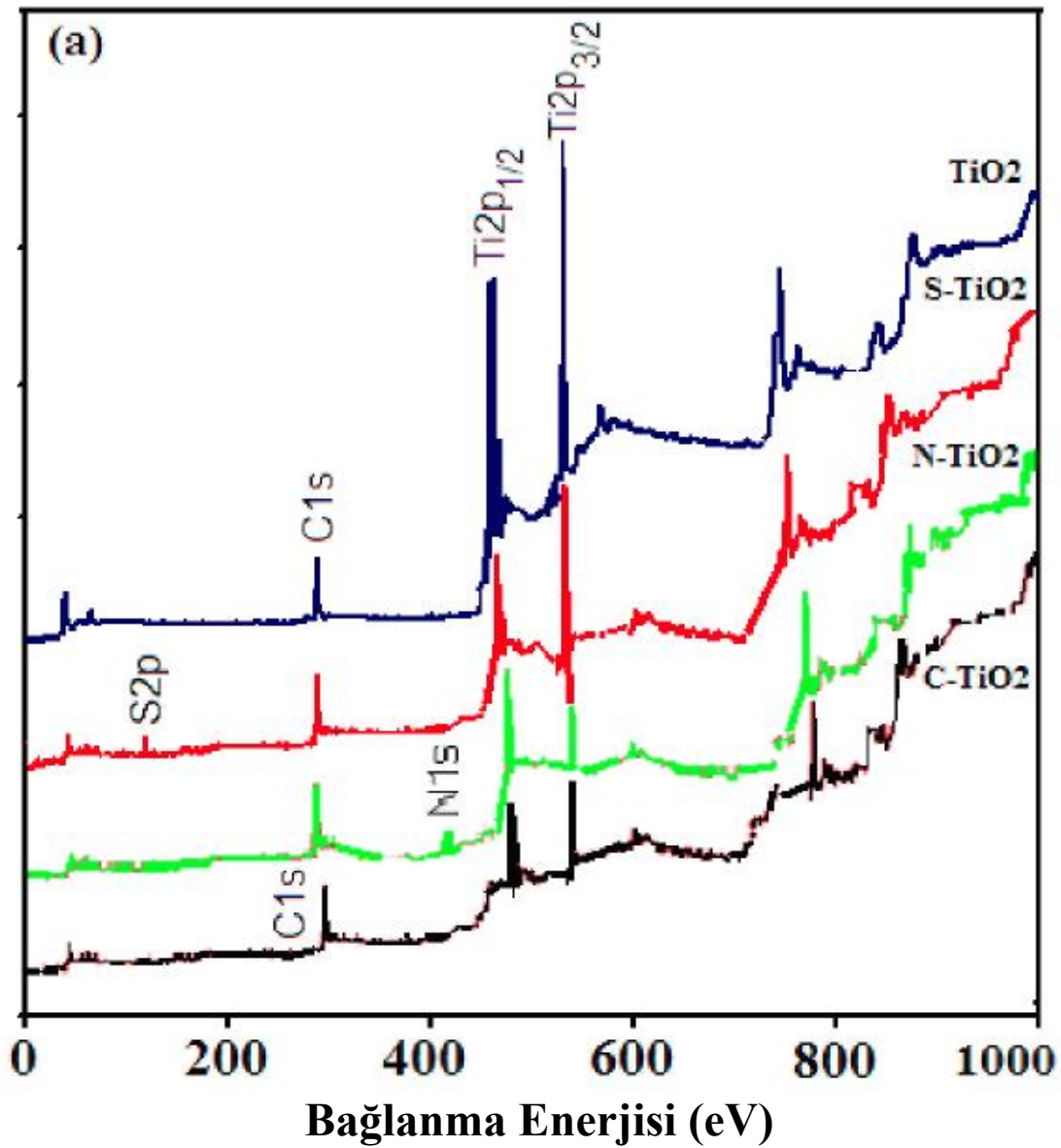
Degussa P25 TiO_2 ve N, C, S- TiO_2 nin UV-DRS spektrumları Şekil 7.45 de gösterilmiştir. Saf TiO_2 nin spektrumu 380 nm civarında keskin bir soğurulma kenarına sahiptir. Saf TiO_2 nin aksine, yaklaşık 400 nm den 600 nm ye kadar bir bölgede yüksek görünür ışık soğurulma bandı elde edildi. Böylece ışığın kullanma bölgesi genişletilmiştir. Böylece görünür ışık altında TiO_2 nin fotokatalitik aktivitesi oldukça arttırılabilir. Bununla birlikte ametal katkılı- TiO_2 nin soğurulma omuzu spektrumun görünür bölgesine kaymıştır. N- TiO_2 nin görünür ışık soğurulması 630 nm ye kadar uzar. C-katkılı TiO_2 in UV-DRS spektrumunda iki optik soğurulma omzu gözlemlendi. Biri 400 nm civarında UV bölgede, diğeri 460 nm de görünür bölgededir. Spektrumun birinci parçası saf TiO_2 e bağlanabilirken ikinci parça yerdeğiştirmiş C-katkılı TiO_2 e bağlanabilir. 460 ve 600 nm arasında kristal yapıdaki boşluğa katkılanmaya işaret eden yasak band içinde ara boşluk seviyelerinin varlığına yorumlanabilen bir kuyruklanma vardır. S-katkılı TiO_2 , kükürt katkısı nedeniyle kırmızıya kaymaya işaret eden 450 nm civarında keskin bir soğurulma kenarına sahiptir.

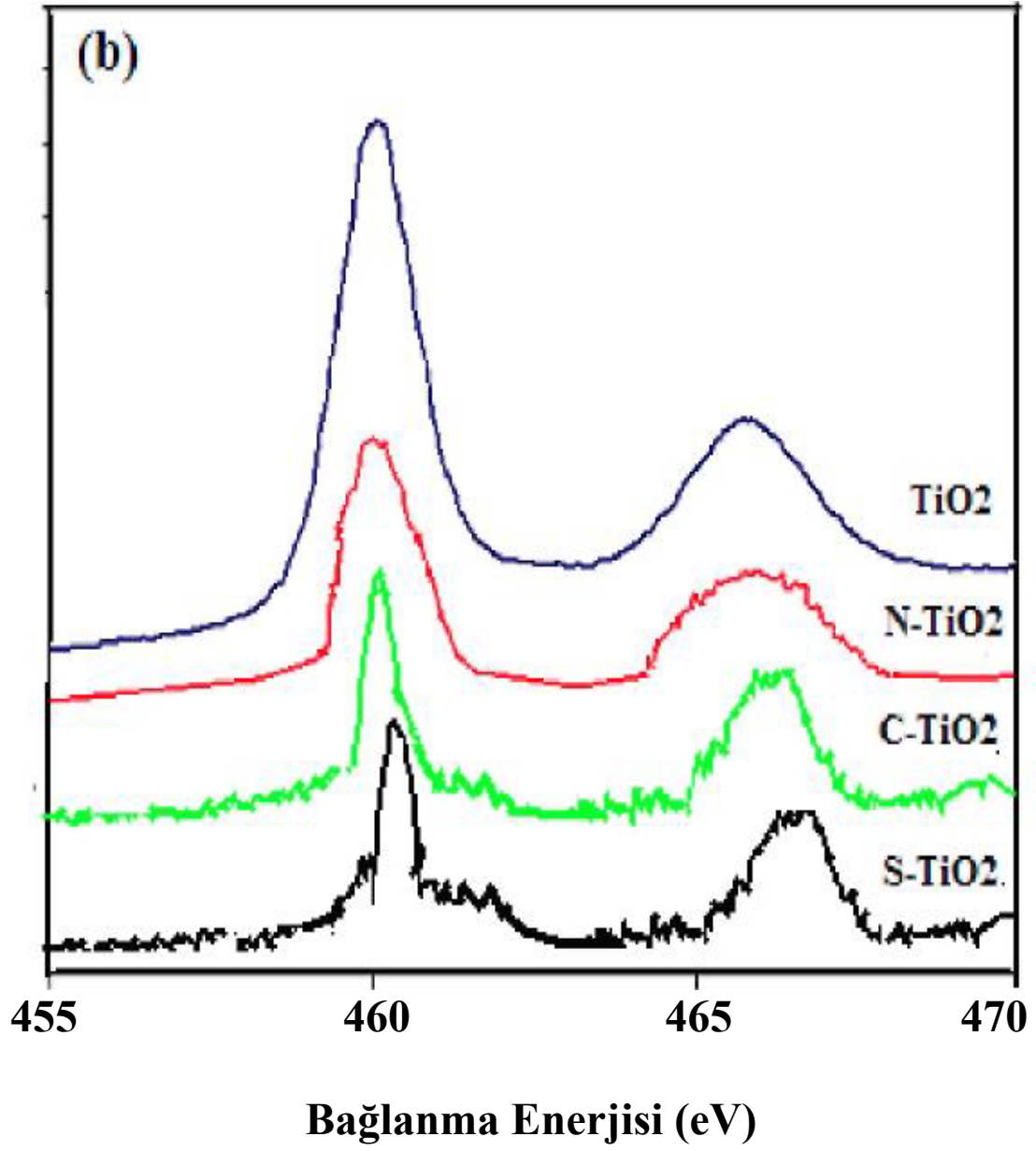


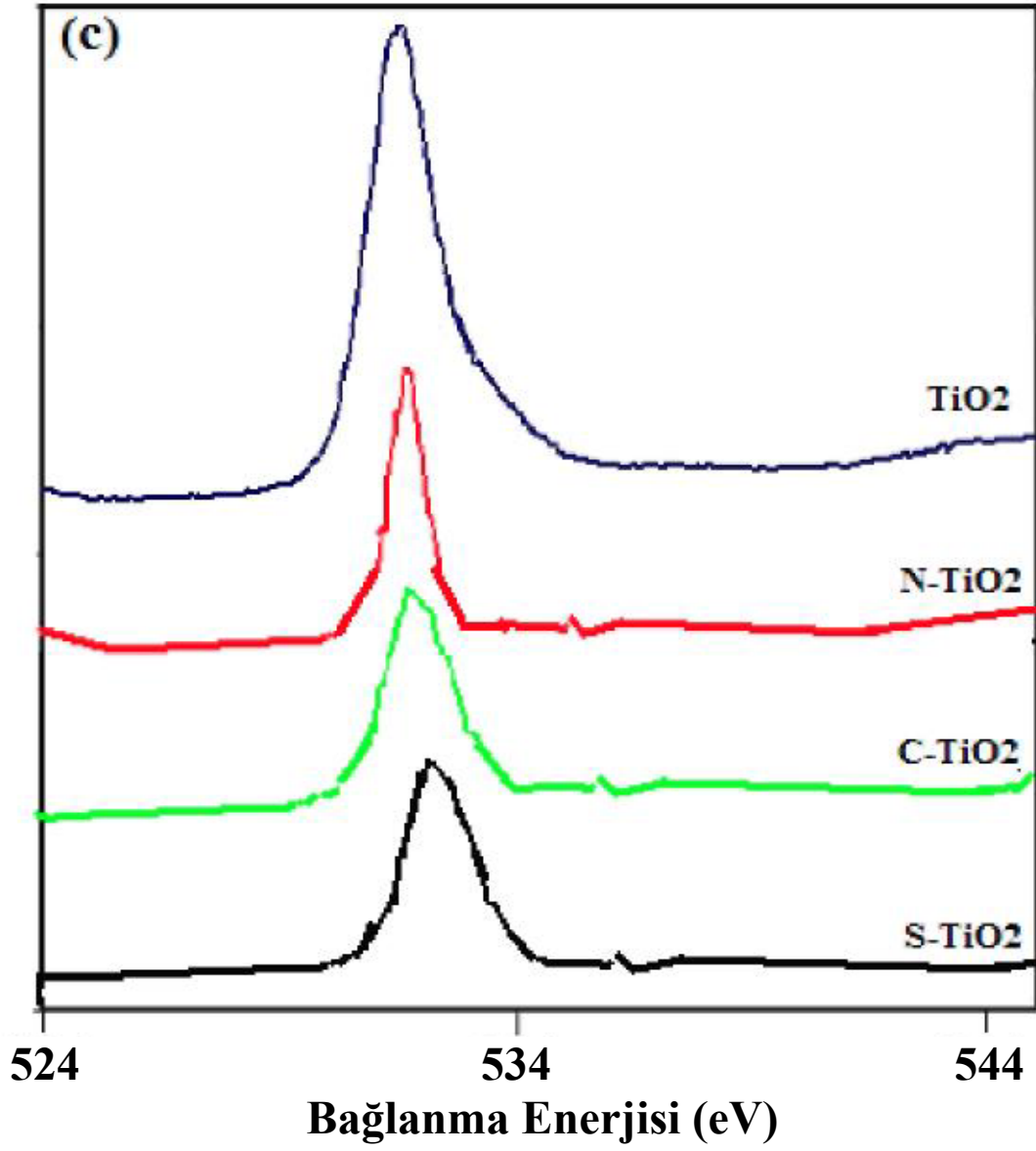
Şekil 7.45 UV-DRS spektrumları (a) Degussa P-25 TiO₂, (b) N-TiO₂, (c) C-TiO₂,
(d) S-TiO₂

7.6.1.4 Bağ Yapıları

Şekil 7.46 da gösterilen, N-TiO₂ ve Degussa P-25 TiO₂ nin XPS spektrumu genel, Ti2p ve O1s nin karakteristik piklerini gösterir. 460 ve 465 eV taki iki pik örnekteki Ti⁺⁴ şeklinde olduğunu gösteren Ti⁺⁴2p_{3/2} ve Ti⁺⁴2p_{1/2} ye karşılık gelir. Ametal katkılı-TiO₂ nin XPS spektrumunda Ti2p_{3/2} piki katkısız TiO₂ için 459,9 eV olan değerden daha düşük olan 459,4 eV ta ortaya çıkar. Ametalin elektronegatifliği oksijenden daha az olduğundan, bağlanma enerjisindeki bir düşüşe neden olan Ti katyonları etrafındaki elektron yoğunluğunu artırır. Aynı eğilim Şekil 7.46 da görüldüğü gibi O1s için de elde edilmiştir. Oksijenin elektronik ortamındaki değişim bağlanma enerjisini 530,5 eV tan 530,1 eV ta düşürmüştür.







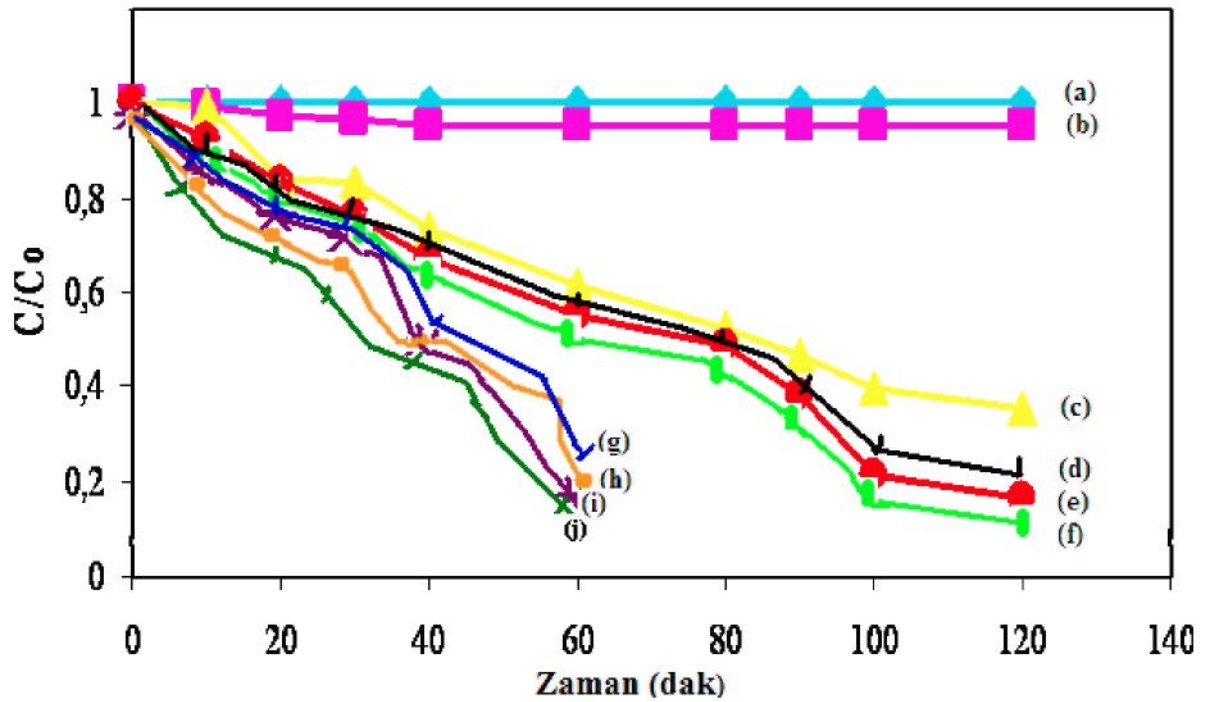
Şekil 7.46 XPS spektrumları (a) Genel, (b) Ti2p (c) O1s

7.6.1.4 Fotokatalitik Aktiviteleri

Şekil 7.47 de N-C-S-TiO₂ nin fotokatalitik degradasyon grafiği görülmektedir.

Çizelge 7.4 de elde edilen yeni fotokatalizörler (N-C-S-TiO₂) ile hesaplanan hız sabitleri (k) ve regresyon katsayıları (r) verilmiştir.

Çizelge 7.4 de yer alan değerlere bakıldığında, 4-NP nin fotokatalitik degradasyon reaksiyonları için en etkin fotokatalizörün 623 K de 3 saat kalsinasyon süresinde ağırlıkça yüzde 0,50 oranında N içeren fotokatalizörler olduğu; aktivitesi en düşük olan fotokatalizörün ise ağırlıkça yüzde 0,10 oranında azot içeren katalizörler olduğu saptanmıştır. Bu durum azot, karbon ve kükürt ile TiO₂'in ağırlıkça oranları yüzde 0,50 olduğunda degradasyon hızının maksimuma ulaştığını göstermektedir. Ayrıca yine çizelge 7.4 den görüleceği gibi azot, karbon ve kükürt katkılanması fotokatalizörün etkinliğini arttırmaktadır.



Şekil 7.47 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık, güneş ışığı, TiO₂ ve N-C-S-TiO₂ etkisi

- (a) ışık, (b) TiO₂, (c) ışık + TiO₂, (d) S-TiO₂, (e) N-TiO₂, (f) C-TiO₂, (g) TiO₂ + güneş ışığı,
(h) S-TiO₂ + güneş ışığı, (i) N-TiO₂ + güneş ışığı, (j) C-TiO₂ + güneş ışığı

Çizelge 7.4 4-NP nin azot, karbon, kükürt-TiO₂ ile fotokatalitik degradasyonu

Fotokatalizörler	kClOMak ¹⁾	R	% Degradasyon
TiO ₂ Degussa P25	9,211 ± 0,009 14,155 ± 0,008*	0,991 0,996	69,83 73,15
% 0,10 N-TiO ₂	11,981 ± 0,005	0,981	75,77
% 0,25 N-TiO ₂	13,649 ± 0,004	0,995	79,66
% 0,50 N-TiO ₂	14,567 ± 0,002 18,388 ± 0,004	0,997 0,985	83,75 84,01
% 0,75 N-TiO ₂	12,764 ± 0,001	0,989	76,99
% 1,00 N-TiO ₂	10,712 ± 0,007	0,984	73,88
% 0,10 C –TiO ₂	11,232 ± 0,004	0,990	72,54
% 0,25 C –TiO ₂	14,188 ± 0,006	0,981	76,98
% 0,50 C –TiO ₂	15,696 ± 0,001 20,842 ± 0,002	0,992 0,989	84,82 85,11
% 0,75 C –TiO ₂	14,453 ± 0,002	0,986	81,75
% 1,00 C –TiO ₂	13,262 ± 0,007	0,987	78,32
% 0,10 S –TiO ₂	11,555 ± 0,002	0,980	72,97
% 0,25 S –TiO ₂	13,967 ± 0,005	0,992	78,98
% 0,50 S –TiO ₂	14,371 ± 0,002 17,855 ± 0,003	0,995 0,992	81,72 81,96
% 0,75 S –TiO ₂	13,211 ± 0,004	0,988	78,57
% 1,00 S –TiO ₂	12,112 ± 0,001	0,991	75,56

(*) İtalik değerler, güneş ışığı deney sonuçlarıdır.

KAYNAKLAR

- Al-Ekabi, H., Serpone, N., (1988), "Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO₂ Supported on a Glass Matrix" J. Phys. Chem., 92:5726-5731.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y., (2001), "Visible-light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides", Science, 293, 269-271.
- Bahnmann, D., Bockelman, D., Goslich, R., (1991), "Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO₂ Suspensions", Solar Energy Materials, 24, 564-583.
- Batzill, M., Morales E.H., Diebold, U., (2006), "Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO₂ Rutile and Anatase", Phys. Rev. Lett., 96, 26103-26107.
- Bahnmann, D., Cunningham, J., Fox, M.A., Pelizzetti, E., Pichat, P. Ve Serpon, N., in: G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby (Eds), (1994), Aquatic and Surface Photochemistry, Lewis, Boca Raton, F.L., 261.
- Baranton, S. and Bélanger, D., (2005), "Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations", Journal of Physical Chemistry B. 109, 24401-24410.
- Bossmann, S.H., Gob, S., Siegenthaler, T.B., Andre, M., Ranjit, K.T., Willner, I., (2001), "An N,N'-dialkyl-4,4'-bipyridinium-modified-titanium dioxide Photocatalyst for Water Remediation-observation and Application of Supramolecular Effects In Photocatalytic Degradation Of Donor Organic Compounds", Fres. J. Anal. Chem. 371, 621-628
- Crittenden, J.C., Liu, J., Hand, D.W. et al., (1997), "Photocatalytic Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons in Water", Water Res., 31, 3, 429-438.
- Çınar, Z., (1994), "Kuantum Kimyası", Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- Çınar, Z., San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G., (2002), "Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ suspensions: Theoretical prediction of the intermediates", J.Photochem. Photobiol. A: Chem, 146:189-197
- Das, S., Muneer, M., Gopidas, K.R., (1992), J.Photochem. Photobiol. A., 64:231
- D'Oliveira, J.C., Minero, C., Pelizzetti, E., Pichat, P., (1993) J.Photochem. Photobiol. A: Chem., 72:261

- Glaze, W.H., Kenneke, J.F., Ferry, J.L., (1993), "Chlorinated Byproducts from the TiO_2 -Mediated Photodegradation of Trichloroethylene and Tetra Chloroethylene in Water", *Environ. Sci. Technol.*, 27, 27, 177-184.
- Goswami, D.Y., Trivedi D.M., ve Block, S.S., (1997), "Photocatalytic Disinfection of Indoor Air", *J. Sol. Energy* 119, pp. 92–96.
- Ha, H.Y. and Anderson, M.A., (1996), "Photocatalytic Degradation of Formic Acid via Metal-Supported Titania", *Journal of Environmental Engineering*, March.
- Haag, W. R., Yao, C. C. D., (1992), "Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants", *Environ. Sci. Technol.* 26, 26, 1005-1013.
- Haarstrick, A., Kut, O.M. and Heinzle, E., (1996), " TiO_2 -Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3, 817-824.
- Hsiao C.Y., Lee C.L., Ollis D.F., (1983), "Heterogenous Photocatalysis: Degradation of Dilute Solutions of Dichloromethane, Chloroform and Carbontetra chloride With Illuminated TiO_2 Photocatalyst. *J Catal.* 82, 418-423.
- Hur, J.S., ve Koh, Y., (2002), "Bactericidal Activity and Water Purification of Immobilized TiO_2 Photocatalyst in Bean Sprout Cultivation", *Biotechnol. Lett.* 24, pp. 23–25.
- Jagdale, T. C., Takale, S. P., Sonawane, R. S., Joshi, H. M., Patil, S. I., Kale, B. B., Ogale, S. B., (2008), "N-Doped TiO_2 Nanoparticle Based Visible Light Photocatalyst by Modified Peroxide Sol-gel Method", *J. Phys. Chem. C*, 112, pp. 14595-14602.
- Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., Hashimoto K., ve Fujishima, A., (1997), "Photocatalytic Bactericidal Effect of TiO_2 Thin Films: Dynamic View of the Active Oxygen Species Responsible For The Effect", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 106, pp. 51–56.
- Kim, D.H. and Anderson, M.A., (1994), "Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using a Porous TiO_2 Thin-Film Electrode", *Environ. Sci. Technol.*, 28, 3, 479-483.
- Kolasinski, K.W., (2002), "Surface science: foundation of catalysis of nanoscience", John Wiley and Sons Ltd. 305 p., London.
- Kochany, J., Bolton, J.R., (1992), "Mechanism of Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants. 2. Measurement of Primary Rate Constants for Reaction of $\text{OH}^\bullet$ Radicals with

Benzene and Some Halobenzenes Using an EPR Spin-Trapping Method following the Photolysis of H_2O_2 ", *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2, 262-265.

Kormann, C., Bahnemann, D.W., and Hoffmann, M.R., (1988), "Photocatalytic Production of H_2O_2 and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO_2 , ZnO and Desert Sand" *Environ. Sci. Technol.*, 22:798.

Kuznetsov, V.N., Serpone, N., (2009), "On the Origin of the Spectral Bands in the Visible Absorption Spectra of Visible-Light-Active TiO_2 Specimens Analysis and Assignments", *J. Phys. Chem. C*, 113, 15110-15123.

Lee, H.Y., Park, Y.H., ve Ko, K.H., (2000), "Correlation Between Surface Morphology and Hydrophilic/Hydrophobic Conversion of MOCVD- TiO_2 Films", *Langmuir* 16, pp. 7289–7293.

Lee, J.Y., Park, J., Cho, J.H., (2005), "Electronic Properties of N- and C-doped TiO_2 ", *Appl. Phys. Lett.*, 87, 11904-11907.

Leung, W. S., Watts, R. J., Miller, G. C., (1992), "Degradation of Perchloroethylene by Fenton's Reagent: Speciation on Pathway", *J. Environ. Qual.*, 21, 377-381.

Li, S., Zheng, F., Liu, X., Wu, F., Deng, N., Yang, J., (2005), "Photocatalytic Degradation of p-nitrophenol on Nanometer Size Titanium Dioxide Surface Modified With 5-sulfosalicylic Acid", *Chemosphere* 61, 589-594

Li, X.Z. Li, F.B., (2001), "Study of Au/Au^{3+} - TiO_2 Photocatalysts Towards Visible Photo-oxidation for Water and Waste Water Treatment", *Environ. Sci. Technol.* 35, 2381-2387

Lin L., Zheng R.Y., Xie J.L., Zhu Y.X., Xie Y.C., (2007) "Synthesis and characterization of phosphor and nitrogen co-doped titania", *Applied Catalysis B: Environmental*, 76, 196–202.

Lu, N., Zhao, H. M., Li, J. Y., Quan, X., Chen, S., (2008), "Characterization of Boron-Doped TiO_2 Nanotube Arrays Prepared by Electrochemical Method and Its Visible Light Activity", *Sep. Purif. Technol.*, 62, pp. 668-673.

Machida, M., Norimoto, K. ve Kimura, T, (2005), "Antibacterial Activity of Photocatalytic TiO_2 Thin Films with Photodeposited Silver on the Surface of Sanitaryware", *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 95-100.

Malati, M.A., (1995), "The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water", *Environ. Tech*, 15, 1093-1099.

- Manilal, V.B., Haridas, A., Alexander, R., et al., (1992), "Photocatalytic Treatment of Toxic Organics in Wastewater: Toxicity of Photodegradation Products", *Water Res.*, 26, 8, 1035-1038.
- Matsushima, S., Takehara, K., Yamane, H., Yamada, K., Nakamura, H., Arai, M., Kobayashi, K., (2007), "First-Principles Energy Band Calculation For Undoped and S-doped TiO₂ With Anatase Structure", *J. Phys.Chem. Solids*, 68, 206-210.
- Matthews, R.W., (1987), "Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide", *J. Phys. Chem.*, 91:3328-3333
- Matthews, R.W., Mcevoy, S.R., (1992), *J.Photochem. Photobiol. A: Chem*, 64:251
- Matthews, R.W., Ollis, D.F., Al-Ekabi, H., (1993) "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air:in ", Elsevier Science Publishers, 121-138
- Mehos, M.S., Turchi, C.S., (1993), "Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Groundwater", *Environmental Progress*, 12, 3, 194-199.
- Mills, A., Le Hunte, S., (1997), *J.Photochem. Photobiol. A*108:1
- Miyauchi, M., Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K., ve Watanabe, T., (2000), "Photoinduced Surface Reactions on TiO₂ and SrTiO₃ films: Photocatalytic Oxidation and Photoinduced Hydrophilicity", *Chem. Mater.* 12, pp. 3–5.
- Natura NC., Funaga N., No MG., (1998), *Thin Solid Films*, 322,6.
- Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T., Matsumura, M., (2004), "Preparation of S-doped TiO₂ Photocatalysts and Their Photocatalytic Activities Under Visible Light", *Appl. Catal. A*, 265, pp. 115-121.
- Ollis D.F., Hsiao C.Y., Budiman L., Lee C.L., (1984), "Heterogenous Photoassisted Catalysis: Conversion of Perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic Acids and Chlorobenzenes", *J.Catal.* 88, 89-96
- Ollis, D.F., Pelizzetti, E., Serpone, N., (1991) *Environ. Sci. Technol.*, 25:1523.
- Ou Y., Lin J., Zou H., Liao D., (2005), *J. Mol. Catal A: Chemical* 241 59-64.
- Pichat, P., (1997), "Photocatalytic degradation of aromatic and alicyclic pollutants in water:By-products, pathways and mechanisms", *Wat.Sci.Tech.*,35:73-78.

- Rahman, M.A., Won, M-S., Shim, Y-B. (2003), "Characterization of an EDTA bonded conducting polymer modified electrode: its application for the simultaneous determination of heavy metal ions", *Analytical Chemistry*, 75, 1123-1129.
- Rajenshwar, K., (1996), "Photochemical Strategies for Abating Environmental Pollution", *Chemistry&Industry*, 454-458.
- Ren, W., Ai, Z., Jia, F., Zhang, L., Fan, X., Zou, Z., (2007), "Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO_2 " *Applied Catalysis B: Environmental*, 69:138–144.
- Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T., ve Hashimoto, K., (2001), "Highly Hydrophilic Surfaces of Cathodically Polarized Amorphous TiO_2 Electrodes", *J. Electrochem. Soc.* 148, pp. 3023–3026.
- Sakai, N., Wang, R., Fujishima, A., Watanabe T., ve Hashimoto, K., (1998), "Effect of Ultrasonic Treatment on Highly Hydrophilic TiO_2 Surfaces", *Langmuir* 14, pp. 5918–5920.
- Sakthivel, S., Kisch, H., (2003), "Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, pp. 487-490.
- Sedlak, D.L., Andren, A.W., (1991), "Aqueous-Phase Oxidation of Polychlorinated Biphenyls by Hydroxyl Radicals", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 25, 1419-1427.
- Stafford, U., Gray, K.A., Kamat, P., (1997), *J. Catal.* 167:25.
- Sun, R.D., Nakajima, A., Fujishima, A., Watanabe, T., ve Hashimoto, K., (2001), "Photoinduced Surface Wettability Conversion of ZnO and TiO_2 Thin Films", *J. Phys. Chem. B* 105, pp. 1984–1990.
- Sun, Y., Pignatello, J.J., (1993), "Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ", *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2, 304-310.
- Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K., ve Fujishima, A., (1998), "Bactericidal and Detoxification Effects of TiO_2 Thin Film Photocatalysts", *Environ. Sci. Technol.* 32, pp. 726–728.
- Suri RPS, Liu J, Hand DW, Crittenden JC, Perram DL, Mullins ME.(1993) "Heterogenous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water", *Water Environ Res*; 65:665-73

- Tanaka, K., (1992), "The Effect of Crystal Form of TiO_2 on the Photocatalytic Degradation of Pollutants" The First International Conference on TiO_2 Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Ontario, Canada, 8-13 November.
- Topudurti, K.V., Lewis, N.M., Hirs, S.H., (1993), "The Applicability of UV/Oxidation Technologies Treat Contaminated Groundwater", *Environmental Progress*, 12, 1, 54-60.
- Tseng, J.M., Huang, C.P., (1991), "Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation", *Wat. Sci. Tech.*, 23, 377-387.
- Turchi, C.S., Ollis, D.F., (1990), "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanism Involving Hydroxyl Radical Attack", *J. Catalysis*, 122, 178-192.
- Valentin, C. Di., Pacchioni, G.F., Selloni, A., (2004), *Phys. Rev. B*, 70, 85116-85119.
- Valentin, C. Di., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Paganini, M. C., Giamello, E., (2007), "Photoelectrochromic properties of NiO film deposited on an N-doped TiO_2 photocatalytical layer", *Chem. Phys.*, 339, 44-56.
- Verschueren, K., (1983), "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals" Second
- Wang, X., Meng, S., Zhang, X., Wang, H., Zhong, W., Du, Q., (2007), "Multi-type carbon doping of TiO_2 photocatalyst" *Chemical Physics Letters*, 444:292-296.
- Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., ve Watanabe, T., (1997), "Light-Induced Amphiphilic Surfaces", *Nature* 388, pp. 431-432.
- Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., ve Watanabe, T., (1998), "Photogeneration of highly amphiphilic TiO_2 Surfaces", *Adv. Mater.* 10, pp. 135-138.
- Wang, Y., Doren, D.J., (2005), "First-Principles Calculations on TiO_2 Doped by N, Nd, and Vacancy", *Solid State Commun.*, 136, pp. 186-189.
- Watanabe, T., Fukayama, S., Miyauchi, M., Fujishima, A., ve Hashimoto, K., (2000), "Photocatalytic Activity and Photo-Induced Wettability Conversion of TiO_2 Thin Film Prepared by Sol-Gel Process on a Soda-Lime Glass", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19, pp. 71-76.
- Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A., and Hashimoto, K., (1999), "Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Titanium Dioxide Coated Glass", *Thin Solid Films* 351, pp. 260-263.

- Wei, Y.T., Wan, C., (1992), *J.Photochem. Photobiol. A* , 69:241.
- Wu, Z., Dong, F., Zhao, W., Wang, H., Liu, Y., Guan, B., (2009), “The Fabrication and Characterization of Novel Carbon Doped TiO₂ Nanotubes, Nanowires and Nanorods With High Visible Light Photocatalytic Activity”, *Nanotechnology*, 20, 235701.
- Xagas A.P., Bernard M.C., Hugot-Le Goff A., Spyrellis N., Loizos Z., Falaras P., (2000), “Surface Modification And Photosensitisation of TiO₂ Nanocrystalline Films With Ascorbic Acid”, *J.Photochem.Photobiol. A:Chem.*, 132, 115-120.
- Xu J., Ao Y., Fu D., Yuan C., (2008) “Synthesis of fluorine-doped titania-coated activated carbon under low temperature with high photocatalytic activity under visible light” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 2366– 2370.
- Yang, J., Bai, H., Tan, X., Lian J., (2006), “IR and XPS investigation of visible-light photocatalysis—Nitrogen–carbon-doped TiO₂ film”’ *Applied Surface Science* 253:1988–1994
- Yang, X.; Cao, C.; Hohn, K.; Erickson, L.; Maghirang, R.; Hamal, D.; Klabunde, K., (2007) “Highly visible-light active C- and V-doped TiO₂ for degradation of acetaldehyde” *J. Catal.*, 252, 296-302.
- Zang, L., Macyk,w., Lange, C., Maiser, W.F., Antonius, C., Meissner, D., Kisch, H., (2000), “Visible-Light Detoxification And Charge Generation By Transition Metal Chloride Modified Titania”, *Chem.-Eur.J.* 2, 379-384
- Zheng, S.K., Wang, T.M., Hao, W.C., Shen, R., (2002), “Improvement of photocatalytic activity of TiO₂ by Sn implantation”. *Vacuum* 65, 155-159
- Zheng, R. Y., Lin, L., Xie, J. L., Zhu, Y. X., Me, Y. C., (2008), “State of Doped Phosphorus and Its Influence On The Physicochemical and Photocatalytic Properties of P-Doped Titania”, *J. Phys. Chem. C.*, 112, pp. 15502-15509.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 09.10.1981

Doğum yeri Tekirdağ

Lise 1995-1998 Hayrabolu Lisesi

Lisans 1998-2002 Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2003-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı

Doktora 2005-2009 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı

Çalıştığı kurumlar

2004-2006 YTÜ Fen-Edebiyat. Fakültesi Öğrenci Asistan

2006-2007 YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Öğrenci Asistan

2007-Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi