

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İKİLİ AMETAL KATKILI GÖRÜLÜR IŞIK DUYARLI TiO₂
FOTOKATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİ**

SİBEL SEVER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. ZEKİYE ÇINAR**

İSTANBUL, 2011

ÖNSÖZ

Eğitim hayatımda en önemli kurum olan Yıldız Teknik Üniversitesiindeki yüksek lisans tezimin hazırlanmasında gerek bilgisi, emeği gerekse hiç bitmeyen sabrı ve anlayışıyla her zaman yanımda olan, beni her konuda yönlendirip hiçbir zaman yalnız bırakmayan, sevgi ve anlayış ortamı içinde çalışmamızı sağlayan tez danışmanım değerli ve sevgili hocam Sayın Prof. Dr. Zekiye Çınar'a,

Tez çalışmamın her aşamasında yanımda olan, beni her konuda destekleyen, güleryüzü ve neşesiyle moralimi yükselten, bana karşı tükenmeyen sabrı ve anlayışı olan sevgili hocam Yrd. Doç. Dr. Yelda Yalçın Gürkan'a

Hayatımdaki en değerli insanlar olan, her konuda varlıklarını yanımda hissettiğim, beni her konuda destekleyen benden sevgi, şevkat, ilgilerini esirgemeyen hayatta en çok sevdiğim biricik aileme,

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz, 2011

Sibel SEVER

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTIMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	5
1.3 Hipotez	5
BÖLÜM 2	
İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ	7
2.1 UV/Oksidasyon Teknolojileri	8
2.1.1 Homojen Prosesler.....	9
2.1.1.1 UV Radyasyonu/Hidrojen Peroksit (UV/H ₂ O ₂) Prosesi	9
2.1.1.2 UV Radyasyonu/Ozon (UV/O ₃) Prosesi.....	9
2.1.2 Heterojen Prosesler (Yarı İletken Partiküller ile Fotokataliz)	9
2.2 Fenton Prosesi.....	13
2.3 Fotoreaktörler	14
BÖLÜM 3	
HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRDASYON.....	16
3.1 Giriş	16
3.2 Heterojen Kataliz Kinetiği.....	18
3.3 Fotokatalitik Sistem.....	19
3.4 Yarı İletken Fotokatalizörler.....	20

3.4.1	TiO ₂ nin Genel Kullanımı ve Özellikleri	20
3.4.2	Kristal Yapı Ve Özellikleri	22
3.5	Katıların Sınıflandırılması	24
3.5.1	Enerji Seviyeleri	24
3.5.2	Bant Yapıları.....	24
3.5.3	İletkenler.....	25
3.5.4	Yalıtkanlar	26
3.5.5	Yarı İletkenler.....	27
3.5.5.1	Öz Yarı İletkenler.....	28
3.5.5.2	Safsızlık Yarı İletkenleri	29
3.5.5.2.1	N-Tipi Yarı İletkenler.....	30
3.5.5.2.2	P-Tipi Yarı İletkenler.....	31
3.5.5.3	Sıvı Fazdaki Yarı İletken.....	32
3.6	Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması	32
BÖLÜM 4		
YAPISAL YÖNTEMLER.....34		
4.1	Işınlarmın Absorpsiyon	34
4.1.1	Moleküler Spektrum	35
4.1.1.1	Giriş.....	35
4.1.1.2	Nükleer Hareketler.....	35
4.1.1.3	Moleküler Titreşim ve Dönme Hareketleri	36
4.1.1.4	Dönme Spektrumları.....	37
4.1.1.5	Titreşim-Dönme Spektrumları.....	37
4.1.1.6	Elektronik Spektrumlar.....	38
4.2	Kırmızı Ötesi (Infrared) Spektroskopisi.....	39
4.2.1	Titreşim ve Dönme Sırasında Dipol Moment Değişimleri.....	40
4.2.2	Dönme Geçişleri	41
4.2.3	Fourier Transform Spektrofotometreleri (FTIR)	44
4.3	X-Işınlarmın Analizi.....	45
4.3.1	Kristallerin X-Işını Difraksiyonu (XRD).....	46
4.4	Elektron Mikroskopu	48
4.4.1	Taramalı Elektron Mikroskopu	49
4.4.1.1	Tarama İşlemi.....	49
4.5	Raman Spektroskopisi.....	50
4.6	X-Işınlarmın Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	54
BÖLÜM 5		
DENEYSEL ÇALIŞMA.....56		
5.1	Giriş.....	56
5.2	Kullanılan Maddeler	56
5.3	Kükürt/ Azot eşkatkılı TiO ₂ nin hazırlanması	58
5.4	Karakterizasyon Teknikleri	60
5.5	Fotoreaktör.....	60
5.6	Deneyler.....	61
5.7	Hata Hesaplamaları..	62

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	65
6.1 Fotokatalizörlerin Karakterizasyonu	65
6.1.1 FT-IR Spektrumları	65
6.1.2 XRD Spektrumları.....	67
6.1.3 Raman Spektrumları.....	72
6.1.4 SEM Görüntüleri.....	73
6.1.5 UV-DRS Spektrumları.....	75
6.1.6 XPS Analizleri.....	76
6.2 TiO ₂ (Degussa P25) ile Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi.....	82
6.2.1 Işık ve Fotokatalizör Etkisi.....	82
6.2.2 Fotokatalizör Konsantrasyonunun Etkisi.....	83
6.2.3 Degradasyon Reaksiyonunun Kinetiği.....	84
6.2.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi.....	85
6.2.5 N/S ametalleri ile eşkatkılandırılmış TiO ₂ nin UV-A Işığı İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi.....	87
6.3 Sonuçlar.....	89
KAYNAKLAR.....	91
ÖZGEÇMİŞ.....	98

SİMGE LİSTESİ

λ	Işığın dalga boyu
ν_0	Titreşim frekansı
A	Arrhenius sabiti
i	Atomun kütlesi
r_i	Atomun dönme eksenine olan dik uzaklığı
E_0	Dönme hareketinin mümkün olan en düşük enerjisi
μ	Dipol moment
d	Kristal büyüklüğü

KISALTMA LİSTESİ

TiO ₂	Titanyum Dioksit
FTIR	Fourier Transform Spektrofotometresi
XRD	Kristallerin X-Işımı Difraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
4-NP	4-Nitrofenol
OH [•]	Hidroksil Radikali
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
USD	Amerikan Doları
VB	Valans Bandı
CB	İletkenlik Bandı
E171	Gıda Katkı Maddesi Koduyla Bilinen Bir Gıda Renklendiricisi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Yarı iletken TiO_2 in UV ışığı etkisiyle elektron boşluk çiftlerinin oluşumu.11
Şekil 2. 2	Yarı iletken partikülde hidroksil radikalının partikül oluşum mekanizması 13
Şekil 2. 3	Fotoreaktörlerde en yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri 14
Şekil 2. 4	Fotoreaktör sistemine bir örnek 15
Şekil 3. 1	(a)Rutil (b) Brokit (c) Anataz 23
Şekil 3. 2	Bir TiO_2 molekülünün model kristal yapısı 23
Şekil 3. 3	İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri..... 25
Şekil 3. 4	Germanyum atomu ile silisyum atomu arasındaki kovalent bağ 29
Şekil 3. 5	Germanyum ve silisyum atomları için enerji düzeyleri 30
Şekil 3. 6	(a)Arsenik ile silisyum atomlarının kurdukları kovalent bağ (b)Silisyum kristalinde arsenik ilavesi ile yük oluşumu 30
Şekil 3.7	(a) Silisyum maddesine bor maddesi enjekte edildiğinde atomların kurduğu kovalent bağ (b) Silisyum kristalinde bor ilavesi ile yük oluşumu 31
Şekil 3. 8	(a) Silisyum kristalinde bor ilavesi ile yük oluşumu (b)Bor içeren bir silisyum kristali için enerji düzeyleri 31
Şekil 4. 1	Bir moleküldeki elektronik ve titreşim enerji düzeyleri diyagramı 39
Şekil 4. 2	(a) Doğrusal ve polar bir molekülün titreşim-dönme spektrumu (b) CO_2 in titreşim-dönme spektrumu 43
Şekil 4. 3	Fourier dönüşüm spektroskopu (FT-IR) 44
Şekil 4. 4	X-ışınları tüpü.....45
Şekil 4. 5	Bragg eşitliğinin türetilmesi..... 46
Şekil 4. 6	Kristallerin X-ışınları difraksiyonu..... 47
Şekil 4. 7	Karınca ve kan hücreleri SEM görüntüleri 50
Şekil 4. 8	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 50
Şekil 4. 9	Raman spektroskopisi 53
Şekil 4. 10	XPS cihazı..... 55
Şekil 5. 1	Kullanılan maddelerin kimyasal yapıları 57
Şekil 5. 2	Islak aşılama yöntemi ile azot/kükürt eşkatkılandırma..... 59
Şekil 5. 3	Fotoreaktör sistemi..... 61
Şekil 6. 1	FTIR spektrumu 66
Şekil 6. 2	Farklı konsantrasyonlardaki N/S- TiO_2 örneklerine ait XRD spektrumları .. 68
Şekil 6. 3	Farklı sıcaklıklardaki N/S- TiO_2 örneklerine ait (101) XRD spektrumları... 69
Şekil 6. 4	Farklı sıcaklıklardaki N/S- TiO_2 örneklerine ait (004)XRD spektrumları.... 70
Şekil 6. 5	Raman spektrumları 72
Şekil 6. 6	TiO_2 ve N/S- TiO_2 SEM görüntüleri 75

Şekil 6. 7	UV-DRS spektrumları	76
Şekil 6. 8	Genel XPS spektrumları	77
Şekil 6. 9	Ti2p XPS spektrumları	78
Şekil 6. 10	O1s XPS spektrumları.....	79
Şekil 6. 11	N1s XPS spektrumları.....	80
Şekil 6. 12	S2p XPS spektrumları.....	81
Şekil 6. 13	4-NP' nin fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO ₂ etkisi	83
Şekil 6. 14	4-NP' nin optimum fotokatalitik degradasyonu	84
Şekil 6. 15	4-NP' nin fotokatalitik degradasyonu	85
Şekil 6. 16	4-NP 'in başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi	87
Şekil 6. 17	4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık, güneş ışığı, TiO ₂ ve N/S-TiO ₂ etkisi(a)ışık, (b) TiO ₂ , (c) ışık + TiO ₂ (d) N/S-TiO ₂ , (e) N/S-TiO ₂ + güneş ışığı	88

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 5. 1	Kullanılan maddelerin özellikleri ve toksisiteleri 57
Çizelge 5. 2	Titanyum Dioksit, Deggusa P25 özellikleri 58
Çizelge 6. 1	N/S-TiO ₂ Partikül büyüklüğü, band boşluğu enerjisi ΔE ve dalga boyu λ 71
Çizelge 6. 2	4-Nitrofenolün başlangıç konsantrasyonunun etkisi..... 86
Çizelge 6. 3	4-NP' nin azot/kükürt-TiO ₂ ile fotokatalitik degradasyonu 89

İKİLİ AMETAL KATKILI GÖRÜLÜR IŞIK DUYARLI TiO₂ FOTOKATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİ

Sibel SEVER

FBE Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zekiye ÇINAR

Son yıllarda, yarı-iletken fotokatalizi su ve havada bulunan zararlı organik kirleticileri gidermek için kullanılabilecek etkin bir yöntem olarak ilgi çekmektedir. Dayanıklı, ucuz ve kolay temin edilebilmesi nedeniyle TiO₂ bu yöntem için en uygun fotokatalizör olarak kabul edilmiştir. Ancak, band boşluğunun (~ 3.2 eV) geniş olması TiO₂ in UV ışınlarına gereksinim duyulmasına sebep olup aynı zamanda görülür ışık altında aktif olmasını engellemektedir. Yenilenebilir enerji kaynağı olan güneş ışığından yararlanabilmek için TiO₂ kristalinin metal/ametel iyonları ile katkılandırılması gerekmektedir. Ayrıca TiO₂ partiküllerindeki elektron-boşluk (e⁻/h⁺) çiftlerinin yeniden birleşmesi nano saniyeler boyutundadır, bu nedenle yapılan bu çalışmalar sayesinde yüklü taneciklerin yeniden birleşmesi önlenir ve aynı zamanda kullanılan dalga boyu aralığı artırılır.

Bu çalışmada, azot ve kükürt ametalleri ile eşkatkılandırma yapılarak TiO₂ fotokatalizörü güneş ışığına duyarlı hale getirilip aynı zamanda, fotokatalitik aktivitesi de artırılmaya çalışılmıştır. Hazırlanan yeni fotokatalizörler, TiO₂ Degussa P25 in değişik oranlarda N/S ıslak-aşılama yöntemi ile eş katkılandırılarak hazırlanmış ve FT-IR, XRD, Raman, SEM, XPS ve UV-DRS spektroskopi teknikleri ile karakterize edilmişlerdir.

Fotokatalitik aktivitelerini incelemek ve optimum azot/kükürt oranlarının

belirlenebilmesi için model kirletici olarak seçilen 4-nitrofenol (4-NP) in katkılı ve katkısız TiO₂ Degussa P25 ile UV-A ve güneş ışığı altında süreksiz-tip bir fotoreaktörde ayrı ayrı degradasyon reaksiyonunun kinetiği incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: 4-nitrofenol, N/S katkılandırma, heterojen fotokataliz, titanyum dioksit

ABSTRACT

VISIBLE LIGHT ACTIVE NON-METAL CO-DOPED TiO₂ PHOTOCATALYSTS: PREPARATION, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

Sibel SEVER

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Zekiye ÇINAR

During the last decades, TiO₂ has been widely investigated in the photocatalytic degradation of organic contaminants present in water or air, mainly due to its outstanding photocatalytic activity. TiO₂ has the advantage of being chemically and photochemically stable, nontoxic and inexpensive; however, it is only excited by UV-light ($\lambda \leq 390\text{nm}$). Therefore, attempts have been made to find ways to extend the absorption wavelength range of TiO₂ to visible region without decreasing its photocatalytic activity.

In this study, with the intention of characterizing and describing the effect of N/S-codoping a combination of experimental structural methods were used. Doping was performed by an incipient wet impregnation method. The resulting photocatalyst was characterized by FT-IR, SEM-EDX, XRD, Raman, XPS and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-DRS). The photocatalytic activity of the co-doped TiO₂ photocatalyst was also determined by investigating the kinetics of the photocatalytic degradation of 4-nitrophenol. Photocatalytic degradation reactions were carried out in a batch-type photoreactor both under UV-A and sunlight irradiation.

Keywords: 4-nitrophenol, N/S co-doped, heterogeneous photocatalyst, titanium dioxide

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde, su ve atık sularda bulunan toksik maddeler ve bu maddelerin sulardan giderimi önemli bir sorun oluşturmaktadır. Halen kullanımda olan geleneksel arıtım yöntemleri bu tip kirleticilerin gideriminde çoğu kez yetersiz kalmakta, ileri arıtım yöntemlerinin kullanılması durumunda ise çok düşük kirletici seviyelerinde istenen verim alınamamakta ya da proses çok masraflı olmaktadır [1]. Bunun yanı sıra, birçok ileri arıtma prosesi arıtımda etkili olmasına rağmen, adsorpsiyon ve iyon değişimi örneklerinde olduğu gibi kirleticileri yalnızca bir ortamdan diğerine transfer etmekte ya da bertaraf edilmesi gereken atık oluşturmaktadır. Biyolojik bozunma prosesi, organik atıkların arıtılmasında en çok kullanılan yöntem olmakla birlikte, birçok toksik karışımın mikroorganizmalara karşı öldürücü olması, bazı kimyasal maddelerin biyolojik olarak bozunması sonucunda ise daha toksik ürünlerin meydana gelebilmesi nedeniyle yöntemin uygulanabilirliği sınırlıdır. Bundan dolayı, son yıllarda toksik maddelerin zararsız bileşenlere dönüşümünün sağlandığı prosesler ile ilgili araştırmalar sürdürülmektedir.

Günümüzde, toksik organik kirleticilerin giderimi için ileri oksidasyon yöntemlerinin kullanımı büyük ilgi uyandırmaktadır. İleri oksidasyon yöntemleri, verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle, ümit verici bir yöntem olarak görünmektedirler. 1976 yılından başlayarak, sulardan organik kirleticileri uzaklaştırmak için literatürde yeni bir yöntem önerilmektedir [2], [3], [4]. 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 [5]. Heterojen Fotokatalitik Degradasyon da bu doğal olaya dayanılarak geliştirilmeye başlanmıştır.

Heterojen Fotokatalitik Degradasyon sistemlerinde, yarı iletken fotokatalizör olarak metal oksitlerin kullanımı tercih edilmektedir. Bunun nedeni, metal oksitlerin valens bandlarının diğer yarı iletken maddelere kıyasla daha pozitif olmasıdır. Yarı iletkenler arasında, Heterojen Fotokatalitik Degradasyon sistemleri için en uygun fotokatalizörün TiO₂ nin anataz formu olduğu kabul edilmektedir [6], [7]. TiO₂ nin valens band boşluğunun diğer yarı iletkenlere göre daha pozitif olması, kimyasal maddelere karşı dayanıklılığının çok fazla olması, toksik özelliğinin bulunmaması ve de maliyetinin düşük olması bu kabulü destekleyen önemli parametrelerdir [8], [9].

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 [10]. TiO₂, diğer yarı iletkenlerden üstün özelliklere sahip olmasına karşın, birçok organik bileşiğin fotokatalitik degradasyonu oldukça yavaş meydana gelmektedir. Bunun sebebi üç ana faktöre bağlanabilir. İlk olarak, TiO₂ yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3.0-3.2 eV band boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV-A ışık ($\lambda < 387\text{nm}$) veya görülmür ışık ile uyarılabilir. İkinci faktör ise; bu UV-A ışık ($\lambda < 387\text{nm}$) veya görülmür ışık tüm güneş tayfının yalnızca % 4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ışığının ve görülmür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır. Güneş ışığının sadece %5 den daha az bir kısmını absorplayabilmektedir. Son faktör ise, TiO₂ partiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olması fotokatalizör etkinliğinin düşmesine neden olması ve organik kirleticilerin TiO₂ fotokatalizörü yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunması, fotokatalitik verimliliğin düşmesine neden olmasıdır.

Son yıllarda yarı-iletken ve metallerin yüzey kimyası, partikül boyutunun ve partikül düzenlerinin kontrolü, kimyasal reaktivitelerinin ve katalitik aktivitelerinin artırılması

bakımından büyük ilgi görmektedir. TiO_2 nin anataz formu da, yukarıda sayılan nedenlerden dolayı, bu konuda en geniş ilgiyi gören fotokatalitik maddedir.

Günümüzde, TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesini arttırmak amacıyla birçok metod kullanılmaktadır. Bunlara; katalizör yüzeyinin modifiye edilmesi [11], [12], [13], katalizöre bir geçiş metalinin dop edilmesi [14], [15], katalizöre metal iyonu aşılması [16], [17], [18], [19], aktif karbon ile kaplama, metal oksit ekleme, polimerlerle yüzey modifikasyonu, azot, karbon gibi ametallerle katkılandırma [20], [21], [22], [23] gibi yöntemler örnek verilebilir. Yüzey modifiye edicileri ile yüzey davranışı değiştirilerek TiO_2 nin fotokatalitik reaktivitesi artırılabilen, optik ve redoks özellikleri iyileştirilebilmektedir.

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 [24], [25], [26]. Bu maddeleri sulardan uzaklaştırmak için kullanılmakta olan pek çok yöntem bulunmakla birlikte her yöntemin kendine göre bir zorluğu bulunmaktadır. Kimyasal oksidasyon oldukça pahalı bir yöntemdir ve aynı zamanda sulara başka zehirli kirleticilerin ilave edilmesine neden olur. Ozonlama ise çok büyük enerji gerektiren bir yöntemdir. Biyodegradasyon ancak çok az miktarda kirleticinin bulunduğu küçük hacimli sulara uygulanabilmektedir. Bu nedenle heterojen fotokataliz yarı iletkenlerin çok ucuz ve aromatik maddeleri parçalayacak kapasitede oluşları nedeni ile kullanılmakta olan diğer yöntemlerden daha üstündür. 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. Buna karşın metal katkılandırılmış TiO_2 'nin birtakım dezavantajları vardır. Isıl kararsızlık bunların başında gelir. N, C, S, B ve P gibi ametal katkılar, TiO_2 'nin bant aralığının istenildiği gibi daraltılmasını elde etmek için en iyi adaylardır [27], [28], [29], [30], [31]. Ametal katkılandırılmış TiO_2 absorpsiyon bölgesine görünür spektrumu da dahil ederek, TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesini artırır [32]. Yapılan çalışmalarda C, S ve N gibi ametal katkılandırılmış TiO_2 nin degradasyon reaksiyonlarındaki fotokatalitik aktivitesinin katkısız TiO_2 ye oranla daha yüksek olduğu ortaya sürülmüştür [28], [33], [34]. Asahi ve arkadaşları katkılandırma konusunda öncü kişilerdir [35]. Azot katkılı TiO_2 çalışmaları literatürde kapsamlı olarak ele alınmıştır. Azot ve oksijen atomlarının

boyutlarının yakın olması, stabilitesi ve düşük iyonlaşma enerjisi nedeniyle azot anyonik katkılandırıcılar içinde en uygun olanıdır. Fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı, band aralığını daralttığı ve adsorpsiyon eşiğini ise spektrumun kırmızı bölgesine kaydırıldığını belirlenmiş fakat azotun nereye girdiği belirlenememiştir. Bazı araştırmacılar azotun fotokatalizör yüzeyinde NO_x, NH_x veya N⁻² olarak bulunduğunu belirlemişler [28], [36], [37]. Bazı çalışmalar azotun valens bandına geçerek band boşluğunu daraldığını böylece oksijenle yer değiştirdiğini ileri sürmüşlerdir [38], [39], [40]. Sakthivel ve Kisch azot katkılandırmanın valens bandında bir değişiklik meydana getirmediğini gözlemlemişlerdir [28]. Bazı araştırmacılar azotun kristal şebekesindeki boşluğa girdiğini N 2p orbitallerinin oluşturduğu yeni bir seviye elde etmişler [41], [42]. Kükürt katkılı TiO₂ de kükürt atomunun yeri hakkında tartışmalar devam etmektedir. Kükürdün titanyumun yerine geçerek katyonik S⁺⁴/S⁺⁶, oksijenin yerine geçerek anyonik S⁻² olduğunu ileri sürmüşlerdir [43]. Metal iyonlarının etkisi bazı çalışma sonuçlarına göre pozitif, bazılarında 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 TiO₂ nin elektronik özelliklerine ne katkısı olduğu, fotokatalitik aktivite üzerindeki rolleri anlaşılamamıştır.

Azot ve kükürdün eşkatkılandırılması son zamanlarda büyük ilgi görmüştür. Azot ve kükürt atomunun yeri hakkında tartışmalar devam etmektedir [44], [45], [46], [47], [48]. Azot ve kükürdün eşkatkılandırılması ile yüksek bir fotokatalitik aktivite sağlandığı ortaya sürülmüştür. Yalçın ve arkadaşları, katkılandırmada N atomunun yerdeğişmeli, S atomunun ise yerdeğişmeli katyonik olabileceğini ileri sürmüşlerdir [49].

Fenol ve türevleri dayanıklılıkları ve sudaki çözünürlükleri nedeniyle üzerinde en çok çalışılmış olan maddelerdir [24], [50], [51]. Fenol ve türevleri üzerinde yapılmış olan tüm çalışmalar maddelerin, aromatik halkanın hidrosillenmesi ile tamamen CO₂ ve H₂O ya döndüğünü göstermektedir [50], [52]. Halojenlenmiş fenoller üzerinde çok çalışılmış olan aromatik bileşiklerdendir. Genellikle degradasyon kinetiği birinci mertebeden bir kinetik model ile açıklanmıştır. Pichat ve arkadaşları [24] 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 oluştuğunu bulmuşlardır. 2- ve 3-klorofenolün fotodegradasyonunda para-hidrosillenmenin en olası reaksiyon yolu olduğu

bulunmuştur [24]. Stafford ve arkadaşları 4-klorofenolün fotokatalitik degradasyonuna TiO_2 ve ışık etkisini incelemiş ve birincil ara ürün olarak 4-klorokatekolün meydana geldiğini saptamışlardır [53]. Çınar ve arkadaşları 4-nitrofenolün, 3-aminofenolün, *meta*-kresolün, diklorofenollerin ve dikloroanilinlerin TiO_2 yarı-iletken fotokatalizörü ile fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarını incelemişler ve degradasyon reaksiyonlarının kinetiğinin birinci mertebeden reaksiyon kinetiği modeline uyum sağladığını saptamışlardır. Ayrıca yarı-ampirik yöntemleri kullanarak degradasyon reaksiyonlarını modellemişler ve degradasyon reaksiyonlarının birincil ara ürünlerini tahmin etmişlerdir [54], [55], [56].

1.2 Tezin Amacı

İçme suyu elde etmek için, sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunan organik kirleticileri su kaynaklarından kesinlikle uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla son yıllarda, suda ve havada bulunan bu organik kirleticilerin uzaklaştırılması için “Heterojen Fotokataliz” yöntemi geliştirilmektedir. Bu yöntemde kullanılan yarı-iletkenlerden TiO_2 ’ in anataz formu en uygun fotokatalizör olarak belirlenmiştir. Ancak, TiO_2 ’ in bant boşluğu oldukça geniş olduğundan aktive edilmesi için UV ışınlarına gereksinim duyulmaktadır. Bu nedenle, güneş ışığına duyarlı TiO_2 fotokatalizörlerinin tasarımı ve sentezi büyük önem taşımaktadır. Bu tezin amacı ise; azot ve kükürt ile eş-katkılandırma yapılarak TiO_2 fotokatalizörü güneş ışığına duyarlı hale getirmektir. Aynı zamanda, fotokatalitik aktivitesi de arttırılmaya çalışılacaktır.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada, süreksiz tip bir fotoreaktörde kirletici olarak seçilen 4-nitrofenolün Degussa P25 TiO_2 beraberinde ve kükürt/azot eşkatkılı 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), Kristallerin X-Işını Difraksiyonu (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Raman, XPS ve UV-vis dağılık reflektans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Azot ve kükürt ametallerinin eşkatkılılandırılması sonucu oluşan fotokatalizörün

aktivitesine olan etkisini incelemek amacıyla, 4-nitrofenol model kirletici olarak seçilmiştir. Süreksiz-tip bir fotoreaktörde, fotokatalitik degradasyon reaksiyonları, TiO₂ Degussa P25 ve N/S eş ametal katkılandırılmış TiO₂ kullanılarak ayrı ayrı incelenmiştir. Denemeler sonucunda ilk olarak, 4-nitrofenolün Degussa P25 TiO₂ ile gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonlarının hızları ölçülmüş, fotokatalizör ve kirletici konsantrasyonunun, maddenin başlangıç konsantrasyonunun degradasyon hızına etkisi belirlenmiştir. İkincil olarak yüzeyi azot ve kükürt ametalleri ile eşkatkılandırılmış TiO₂ ile gerçekleştirilen reaksiyonların hızları ölçülmüş, eş ametal katkılandırma olayının reaksiyon hızına olan etkisi belirlenmiş ve 4-nitrofenolün fotokatalitik degradasyon reaksiyonları için en etkin olan fotokatalizör saptanmıştır.

BÖLÜM 2

İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ

İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktiflerin ara ürünler olduğu düşünülmektedir [57]. Hidroksil radikalleri (OH[•]), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler [58]. Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksitleyicidirler. Doğal sulardaki OH[•] konsantrasyonları güneş ışınlarındaki ısıl değişimlere olduğu kadar suyun içindeki safsızlıkların bileşimine de bağlıdır. Nitrat fotolizi, deniz suyunda önemli bir radikal kaynağıdır. Hidrojen peroksit (H₂O₂) göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir ve bir diğer önemli OH[•] kaynağıdır. Hidrojen peroksit suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal hümik maddeler oksijeni süperoksit anyonu (O₂^{•-}) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de H₂O₂ oluşumuna neden olmaktadır. Hidrojen peroksitin doğrudan fotolizi OH[•] oluşturmaktadır, fakat H₂O₂ güneş radyasyonunu zayıf olarak absorpladığı için bu prosesle OH[•] oluşumu nispeten yavaştır



Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede daha az seçicidirler ve hız sabitleri ozon, H₂O₂ ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu prosesler çoğunlukla "ileri oksidasyon prosesleri" ya da OH[•] oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak adlandırılmaktadır [59].

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksitleyici konsantrasyonu, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları ise, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, H₂O₂, ozon gibi reaktif kimyasal maddelerin kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır [60].

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 hidrojen peroksit, ozon gibi oksidan madde ilavesiyle homojen bir ortamda ya da titanyum dioksit gibi yarı iletken partiküller içeren heterojen bir ortamda meydana gelmektedir. 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 [61].

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 ışınlanması 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 denklemlerle 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 [59]. Bu reaksiyon aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir.



ya da



2.1.2 Heterojen Prosesler (Yarı İletken Partiküller ile Fotokataliz)

Homojen katalizlenme proseslerinin yanı sıra son zamanlarda daha büyük ilgi uyandıran heterojen katalizlenme yöntemleri uygulamalarının yapılması göze çarpmaktadır. Bu oksidasyon yönteminde organik kirleticilerin parçalanması için metal oksitler genellikle katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu metal oksitlere örnek olarak Fe₂O₃, SrTiO₃, In₂O₃, K₄NbO₁₇, WO₃, TiO₂, V₂O₅, MoO₃, MoS₂, SiC ve ZnFe₂O₄ verilebilir. Bu maddeler; alifatik veya aromatik bileşikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır [62], [63]. Kullanılan katalizörün, kimyasal özelliği olan kimyasal kararlılık ve fiziksel özellikleri olan yüzey alanı, yoğunluğu, gözenek hacmi, gözenek büyüklüğü, mekaniksel güç ve

safılığı heterojen katalizlenme reaksiyonunun verimliliği ile ilişkilidir. Bunlar içerisindeki en önemli parametreler katalizörlerin yüzey özelliği ve boyutlarıdır.

Metal oksitin katalitik özelliğini asitlik ve bazlık parametreleri belirler. Bütün metal oksit yüzeylerinde hidroksil grupları bulunur. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır [6]. Metal oksit yüzeyinde oluşan hidroksil grupları Bronsted asiti gibi davranır. Lewis asit ve bazları metal katyonu üzerine yerleşir ve doymamış oksijenlerle koordine olurlar. Bronsted ve Lewis asit bölgeleri metal oksitin katalitik merkezi olduğu düşünülmektedir. Alümina, TiO₂ ve ZnO' in kimyası silikadan farklıdır. Bahsedilen metal oksitler silikaya karşılık hem iyon hem de ligand değiştiricidirler. Sıfır yük noktasının düşük pH' ı sonucu silika sadece katyon değiştiricidir. Diğer metal oksitler amfoterik iyon değiştirici olarak davranırlar pH'ya bağlı olarak katyon ya da anyon değiştirici olarak davranırlar. Alümina, TiO₂ ve ZnO silikaya karşılık Lewis asit bölgelerine sahiptirler ve oksitlerin ligand değiştirme yeteneğini gösterir.

Son yıllarda heterojen katalizlenme proseslerinde en uygun olabilecek katalizör, nanokristal TiO₂ fotokatalizörü olduğu belirlenmiştir. TiO₂ varlığında fotokatalitik bozunma; son zamanlarda yapılan birçok akademik araştırmalara konu olmuş ve bu çalışmalar olumlu şekillerde sonuçlanmıştır. Bu prosesin uygulanması bakımından basit oluşu, maliyetinin düşük oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedenleriyle ticari açıdan da ilgi görmektedir.

TiO₂, geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir [64]. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır. TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve TiO₂'i hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır [65], [66], [67].

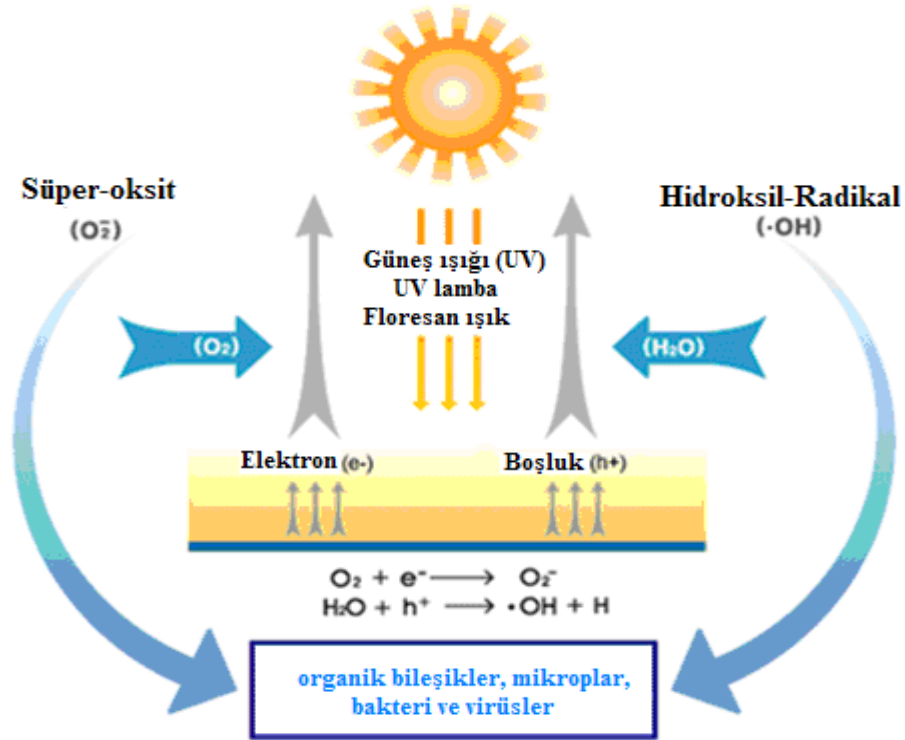
Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletkenlik bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması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



UV ışınlanması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH⁻ iyonları ve H₂O molekülleri, TiO₂ yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH⁻ ve H₂O gruplarının TiO₂'in valans bant boşlukları ile OH• radikali oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür [68].

Yarı iletkenlerde OH• radikali oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

1. Valans bandı boşluklarının adsorblanan H₂O ya da yüzey OH⁻ grupları ile reaksiyonu yoluyla;



Şekil 2. 1 Yarıiletken TiO₂' in UV ışığı etkisiyle elektron-boşluk çiftlerinin oluşumu

2. O₂²⁻• 'den, H₂O₂ oluşumu yoluyla; Yüzeğe adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu (O₂²⁻•) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda O₂²⁻• ile H⁺ reaksiyonundan perhidroksil radikali (HO₂•) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.



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



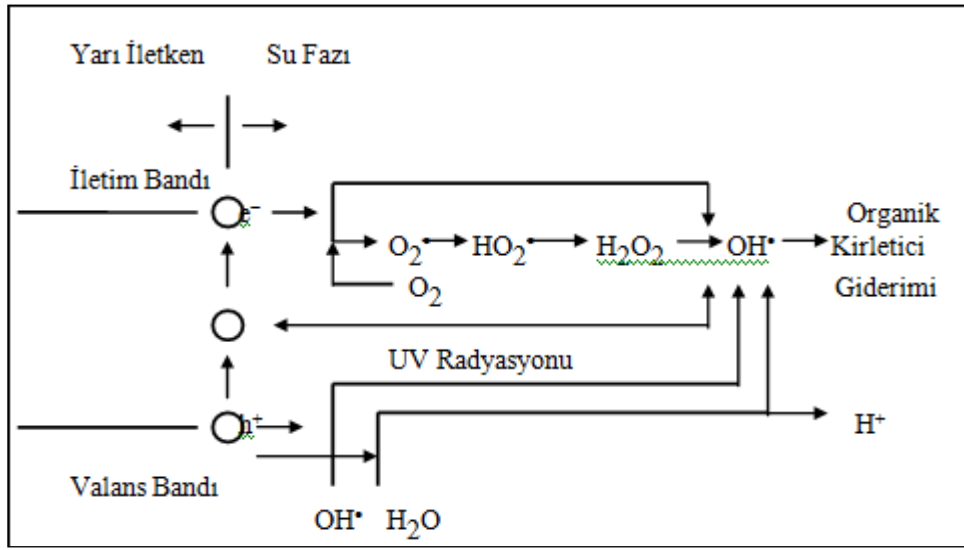
Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. Çevre şartlarına bağlı olarak elektron-boşluk prosesinin ömrü, birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında olabilmektedir [69].



Günümüzde TiO_2 varlığında fotokatalitik bozunma; ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedeniyle ticari açıdan da ilgi görmektedir [70].

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde, TiO_2 iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspansiyon halinde veya destek materyallerde (kuvars kum, cam, aktif karbon vb) immobilize edilmiş bir şekilde. Immobilize TiO_2 kullanımının etkinliği genellikle süspansiyon TiO_2 'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş TiO_2 kullanımı süspansiyon halinde TiO_2

kullanımına göre daha uygundur. Çünkü sulu ortamda süspansiyon halinde TiO_2 kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave donanım ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır [71]. Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (örn. pH), oksidan kullanımı (örn. H_2O_2) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini arttırmak da mümkündür [72]. Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır.



Şekil 2. 2 Yarı iletken partikülde hidroksil radikalinin oluşum mekanizması

2.2 Fenton Prosesi

Fenton reaksiyonları çoğu organik bileşiği parçalama kabiliyeti nedeniyle yaygın kabul görmektedir. Ayrıca çevrede $OH\cdot$ aracılığıyla gerçekleşen oksidasyonlar için de önemli bir yol sağlamaktadır. Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon Fe^{+2} 'in $OH\cdot$ meydana getirmek üzere H_2O_2 ile oksidasyonudur [73]. Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlanmasıyla büyük ölçüde artırılabilir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde $OH\cdot$, Fe^{+2} fotolizi ve Fe^{+2} ile H_2O_2 reaksiyonuyla oluşmaktadır [74].

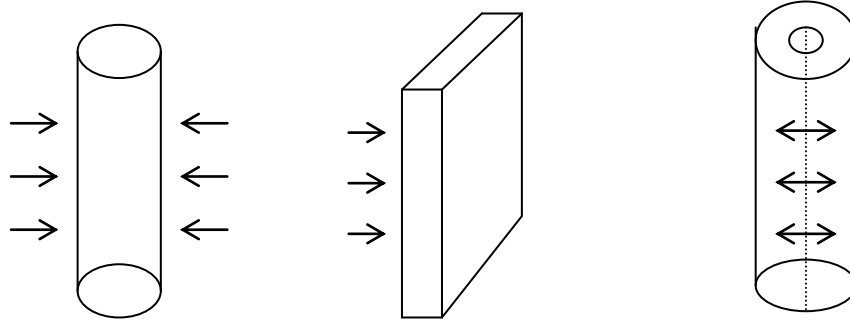


2.3 Fotoreaktörler

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 [75]. Reaktör tasarımı ya sabit yatak yada akışkan yatak olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir [63], [64], [71]. 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 [75].

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 [62], [63]. Güneş enerjisinin kullanılması düşünülüyorsa, 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

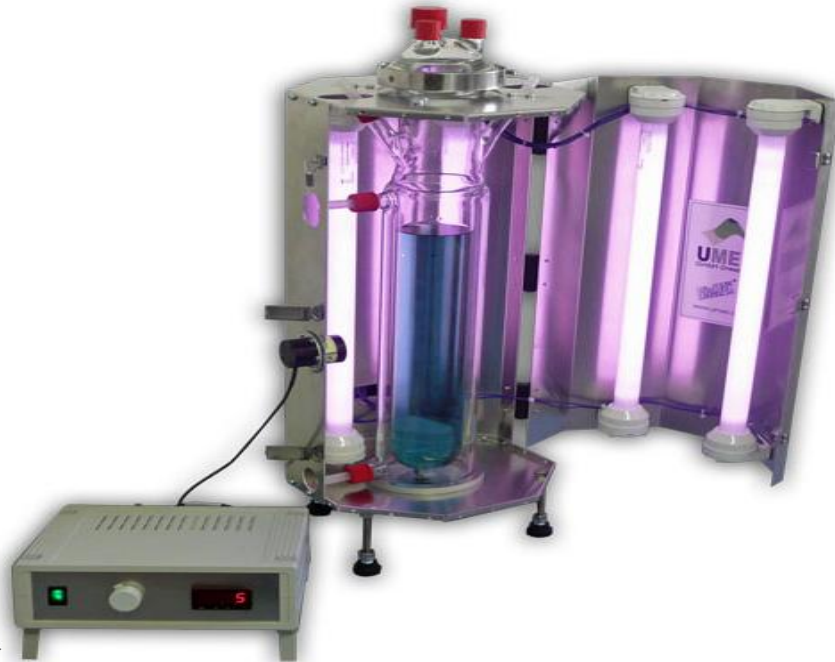
Paralel Levhalı Fotoreaktörler

Dairesel fotoreaktörler

Şekil 2. 3 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. 4 Fotoreaktör sistemine bir örnek

HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON

3.1 Giriş

Çoğu endüstriyel kimyasal tepkimeler sistemde ikinci bir faz olarak bulunan ve heterojen katalizör adı verilen katılar yanında yürütülmektedir. Örneğin, sülfürik asit üretimi sırasında kükürt dioksitin kükürt triokside yükseltgenmesi Pt ya da V_2O_5 açığa çıkan molar kütlesi oldukça yüksek olan hidrokarbonların kraking adı verilen işlem ile benzine dönüşümü SiO_2/Al_2O_3 , alkenlerin polimerizasyonu katı haldeki kiselgura emdirilmiş sıvı H_3PO_4 , karbon monoksit ile hidrojenden metanol oluşumu ise ZnO tarafından heterojen katalizlenmektedir.

Homojen katalizörler gibi heterojen katalizörler de aktivasyon enerjisini büyük ölçüde azaltarak tepkime hızının yükselmesine yol açmaktadırlar. Örneğin,



tepkimesi için katalizlenmemiş, Au ile katalizlenmiş ve Pt ile katalizlenmiş haldeki aktivasyon enerjileri sırayla 184 kJ/mol, 105 kJ/mol ve 59 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Kataliz sırasında aktivasyon enerjisi yanında A Arrhenius sabiti de değişmektedir.

Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Metal katalizör olarak genellikle Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin çoğu D orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla kimyasal olarak adsorplayabilen geçiş metalleridir. En çok kullanılan metal oksidi katalizörlerden bazılarını Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZnO, NiO ve Fe_2O_3 şeklinde, asit katalizörleri ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 şeklinde sıralayabiliriz [76].

Katalizöre %5-10 oranında katıldığında katalitik etkinliğin yükselmesine ve katalizör ömrünün uzamasına yol açan Cr_2O_3 , K_2CO_3 , ZrO_2 , $\text{Ca}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$, K_2O , MgO , KCl , CaO , TiO_2 ve V_2O_5 gibi katılara promoter adı verilir. Buna göre, doğrudan katalizör ya da katalizör desteği olarak kullanılan katılardan bazıları diğer katalizörler için promoter olarak da kullanılmaktadır.

Heterojen katalizörlere çok güçlü bir şekilde bağlanarak küçük miktarları bile katalitik etkinliğin azalmasına yol açan bazı maddelere inhibitör ya da katalizör zehiri denir. Katalizör zehirleri ya tepkimeye giren ürünlerin içinde safsızlık olarak bulunmakta ya da tepkime sırasında yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Ortaklaşmamış elektron çifti bulunan H_2S , CS_2 , HCN , PH_3 ve CO gibi S, N, C ya da P içerikli bileşikler yanında Hg, Pb ve As gibi metaller katalitik zehir olarak etkimektedirler.

Bir katalizörün aktifliğini ortadan kaldırmak için gerekli zehirin miktarı katalizörün tüm yüzeyinin kaplanması için gerekli olan miktarın yanında çok az kalmaktadır. Bu durum, katalitik etkinliğin katalizörün sahip olduğu yüzeyin tümünden değil de bu yüzeyden yer alan ve aktif merkez adı verilen bazı noktalardan kaynaklandığını göstermektedir. Düz ve homojen olmayan katı yüzeyleri atomik boyutta pürüzlülüklere sahiptir. Metal katalizör yüzeylerinde merdiven basamağına benzer dik iniş çıkışlarla oldukça düz olan iki yüzey biri birine bağlanmakta ve hidrokarbon bağlarının düz yüzeylerde değil de bu yüzeyleri birbirine bağlayan dik iniş çıkışlarda parçalandığı bilinmektedir. Atomik boyuttaki pürüzlülükler daha çok heterojen katalizör olarak kullanılan katıların mezo- ve mikro gözenekleri içinde yer almaktadır.

“Heterojen fotokatalitik degradasyon”, organik kirleticilerin CO_2 , H_2O ve HCl gibi anorganik asitlere parçalanarak suların arıtılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin esası; 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 [77], [78], [79], [80].

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 [77], [78]. 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 Heterojen Kataliz Kinetiği

Heterojen katalizörler bir tepkimeyi aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir yoldan yürüterek hızının yükselmesine neden olurlar. Başka bir deyişle, homojen katalizde olduğu gibi heterojen katalizde de tepkime mekanizması değişir ve katalizli mekanizma katalizsiz mekanizmaya göre çok daha hızlıdır.

Heterojen kataliz daha çok katının gözenekleri içinde yer alan aktif merkezler üzerinden yürümektedir. Heterojen katalizin olası 7 basamağında sırayla aşağıdaki olaylar olmaktadır [76].

1. Tepkimeye giren maddelerin gaz fazı ya da sıvı fazdan katalizör yüzeyinde oluşan hidrodinamik sınır tabakasına taşınımı

2.

✓ Tepkimeye giren maddelerin sınır tabakasından katının dış yüzeyinde yer alan gözeneğin girişine difüzyonu

✓ Tepkimeye giren maddelerin gözeneğin girişinden içindeki bir aktif merkeze difüzyonu

3. Tepkimeye giren maddelerin aktif merkezinde kimyasal adsorpsiyonu.

4. Kimyasal tepkime

5. Oluşan ürünlerin desorpsiyonu

6.

✓ Ürünlerin aktif merkezden katının dış yüzeyindeki gözeneğin ağzına difüzyonu

✓ Ürünlerin katının dış yüzeyinden hidrodinamik sınır tabakasının dış yüzeyine difüzyonu

7. Ürünlerin tepkime karışımının bulunduğu gaz ya da sıvı faza taşınımı.

Kataliz sırasında 3. 4. ve 5. basamaklardaki gelişmeler potansiyel enerji-tepkime konu grafiği ile şekilde şematik olarak gösterilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi kataliz sırasında aktivasyon enerjisi düşerken bir termodinamik nicelik olan tepkime içi enerjisi sabit kalmaktadır.

Heterojen katalizdeki 7 basamaktan hızı en düşük olanı hız belirleyici basamak olarak alınır. Eğer 4. basamaktaki tepkime hızı diğer basamaklardaki difüzyon hızlarından daha düşük ise heterojen katalize kinetik kontrollü denir. Tersine, diğer basamaklardaki difüzyon hızlarından biri 4. basamaktaki tepkime hızından daha düşük ise heterojen katalize difüzyon kontrollü denir.

Heterojen katalizör gözeneksiz ya da gözenekli olabilir. Gözenekli katalizörlerin içinde gözenek genişliğine bağlı olarak üç farklı difüzyona rastlanmaktadır. Şekilde bu difüzyon türleri ve difüzyon katsayısının gözenek genişliğine bağlılığı gösterilmektedir. Gözenek genişliği 1,0 nm' den küçük olan gözenekler içinde büyüklüğü 1,0 nm' den küçük moleküllerin ilerleyişine seçimli ya da sınırlı difüzyon denir. Genişliği moleküllerin ortalama serbest yolundan daha küçük olan gözenekler içinde moleküllerin sürekli çarpmak zorunda kaldıkları gözenek duvarlarında adsorplanıp desorplanarak ilerleyişine Knudsen difüzyonu denir. Moleküllerin ortalama serbest yolundan daha geniş olan gözenekler içindeki ilerleyişine yığın difüzyonu adı verilir. Bu üç difüzyon arasında dar sınır bölgeleri bulunmaktadır. Bu bölgelerde difüzyon türü tam olarak belirlenemez. Gözeneksiz heterojen katalizörlerde difüzyon söz konusu değildir. Gözenekli katalizörlerin varlığındaki kataliz işlemi difüzyon kontrollü ya da kinetik kontrollü olabildiği halde gözeneksiz katalizörlerin varlığındaki kataliz işlemi yalnızca kinetik kontrollüdür.

Şekilde homojen tepkime, heterojen tepkime, difüzyon kontrollü kataliz ve kinetik kontrollü kataliz için Arrhenius doğruları şematik olarak gösterilmektedir. Buna göre, kinetik kontrollü tepkimeler difüzyon kontrollü tepkimelere göre daha yüksek aktivasyon enerjisi ile daha düşük sıcaklıklarda yürümektedir.

3.3 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^-_{CB}/h^+_{VB} , çiftleri oluşur.

TiO_2 'de oluşan bu boşluk çiftleri, suyun yapısını hidroksil radikalleri ve $H_2(g)$ 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.

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.

3.4 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.

3.4.1 TiO_2 nin Genel Kullanımı ve Özellikleri

- ✓ Titanyum dioksit (TiO_2), E171 gıda katkı maddesi koduyla bilinen bir gıda renklendiricisidir. Renklendirici olarak kullanılan titanyum dioksit, titanium beyazı olarak da bilinir. Gıda renklendiricisi olarak kullanımının yanı sıra, boya ve güneş losyonu üretiminde de kullanılır. Gözle görülebilir ışığı etkin biçimde dağıtır, boya ve kaplamalara beyazlık, parlaklık ve opasite özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır.
- ✓ Ham titanyum dioksit, titanyum tetraklorun saflaştırılması yoluyla elde edilir. Bu işlem sülfat ve klor prosesleri olarak iki türde yapılmaktadır. Ticari titanyum dioksit saf değildir, sentetik bir pigmenttir.

- ✓ Boya üreticilerinin satın alma bütçelerindeki en büyük gider titanyum dioksittir. Kullanımı ağırlıklı olarak yapı/İNŞAAT (satın alınanın %50'si) ve sanayi (satın alınanın %30'u) boyalarındadır. Otomotiv ve mobilya boyalarında ise daha az kullanılır. Yaklaşık 40 milyon USD'lık bir piyasa yaratan Titanyum dioksit, bu miktarla tek başına üretim zincirinin %22'sini teşkil etmektedir.
- ✓ Gıda sektöründe özellikle şekerleme, sakız, kabartma tozu, beyaz leblebi gibi beyaz olan birçok üründe titanyum dioksit kullanılmaktadır.
- ✓ Titanyum dioksit'in en önemli işlevi pigment olmak şartıyla hem boya (toplam üretimin %51'i) ve kaplama hem de plastik (%19), kağıt (%17), mürekkep, fiber, ilaç (hap ve tabletlerde), gıda ve kozmetik ürünlerinde; parlaklık, beyazlık ve donukluk sağlamasıdır.
- ✓ 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. Titanyum dioksit dünyada en geniş çapta kullanılan beyaz pigmenttir. Sadece elmaslar titanyum dioksitten daha fazla kırılma göstergesine sahiptir. Kırılma göstergesi, ışığın eğilebilme kabiliyetinin ölçümüne denir. Bu sayede donukluk ve örtme kabiliyeti sağlanır. Sadece magnezyum oksit, titanyum dioksitten daha beyazdır. Ancak bu maddenin kırılma göstergesi titanyum dioksitten çok daha düşüktür. Bu da istenilen donukluğa ulaşmak için çok daha fazla magnezyum oksit gerektiği anlamına gelir. Bu nedenle pratikte, titanyum dioksit tercih edilir. Bu özelliği yardımıyla titanyum dioksit, yüzey kaplamak için beyaz renk olarak, ürünlerde katmanları ayırmak amacıyla ve diş macununda beyazlatıcı ajan olarak kullanılır.
- ✓ Titanyum dioksit, kozmetikte kalınlaştırıcı, beyazlaştırıcı, yağlayıcı ve güneş ışınlarını kesici bir madde olarak da kullanılan bir mineraldir. Cildi UVA ve UVB radyasyonundan korur ve cildi tahriş etme riski yoktur.
- ✓ Tütün kokusu, benzin kokusu gibi buharlaşan organik bileşikleri 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 TiO₂ in anti statik, süper oksidan ve hidrofilik olması nedeni ile hava şartlarının yardımı ile kendi kendini

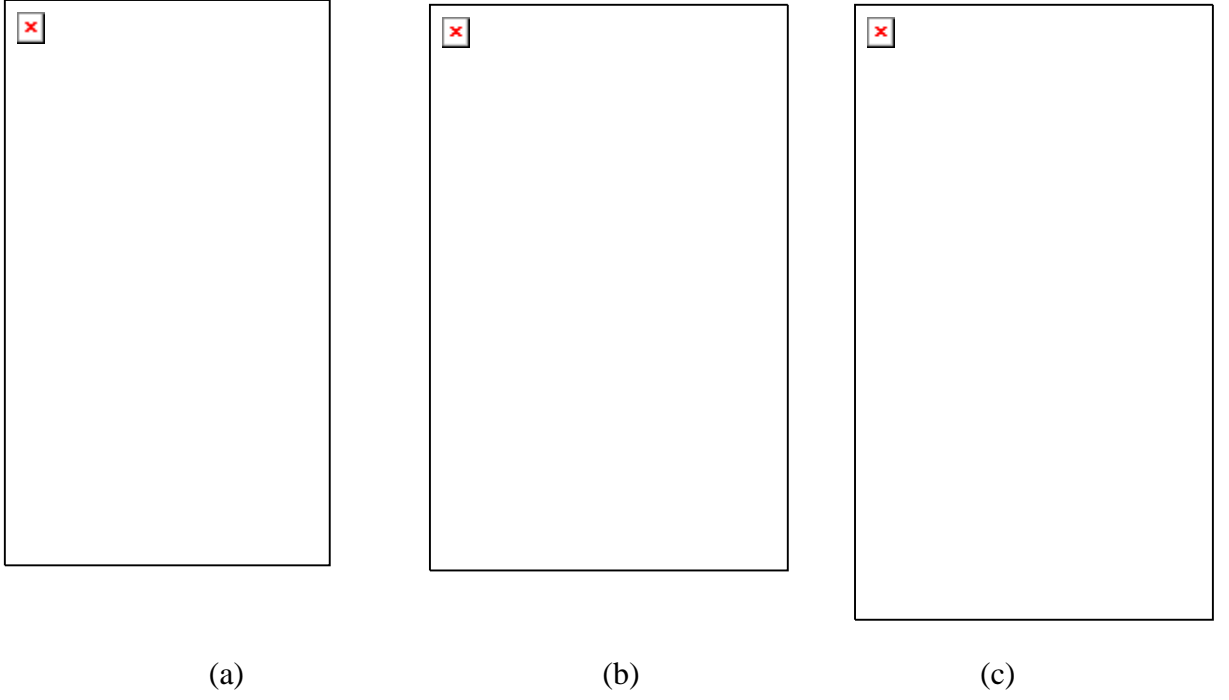
temizleyebilme etkisi gösterir. Bu özellik, yollarda temizlenmesi mümkün olmayan ortamların yağmur, kar gibi doğal hava şartları ile temizlenebilmesini, mağazalarda vitrinlerin camlarının temiz kalabilmesini, araçların yolda giderken görüş açısını ve mesafesini olumsuz yönde etkileyen kirli camın temizlenebilmesini, aynaların temiz kalabilmesini sağlar. UV ışığı ile etkileşerek suyun içindeki organik kirleticileri CO₂ ve H₂O ya dönüştürerek zehirsiz hale getirir ve bakteri oluşumunu engeller. Suyu temizleyebilme etkisi gösterir [81], [82], [83], [84], [85], [86], [87], [88], [89], [90], [91].

TiO₂ yarı iletkeninin diğer yarı iletkenlerden üstün özelliklere sahip olmasına rağmen, foto katalitik aktivitesini sınırlayan iki önemli eksikliği mevcuttur. İlk olarak, TiO₂ yarı iletken foto katalizörü yaklaşık olarak 3,0-3,2 eV band boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV-A ışık ($\lambda < 387\text{nm}$) 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, TiO₂ partiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olması foto katalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, organik kirleticilerin TiO₂ katalizörü yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunması, foto katalitik verimliliğin düşmesine neden olmaktadır.

Son yıllarda, yukarıda sayılan ve TiO₂'nin kullanımını sınırlayan tüm engellerin aşılması amacıyla, katalizör yüzeyinin askorbik asit [92] 5-sülfosalisilik asit [13] veya bir polimer [15] kullanılarak modifiye edilmesi, katalizörün bir geçiş metali ile katılandırılması [11], [13], [14] katalizöre metal iyonu aşılması [12] gibi yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

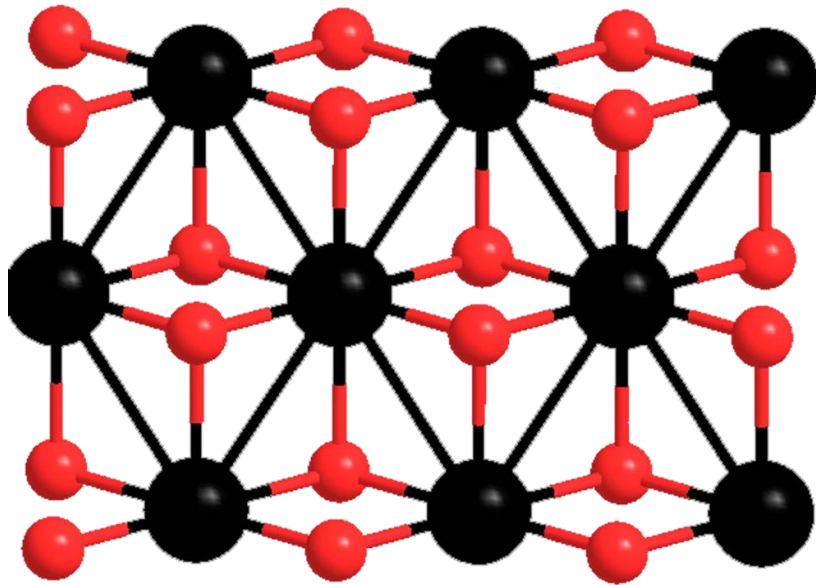
3.4.2 Kristal Yapı ve Özellikleri

TiO₂ üç farklı polimorfik 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. 1 (a) Rutil (b) Brokit (c) Anataz

Üç faz arasındaki Gibbs serbest enerjileri küçük farklılıklar gösterir ($4-20 \text{ kJ. mol}^{-1}$). 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 $11-35 \text{ nm}$ arasında, rutil 35 nm ' den daha büyük olduğunda termodinamik olarak en kararlı yapılara sahiptirler. Şekil 3.2 anataz, rutil ve brokitin kristal yapıları gösterilmiştir.



Şekil 3. 2 Bir TiO_2 molekülünün model kristal yapısı

3.5 Katıların Sınıflandırılması

Katılar elektronik yapılarına göre üç farklı gruba ayrılırlar. İletken, yarı iletken ve yalıtkanlar arasındaki farklılıklar, karakteristik enerji bandları ve valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkları ile açıklanabilir.

3.5.1 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 [93].

Valens elektronlara enerji veren etkenler:

- ✓ Elektriksel etki
- ✓ Isı etkisi
- ✓ Işık etkisi
- ✓ Elektronlar kanalıyla yapılan bombardıman etkisi
- ✓ Manyetik etki

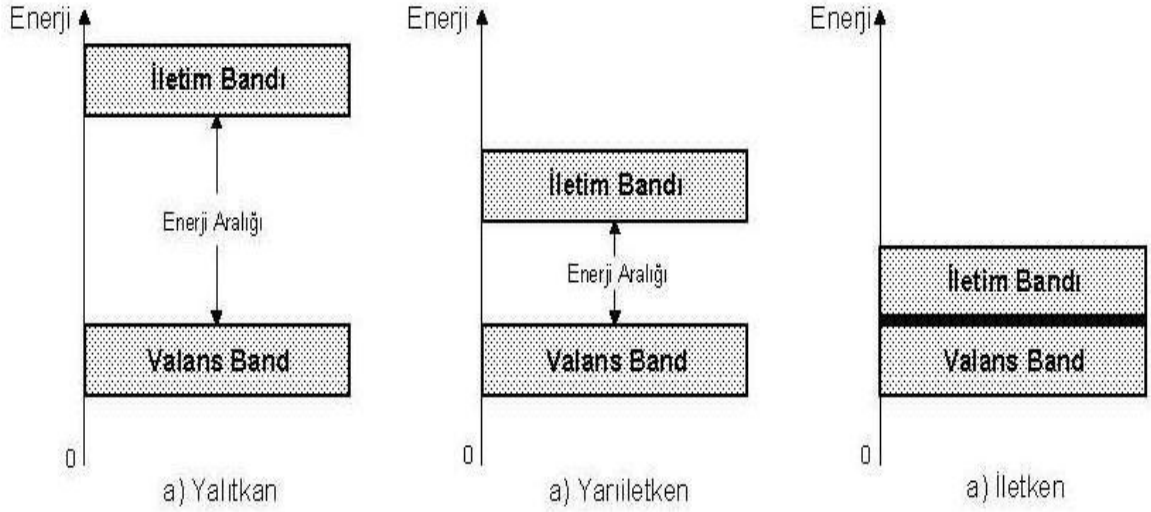
Ancak, valens elektronları serbest hale geçirecek enerji seviyeleri madde yapısına göre şöyle değişmektedir:

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

3.5.2 Bant Yapıları

Maddelerin iletkenlik dereceleri, en iyi şekilde, aşağıda açıklandığı gibi, bant enerjileri ile tanımlanır. Valens bandı enerji seviyesi: Şekilde 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, Şekilde de 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 Şekilde de görüldüğü gibi belirli bir boşluk bandı bulunmaktadır. Yarı iletkeni, iletken hale geçirebilmek için valens elektronlarına, boşluk bandınıninki kadar ek enerji vermek gerekir. Yalıtkanlarda iletim için verilmesi gereken enerji: Yalıtkanlarda ise, şekilde 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. 3 İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri

3.5.3 İletkenler

Bir maddenin iletkenliğini belirleyen en önemli faktör, atomlarının son yörüngesindeki elektron sayısıdır. Bu son yörüngeye "Valans Yörünge" üzerinde bulunan elektronlara da "Valans Elektron" denir. Valans elektronlar atom çekirdeğine zayıf olarak bağlıdır. Valans yörüngesindeki elektron sayısı 4 'den büyük olan maddeler yalıtkan 4 'den küçük olan maddeler de iletkenlerdir. Örneğin bakır atomunun son yörüngesinde sadece bir elektron bulunmaktadır. Bu da bakırın iletken olduğunu belirler. Bakırın iki ucuna bir elektrik enerjisi uygulandığında bakırdaki valans elektronlar güç kaynağının pozitif kutbuna doğru hareket eder. Bakır elektrik iletiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sebebi ise maliyetinin düşük olması ve iyi bir iletken olmasıdır. En iyi iletken altın, daha sonra gümüşdür. Fakat bunların maliyetinin yüksek olması nedeniyle elektrik iletiminde kullanılmamaktadır.

İletkenlerin başlıca özellikleri:

- ✓ Elektrik akımını iyi iletirler.
- ✓ Atomların dış yörüngesindeki elektronlar atoma zayıf olarak bağlıdır. Isı, ışık ve elektriksel etki altında kolaylıkla atomdan ayrılırlar.
- ✓ Dış yörüngedeki elektronlara Valans Elektron denir.
- ✓ Metaller, bazı sıvı ve gazlar iletken olarak kullanılır.
- ✓ Metaller, sıvı ve gazlara göre daha iyi iletkenidir.
- ✓ Metaller de, iyi iletken ve kötü iletken olarak kendi aralarında gruplara ayrılır.
- ✓ Atomları 1 valans elektronlu olan metaller, iyi iletkenidir. 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 valans elektronu olan 2 dış elektronlu demir ve 3 dış elektronlu alüminyum iyi birer iletken olmamasına rağmen, ucuz ve bol olduğu için geçmiş yıllarda kablo olarak kullanılmıştır.

3.5.4 Yalıtkanlar

Yalıtkan maddelerin atomlarının valans yörüngelerinde 8 elektron bulunur. Bu tür yörüngeler doymuş yörünge sınıfına girdiği için elektron alıp verme gibi bir istekleri yoktur. Bu sebeplede elektriği ilemezler. Yalıtkan bir maddede valens bandı ile iletkenlik bandı oldukça büyük bir band boşluğu ile birbirlerinden ayrılmaktadır. İki band arasındaki enerji farkı, E_g , kT den çok daha büyüktür. Bu nedenle; valens bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçemezler ve iletkenlik sağlanamaz. Yalıtkan maddeler iletken maddelerin yalıtımında kullanılır. Yalıtkan maddelere örnek olarak tahta, cam, mika, kauçuk ve plastiği verebiliriz.

3.5.5 Yarı İletkenler

Yarı iletken maddeler iletkenliği yalıtkanlarınkı ile iletkenlerinkı arasında yer alan maddelerdir. Yarı iletken maddelerde valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki band boşluğu küçük olduğundan, oda sıcaklığında yarı iletkenin valens bandında bulunan elektronlar termal olarak uyarılarak iletkenlik bandına geçmelerine olanak sağlayacak kadar enerjiye sahip olurlar. İletkenlik bandına geçen bu elektronlar, komşu atomlar arasındaki kovalent bağları kırarak katı içerisinde serbestçe hareket edebilirler. Uyarılan elektronların ayrıldığı kovalent bağlarda boşluklar meydana gelir ve iletkenlik bu boşlukların hareketiyle sağlanır.

Yarı iletkenler genel olarak: öz yarı iletkenler ve safsızlık yarı iletkenleri olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Yarı iletkenlerin özellikleri:

- ✓ İletkenlik bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer alırlar.
- ✓ Düşük sıcaklıklarda elektronların termal enerjisi valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki band boşluğunu aşmaya yetmediğinden iletkenlik sağlanamaz ve madde bir yalıtkan gibi davranır
- ✓ Ancak ısı, ışık ve magnetik etki altında bırakıldığında veya gerilim uygulandığında bir miktar valans elektronu serbest hale geçer, yani iletkenlik özelliği kazanır.
- ✓ Bu şekilde iletkenlik özelliği kazanması geçici olup, dış etki kalkınca elektronlar tekrar atomlarına dönerler.
- ✓ Tabiatda basit eleman halinde bulunduğu gibi laboratuarda bileşik eleman halinde de elde edilir.
- ✓ Yarı iletkenler kristal yapıya sahiptirler. Yani atomları kübik kafes sistemi denilen belirli bir düzende sıralanmıştır.
- ✓ Bu tür yarı iletkenler, yukarıda belirtildiği gibi ısı, ışık, etkisi ve gerilim uygulanması ile belirli oranda iletken hale geçirildiği gibi, içlerine bazı özel maddeler katılarak ta iletkenlikleri arttırılmaktadır.
- ✓ Katkı maddeleriyle iletkenlikleri arttırılan yarı iletkenlerin elektronikte ayrı bir yeri vardır.

Çizelge 3. 1 Elektronikte yararlanılan yarı iletkenler ve kullanılma yerleri.

ADI	KULLANILMA YERİ
Germanyum (Ge) (Basit eleman)	Diyot, transistör, entegre, devre
Silikon (Si) (Basit eleman)	Diyot, transistör, entegre, devre
Selenyum (Se) (Basit eleman)	Diyot
Bakır oksit (kuproksit) (CuO) (Bileşik eleman)	Diyot
Galliyum Arsenid (Ga As) (Bileşik eleman)	Tünel diyot, laser, fotodiyot, led
İndiyum Fosfor (In P) (Bileşik eleman)	Diyot, transistör
Kurşun Sülfür (Pb S) (Bileşik eleman)	Güneş pili (Fotosel)

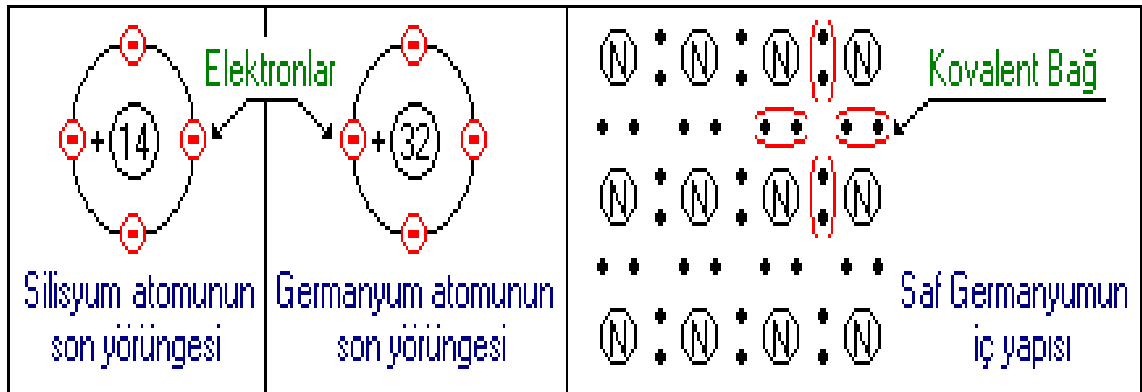
3.5.5.1 Öz Yarı İletkenler

Öz yarı iletkenlik gösteren maddelerde valens bandı tamamen dolu iken iletkenlik bandı tamamen boştur. Bandlardan birinin tamamen dolu diğerrinin tamamen boş olması nedeniyle maddenin elektriği iletmemesi beklenir. Nitekim bu tür maddeler mutlak sıfır noktasına yakın sıcaklıklarda elektriği iletmezler. Ancak oda sıcaklığında termal enerji elektronların dolu banddan boş değerlik bandına uyarılmasını sağlayacak büyüklüktedir. Dolu banddaki elektronların bazıları uyarılarak boş banda geçer. Böylece valens bandında elektron eksikliği (boşluk) oluşurken, iletkenlik bandında elektron bulunur. Bunların her ikisi de maddeye iletkenlik kazandırır. İletkenlik, iletkenlik bandındaki elektronların ve valens bandındaki boşlukların sayısı ile orantılı olarak artar. Bu elektronların sayısı ise termal enerjiye, dolayısıyla sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık arttıkça uyarılan elektronların sayısı arttığından iletkenlik de artar. Yarı iletkenlerin iletkenliğinin sıcaklıkla değişiminden yararlanılarak yarı iletkenler, sıcaklık ölçümünde ve kontrolünde termistör (direnci sıcaklıkla değişen malzeme) olarak kullanılır.

Elektronların dolu bandan boş banda uyarılması ışık enerjisi ile de sağlanabilir. Böyle olan maddeler ışığa tutulduklarında elektrik iletkenlikleri yükselir. Fotosellerde kullanılan bu maddelere fotoiletkenler denir.

3.5.5.2 Safsızlık Yarı İletkenleri

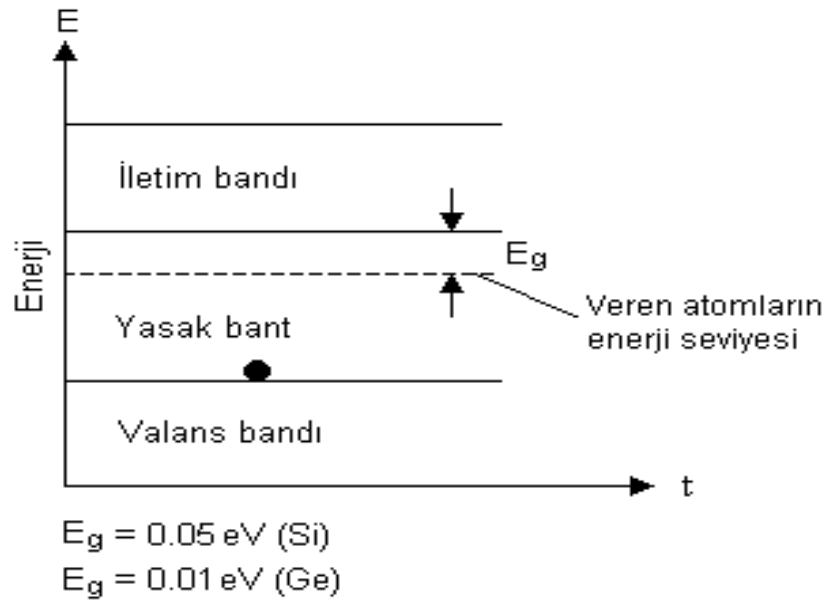
Şekil 3.4 de görüldüğü gibi yarı iletkenlerin valans yörüngelerinde 4 elektron bulunmaktadır. Bu yüzden yarı iletkenler iletkenlerle yalıtkanlar arasında yer almaktadır. Elektronik elemanlarda en yaygın olarak kullanılan yarı iletkenler Germanyum ve Silisyumdur. Tüm yarı iletkenler son yörüngelerindeki atom sayısını 8'e çıkarma çabasındadırlar. Bu nedenle saf bir germanyum maddesinde komşu atomlar son yörüngelerindeki elektronları Kovalent bağ ile birleştirerek ortak kullanırlar. Şekil 3.4 de kovalent bağ açıkça görülmektedir. Atomlar arasındaki bu kovalent bağ germanyuma kristallik özelliği kazandırır. Silisyum maddesinde özellik olarak germanyumla hemen hemen aynıdır. Fakat yarı iletkenli elektronik devre elemanlarında daha çok silisyum kullanılır. Silisyum ve Germanyum devre elemanı üretiminde saf olarak kullanılmaz. Bu maddelere katkı katılarak Pozitif ve Negatif maddeler elde edilir. Pozitif (+) maddelere "P tipi", Negatif (-) maddelere "N tipi" maddeler denir. Bu maddelerden P tipi maddede istek dışı bulunan oyuk sayısı, istek dışı bulunan elektron sayısından fazladır. Aynı şekilde N tipi maddede de istek dışı bulunan elektron sayısı istek dışı bulunan oyuk sayısından fazladır. İşte bu fazla olan oyuk ve elektronlara "Çoğunluk Taşıyıcılar" az olan oyuk ve elektronlara da "Azınlık Taşıyıcılar" denir. Azınlık taşıyıcılar yarı iletkenli elektronik devre elemanlarında sızıntı akımına neden olur. İçerisinde çok sayıda yarı iletkenli devre elemanı bulunduran entegrelerde fazladan gereksiz akım çekimine yol açar ve bu da elemanın ısınmasına, hatta zarar görmesine neden olur.



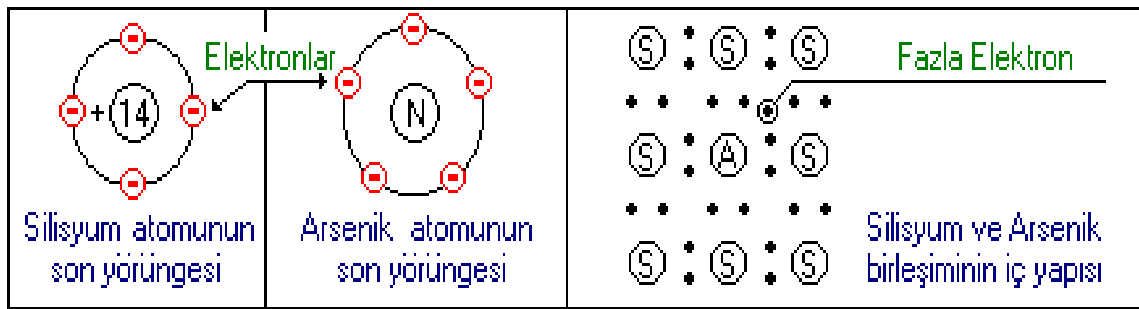
Şekil 3. 4 Germanyum atomu ile silisyum atomu arasındaki kovalent bağı

3.5.5.2.1 N Tipi Yarı İletken

Arsenik maddesinin atomlarının valans yörüngelerinde 5 adet elektron bulunur. Silisyum ile arsenik maddeleri birleştirildiğinde, arsenik ile silisyum atomlarının kurdukları kovalent bağdan arsenik atomunun 1 elektronu açıkta kalır. Aşağıdaki şekilde açıkta kalan elektronu görebilirsiniz. Bu sayede birleşimde milyonlarca elektron serbest kalmış olur. Bu da birleşime "Negatif Madde" özelliği kazandırır. N tipi madde bir gerilim kaynağına bağlandığında üzerindeki serbest elektronlar kaynağın negatif kutbundan itilip pozitif kutbundan çekilirler ne gerilim kaynağının negatif kutbundan pozitif kutbuna doğru bir elektron akışı başlar.



Şekil 3. 5 Germanyum ve silisyum atomları için enerji düzeyleri



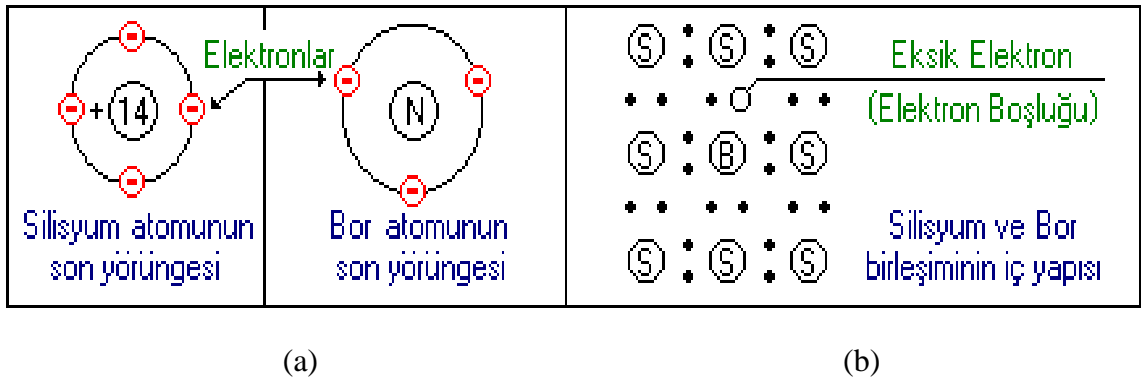
(a)

(b)

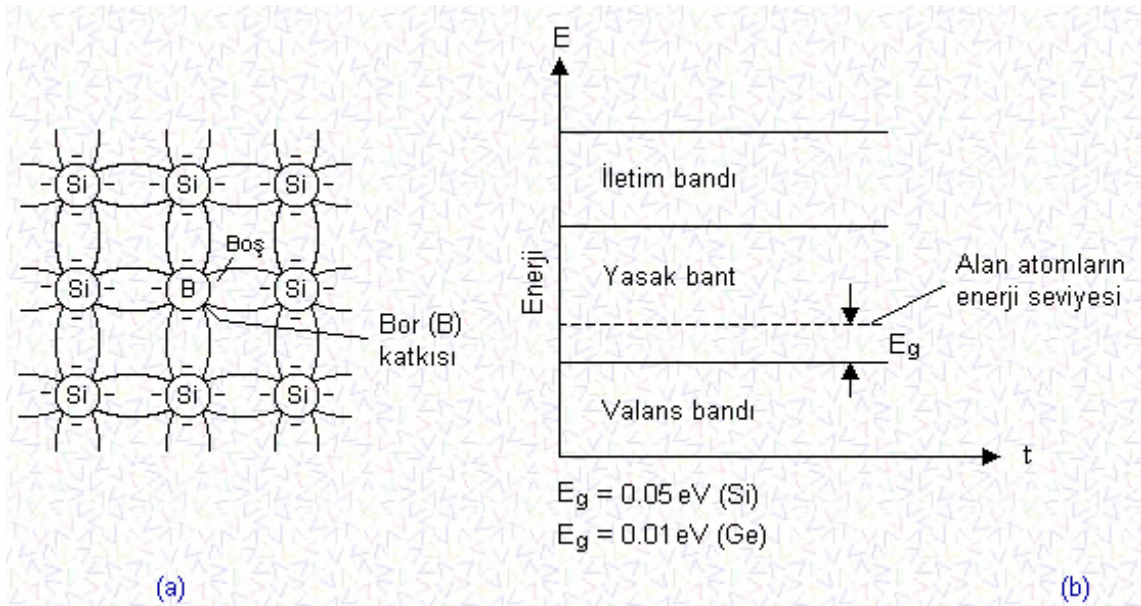
Şekil 3. 6 (a) Arsenik ile silisyum atomlarının kurdukları kovalent bağ (b) Silisyum kristalinde arsenik ilavesi ile yük oluşumu

3.5.5.2.2 P Tipi Yarı İletken

Bor maddesinde valans yörüngesinde 3 adet elektron bulunmaktadır. Silisyum maddesine bor maddesi enjekte edildiğinde atomların kurduğu kovalent bağlardan bir elektronluk eksiklik kalır. Bu eksikliğe "Oyuk" adı verilir. Bu elektron eksikliği, karışıma "Pozitif Madde" özelliği kazandırır. P tipi maddeye bir gerilim kaynağı bağlandığında kaynağın negatif kutbundaki elektronlar p tipi maddeki oyukları doldurarak kaynağın pozitif kutbuna doğru ilerlerler. Elektronlar pozitif kutba doğru ilerlerken oyuklarda elektronların ters yönünde hareket etmiş olurlar. Bu kaynağın pozitif kutbundan negatif kutbuna doğru bir oyuk hareketi sağlar.



Şekil 3. 7 (a) Silisyum maddesine bor maddesi enjekte edildiğinde atomların kurduğu kovalent bağ (b) Silisyum kristalinde bor ilavesi ile yük oluşumu



Şekil 3. 8 (a) Silisyum kristalinde bor ilavesi ile yük oluşumu (b) Bor içeren bir silisyum kristali için enerji düzeyleri

3.5.5.3 Sıvı Fazdaki Yarı İletkenler

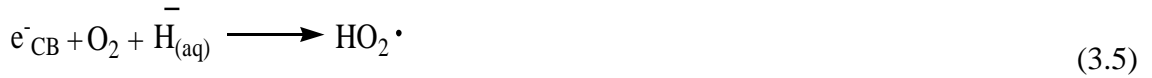
Bir yarı iletken, redoks çifti içeren sıvı haldeki bir elektrolitik çözeltiliye daldırıldığında; iki fazın elektron ilgilerinin farklı olması nedeniyle, yarı iletkenin enerji bandlarında bir değişim gerçekleşir. Bu değişim, yarı iletken içinde meydana gelen elektron/boşluk çiftlerinin yarı iletken yüzeyinde kimyasal değişimleri meydana getirebilmeleri için gerekli olan ayırımlarına neden olur.

3.6 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

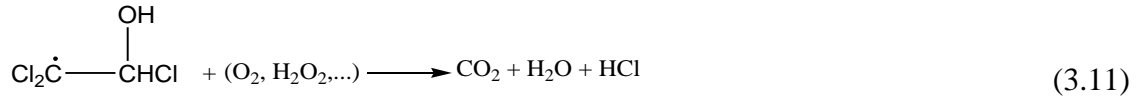
Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde, yarı iletken yüzeyinde ve çözeltide meydana gelen reaksiyonlar üç gruba ayrılır. Birinci grup aktif taneciklerin oluştuğu reaksiyonlardan meydana gelir. İlk aşamada yarı iletken yüzeyinde foton absorpsiyonu ile elektron-boşluk (e^-/h^+) çiftleri oluşturulur.



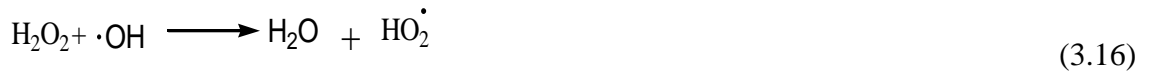
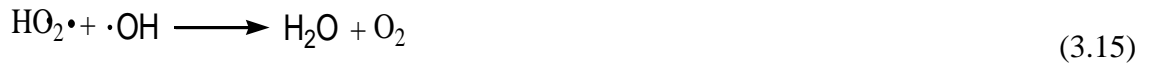
İkinci aşamada yarı iletken yüzeyinde oluşan e^-/h^+ çiftleri aktif taneciklere dönüştürülür. Oluşan boşluklar (h^+) H_2O molekülleri veya yüzeyde adsorbe olmuş OH^- iyonları ile reaksiyona girerek aktif OH^\cdot radikallerini oluşturur. İletkenlik bandındaki elektronlar ise, partikül yüzeyindeki bozuk bölgelerde (Ti^{3+}) hapsolür ve ortamda bulunan O_2 molekülleri ile reaksiyona girerek oksijen anyon radikalinin oluşmasına neden olurlar [94].



İkinci grup, organik bileşiklerin parçalandığı reaksiyonları içerir. Bu grupta yer alan reaksiyonlar esas olarak organik bileşimin CO₂ ve H₂O'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 CO₂ ve H₂O 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.



YAPISAL YÖNTEMLER

4.1 Işıkların 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 [95].

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 ekseni 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 4.1’de özetlenmiştir. Molekülün öteleme hareketlerinin yapısı ile bir ilgisi yoktur.

Çizelge 4. 1 Moleküler hareketler

	DOĞRUSAL	DOĞRUSAL OLMAYAN
TOPLAM SERBESTLİK DERECESİ	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 [93].

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 açılarının 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 açıl 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 [95].

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.

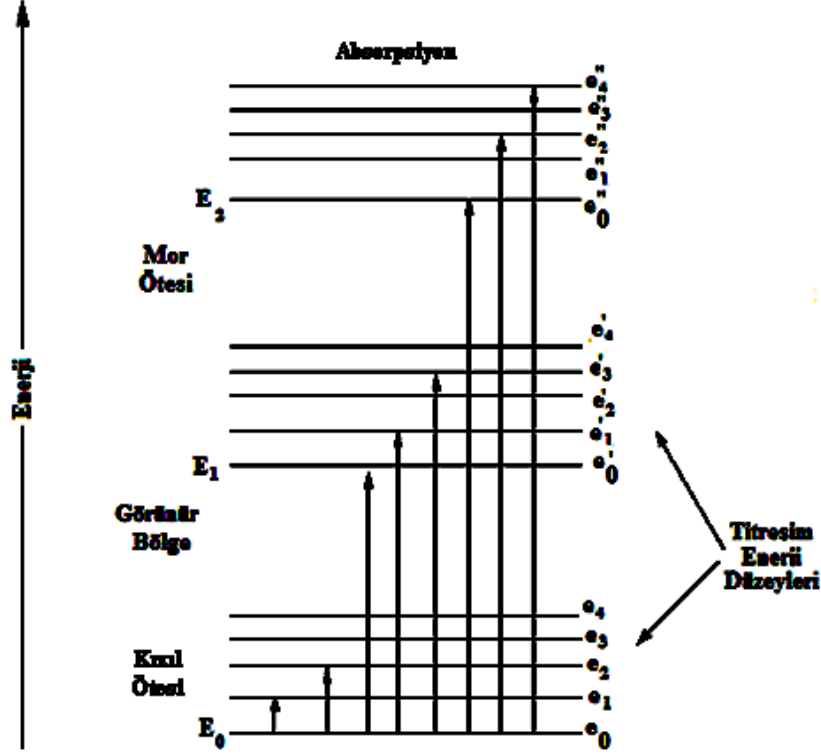
Moleküllerin titreşim – dönme spektrumlarına molekülün dipol momenti de etki eder. Molekülün bir titreşim veya dönme enerjisi seviyesinden bir diğer titreşim veya dönme enerji seviyesine geçişte, bir enerjinin absorplanması veya yayılması için molekülün dipol momentinin büyüklüğünde de bir değişim olması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

4.2 Kırmızı Ötesi (Infrared) Spektroskopisi

Kırmızı ötesi ışınması elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve dalga boyu $0.8-500 \mu\text{m}$ (dalga sayısı $12500-20\text{cm}^{-1}$) olan ışımadır. $0.8-2.5 \mu\text{m}$ ($12500-4000\text{cm}^{-2}$) bölgesine yakın kırmızı ötesi, $2.5\mu\text{m} - 25 \mu\text{m}$ ($4000-400\text{cm}^{-1}$) bölgesine kırmızı ötesi ve $25-500\mu\text{m}$ ($400-20\text{cm}^{-1}$) uzak kırmızı ötesi ışınmanın sınır $2.5 - 15\mu\text{m}$ ($4000-666\text{cm}^{-1}$) olarak verilir. Kırmızı ötesi spektrumları her iki sınır içinde kaydedilebilir. Yakın kırmızı ötesi ve uzak kırmızı ötesi bölgeleri organik yapı analizinde pek yararlı değildir. Kırmızı ötesi spektrumları iki türlü bilgi verir:

- ✓ Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur. Bu ise, soğurma bantlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına veya yokluğuna bakılarak bulunur.
- ✓ İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır. Bunun için bilinmeyen maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek amacıyla her ikisinin kırmızı ötesi spektrumlarının tamamen üst üste çakışabilir olup olmadığını denemek gerekir. (iki maddenin aynılığı için gerekli diğer iki koşul,

gaz veya sıvı kromatografisi alıkonma zamanlarının aynı olması ve UMR spektrumlarının üstüste çakışabilir olmasıdır.) Kırmızı ötesi spektroskopisi, organik yapı analizinde en önemli yöntemlerden biridir.

Bir IR soğurma spektrumu, mor ötesi ve görünür bölge spektrumlarından farklı olarak, dalga boyu (μm) ya da dalga sayısına (cm^{-1}) karşı geçirgenlik kaydedilerek alınır.

4.2.1 Titreşim ve Dönme Sırasında Dipol Değişmeleri

İnfrared ışınları UV, GB ve X-ışınları ile ilgili incelenen elektronik geçişlerin hepsini oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle, infrared ışınının absorpsiyonu, çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki enerji farklarının küçük olması yüzünden daha çok moleküler yapılarla sınırlıdır.

İnfrared ışınını absorplayabilmesi için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur.

Örneğin, hidrojen klorür gibi bir molekülün etrafındaki yük dağılımı, klorun hidrojenden daha çok elektron yoğunluğuna sahip olması nedeniyle, simetrik değildir. Bu nedenle hidrojen klorürün belli bir dipol momentine sahiptir ($\mu=1,60 \cdot 10^{-19} \text{ coul.}$, $1,27 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $2,03 \cdot 10^{-29} \text{ coul.m}$, $6,08 \text{ D}$, Deneysel olarak $1,03 \text{ D}$) ve bu moleküle polar molekül denir. Dipol moment, yük merkezleri arasındaki uzaklık ve yük farkının büyüklüğündeki farka bağlıdır. Hidrojen klorür molekülü titreşirken, dipol momentinde bir değişme olur ve ışının elektrik alanı ile etkileşebilecek bir alan meydana gelir. Işının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin genliğinde bir değişme meydana getiren net bir enerji alışverişi gerçekleşir; bu da ışının absorpsiyonu demektir. Benzer şekilde, asimetric moleküllerin ağırlık merkezi etrafında dönmesi, ışınla etkileşebilen periyodik bir dipol değişimi meydana getirir. Polar bağlar genellikle IR aktiftir.

O_2 ve Cl_2 gibi homonükleer türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişme olmaz; bu nedenle böyle bileşikler infrared bölgede absorpsiyon yapmazlar. Bu tip birkaç bileşik hariç, diğer bütün moleküler türler infrared ışınını absorplarlar.

4.2.2 Dönme Geçişleri

Dönme enerji seviyesinde bir değişme olabilmesi için gerekli enerji çok küçük olup 100 cm^{-1} veya daha azdır ($> 100 \text{ } \mu\text{m}$). Dönme seviyeleri kuantlı olduğundan, uzak-infrared bölgede gazların absorpsiyonu, kesin olarak birbirinden ayrılmış çizgilerle karakterize edilir. Katı veya sıvılarda moleküller arası çarpışma ve etkileşmeler, bu çizgilerin genişleyerek sürekli bir spektrum oluşmasına neden olur.

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 (ya da $2.5 \text{ } \mu\text{m}$ ' 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;

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

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

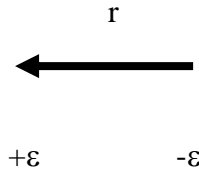
elde edilir. Elde edilen bu iki eşitlik benzer şekilde de yazılabilir.

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

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

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 in sol ve sağ tarafında yer alırlar.

Moleküllerin dönme-titreşim spektrumlarına molekülün dipol momentini 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 momentini olan moleküller iki kutupludur. Bir taraftaki kutbun elektrik yükü $+ε$ diğeri taraftaki kutbun elektrik yükü $-ε$ ve aralarındaki uzaklık r ise dipol momentini;

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

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 momenti 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;

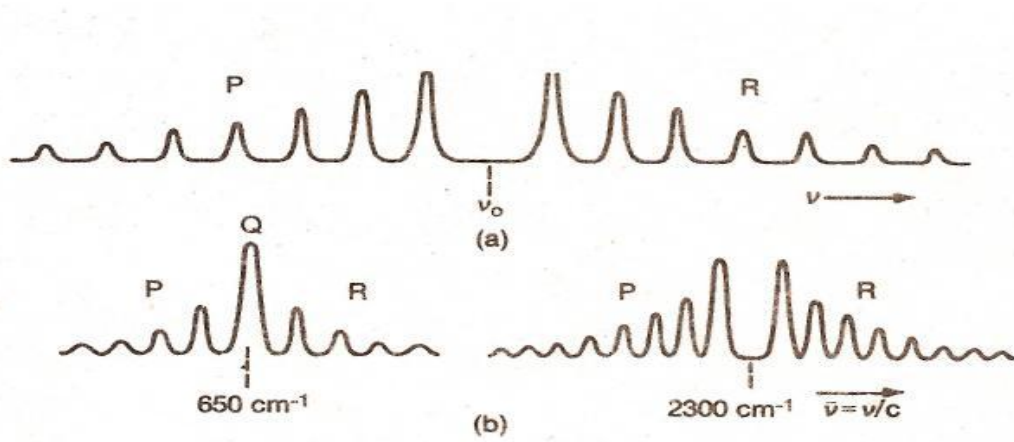
$$\Delta\nu = \nu_{j+1} - \nu_j = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (4.13)$$

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.

Karbondioksit molekülünün iki absorpsiyon bandı Şekil 4.2 (b) de görülmektedir. Karbondioksidin 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 [95].

4.2.3 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 ($<0.1 \text{ cm}^{-1}$), bunlarla daha doğru ve tekrarlanabilir, duyar spektrumlar kaydedilir. Spektrum alma süresi birkaç saniye mertebesinde olup, çok hızlıdır.

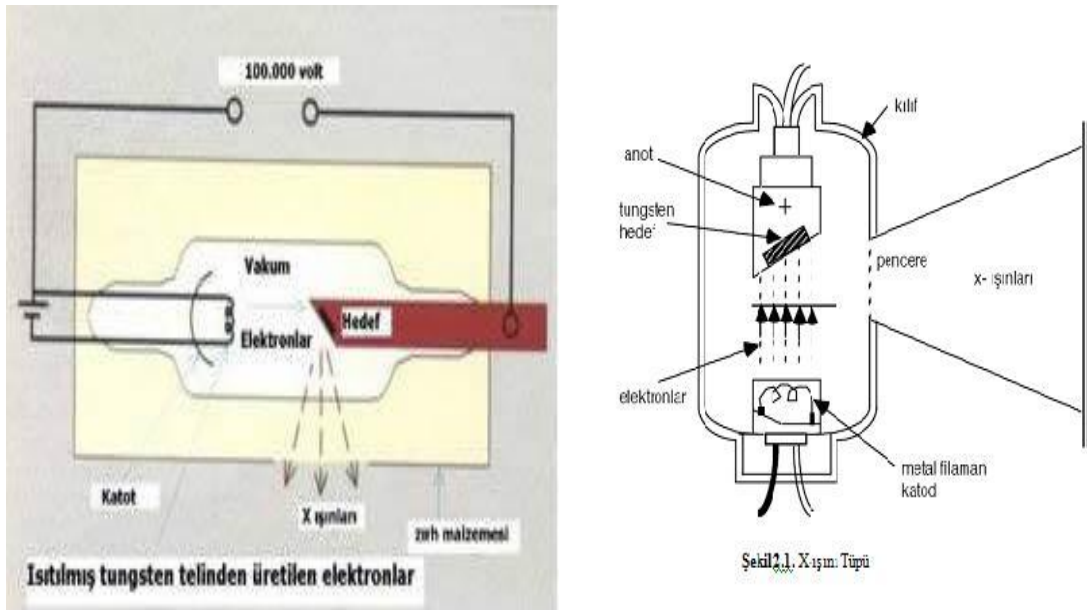


Şekil 4. 3 Fourier dönüşüm spektroskobu (FT-IR)

4.3 X-Işınları Analizi

Röntgen ışınları da denilen X ışınları, görünür ışık dalgaları ve mor ötesi ışınları gibi dalga şeklindedir. 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 ışınları bir hedefe odaklandığında X-ışınlarının oluştuğunu saptamıştır. Bir atoma dışarıdan gelen veya gönderilen yüksek enerjili elektronlar o atomun ilk halkalarından elektronlar koparırlar. Atomdan kopan bu elektronun yerine daha yüksek seviyelerden (üst halkalardan) elektronlar atlayarak kopan elektronun yerindeki boşluğu doldururlar. Bu sırada ortaya çıkan enerji fazlalığı X ışını şeklinde dışarı salınır [96].

Çekirdek içerisinde bulunan protonlardan bir tanesi hareketi esnasında atomun ilk halkalarındaki elektronu yakalar ve nötrleşir. Yakalanan bu elektronun halkasındaki boşalan yere diğer bir halkadan bir elektron atlamasıyla X ışını meydana gelebilir.



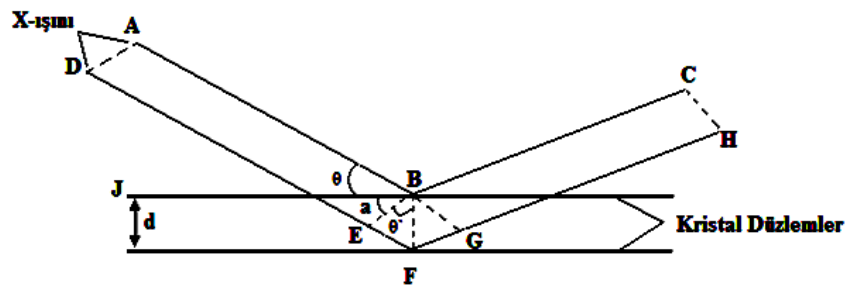
Şekil 4. 4 X-ışınları tüpü

Bunların dışında da X ışını yapay olarak, röntgen tüplerinde de elde edilir. Şekil de görüldüğü gibi, tüp içerisinde ısıtılmış katottan yayılan elektronlar, onbinlerce voltluk gerilimle hızlandırılarak karşıdaki hedef anota çarptırılır. Bu çarpışma sonucu elektronlar durdurulurken elektronların kaybettiği enerji X ışınları olarak yayınlanır. Bu olaya Bremsstrahlung (Frenleme ışını) olayı, çıkan X ışınlarının oluşturduğu sürekli spektruma da Bremsstrahlung adı verilir.

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. Işınlar 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 yansıma ışın demeti oluşur.



Şekil 4. 5 Bragg eşitliğinin türetilmesi

Şekil 4.5 de alttaki ışının üsttekinden 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.

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

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

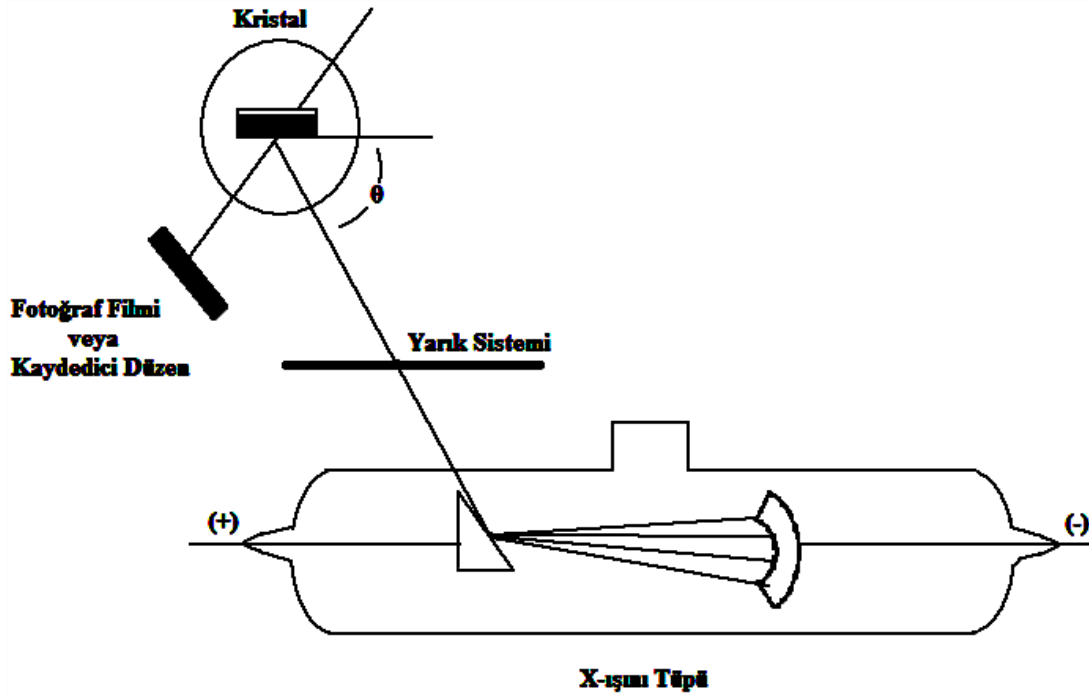
$$EF + FG = 2d \sin \theta \quad (4.21)$$

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 Lawrence 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 yansımalara 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 Kristallerin X-ışınları Difraksiyonu

Şekil 4.6 da bir X-ışını spektrometresi şematik olarak gösterilmektedir. Bir yarık sisteminden 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.

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 Elektron Mikroskobu

Elektron mikroskobu, elektronların parçacık ve dalga etkileşiminin ilginç ve önemli bir örneğidir. Bir elektron ışını bir cismin görüntüsünü oluşturmak için kullanılabilir. Bir elektron ışınının yörüngesi elektrik ya da manyetik alan ile değiştirilebilir. Elektronlar elektrik ve/veya manyetik alan ile bir noktada odaklanabilir. Hızlandırılmış elektronlar çok kısa dalga boyuna sahiptir, böylece çok kısa dalga boyları ile daha fazla büyütme oranları ve daha iyi ayırma gücü elde edilmesi sağlanır. Standart elektron mikroskobunun ayırma gücü birkaç nanometre mertebesindedir.

1931 yılında Almanya’da elektron ışınlarının manyetik bobinler tarafından odaklanması ile ilk elektron mikroskobu yapıldı. Elektron mikroskobu yüksek vakum bölgesinde yer alır; hava molekülleri tarafından saptırılamaz.

Elektron mikroskopları iki çeşittir. Bunlar: Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM).

4.4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

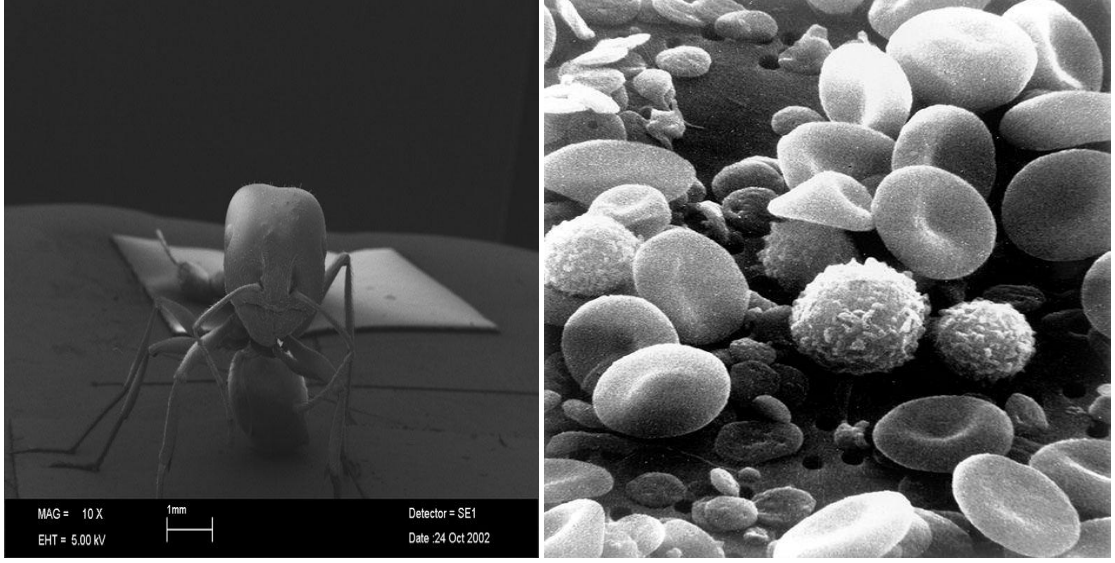
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümlerinin temel prensibi, birincil elektron ışınları tarafından uyarılan yüzeyden yayılan ikincil elektronların ortaya çıkarılması ile yüzey şeklinin bir görüntüsünün oluşturulmasına dayanır.

Daha kalın örnekler elektron ışınlarının yüzeyden yansıması ile incelenebilir. Bu inceleme SEM ile yapılabilmektedir. Elektron ışını örnek yüzeyine odaklanır ve örnek yüzeyini taramaya başlar. Işının örnek yüzeyini taramaya başlamasıyla yüzeyden yansıyan elektronlar örneğe göre birkaç yüz volt pozitif voltajda tutulan anot ile toplanır. Toplayıcı anottaki akım yükseltilir ve katot ışın tüpündeki mikroskop ışını ile eşzamanlı olarak taranan elektron ışınlarını değiştirmek için kullanılır. Bu nedenle katot ışın tüpü örneğin oldukça büyütülmüş olan görüntüsünü alır. SEM 'in ayırma gücü 10nm mertebesindedir.

4.4.1.1 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 doldurup, 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 Karınca ve kan hücreleri SEM görüntüleri



Şekil 4. 8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

4.5 Raman Spektroskopisi

Çalışma İlkesi

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 10^4 - 10^5 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 yöntemde Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilir.

Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizine uygulanır.

Molekül ile etkileşen fotonun enerjisi, molekülün absorplayacağı foton enerjisinden daha az olduğu durumda oluşan Raman hatlarının şiddetleri çok azdır. Eğer molekülün saçacağı ışığın enerjisi molekülün absorplayacağı fotonun enerji değerine çok yakın ise, saçılan ışığın şiddetinde büyük bir artış olur. Bunun temel nedeni, saçılan ışığın şiddetinin saçılan ışığın frekansının dördüncü kuvveti ile orantılı olarak artmasıdır. Bu yöntemde Rezonans Raman Spektroskopisi (RRS) denir. Normal Raman spektroskopisi ile ancak saf sıvı ve katılar ile çok derişik ($0,10M$) çözeltilerden sinyal alınabilirken, rezonans Raman spektroskopisi ile $10^{-6}M$ gibi çok seyreltik çözeltilerle bile Raman kaymaları ölçülebilir. Yöntemde gerçekleştiren bu duyarlık artışına ek olarak, bu tür bir uygulamada yöntemin seçimliliği de artar, çünkü rezonans Raman spektrumunda sadece ışığı absorplayan kromofor grubun rol aldığı titreşimlere ait bantların şiddeti artar. Böylece, çok karmaşık bir yapıya sahip moleküllerin sadece kromoforlarla ilgili kaymaları gözlenir ve bunların Raman spektrumları daha basit bir biçimde elde edilir. Rezonans Raman spektroskopisi, floresans özelliği olan moleküller için uygun bir yöntem değildir. Floresans ışınması, Raman saçılmasına göre çok daha şiddetli olduğundan Raman hatları ile örtüşür ve ölçümü güçleştirir.

Floresans özelliğine sahip moleküllere Raman spektroskopisinin uygulanabilmesi için Stokes hatları yerine anti-Stokes hatlarının ölçülmesi gerekir, çünkü bir moleküle ait anti-Stokes hattı o molekülün floresans bandından daha büyük frekanslardadır ve bunlar birbirleri ile örtüşmez. Anti-Stokes hatları normal yoldan ölçüldüğü zaman, çok zayıf hatlar oldukları için genellikle kullanılmazlar. Öte yandan, Koherent Anti-Stokes Raman Spektroskopisi (CARS) adı verilen bir yöntemle anti-Stokes hatlarının şiddetleri artırılabilir. Bu yöntemde örneğe şiddetli iki lazer ışması birden gönderilir. Bunlardan birisinin yaydığı ışının frekansı sabit olup ikincisinin frekansı değiştirilebilmektedir.

Raman Spektrofotometreleri

Raman spektrofotometre ışın kaynağı, özel numune kabı ve dedektör olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Raman saçılma sinyali Rayleigh saçılma sinyalinden zayıf olduğundan spektrometrenin iyi olması gerekir. Işık Kaynakları olarak lazer kullanılır. Lazer (L.A.S.E.R.), zorlanmış emisyon ile ışık çoğaltılması anlamına gelen "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation" sözcüklerinin baş harflerinden türetilmiş bir kısaltmadır. Raman Spektrofotometresinde monokromatör olarak optik ağ, dedektör olarak ise Fotoçoğaltıcı tüp veya CCD (Yük-eşleşmiş dedektör) dedektör kullanılır.

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 ışması 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 kullanılmayan 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.

Normal Raman spektroskopisi yöntemi, nicel analiz için çok yaygın olarak kullanılmaz. Ancak RRS ve yüzey Raman yöntemleri ile duyarlık çok fazla artırılabilindiğinden bu yöntemler nicel analizde uygulama alanı bulmuşlardır. Floresans özelliğe sahip moleküllerin Raman kaymalarının elde edilmesi normal yöntemle mümkün değildir. Ancak, daha önce de vurgulandığı gibi, floresans özelliğe sahip moleküllerin Raman spektrumunu elde etmek için CARS yöntemi kullanılır. Floresans özelliği olan moleküllerin Raman spektrumu floresans etkisinden arınmış olarak Fourier Transform Raman (FTR) spektrometresi ile de elde edilebilir.



Şekil 4. 9 Raman spektroskopisi

4.6 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 yüklü 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. E_b 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 [97].

XPS spektroskopisi ile bir yüzeydeki atomların birbirine oranı deneysel olarak hesaplanabilir [98]. 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 [99].



Şekil 4. 10 XPS Cihazı

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Giriş

Deneysel kısmın ilk aşamasında, yenilenebilir enerji kaynağı olan güneş ışınlarından yararlanabilmek amacıyla heterojen fotokatalitik degradasyon mekanizmalarında yaygın olarak kullanılan Degussa P25 TiO_2 nin görülür ışığa duyarlı hale getirmek ve aynı zamanda fotokatalitik aktivitesini arttırmak için yeni bir fotokatalizör hazırlanmıştır. Bu fotokatalizör TiO_2 nin azot ve kükürtün eşkatkılandırılması sonucunda elde edilmiştir. İkinci aşamada ise, elde edilen fotokatalizör örneklerinin karakterizasyonları X-Işını Difraksiyonu (XRD), Fourier Transform Spektrofotometresi FT-IR, Raman Spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskobu SEM, X-Işınları Difraksiyon Analizi EDX ve UV-reflektans spektroskopisi (UV-DRS) tekniklerinin kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik aktivitelerini incelemek ve optimum azot/kükürt oranlarının belirlenebilmesi için model kirletici olarak seçilen 4-nitrofenol (4-NP) in katkılı ve katkısız TiO_2 Degussa P25 ile UV-A ve güneş ışığı altında degradasyon reaksiyonunun kinetiği incelenmiştir.

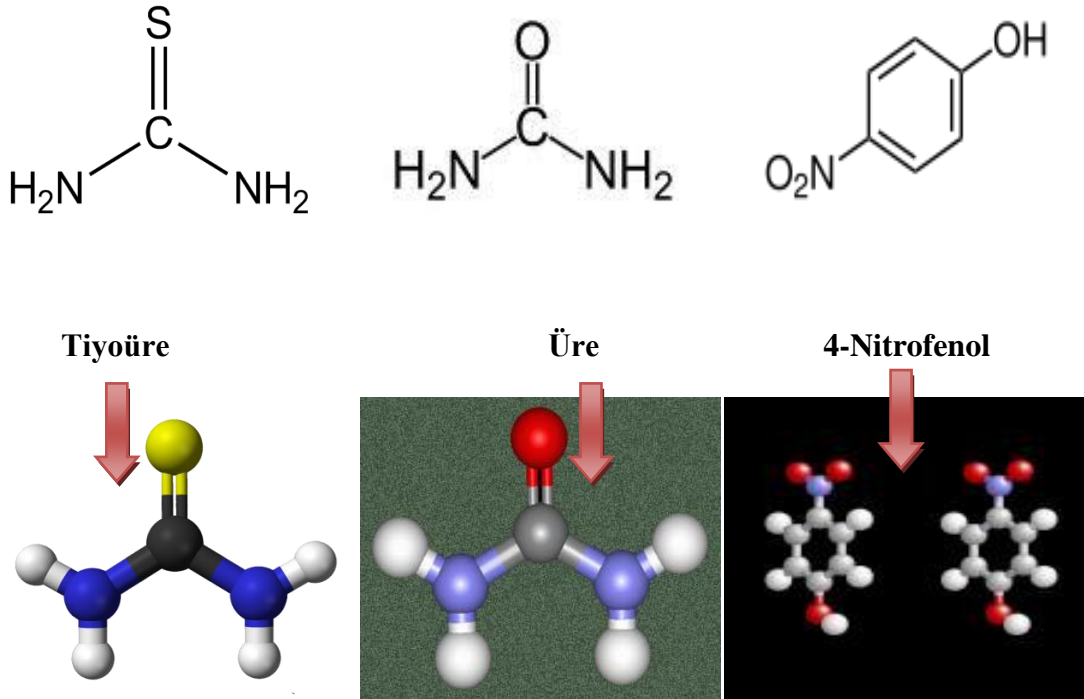
5.2 Kullanılan Maddeler

Bu çalışmanın deneysel aşamasında kullanılan kimyasal maddeler, TiO_2 Hombikat UV-100, TiO_2 Degussa P25, üre, tiyoüre ve 4-NP dir. Denemelerde, suya kirletici olarak katılan aromatik organik madde 4-NP ve katkılandırma için kullanılan maddelerin kimyasal yapıları Şekil 5.1 de, özellikleri ise toksisiteleri ile birlikte Çizelge 5.1 de gösterilmiştir. Çizelge 5.2 heterojen fotokatalitik degradasyon işlemlerinde kullanılacak standart fotokatalizör olarak kabul edilen TiO_2 Degussa P25 in

özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 5. 1 Kullanılan maddelerin özellikleri ve toksisiteyi

Madde Adı	Formül	Marka ve Katolog no	Toksosite
4-Nitrofenol	$C_6H_5NO_3$	Merck 820896	Zehirli
Üre	N_2H_4CO	Merck 108487	Zehirli
Tiyöüre	N_2H_4CS	Merck 107979	Zehirli



Şekil 5. 1 Kullanılan maddelerin kimyasal yapıları

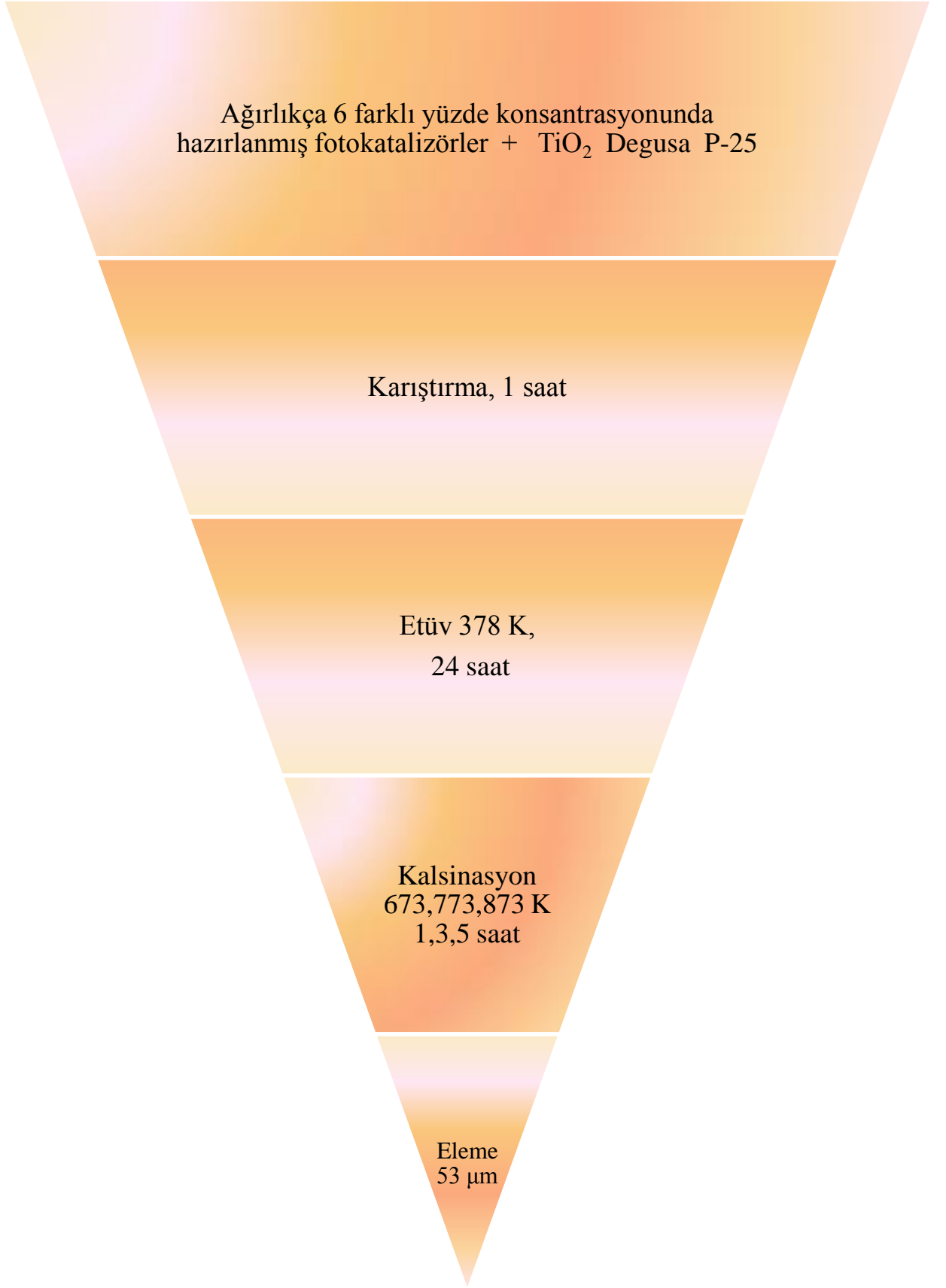
Bu çalışmada kullanılan fotokatalizör titanyum dioksit “Degussa P25 ”dır. Kullanılan TiO_2 'in özellikleri Çizelge 5. 2 de özetlenmiştir.

Çizelge 5. 2 Titanyum Dioksit, Degussa P25 Özellikleri

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

5.3 Kükürt/ Azot Eşkatkılı TiO₂ nin Hazırlanması

Kükürt ve azot eşkatkılı fotokatalizörler Şekil 5.2 deki yol izlenerek ıslak aşılama yöntemi ile hazırlandı. Üre ve tiyoüre azot ve kükürt kaynağı olarak kullanılmıştır. Uygun miktarda üre ve tiyoüreye 20 mL destile su eklenerek 1 saat karanlık odada ultrasonik banyoda karıştırıldı. Bu arada karışımın rengi ilave edilen anyon konsantrasyonuna bağlı olarak sarımsı-bej rengine dönmektedir. Degussa P25 TiO₂'i kükürt ve azot ile eşkatkılılandırmak amacıyla ağırlıkça yüzde 0,1 N / 0,1 S ; 0,5 N / 0,5 S ; 0,1N / 0,5 S ; 0,5N / 0,1 S ; 0.25N / 0,5 S ve 0,5N / 0,25 S olacak şekilde 6 değişik fotokatalizör örneği hazırlandı ve daha sonra hazırlanan fotokatalizörler saf su ile 3 kez yıkandı. Bir etüvde 378 K de 24 saat bekletilerek suyu uzaklaştırıldı. Kurutulan örnekler 400, 500, 600 °C de 1, 3 ve 5 saat süre ile kalsine edilmiştir. Elde edilen katalizörler öğütülüp 53 µm lik elekten elenmiştir.



Şekil 5. 2 Islak aşılama yöntemi ile azot/kükürt eşkatkılandırma

5.4 Karakterizasyon Teknikleri

Eş ametal katkılı TiO₂ fotokatalizörlerinin kimyasal yapılarını, azot ve kükürdün TiO₂ şebekesine girdiğini belirlemek amacıyla karakteristik piklerinin belirlenmesi için FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler, bir Perkin Elmer Spectrum One markalı spektrofotometrede 0,5 cm⁻¹ çözünürlük ile 650 ve 4000 cm⁻¹ aralığında yapılmıştır. Numuneler KBr peletleri halinde kullanılmıştır.

Degussa P25 yüzeyinin farklı ametaller ile katkılandırılması sonucunda elde edilen fotokatalizörün kristal yapısının incelenmesi için, katkısız TiO₂ ve N/S-eşkatlı fotokatalizörlerin XRD spektrumları bir Philips Panalytical X'Pert Pro markalı bir toz spektrofotometresinde Cu K α radyasyonu (λ = 1.5418 Å) ile çekilmiştir. Uyarıcı voltaj ve emisyon akımı sırası ile 45 kV ve 40 mA dir. XRD difraktogramları tarama aralığı 20 – 70° (2 θ) ve tarama derecesi of 3° min⁻¹ olacak şekilde elde edilmiştir. Kristal yapı Raman spektroskopisi ile de incelenmiştir. Raman spektrumları bir Perkin Elmer 400F Raman spektrometresi ile çekilmiştir. Spektrometrenin soğutmalı CCD dedektörü vardır ve yakın IR de 765 nm lazer kullanılarak ölçümler alınmıştır.

Fotokatalizör numunelerinin UV-Reflektans spektrumları 200 ile 800 nm aralığında bir Perkin Elmer Lambda 35 spektrofotometrede çekilmiştir. Referans madde olarak BaSO₄ kullanılmıştır.

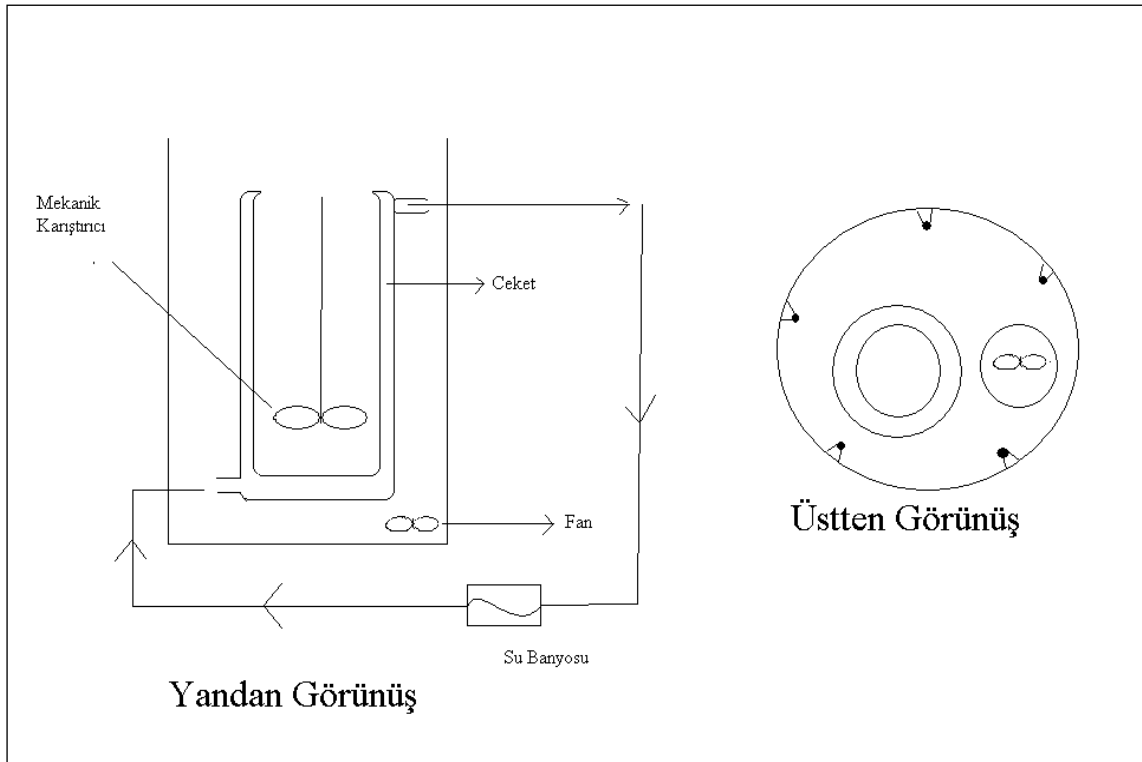
Fotokatalizör numunelerinin yüzey özellikleri X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ile incelenmiştir. XPS ölçümleri 10.0 kV ve 20.0 mA de Mg K α (hv=1253.6 eV) kaynaklı SPECS ESCA sisteminde gerçekleştirilmiştir. Tüm bağlanma enerjileri 284.5 eV daki C 1s piki referans alınarak belirlenmiştir.

Hazırlanan fotokatalizörlerin morfolojik yapıları JEOL Taramalı Elektron mikroskopunda incelenmiştir. Numuneler altın ile kaplanmış, daha sonra numunelerin değişik noktalarının SEM görüntüleri alınmış ve EDX analizleri yapılmıştır.

5.5 Fotoreaktör

Denemelerde süreksiz tip bir fotoreaktör kullanılmıştır. Fotoreaktör özel olarak yaptırılmıştır. Şekil 5.3 '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 λ_{max} = 350 nm'dir. Gelen ışığın şiddeti, potasyum ferriokzalat aktinometrisi

[96] kullanılarak, $3,1 \times 10^{-7}$ Einstein.s⁻¹ olarak ölçülmüştür. Silindirin alt kısmına reaktörün ısınmasını engellemek için küçük bir fan konulmuştur. Tüm denemeler dış kısmında sabit sıcaklıkta su sirküle eden çift cidarlı özel olarak yapılmış bir pyrex reaksiyon kabında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı mekanik bir karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılarak, suspansiyondaki TiO₂ partiküllerinin homojen dağılımı sağlanmıştır. Sıcaklığın sabit kalması için sirkülasyonlu bir su banyosu kullanılmıştır.



Şekil 5. 3 Fotoreaktör sistemi

5.6 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 TiO₂ tartılarak reaksiyon kabına konulmuş, üzerine saf su ilave edilerek ultrasonik banyoda suspansiyon hazırlanmıştır. Bu suspansiyonun üzerine stok çözeltiden belirli hacimler ilave edilerek suspansiyondaki organik kirletici konsantrasyonu 10^{-4} M mertebesinde olacak şekilde ayarlanmış ve suspansiyon hacmi 600 mL'ye tamamlanmıştır.

Adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinin kurulabilmesi için fotoreaktöre yerleştirilmeden önce, suspansiyon karanlıkta ultrasonik bir banyoda 15 dakika karıştırılmıştır. 4-NP konsantrasyonu sabit bir değere ulaştıktan sonra suspansiyon fotoreaktöre konularak ışıklandırılmıştır.

Hazırlanan suspansiyonlardan, belirli zamanlarda, 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 TiO₂ partiküllerinin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Süzüntüler deney tüplerine alınmış ve örneğin daha önceden bulunmuş olan $\lambda_{\max} = 256\text{nm}$ değerinde Unicam UV-Visible spektrofotometrede absorpsiyonları 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 ± 2 °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 pH=6.17 olarak ölçülmüştür. Reaksiyon sonunda pH değişiminin ± 0.1 olduğu bulunmuştur. Denemeler, kırmızı fotoğraf ışığı ile aydınlatılan karanlık bir odada gerçekleştirilmiştir.

5.7 Hata Hesaplamaları

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

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (5.1)$$

eşitliği ile bulunmuştur. Bu eşitlikte;

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

yı göstermektedir. Artık standart sapma;

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad (5.2)$$

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

$$S_a = S_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \cdot \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (5.3)$$

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 değerlerdeki spektrofotometrenin okuyabileceği en düşük konsantrasyon y nin hesabında kullanılmaktadır. Bu amaçla;

$$y - y_B = 3S_B \quad (5.4)$$

formülü kullanılmıştır.

Bu formülde;

y_B : Boş deneme için lnC

S_B : Boş denemenin standart sapması

dir. 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

$$y = y_B + 3S_B = a + 3S_{y/x} \quad (5.5)$$

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;

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

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

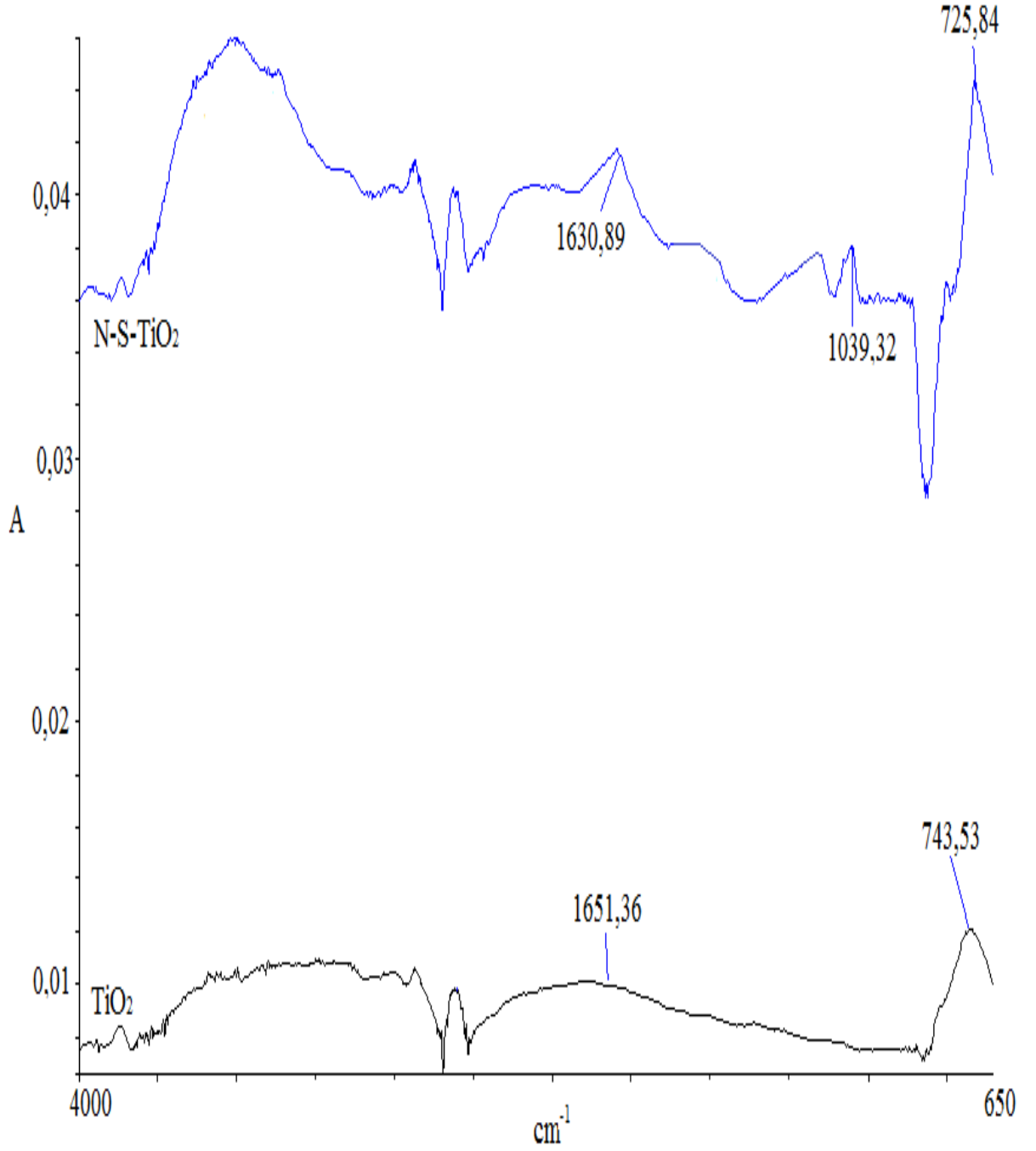
$C = 1.449 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ olarak bulunmuştur.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Fotokatalizörlerin Karakterizasyonu

6.1.1. FT-IR Spektrumları

Şekil 6.1 'deki spektrumlardan da açıkça görüldüğü gibi, katkısız TiO_2 ye ait olan spektrumda $3500\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir band bulunmaktadır. Bu bandın merkezi 3127 cm^{-1} e karşı gelmektedir Bu pik -OH gruplarındaki ve adsorbe olan su moleküllerindeki O-H gerilme titreşimine aittir. $1651,36\text{ cm}^{-1}$ de elde edilmiş olan pik ise H-O-H bükülme titreşimine aittir. Ti-O gerilme pikini karakterize eden pik $743,53\text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir. N/S eşkatkılı örneklerin spektrumunda azot ve kükürde ait ayrı pikler görülmemiştir. Sadece 3127 cm^{-1} deki geniş bandın yayvanlığı azalmıştır. Aynı şekilde $1651,36\text{ cm}^{-1}$ deki pik $1630,89\text{ cm}^{-1}$ e kaymıştır. Bunun nedeni kalsinasyon nedeniyle katkılı TiO_2 de katkısız TiO_2 ye kıyasla daha az OH ve su olmasıdır.



Şekil 6. 1 FTIR spektrumları

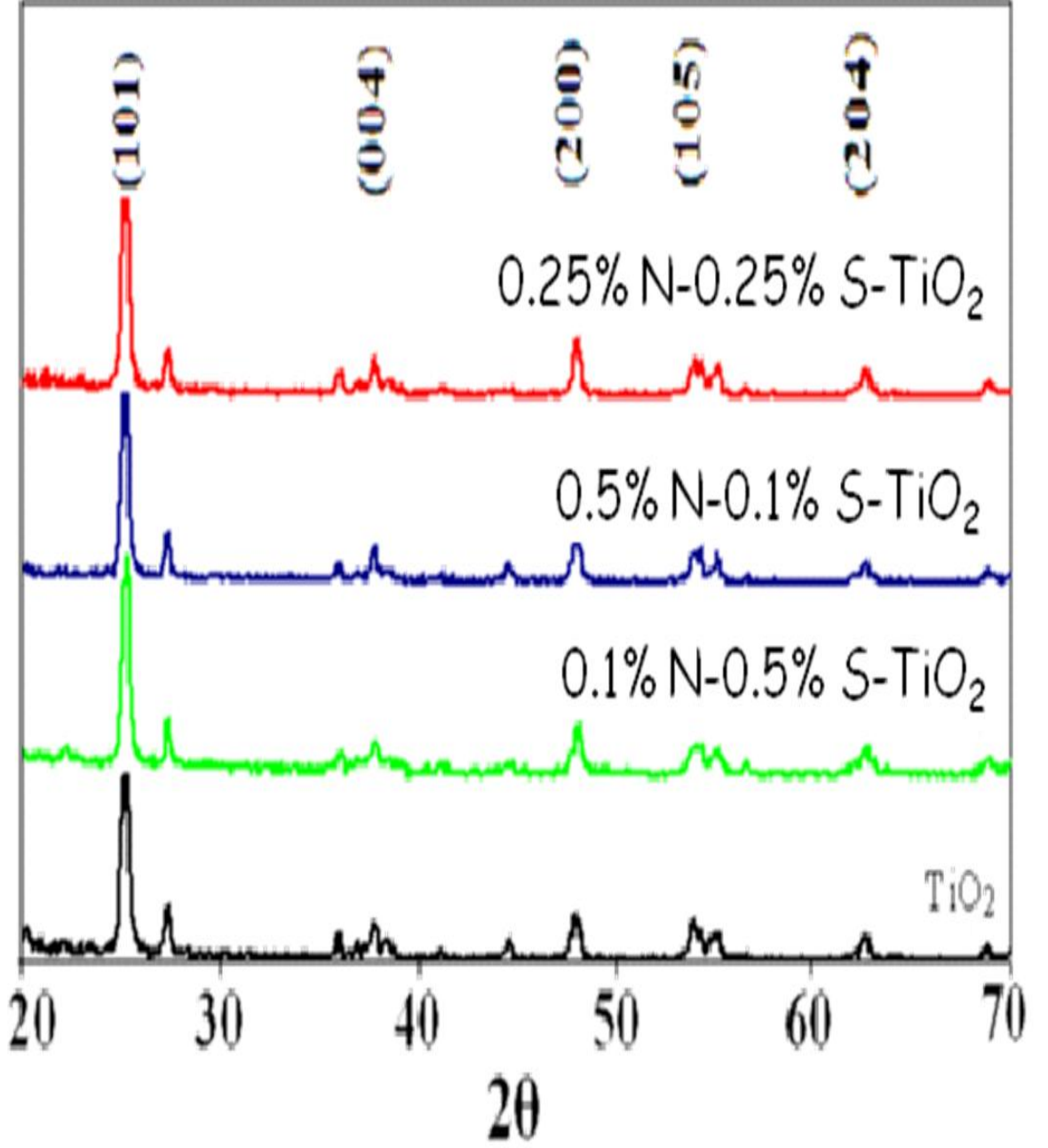
6.1.2 XRD Spektrumları

Şekil 6.2 'de Degussa P25 TiO₂ ve farklı konsantrasyonlardaki N/S-eşkatlı TiO₂ fotokatalizörlerinin XRD spektrumları gösterilmiştir. Şekilde gösterilen katkısız TiO₂ ye ait olan XRD spektrumunda gözlenen iki pikten birisi anataz fazına ait iken diğer pik rutil fazına aittir. Bu piklerden yola çıkılarak katkısız TiO₂ için rutil ve anataz fazlarının yüzde oranları sırasıyla, % 26. 1 ve % 73. 9 olarak hesaplanmıştır. N/S-TiO₂ içeren fotokatalizörlerin spektrumları incelendiğinde ise rutil ve anataza ait karakteristik pikler yeni fotokatalizörlerde de aynen bulunmakta ancak yüzde miktarlarında çok küçük bir azalma olmuştur. Bu sonuç, azot ve kükürt katkılarının TiO₂ ile reaksiyona girerek yeni kristal yapılar meydana getirmediğini göstermektedir. Bu durumda, katkı anyonları kristal şebekesi içinde boşluklarda veya şebekedeki atomlarla yer değiştirerek sabit noktalara yerleşmişlerdir. Kristal yapı değişmemekle birlikte katkılı TiO₂ örneklerine ait piklerin katkısız TiO₂ dekilere kıyasla biraz genişlediği görülmektedir. Bunun nedeni, anyonların kristal bünyesine girmelerinin yapıda düzensizlik meydana getirmesi ve kusurlu bölgelerin ve boşlukların oluşmasıdır. Diğer bir neden de katkılı TiO₂ de kristallerin küçülmüş olmasıdır. Kristal büyüklükleri Scherrer denklemi;

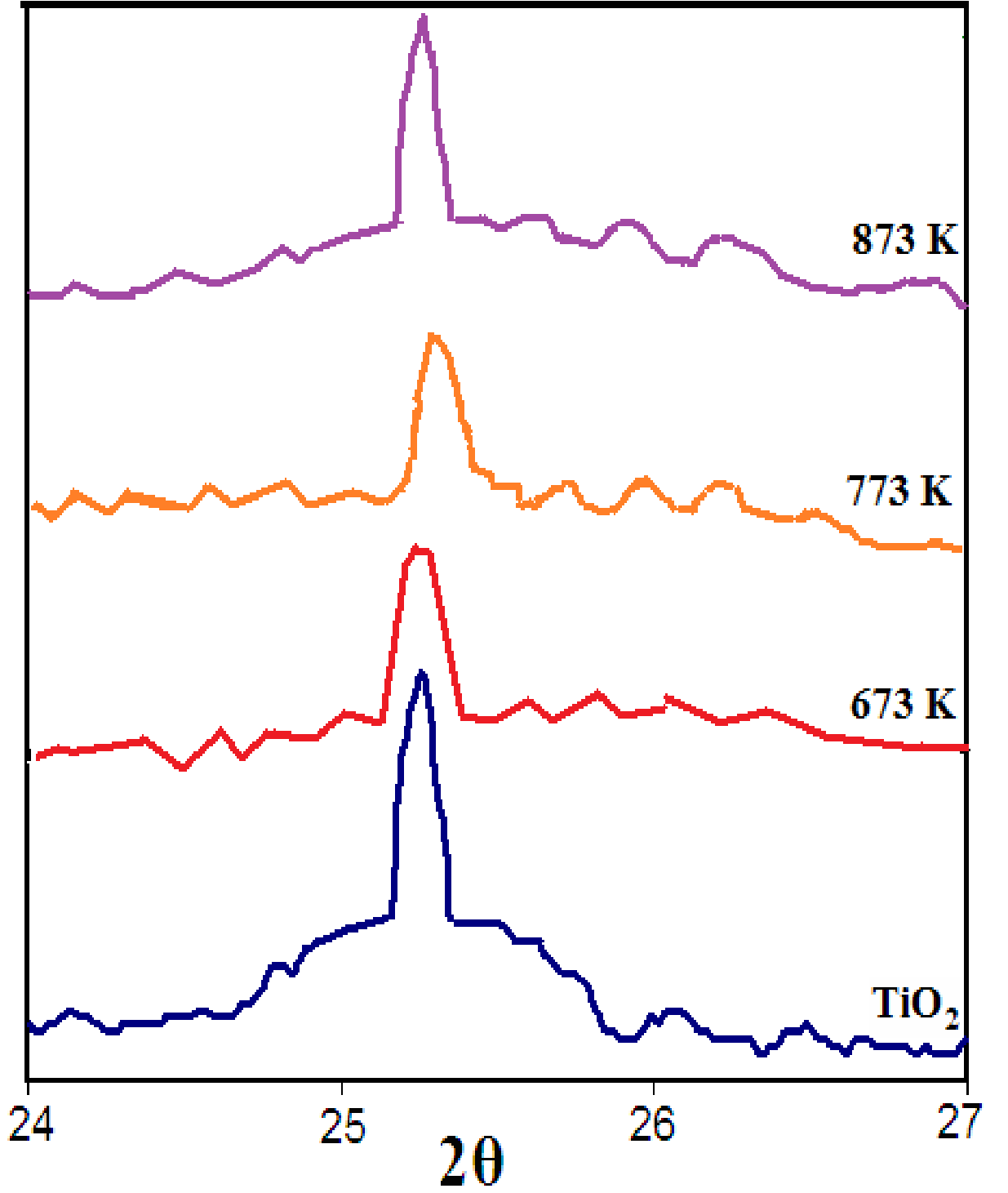
$$d = \frac{(0.9\lambda180)}{(\pi FWHM_{hkl} \cos\theta)} \quad (6.1)$$

ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte $FWHM_{hkl}$ θ değerindeki hkl düzlemine ait pikin yarı maksimumundaki genişliğidir. Kristal büyüklükleri Çizelge 6.1'de gösterilmiştir. Şekil 6.3 ve 6.4'te anatazın (101) ve (004) kristal düzlemlerine karşılık gelen piklerin katkılı TiO₂ spektrumlarında daha büyük θ değerlerine kaydığı gözlenmiştir. Bu bulgu katkı anyonlarının kristal şebekesine girmesinin kristal yapının genişlemesine ve elektronik yapının da değişmesiyle bir gerilimin meydana geldiğini göstermektedir. N³⁻ nin yarıçapı 1,46 Å, O²⁻ nin ise 1,40 Å dur. Kükürt ise çok daha büyük bir yarıçapa sahip olduğundan kristalde düşey doğrultuda bir bozulmaya sebep olmaktadır. Bu bulgular, fotokatalizörün elektronik yapısındaki değişimden kaynaklanan sıkıştırıcı bir etkinin varlığı nedeniyle d değerlerindeki hafif bir azalmayı gösterir. Şekil 6.2 ve Çizelge 6.1 den de görüldüğü gibi kalsinasyon sıcaklığının artması piklerin daralmasına, kristallerin

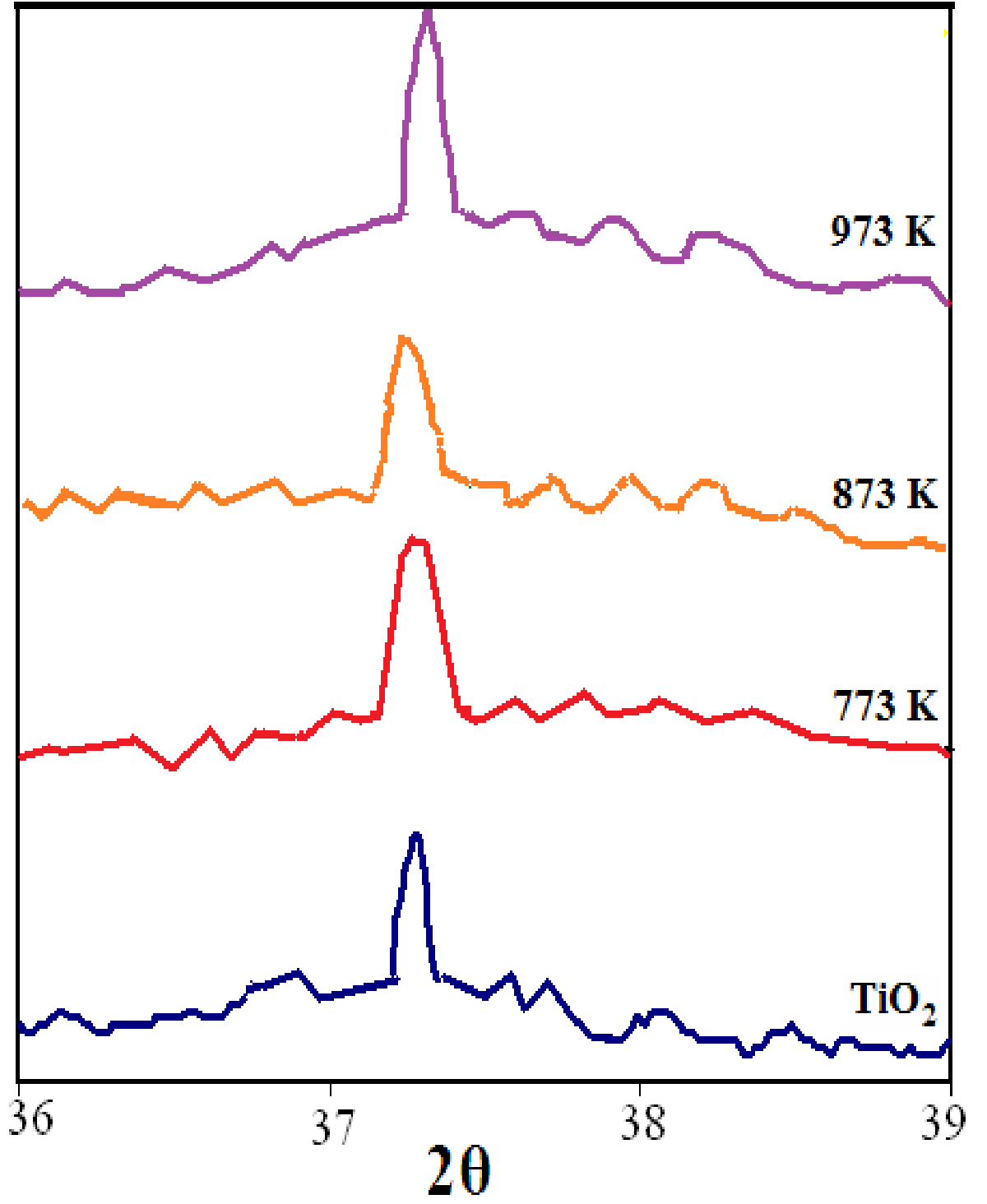
büyümesine neden olmaktadır. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda katkı anyonlarının, özellikle N^{3-} un, desorbe olmaları veya oksijenle yer değiştirmeleridir.



Şekil 6. 2 Farklı konsantrasyonlardaki N/S-TiO₂ örneklerine ait XRD spektrumları



Şekil 6. 3 Farklı sıcaklıklardaki N/S-TiO₂ örneklerine ait (101) XRD spektrumları



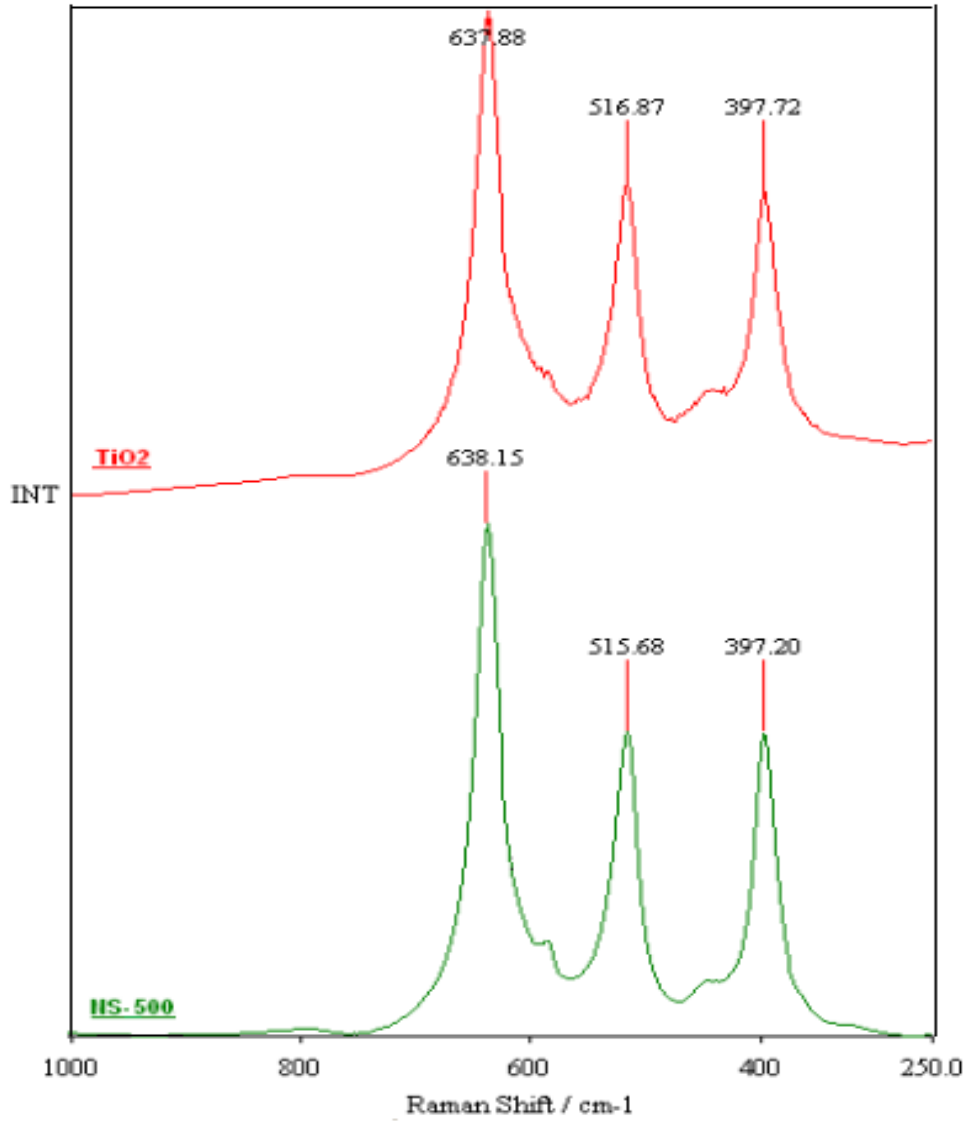
Şekil 6. 4 Farklı sıcaklıklardaki N/S-TiO₂ örneklerine ait (004) XRD spektrumları

Çizelge 6. 1 N/S-TiO₂ Partikül büyüklüğü, band boşluğu enerjisi ΔE ve dalga boyu λ

Örnekler	Kalsinasyon	Kalsinasyon	Partikül	λ	E_g
	Sıcaklığı (K)	Süresi (h)	Büyüklüğü (nm)	(nm)	(eV)
Degussa P25 TiO ₂	773	3	22,3	411	3,01
0,1%N- 0,25% S	673	3	19,2	450	2,75
"	773	3	19,5	440	2,81
"	873	3	19,9	435	2,84
0,25% N-0,1%S	673	3	17,6	457	2,71
"	773	3	18,1	453	2,73
"	873	3	18,5	449	2,76
0,5% N-0,5%S	673	3	16,4	469	2,64
"	773	3	16,9	462	2,68
"	873	3	17,5	455	2,72
0,25%N-0,25%S	673	3	17,0	471	2,63
"	773	3	17,4	468	2,64
"	873	3	17,8	462	2,68
0,1%N-0,1%S	673	3	19,7	486	2,55
"	773	3	20,2	479	2,58
"	873	3	20,8	470	2,63

6.1.3 Raman Spektrumları

Şekil 6.5 'de Raman analiz sonuçları görülmektedir. Şekil 6.5 'den görüldüğü üzere 397,72 (B_{1g}), 516,87 (E_g) ve 637,88 (E_g) cm^{-1} pikleri Degussa P25 TiO_2 e aittir. N/S-eşkatkılı örneklerin spektrumlarında da bu üç karakteristik pikten başka pik gözlenmemiştir. Bu sonuç XRD sonuçları ile uyumlu olarak TiO_2 nin katkı anyonları ile reaksiyona girerek yeni kristal yapılar oluşturmadığının kanıtıdır. Ancak, N/S-eşkatkılı fotokatalizörde piklerde 0,4-0,6 cm^{-1} sağa doğru kayma gözlenmiştir. Daha düşük değerlere piklerin kaymasının nedeni kristal örgüsünün genişlemesi, diğer bir deyişle katkı anyonlarının kristal yapıya girerek buradaki atomlarla yer değiştirmiş olmalarıdır.

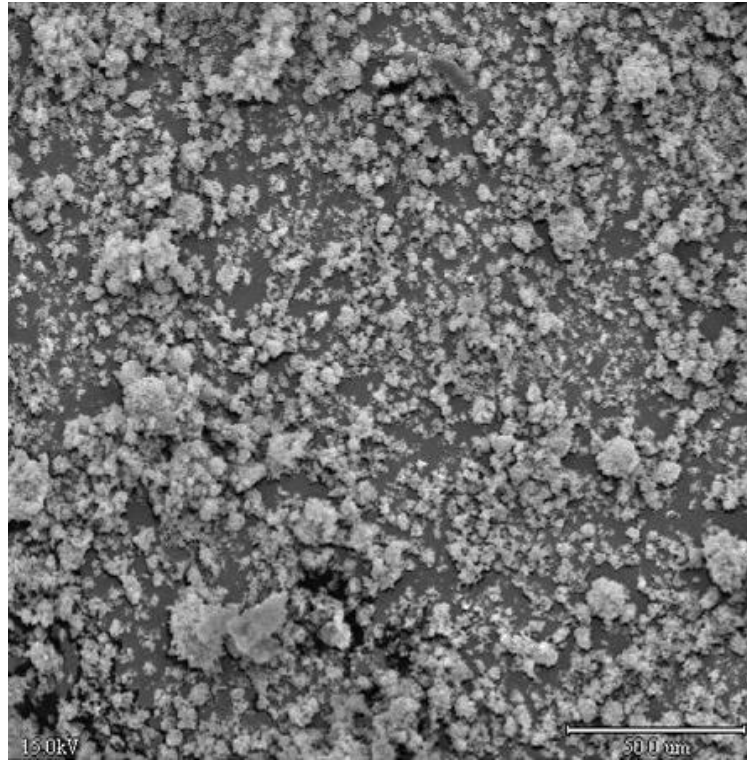


Şekil 6. 5 Raman spektrumları

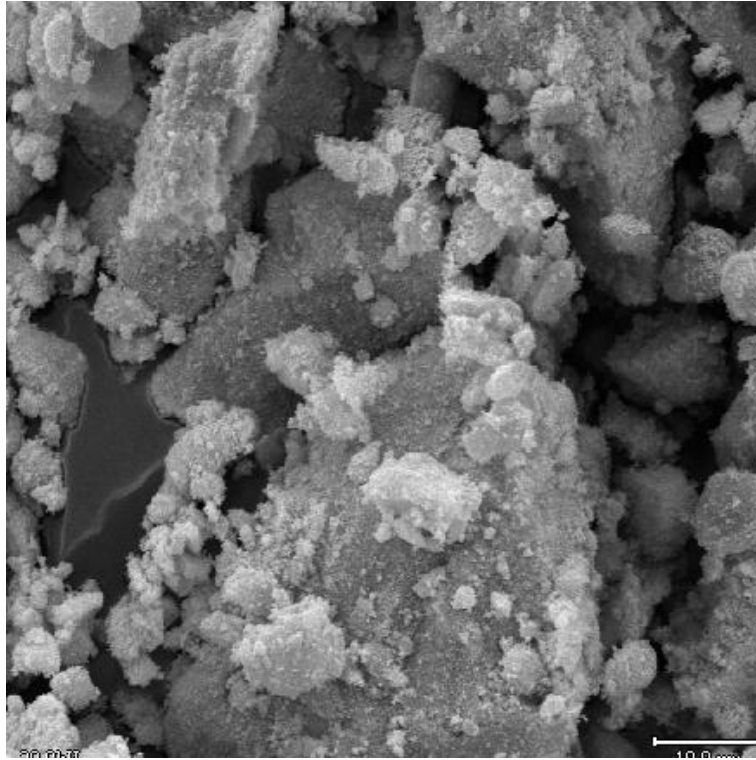
6.1.4 SEM Görüntüleri

Şekil 6.6'da azot/kükürt eşkatkılı teorik olarak ağırlıkça 0. 1% N-0. 5% S-TiO₂, 0. 5% N-0. 1% S-TiO₂, 0. 25% N-0. 25% S-TiO₂ oranında azot/kükürt içeren N/S-eşkatkılı TiO₂ fotokatalizörlerinin SEM görüntüleri gösterilmiştir.

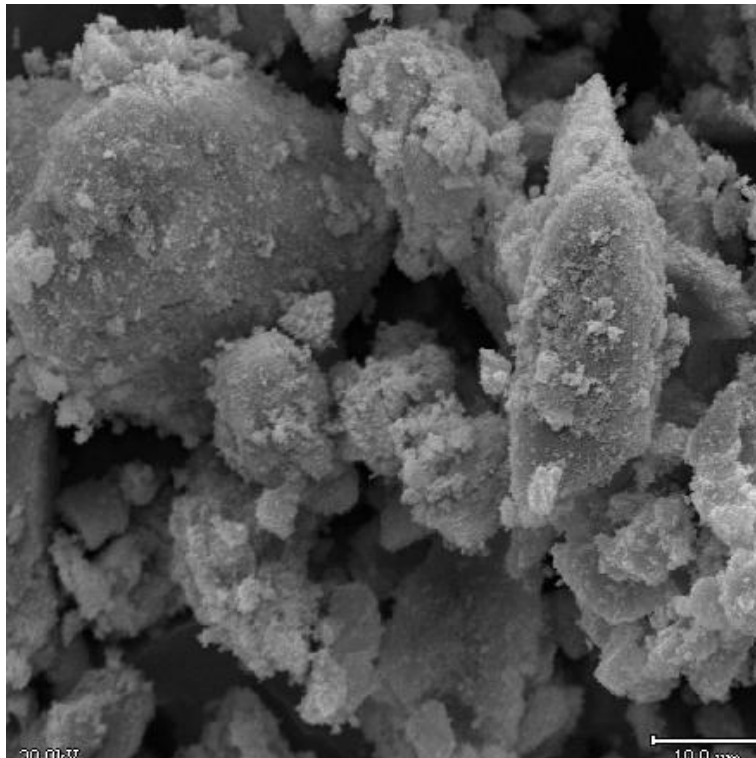
Şekil 6.6'da verilen SEM görüntülerine bakıldığında, katkısız TiO₂ yüzeyinin homojen ve hepsinin hemen hemen aynı büyüklükte olduğu küresel partiküllerden meydana geldiği görülmektedir. Partiküllerin çapları ortalama 5-10 µm dir. Degussa P25 TiO₂ yüzeyinin azot ve kükürt ametalleri ile eşkatkılanması sonucunda, ametalin koordinasyonuna bağlı olarak, tanecik boyutunun değiştiği ve degussa P25 TiO₂ e kıyasla 5-10 kat arttığı görülmektedir. Sonuç olarak azot/kükürt ile eşkatkılanmış TiO₂ 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.



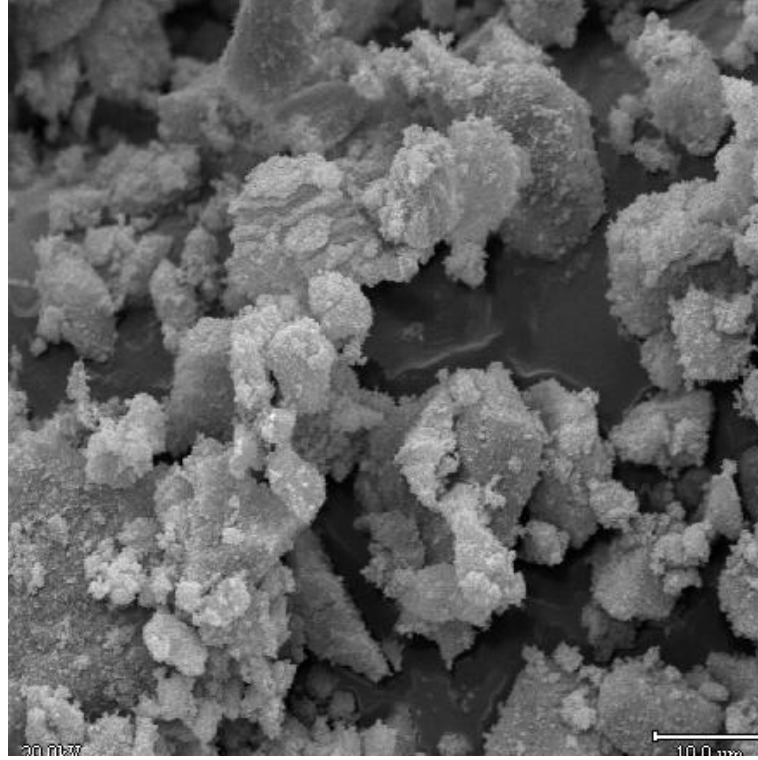
TiO₂ (1x1500)



0,1% N-0,5% S-TiO₂(1x1500)



0,5% N-0,1% S-TiO₂ (1x1500)



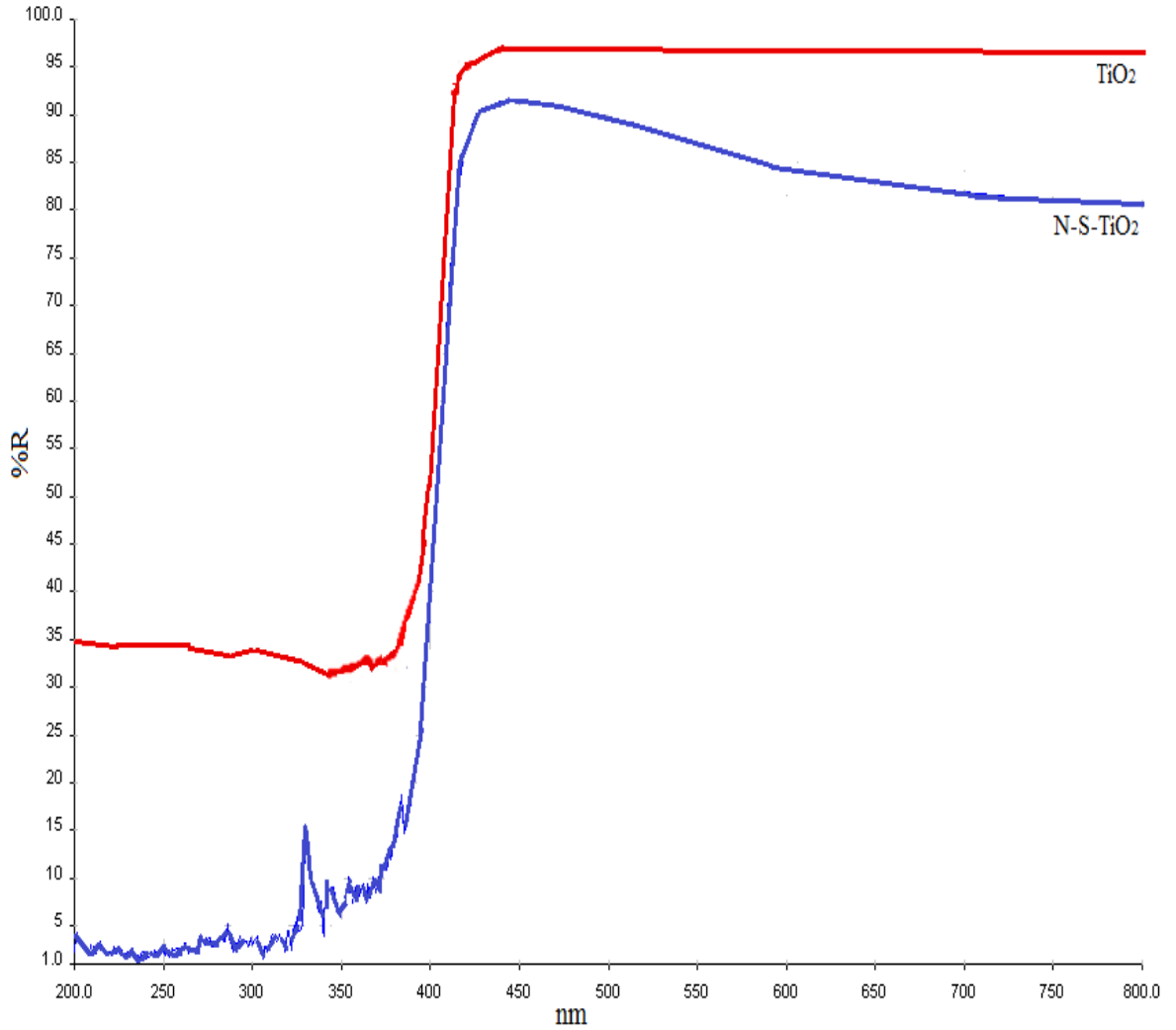
0,25% N-0,25% S-TiO₂ (1x1500)

Şekil 6. 6 TiO₂ ve N/S-TiO₂ SEM görüntüleri

6.1.5 UV-DRS Spektrumları

Degussa P25 TiO₂ ve N/S-TiO₂ nin UV-DRS spektrumları Şekil 6. 7 de gösterilmiştir. Katkısız TiO₂ nin spektrumu 380 nm civarında keskin bir soğurulma eşiğine sahiptir. N/S-eşkatkılı TiO₂ örneklerinde de aynı tür oldukça keskin ve katkı iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olarak 450-486 nm aralığında bir soğurulma eşiği bulunmaktadır. Bu dalgaboyu aralığı hazırlanan örneklerdeki sarıya doğru renk değişimi ile uyumludur. Böylece kullanılacak ışık miktarı ve spektrumda kapladığı bölge arttırılmış, hazırlanan fotokatalizörler görülür ışık duyarlı olmuşlardır. N/S-eşkatkılı-TiO₂ nin soğurulma eşiği 40-76 nm spektrumun görülür ışık bölgesine kaymıştır. Ayrıca, Şekil 6.7 deki spektrum görülür ışık bölgesinde hafif bir kuyruklanma da göstermektedir. Kuyruklanma S3p orbitallerinin az da olsa band boşluğunda ek elektronik seviyelerin oluştuğunun göstergesidir. Sonuç olarak, N/S eşkatkılı TiO₂ fotokatalizörünün band boşluğundaki azalmanın ve görülür ışık duyarlı olmasının nedeni N2p ve S3p elektronlarının Ti3d ve O2p ile karışarak TiO₂ nin valens bandını genişletmesi ve böylece band boşluğunu daraltmasıdır. Ayrıca, S3p orbitalleri band boşluğunda ek enerji seviyeleri de oluşturarak düşük enerjili fotonlarla N/S-eşkatkılı

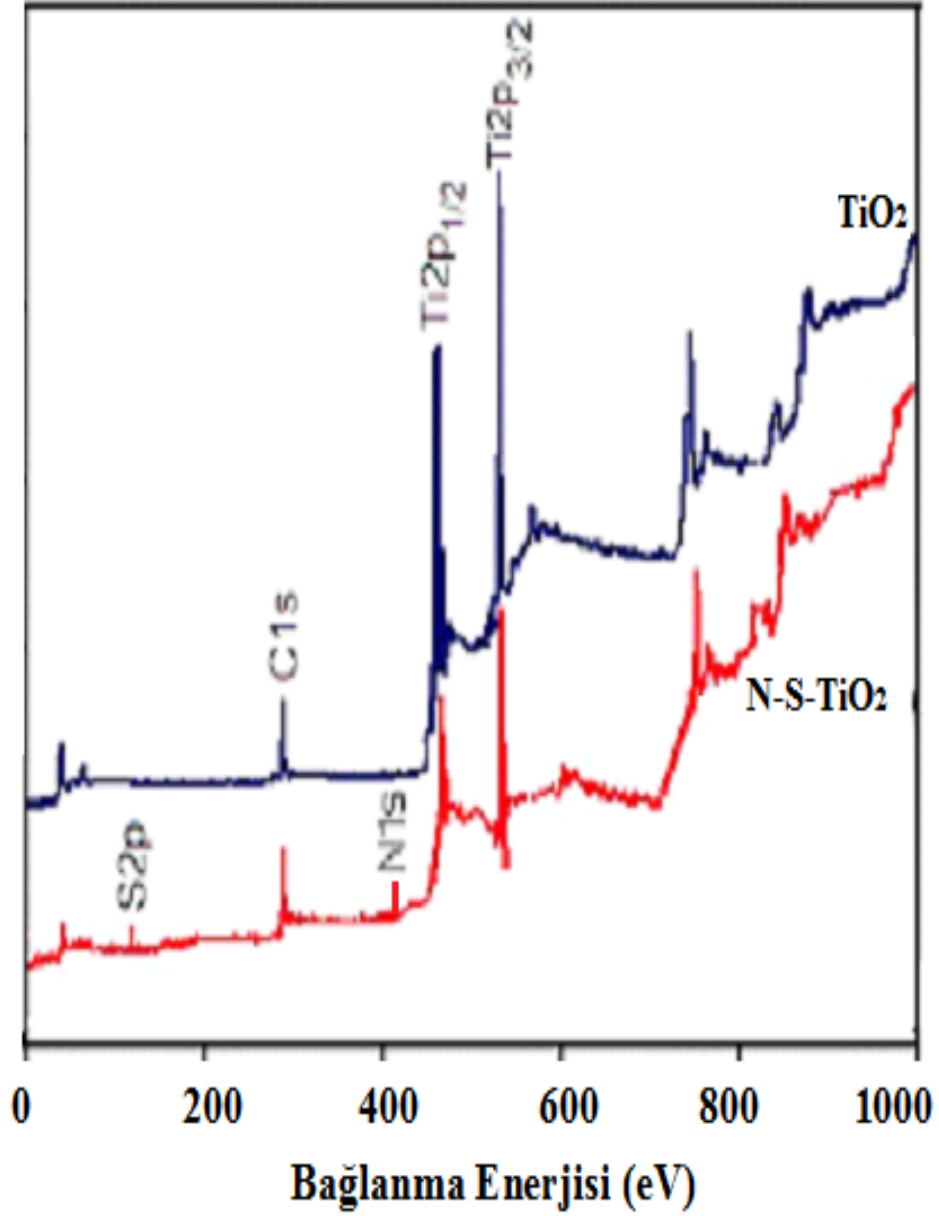
TiO₂ nin uyarılmasına neden olmaktadır.



Şekil 6. 7 UV-DRS spektrumları

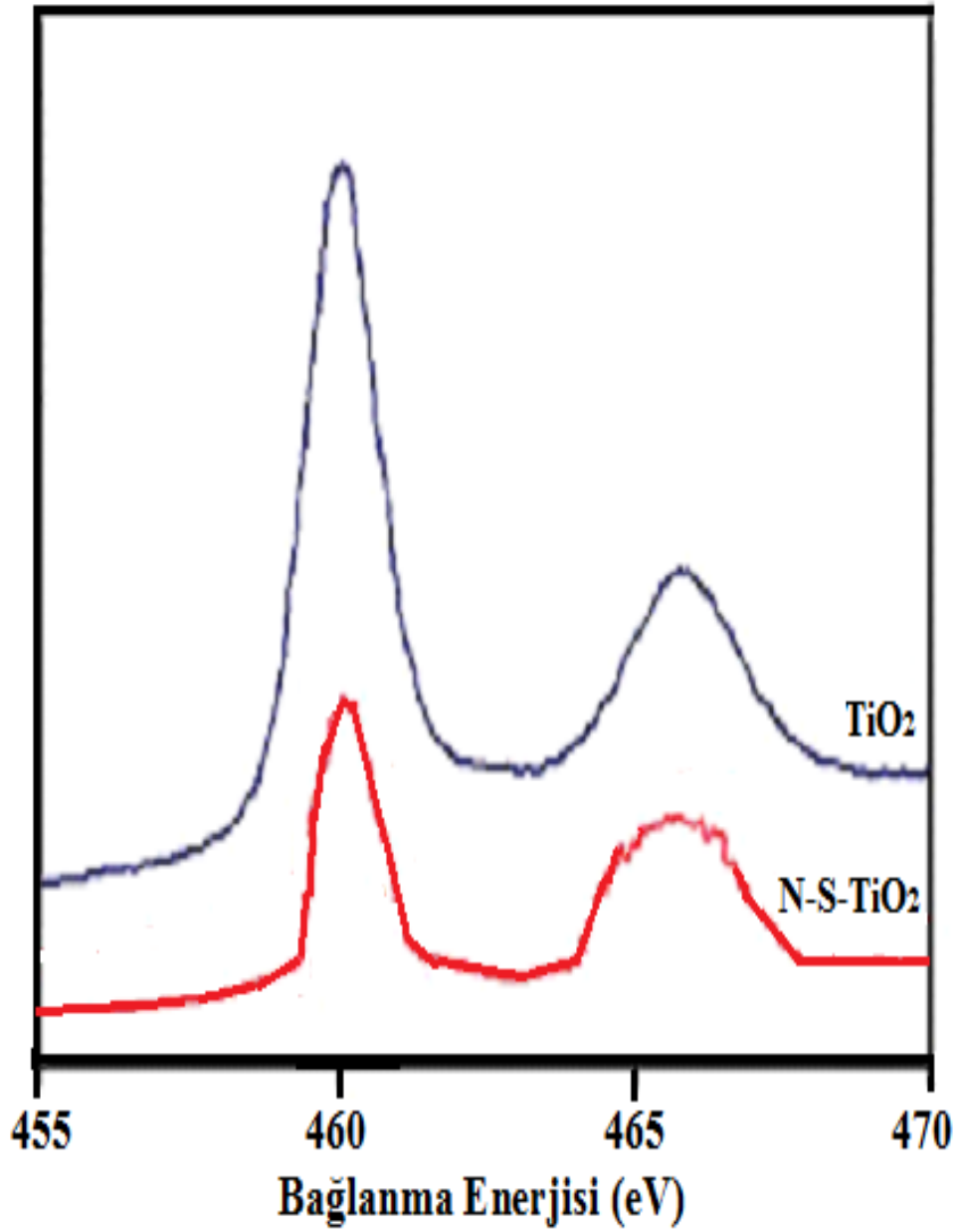
6.1.6 XPS Analizleri

XPS, N/S-TiO₂ içindeki katkı iyonlarının durumunu ve bağlanmasını incelemek için kullanılmıştır. Şekil 6.8 de gösterilen N/S-TiO₂ ve Degussa P-25 TiO₂ nin XPS spektrumu Ti2p, O1s, N1s, S2p 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. N/S-TiO₂ nin N1s spektrumu 397,8 ve 402,1 eV ta iki pike sahiptir. Şekil 6.9 da gösterilen N/S-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.



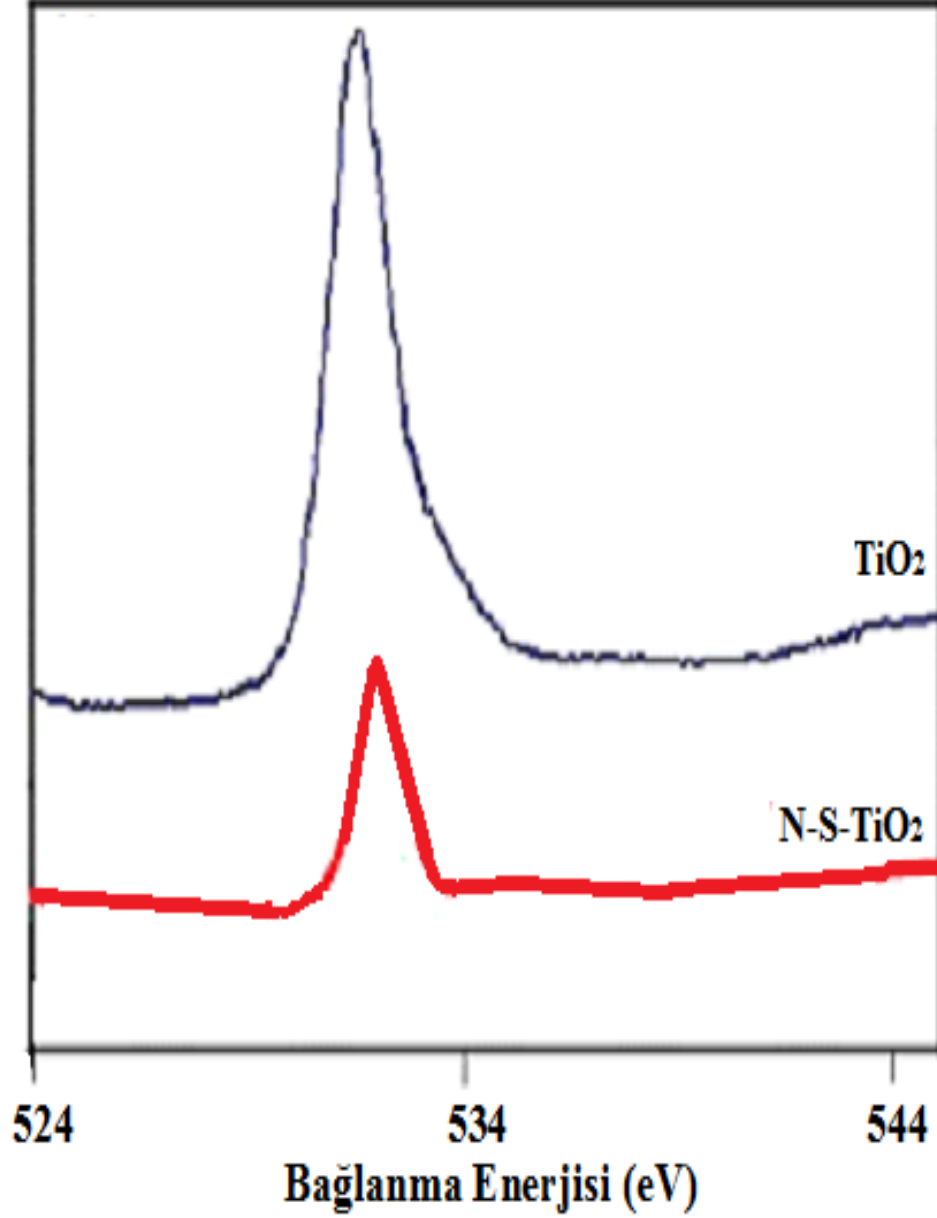
Şekil 6. 8 Genel XPS spektrumları

Daha düşük bağlanma enerjisi yerdeğiştirmiş N katkısına dayandırılabilir. Azotun elektronegatifliği oksijenden daha az olduğundan, bağlanma enerjisindeki bir düşüşe neden olan Ti katyonları etrafındaki elektron yoğunluğunu artırır. Şekil 6.10 da O1s piki gösterilmiştir. Oksijenin elektronik ortamındaki değişim, bağlanma enerjisini 530,5 eV tan 531 eV a yükselmiştir. Bunun nedeni kükürt iyonlarının titanyum iyonlarına kıyasla daha elektronegatif oluşlarıdır. Bu sonuç aynı zamanda, kükürt katkı iyonlarının TiO₂ kristal şebekesinde titanyum katyonları ile yer değiştirdiğini de göstermektedir.



Şekil 6. 9 Ti₂p XPS spektrumları

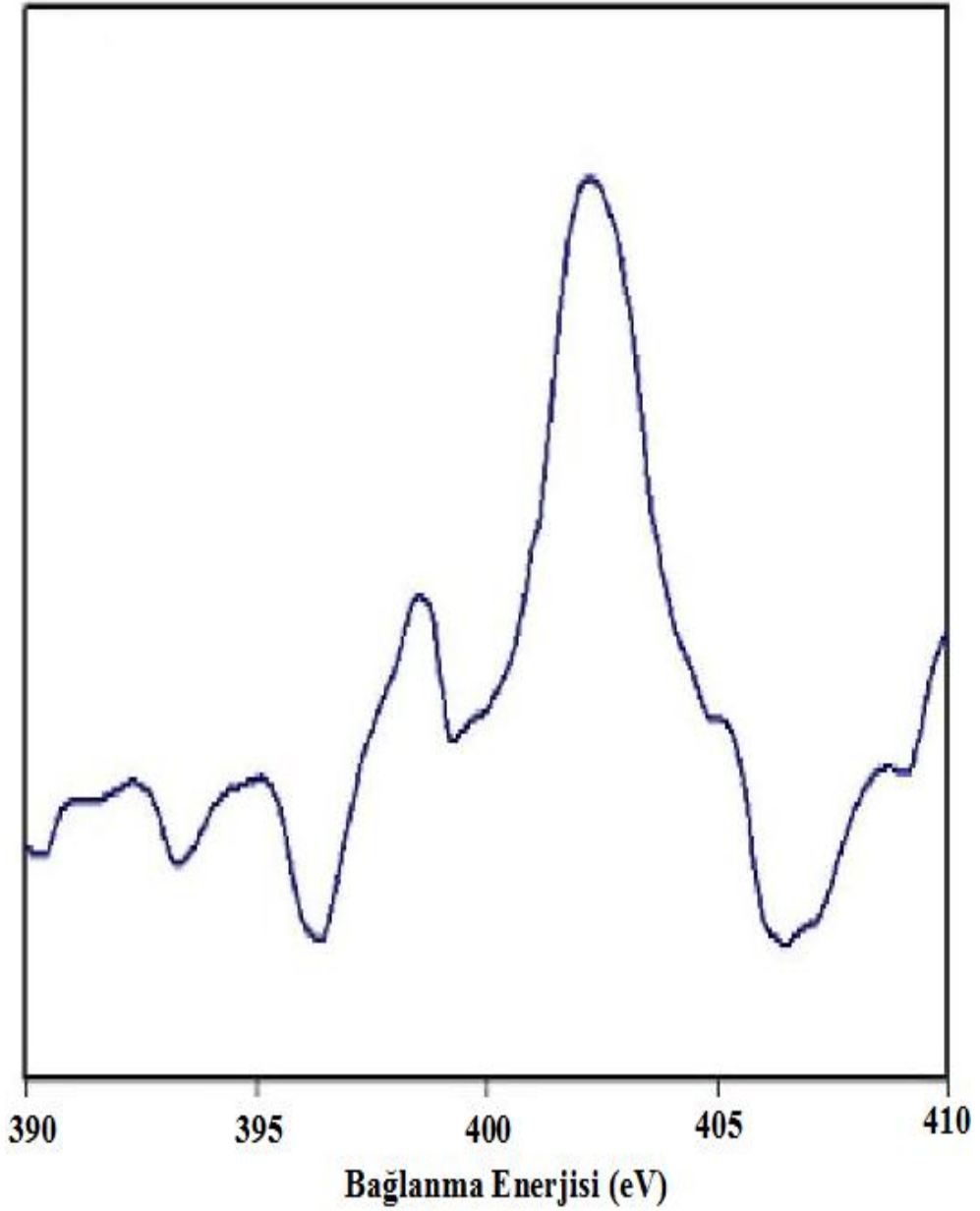
Azot/kükürt eşkatkılı örneğin Şekil 6. 11 de N 1s spektrumunda 397,8 ve 402,1 eV ta iki pik vardır. 397,8 deki pik O-Ti-N bağındaki, TiO₂ içine yerdeğişmeli birleşmiş anyonik azot nedeniyle olabilir.



Şekil 6. 10 O1s XPS spektrumları

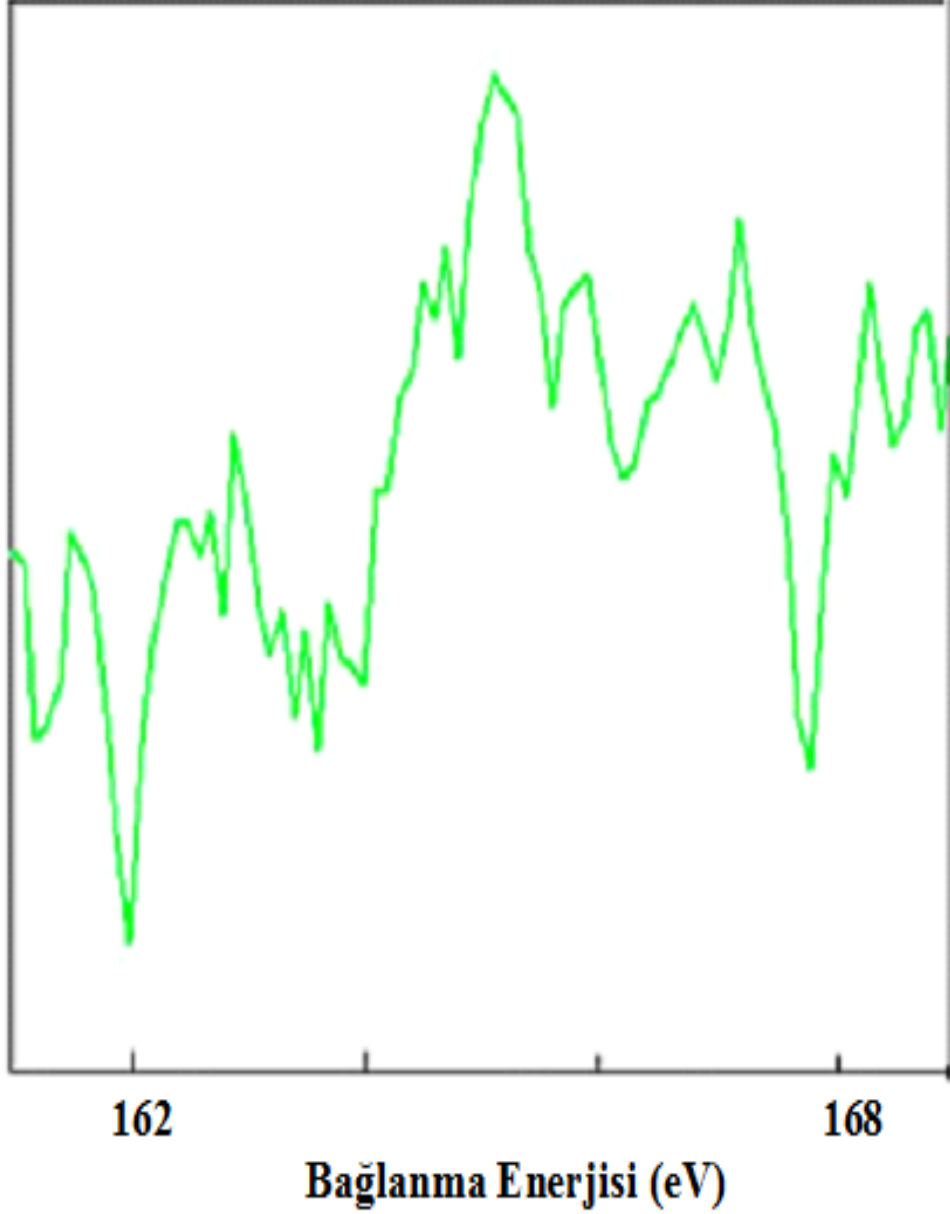
Pik TiN deki karakteristik bağlanma enerjisi 396,9 dan 0,9 eV daha fazladır. Bu yüzden O-Ti-N ortamında N atomunun 1s bağlanma enerjisine yorumlanabilir. Bu daha yüksek enerjiye kayma TiO₂ içinde azotun oksijenle yerdeğiştirmesinden kaynaklanır. 402,1 eV daki daha yüksek bağlanma enerji pikinin tanımlanmasında farklı görüşler vardır. Araştırmacıların çoğu bu piki moleküler kimyasal tutunmuş γ -N₂ ye yormuşlardır. Sato ve arkadaşları, bu pikin kimyasal tutunmuş N₂ olarak yorumlanmasının inandırıcı olmadığını çünkü oda sıcaklığında N₂ nin TiO₂ ye kimyasal tutunmadığını ifade etmişlerdir [100]. 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 oksitlenmiş N varlığına bağlanabilir. Oksitlenmiş azot kristal yapıdaki boşluğa giren, O-Ti-O-N yapısındaki azot olabilir. Bu tür bağlanmada UV-DRS spektrumunun dağınık yapıda olması gerekir. Ancak, bölüm 6.1.5 de açıklandığı gibi N/S-eşkatlı TiO₂ ye ait UV-DRS spektrumu dağınık yapıda değildir. Bu durumda, azotun NO, NO₂, NO²⁻, NO₂²⁻ gibi gruplarda olduğu düşünülebilir. Fakat bu grupların çapları nedeniyle kristal şebekesine girmesi mümkün değildir. Ancak, yüzeyde adsorbe olabilirler ve kolaylıkla uzaklaştırılabilirler. Bu nedenle, hazırlanan N/S-eşkatlı TiO₂ örneklerinde azotun kristal şebekesindeki oksijenle yer değiştirdiği sonucuna varılabilir.



Şekil 6. 11 N1s XPS spektrumları

Şekil 6.12 de gösterilen S2p spektrumunda N veya C'ye karşılık gelen bir pik tespit edilmemiştir. Bunlar kalsinasyon süresince yanmışlardır. S2p spektrumunda 166,1 eV' da bir pik vardır. Bu pik kalsinasyonlar süresince kükürdün okside olduğuna işaret eden S^{+4} 'e bağlanabilir. Sonuç olarak, hazırlanan örneklerde Ti üzerinde yerdeğişmeli katyonik kükürt katkısının olduğu söylenebilir.



Şekil 6. 12 S2p XPS spektrumları

Elde edilen XPS sonuçlarına göre, N/S-eşkatkılı TiO_2 de azot ve kükürt iyonları, tek azot ve tek kükürt katkılı TiO_2 örneklerinde olduğu gibi TiO_2 şebekesinde oksijen ve

titanyum ile yer değiştirmektedirler [49].

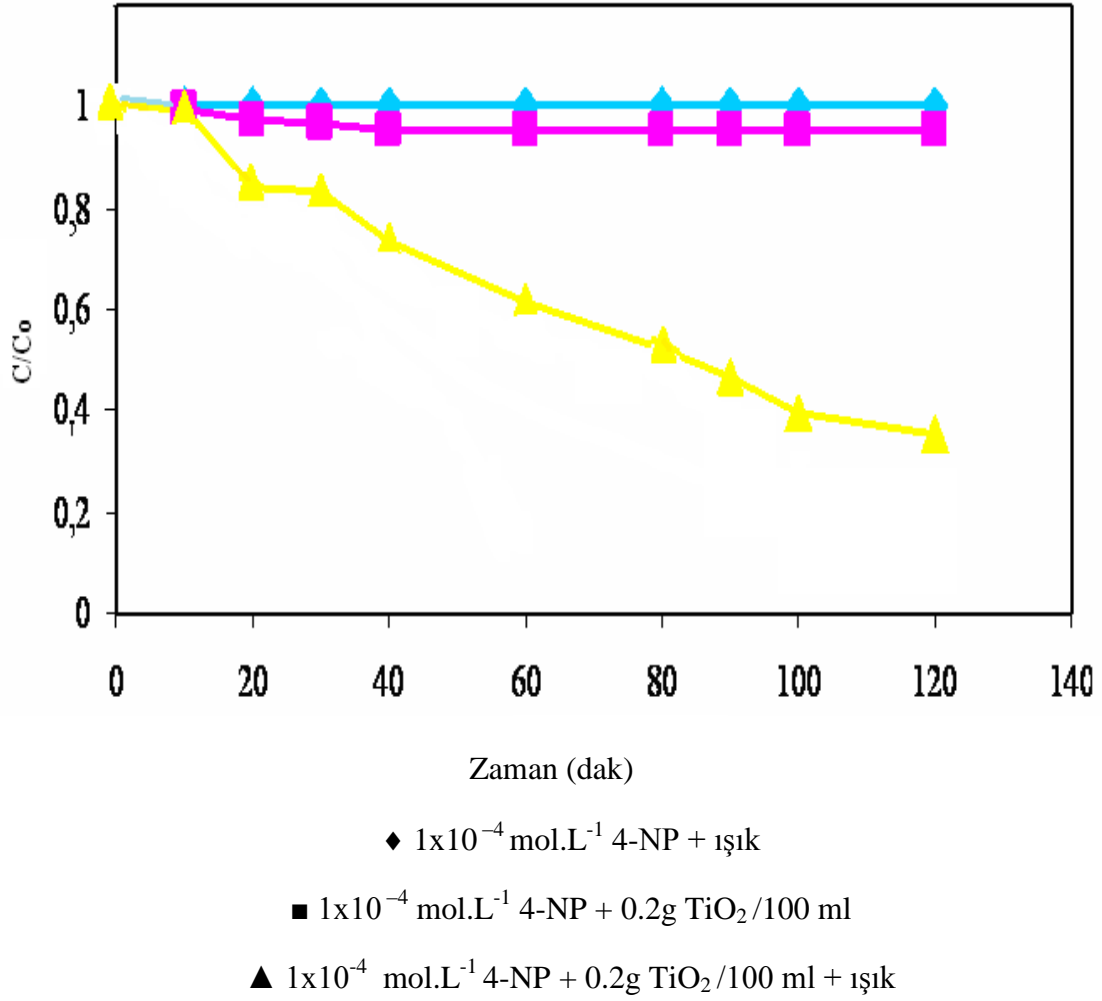
6.2 TiO₂ (Degussa P25) ile Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi

4-NP nin sulu TiO₂ suspansiyonlarındaki heterojen fotokatalitik degradasyon reaksiyonları Bölüm 5. 5 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 azot ve kükürt ile eş 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.

6.2.1 Işıık ve Fotokatalizör Etkisi

Heterojen fotokatalitik degradasyon sistemlerinde organik maddelerin degradasyonlarının gerçekteşmesi 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 6.13 de gösterilmiştir.

Şekil 6.13 de gösterilen grafikler C/C₀ in zamana(t) karşı değişimini göstermektedir. C₀ 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. Işıık ve TiO₂ ortamda aynı anda bulunduğunda maddenin tümünün büyük ölçüde degrade olduğıu saptanmıştır. 120 dakika sonunda konsantrasyon değişimi % 69.83 olarak hesaplanmıştır.



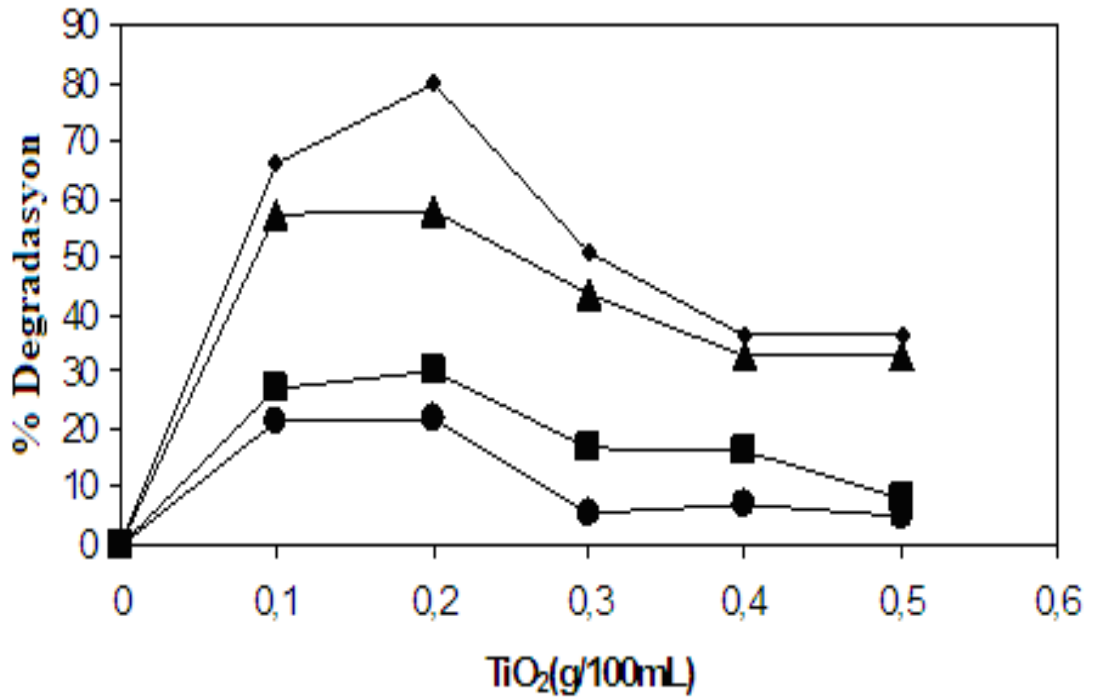
Şekil 6. 13 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO₂ etkisi

6.2.2 Fotokatalizör Konsantrasyonunun Etkisi

Fotokatalizör konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla 4-NP nin doğal pH ında, başlangıç konsantrasyonu 1.0×10^{-4} mol.L⁻¹ olan suspansiyonlarda TiO₂ konsantrasyonu 0.1-0.5 g/100 mL olarak değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.14 da iki ayrı ışıklandırma süresi için sunulmaktadır.

Şekilde görülen eğri katalizör yokluğunda maddenin degrade olmadığını göstermektedir. TiO₂ konsantrasyonu arttıkça fotokatalitik degradasyon hızı TiO₂ in belirli bir limit konsantrasyona kadar artmakta daha sonra ise yavaş bir azalma görülmektedir. Maksimum degradasyon TiO₂ 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 TiO₂ konsantrasyonu arttıkça partiküller arası mesafeler azalır. Partiküller bir araya gelerek yumaklaşırlar. Bu da; fazlar arası yüzeyin küçülmesine neden olur. Organik maddeler ·OH radikalleri tarafından TiO₂ yüzeyinde oksitlendiklerinden fazlar arası yüzeyin küçülmesi bu maddelerin oksidasyonunu, diğer bir deyişle daha küçük maddelere parçalanma olasılığını azaltır. Ayrıca; TiO₂ partikülleri sistemin ışık absorbe etmesini engeller, hatta ışığın saçılmasına da neden olurlar.



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

Şekil 6. 14 4-NP'nin optimum fotokatalitik degradasyonu

6.2.3 Degradasyon Reaksiyonun Kinetiği

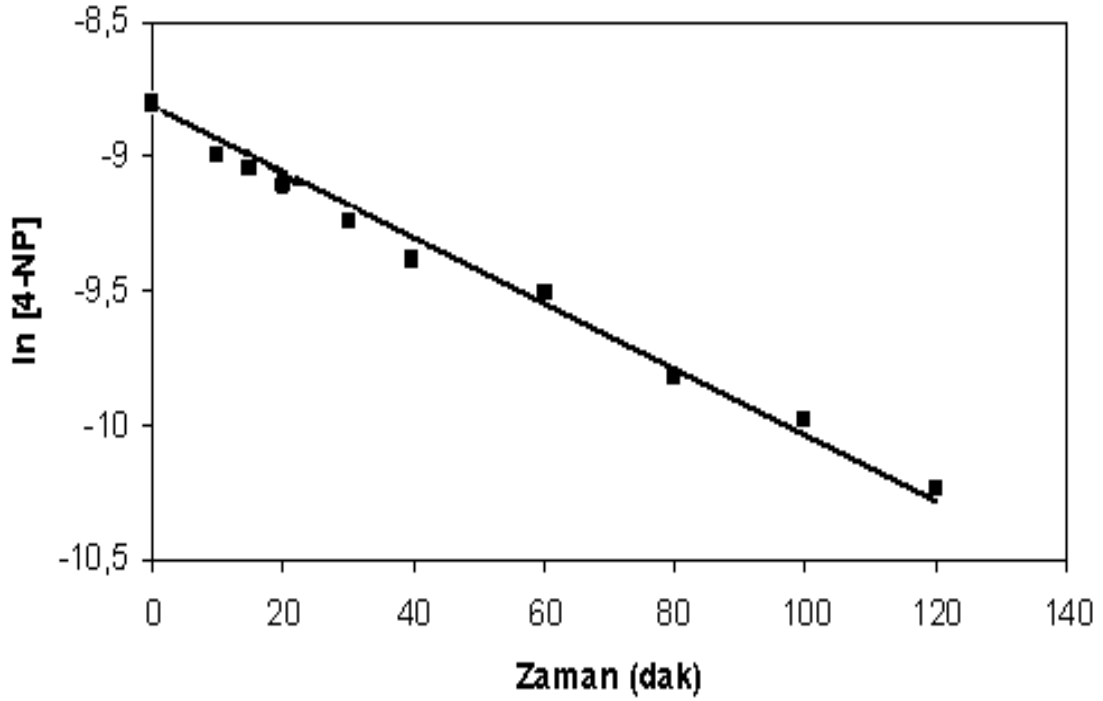
4-NP nin, sabit sıcaklıkta ve doğal pH'da fotokatalitik degradasyon reaksiyonları incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 1×10^{-4} mol.L⁻¹ olacak şekilde suspansiyon hazırlanmış ve fotokatalizör olan TiO₂ miktarı Bölüm 5.6 de belirtildiği gibi 0.2g/100 mL olarak alınmıştır.

Deneme sonuçları Şekil 6.15 de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi konsantrasyonun logaritması lnC' nin zamana göre değişimi madde için düzgün bir doğru vermektedir.

Bu sonuç fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının birinci mertebeden olduğunu ve hız eşitliğinin de;

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (6.1)$$

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



Şekil 6. 15 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonu

6.2.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

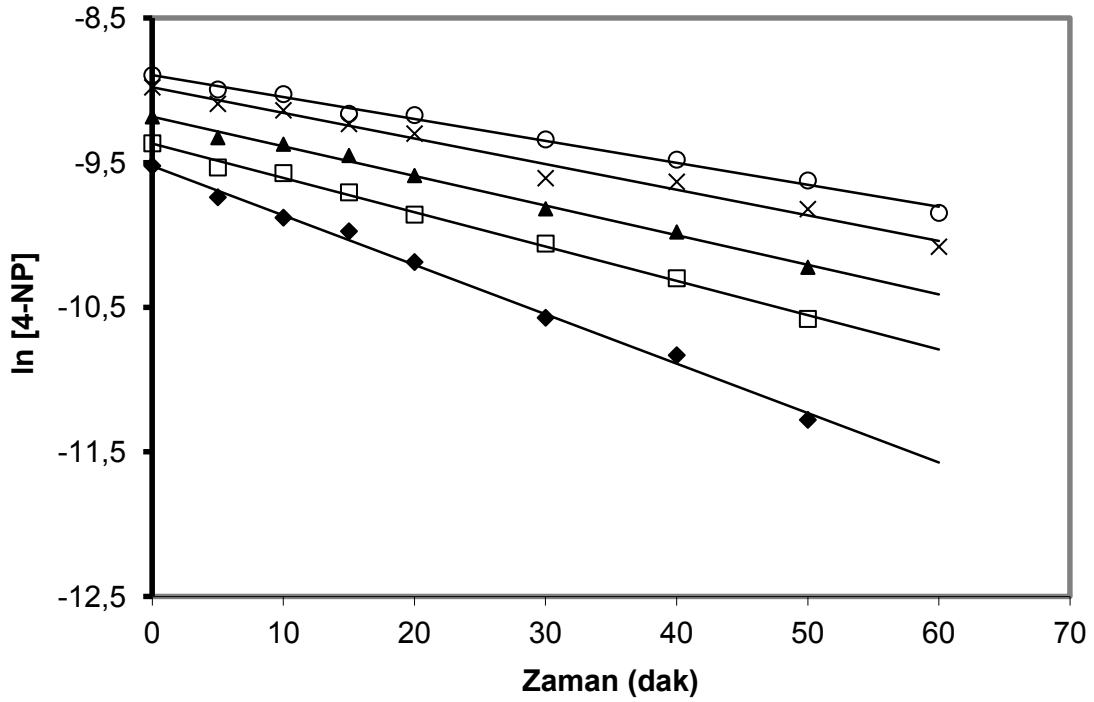
4-NP için başlangıç konsantrasyonu $(6.0-12.0) \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ arasında değiştirilerek başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına bir etkisi olup olmadığı araştırılmıştır. Deneme sonuçları Şekil 6.16 de gösterilmiştir. k hız sabitleri ve r regresyon katsayıları Çizelge 6.2 de gösterilmiştir.

Çizelge 6. 2 4-Nitrofenol'ün başlangıç konsantrasyonunun etkisi

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

Şekil 6.16 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 6.2.3 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.



- ◆ $6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- ◻ $8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- ▲ $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- × $12 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- $14 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

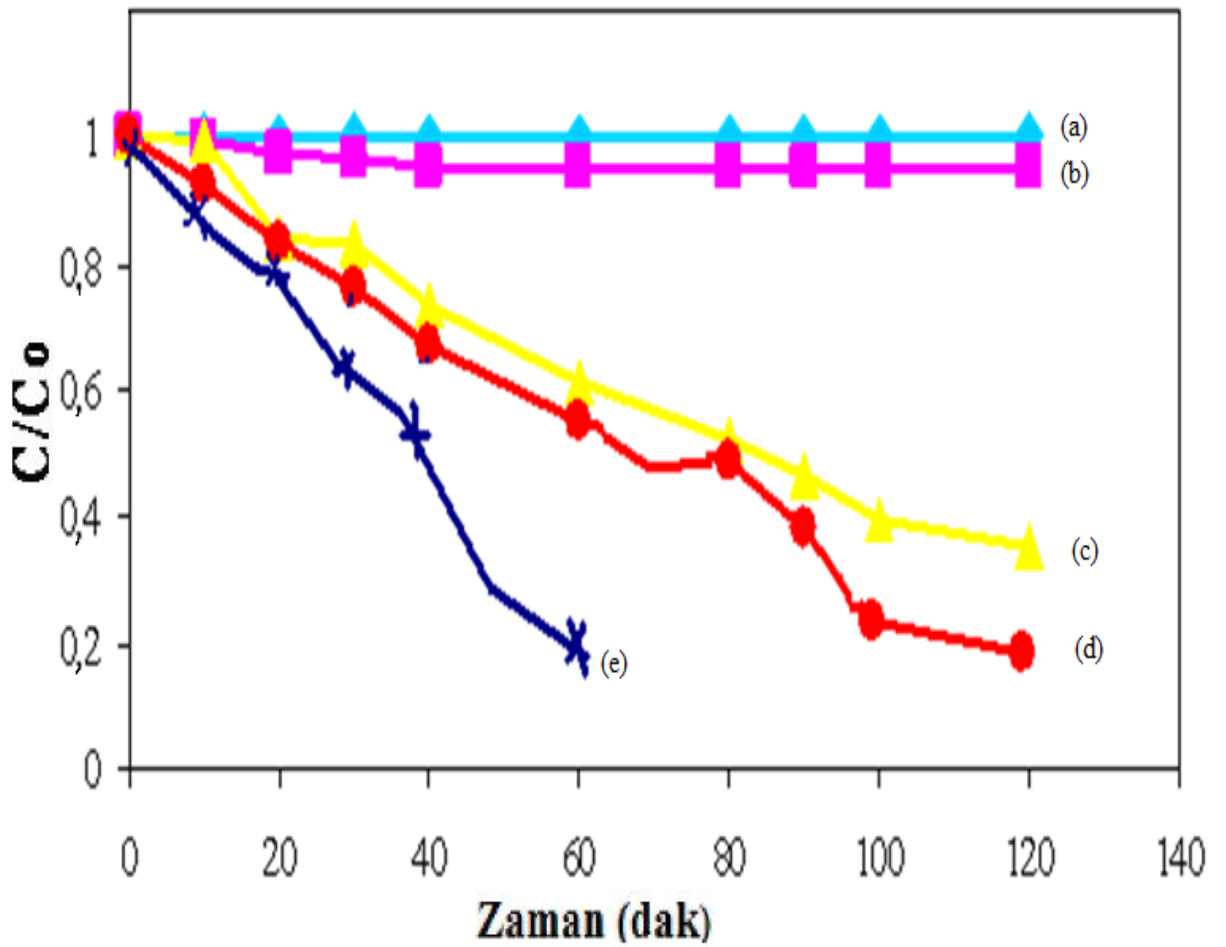
Şekil 6. 16 4-NP 'in başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi

6.2.5 N/S Ametalleri ile Eşkatkılanırılmış TiO₂ nin UV-A Işığı ile Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi

Şekil 6.12 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. Azot ve kükürt eş ametal katkılandırılmış TiO₂ ile degradasyon sonucu ise konsantrasyon değişimi % 85.20 dir.

Çizelge 6.3 de elde edilen yeni fotokatalizörler (N/S-TiO₂) ile hesaplanan hız sabitleri (k) ve regresyon katsayıları (r) verilmiştir.

Çizelge 6.3 de yer alan değerlere bakıldığında, 4-NP nin fotokatalitik degradasyon reaksiyonları için en etkin fotokatalizörün 773 K de 3 saat kalsinasyon süresinde ağırlıkça yüzde 0,50 N-0,05 S içeren fotokatalizörler olduğu; aktivitesi en düşük olan fotokatalizörün ise ağırlıkça yüzde 0,10 N-0,10 S içeren katalizörler olduğu saptanmıştır. Bu durum azot- kükürt ile TiO₂'in ağırlıkça oranları yüzde 0,50 olduğunda degradasyon hızının maksimuma ulaştığını göstermektedir. Ayrıca yine çizelge den görüleceği gibi azot/kükürt eşetkılanması fotokatalizörün etkinliğini arttırmaktadır.



Şekil 6. 17 4-NP'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık, güneş ışığı, TiO₂ ve N/S-TiO₂ etkisi

(a) ışık, (b) TiO₂, (c) ışık + TiO₂, (d) N/S- TiO₂, (e) N/S-TiO₂ + güneş ışığı

Çizelge 6. 3 4-NP nin N/S-TiO₂ ile fotokatalitik degradasyonu

Fotokatalizörler	k (10 ⁻³ dak ⁻¹)	r	% Degradasyon
TiO ₂ Degussa P25	9,21 ± 0,009	0,991	69,83
	<i>14,15 ± 0,008*</i>	<i>0,996</i>	<i>73,15</i>
%0,1N- % 0,25S	15,99 ± 0,004	0,994	76,11
	<i>16,78 ± 0,007</i>	<i>0,991</i>	<i>79,13</i>
%0,25 N-%0,1S	17,87 ± 0,007	0,987	79,45
	<i>18,11 ± 0,001</i>	<i>0,989</i>	<i>81,16</i>
%0,5 N-%0,5S	19,22 ± 0,008	0,990	85,20
	<i>22,46 ± 0,005</i>	<i>0,995</i>	<i>87,49</i>
%0,25N-%0,25S	18,65 ± 0,002	0,988	82,36
	<i>20,42 ± 0,003</i>	<i>0,981</i>	<i>85,12</i>
%0,1N-%0,1S	14,97 ± 0,005	0,987	73,94
	<i>16,73 ± 0,004</i>	<i>0,992</i>	<i>75,46</i>

(*) İtalik değerler güneş ışığı denemelerine aittir.

6.3 Sonuçlar

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar kısaca şöyle özetlenebilir.

- ✓ N/S eşkatkılı TiO₂ fotokatalizöründe N⁻³ iyonları oksijenle, S⁺⁴ katyonları ise Ti⁺⁴ iyonları ile yer değiştirmektedir.
- ✓ N/S eşkatkılı fotokatalizörlerin absorpsiyon eşiği spektrumun görülür bölgesine kaymıştır.
- ✓ N/S eşkatkılıdırma TiO₂ nin fotokatalitik aktivitesini yükseltmektedir. Aktivite belirli bir N/S konsantrasyonuna kadar artmakta, %0,50 N-%0,50 S için maksimum değerine ulaşmaktadır.
- ✓ Azot/kükürt eşkatkılılandırılmış TiO₂ ile elde edilen yeni fotokatalizörler, degradasyon reaksiyonlarının hızını arttırmıştır. Ancak degradasyon

reaksiyonlarının mekanizmasında bir değişiklik olmamıştır. 4-NP nin fotokatalitik degradasyon reaksiyonları için en etkin fotokatalizörün 773 K de 3 saat kalsinasyon süresinde ağırlıkça yüzde 0,50 N- 0,05 S içeren fotokatalizörler olduğu; aktivitesi en düşük olan fotokatalizörün ise ağırlıkça yüzde 0,10 N- 0,10 S içeren katalizörler olduğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Verschueren, K., (1983). "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals" Second.
- [2] Mills, A. ve Le Hunte, S., (1997). "An Overview of Semiconductor Photocatalysis", J.Photochem. Photobiol, A108:1.
- [3] Bahnemann, D., Cunnigham, 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, Baco Raton, F.L., 261.
- [4] Pichat, P., (1997). "Photocatalytic Degradation of Aromatic and Alicyclic Pollutants in Water: By-products, Pathways and Mechanisms", Wat.Sci.Tech., 35:73-78.
- [5] Matthews, R.W., Ollis, D.F. ve Al-Ekabi, H., (1993). "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air:in ", Elsevier Science Publishers, 121-138
- [6] Bahnemann, D., Bockelman, D. ve Goslich, R., (1991). "Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO₂ Suspensions", Solar Energy Materials, 24:564-583.
- [7] Ollis, D.F., Pelizzetti, E. ve Serpone, N., (1991). Environ. Sci. Technol., 25:1523.
- [8] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. ve Bahnemann, D.W., (1995). "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", Chem. Rev. 95: 69–169.
- [9] Linsebigler A.L. ve Yates G. Lu, J.T., (1995). "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results", Chem. Rev., 95: 735–758.
- [10] Sun, R.D., Nakajima, A., Fujishima, A., Watanabe, T. ve Hashimoto, K., (2001). "Photoinduced Surface Wettability Conversion of ZnO and TiO₂ Thin Films", J. Phys. Chem. B, 105:1984–1990.
- [11] Bossmann, S.H., Gob, S., Siegenthaler, T.B., Andre, M., Ranjit, K.T. ve 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.

- [12] Li, S., Zheng, F., Liu, X., Wu, F., Deng, N. ve Yang, J., (2005). "Photocatalytic Degradation of p-nitrophenol on Nanometer Size Titanium Dioxide Surface Modified With 5-sulfosalicylic Acid", *Chemosphere*, 61:589-594.
- [13] Ou Y., Lin J., Zou H. ve Liao D., (2005). *J. Mol. Catal A: Chemical*, 241:59-64.
- [14] Zang, L., Macyk, w., Lange, C., Maiser, W.F., Antonius, C., Meissner, D. ve Kisch, H., (2000). "Visible-Light Detoxification And Charge Generation By Transition Metal Chloride Modified Titania", *Chem.-Eur.J.*, 2:379-384.
- [15] Li, X.Z. ve Li, F.B., (2001). "Study of Au/Au³⁺-TiO₂ Photocatalysts Towards Visible Photo-oxidation for Water and Waste Water Treatment", *Environ. Sci. Technol.*, 35:2381-2387.
- [16] Zheng, S.K., Wang, T.M., Hao, W.C. ve Shen, R., (2002). "Improvement of Photocatalytic Activity of TiO₂ by Sn Implantation", *Vacuum*, 65:155-159.
- [17] Anpo, M., Dohshi, S., Kitano, M., Hu, Y., Takeuchi, M. ve Matsuoka, M., (2005). *Annu. Rev. Mater. Res.*, 35:1-27.
- [18] Kitano, M., Matsuoka, M. ve Ueshima, M., (2007). "Recent Developments in Titanium Oxide-Based Photocatalysts", *Anpo Appl. Catal. A*, 325:1-14.
- [19] J.C.S. Wu, C.H. ve Chen, J. (2004). "A Visible-Light Response Vanadium-Doped Titania Nanocatalyst by Sol-gel Method", *Photochem. Photobiol A*, 163:509-515.
- [20] Xu J., Ao Y., Fu D. ve 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.
- [21] Valentin, C. Di., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Paganini, M. C. ve Giamello, E., (2007). "Photoelectrochromic Properties of NiO Film Deposited on an N-doped TiO₂ Photocatalytical Layer", *Chem. Phys*, 339:44-56.
- [22] Lin L., Zheng R.Y., Xie J.L., Zhu Y.X. ve Xie Y.C., (2007). "Synthesis and Characterization of Phosphor and Nitrogen Co-Doped Titania", *Applied Catalysis B: Environmental*, 76:196-202.
- [23] Yang, X., Cao, C., Hohn, K., Erickson, L., Maghirang, R., Hamal, D. ve Klabunde, K., (2007). "Highly Visible-Light Active C- and V-doped TiO₂ for Degradation of Acetaldehyde", *J. Catal.*, 252:296-302.
- [24] D'Oliveira, J., Minero, C., Pelizzetti, E. ve Pichat, P., (1993). "Photodegradation of Dichlorophenols and Trichlorophenols in TiO₂ Aqueous Suspensions: Kinetic Effects of the Positions of the Cl Atoms and Identification of the Intermediates", *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 72:261.
- [25] Das, S., Muneer, M. ve Gopidas, K.R., (1992). *J.Photochem. Photobiol. A.*, 64:231.

- [26] Matthews, R.W. ve Mcevoy, S.R., (1992). "Photocatalytic Degradation of Phenol in the Presence of Near-UV Illuminated Titanium Dioxide", *J.Photochem. Photobiol. A:Chem*, 64:251.
- [27] Jagadale, T. C., Takale, S. P., Sonawane, R. S., Joshi, H. M., Patil, S. I., Kale, B. B. ve Ogale, S. B., (2008). "N-Doped TiO₂ Nanoparticle Based Visible Light Photocatalyst by Modified Peroxide Sol-gel Method", *J. Phys. Chem. C*, 112:14595-14602.
- [28] Sakthivel, S. ve Kisch, H., (2003). "Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide", *Phys. Chem.*, 4:487-490.
- [29] Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T. ve Matsumura, M., (2004). "Preparation of S-doped TiO₂ Photocatalysts and Their Photocatalytic Activities Under Visible Light", *Appl. Catal. A*, 265:115-121.
- [30] Zheng, R. Y., Lin, L., Xie, J. L., Zhu, Y. X. ve 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.*, 112:15502-15509.
- [31] Lu, N., Zhao, H. M., Li, J. Y., Quan, X. ve Chen, S., (2008). "Characterization of Boron-Doped TiO₂ Nanotube Arrays Prepared by Electrochemical Method and Its Visible Light Activity", *Sep. Purif. Technol.*, 62:668-673.
- [32] Xiao, Q. ve Ouyang, L., (2008). "Photocatalytic Activity and Hydroxyl Radical Formation of Carbon-Doped TiO₂ Nanocrystalline: Effect of Calcination Temperature", *Chem. Eng. J.* 148, 248-253.
- [33] Ohno, T., Mitsui, T. ve Matsumura, M., (2003). "Photocatalytic Activity of S-doped TiO₂ Photocatalyst under Visible Light", *Chem. Lett.*, 32:364-365.
- [34] Cong, Y., Zhang, J., Chen, F. ve Anpo, M., (2007). *J. Phys. Chem. C*, 111:6976-6982.
- [35] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. ve Taga, Y., (2001). "Visible-light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides", *Science*, 293:269-271.
- [36] Valentin, C. D., Pacchioni, G.F. ve Selloni, A., (2004). *Phys. Rev. B.* 70, 85116-85119.
- [37] Joung, S.K., Amemiya, T., Murabayashi, M. ve Itoh, K. (2006). *Appl. Catal. A: General*, 312:20-26.
- [38] Wang, Y. ve Doren, D.J., (2005). "First-Principles Calculations on TiO₂ Doped by N, Nd, and Vacancy", *Solid State Commun.*, 136:186-189.
- [39] Kobayakawa, K., Murakami Y. ve Sato, Y., (2005). *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 170:177-179.
- [40] Chen, Q., Tang, C. ve Zheng, G., (2009). "First-Principles Study of TiO₂ Anatase (101) Surfaces Doped with N", 404:1074-1078.
- [41] Sakthivel, S., Janczarek, M. ve Kisch, H., (2004). *J. Phys. Chem.B*, 108:19384-19387.
- [42] Nakamura, R., Tanaka, T. ve Nakata, Y., (2004). *J. Phys. Chem.B*, 108:10617-10620.

- [43] Izumi, Y., Itoi, T., Peng, S., Oka, K. ve Shibata, Y. (2009). "Site Structure and Photocatalytic Role of Sulfur or Nitrogen-Doped Titanium Oxide with Uniform Mesopores under Visible Light", *J.Phys. Chem. C.*, 113: 6706-6718.
- [44] Lv, Y., Ding Y., Zhou, J., Xiao, W. ve Fengw,Y., (2009). "Preparation, Characterization, and Photocatalytic Activity of N,S-Codoped TiO₂ Nanoparticles", *J. Am. Ceram. Soc.*, 92:938-941.
- [45] J. Rengifo-Herrera, A., Mielczarski, E., Mielczarski, J. Castillo, N.C. Kiwi, J.C. ve Pulgarin, C., (2008). "E. Coli Inactivation by N, S Co-Doped Commercial TiO₂ Powders under UV and Visible Light", *Appl. Catal. B*, 84:448-456.
- [46] Li, H., Wang, J., Li, H., Yin, S. ve Sato, T., (2010). "Photocatalytic Activity of (sulfur, nitrogen)-Codoped Mesoporous TiO₂ Thin Films", *Science*, 36:27-37.
- [47] Rengifo-Herrera, J., Pierzchala, K., Sienkiewicz, A., Forro, L., Kiwi, J., Moser, J. ve Pulgarin, C., (2010). "Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activities of Nanoparticulate N, S-Codoped TiO₂ Having Different Surface-to-Volume Ratios", *J. Phys. Chem.*, 114:2717-2723.
- [48] Kiwi, J., Rengifo-Herrera, J., Mielczarski, E., Castillo, N.C. ve Pulgarin, C., (2008). "Escherichia Coli Inactivation by N, S Co-Doped Commercial TiO₂ Powders under UV and visible light", *Applied Catalysis B: Environmental*, 84:448-456.
- [49] Yalçın, Y., Kılıç, M. ve Çınar, Z., (2010). "The Role of Non-Metal Doping in TiO₂ Photocatalysis", *J. Adv. Oxid. Technol.*, Vol. 13, 3:281-296.
- [50] Matthews, R.W. ve Mcevoy, S.R., (1992). *J.Photochem. Photobiol. A: Chem*, 64:251.
- [51] Das, S., Muneer, M. ve Gopidas, K.R., (1992). "Photocatalytic Degradation of Wastewater Pollutants. Titanium-Dioxide-Mediated Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons", *J.Photochem. Photobiol. A.*, 64:231.
- [52] Wei, Y.T. ve Wan, C., (1992). *J.Photochem. Photobiol. A*, 69:241.
- [53] Stafford, U., Gray, K.A. ve Kamat, P., (1997). *J. Catal.* 167:25.
- [54] San, N., Hatipoglu, A., Koçtürk, G. ve Çınar, Z., (2001). "Prediction of Primary Intermediates and the Photodegradation Kinetics of 3-Aminophenol in Aqueous TiO₂ Suspensions", *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 139, 2-3:225-232.
- [55] Çınar, Z., San, N., Hatipoglu, A. ve Koçtürk, G., (2000). "The Kinetics and Mechanism of the Photocatalytic Degradation of 4-Nitrophenol in TiO₂ Suspensions", *Proceedings of Water Supply and Quality*, 577-588.
- [56] San, N., Hatipoglu, A. ve Çınar, Z., (2004). "Effect of Molecular Properties on the Photocatalytic Degredation Rates of Dichlorophenols and Dichloroanilines", *Toxicological and Environmental Chemistry*, 86, 3:147-162.
- [57] Glaze, W.H., Kenneke, J.F. ve Ferry, J.L., (1993). "Cholorinated Byproducts from the TiO₂- Mediated Photodegradation of Trichloroethylene and Tetra Chloroethylene in Water", *Environ. Sci. Technol.*, 27, 27, 177-184.
- [58] Sedlak, D.L. ve Andren, A.W., (1991). "Aqueous-Phase Oxidation of Polychlorinated Biphenyls by Hydroxyl Radicals", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 25:1419-1427.

- [59] Topudurti, K.V., Lewis, N.M. ve Hirs, S.H., (1993). "The Applicability of UV/Oxidation Technologies Treat Contaminated Groundwater", *Environmental Progress*, 12, 1:54-60.
- [60] Kochany, J. ve Bolton, J.R., (1992). "Mechanism of Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants. 2. Measurement of Primary Rate Constants for Reaction of OH[•] Radicals with Benzene and Some Halobenzenes Using an EPR Spin-Trapping Method following the Photolysis of H₂O₂", *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2:262-265.
- [61] Sun, Y. ve Pignatello, J.J., (1993). "Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV", *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2: 304-310.
- [62] Malati, M.A., (1995). "The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water", *Environ. Tech*, 15:1093-1099.
- [63] Ha, H.Y. ve Anderson, M.A., (1996). "Photocatalytic Degradation of Formic Acid via Metal-Supported Titania", *Journal of Environmental Engineering*, March.
- [64] Mehos, M.S. ve Turchi, C.S., (1993). "Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Groundwater", *Environmental Progress*, 12, 3, 194-199.
- [65] Crittenden, J.C., Liu, J. ve Hand, D.W. (1997). "Photocatalytic Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons in Water", *Water Res.*, 31, 3:429-438.
- [66] Suri, RPS., Liu, J., Hand, DW., Crittenden, JC., Perram, DL. ve Mullins, ME., (1993). "Heterogenous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water", *Water Environ Res.*, 65:665-73.
- [67] Tanaka, K., (1992). "The Effect of Crystal Form of TiO₂ on the Photocatalytic Degradation of Pollutants" *The First International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, 8-13 November, Ontario, Canada.
- [68] Turchi, C.S. ve Ollis, D.F., (1990). "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanism Involving Hydroxyl Radical Attack", *J. Catalysis*, 122:178-192.
- [69] Tseng, J.M., ve Huang, C.P., (1991). "Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation", *Wat. Sci. Tech.*, 23:377-387.
- [70] Kim, D.H. ve Anderson, M.A., (1994). "Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using a Porous TiO₂ Thin-Film Electrode", *Environ. Sci. Technol.*, 28, 3: 479-483.
- [71] Haarstrick, A., Kut, O.M. and Heinzle, E., (1996). "TiO₂-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3:817-824.
- [72] Manilal, V.B., Haridas, A. ve Alexander, R., (1992). "Photocatalytic Treatment of Toxic Organics in Wastewater: Toxicity of Photodegradation Products", *Water Res.*, 26, 8:1035-1038.

- [73] Leung, W. S., Watts, R. J. ve Miller, G.C., (1992). "Degradation of Perchloroethylene by Fenton 's Reagent: Speciation on Pathway", *J. Environ. Qual.*, 21:377-381.
- [74] Haag, W. R. ve Yao, C. D., (1992). "Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants", *Environ. Sci. Technol.* 26, 26:1005-1013.
- [75] Rajenshwar, K., (1996). "Photochemical Strategies for Abating Environmental Pollution", *Chemistry&Industry*, 454-458.
- [76] Sarıkaya Y., (2006). *Fizikokimya*, 7.baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [77] Al-Ekabi, H. ve 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.
- [78] Matthews, R.W., (1987). "Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide", *J. Phys. Chem.*, 91:3328-3333
- [79] Ollis D.F., Hsiao C.Y., Budiman L. ve Lee C.L., (1984). "Heterogenous Photoassisted Catalysis: Conversion of Perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic Acids and Chlorobenzenes", *J.Catal.*, 88:89-96
- [80] Hsiao C.Y., Lee C.L. ve Ollis D.F., (1983). "Heterogenous Photocatalysis: Degradation of Dilute Solutions of Dichloromethane, Chloroform and Carbontetra chloride With Illumunated TiO₂ Photocatalyst", *J Catal.*, 82:418-423.
- [81] Machida, M., Norimoto, K. ve Kimura, T, (2005). "Antibacterial Activity of Photocatalytic TiO₂ Thin Films with Photodeposited Silver on the Surface of Sanitaryware", *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 95-100.
- [82] Goswami, D.Y., Trivedi D.M., ve Block, S.S., (1997). "Photocatalytic Disinfection of Indoor Air", *J. Sol. Energy*, 119:92-96.
- [83] Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K., ve Fujishima, A., (1998). "Bactericidal and Detoxification Effects of TiO₂ Thin Film Photocatalysts", *Environ. Sci. Technol.*, 32:726-728.
- [84] Hur, J.S. ve Koh, Y., (2002). "Bactericidal Activity and Water Purification of Immobilized TiO₂ Photocatalyst in Bean Sprout Cultivation", *Biotechnol. Lett.*, 24:23-25.
- [85] Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., Hashimoto K., ve Fujishima, A., (1997). "Photocatalytic Bactericidal Effect of TiO₂ Thin Films: Dynamic View of the Active Oxygen Species Responsible For The Effect", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 106:51-56.
- [86] Wang, X., Meng, S., Zhang, X., Wang, H., Zhong, W. ve Du, Q., (2007), "Multi-Type Carbon Doping of TiO₂ Photocatalyst" *Chemical Physics Letters*, 444:292-296.
- [87] Sakai, N., Wang, R., Fujishima, A., Watanabe T., ve Hashimoto, K., (1998). "Effect of Ultrasonic Treatment on Highly Hydrophilic TiO₂ Surfaces", *Langmuir*, 14:5918-5920.

- [88] 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., 12:3-5.
- [89] Watanabe, T., Fukayama, S., Miyauchi, M., Fujishima, A., ve Hashimoto, K., (2000). "Photocatalytic Activity and Photo-Induced Wettability Conversion of TiO₂ Thin Film Prepared by Sol-Gel Process on a Soda-Lime Glass", J. Sol-Gel Sci. Technol., 19:71-76.
- [90] Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A. ve Hashimoto, K., (1999). "Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Titanium Dioxide Coated Glass", Thin Solid Films 351: 260-263.
- [91] Lee, H.Y., Park, Y.H., ve Ko, K.H., (2000). "Correlation Between Surface Morphology and Hydrophilic/Hydrophobic Conversion of MOCVD-TiO₂ Films", Langmuir, 16:7289-7293.
- [92] Natura NC., Funaga N. ve No, MG., (1998). Thin Solid Films, 322:6.
- [93] Mert, H., (2006). Askorbik Asit ile Modifiye Edilen TiO₂ nin Karakterizasyonu ve Hidrokinonun Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonunun Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [94] Kormann, C., Bahnemann, D.W. ve Hoffmann, M.R., (1988). "Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO₂, ZnO and Desert Sand" Environ. Sci. Technol., 22:798.
- [95] Çınar, Z., (1994). Kuantum Kimyası, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- [96] Gürkan, Y. Y., (2010). Yeni Ametal Katkılandırılmış TiO₂ Fotokatalizörlerin Tasarımı, Sentezi ve Fotokatalitik Aktiviteleri, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [97] Rahman, M.A., (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.
- [98] Kolasinski, K.W., (2002). "Surface Science: Foundation of Catalysis of nanoscience" John Wiley and Sons Ltd. 305, London.
- [99] Baranton, S. ve Bélanger, D., (2005). "Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations", Journal of Physical Chemistry B., 109:24401-24410.
- [100] Sato, T., (2010). "Photocatalytic Activity of (sulfur, nitrogen)-Codoped Mesoporous TiO₂ Thin Films", Science, 36:27-37

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sibel SEVER
Doğum Tarihi ve Yeri : 02.05.1985 / Bulgaristan
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : sibell_111@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lise	Fen	Süleyman Nazif Süper Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010	Erkul Kozmetik San.ve Tic A.Ş	Ar-ge
2011	CHT Tekstil Kimya San.ve Tic.A.Ş	Ar-ge Mühendisi
