

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜZEYİ FARKLI KARBOKSİLİK ASİTLERLE
MODİFİYE EDİLEREK YENİ TiO₂ FOTOKATALİZÖRLERİN
HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU

ÇAĞDAŞ BÜYÜKPINAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. NEVİM SAN

İSTANBUL, 2011

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmamda çok büyük emeği olan, lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, öğrencisi olmaktan onur duyduğum çok sevdiğim değerli hocam Doç. Dr. Nevim SAN'a,

Zamanımın büyük kısmını beraber geçirdiğim, beraber güldüğüm, dertleştiiğim tüm dostlarıma, özellikle tezde benim kadar emeği olan, yardımsever ve güler yüzlü çalışma arkadaşım Dila METİNYURT'a,

Aralarında çalışma fırsatı tanıyan, çalışmalarım sırasında her türlü cihaz olanağını tanıyan, bilgi ve yardımlarını sunan ve bu süre içerisinde muhabbetlerini hiç eksik etmeyen YTÜ Merkez Laboratuvar çalışanlarına,

Daima yanımda olan, desteğini, güvenini ve sevgisini hiçbir zaman eksik etmeyen, her şeyden çok sevdiğim aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2011

Çağdaş BÜYÜKPINAR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	3
BÖLÜM 2	
HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON	4
2.1 Giriş.....	4
2.2 Fotokatalitik Sistem	5
2.3 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması	6
2.4 Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler	8
2.4.1 Işık Yoğunluğu	8
2.4.2 pH.....	8
2.4.3 Sıcaklık	9
2.4.4 Fotokatalizör Miktarı	9
2.4.5 Yüzey Alanı ve Partikül Boyutu	10
2.4.6 Kirlenici Cinsi	10
2.4.7 Başlangıç Kirlenici Derişimi.....	11
2.4.8 Su Molekülleri.....	12
2.5 Yarı İletken Fotokatalizörler	12

2.5.1	Yarıiletkenler.....	13
2.5.2	Titanyum Dioksit (TiO ₂).....	14
2.5.3	TiO ₂ 'nin Kristal Yapısı.....	15
BÖLÜM 3		
TiO ₂ 'NİN KULLANIM ALANLARI		17
3.1	Kendi Temizleyen Yüzeyler	17
3.2	Su Arıtımı	18
3.3	Hava Arıtımı	18
3.4	Kendini Sterile Eden Yüzeyler	19
3.5	Buğulanmayı Önleyici Yüzeyler.....	20
3.6	Antikorozyon Uygulamaları	20
BÖLÜM 4		
DENEYSEL ÇALIŞMA		22
4.1	Giriş.....	22
4.2	Kullanılan Malzemeler	23
4.2.1	Titanyum Dioksit – TiO ₂	23
4.2.2	Kullanılan Karboksilik Asitler	24
4.2.3	4-Nitrofenol - 4-NP	24
4.2.4	Fotoreaktör.....	25
4.3	Deneyler.....	29
4.3.1	Giriş.....	29
4.3.2	TiO ₂ Fotokatalizörünün Yüzey Modifikasyonu	29
4.3.3	4-Nitrofenolün Degradasyonu.....	29
4.4	Hata Hesapları	30
BÖLÜM 5		
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....		32
5.1	Giriş.....	32
5.2	TiO ₂ Yüzeyinin Modifikasyonu	32
5.3	Yeni TiO ₂ Fotokatalizörlerin Karakterizasyonu	33
5.3.1	TG-DTA Analizi	33
5.3.2	BET Yüzey Alanı Analizi	43
5.3.3	Zeta Sizer Tanecik Boyutu Analizi	44
5.3.4	XRD Analizi.....	54
5.3.5	FTIR Analizi.....	64
5.3.6	SEM Analizi	73
5.4	4-NP Degradasyon Reaksiyonları.....	76
5.4.1	Giriş.....	76
5.4.2	4-NP Degradasyonuna UV Işık ve Fotokatalizör Etkisi.....	76
5.4.3	4-NP'nin Degradasyon Reaksiyonunun Kinetiği	77
5.4.4	Yüzeyi Modifiye Edilmiş TiO ₂ Fotokatalizörler İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonların İncelenmesi	78

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER	84
KAYNAKLAR.....	86
ÖZGEÇMİŞ.....	91

SİMGE LİSTESİ

E_g	Band boşluk enerjisi
eV	Elektron Volt
h	Planck sabiti
k	Reaksiyon hız sabiti
pzc	Sıfır yük noktası
r	Reaksiyon hızı
S_b	Standart hata
$S_{y/x}$	Artık standart sapma
λ	Dalgaboyu
ν	Frekans

KISALTMA LİSTESİ

4-NP	4-Nitrofenol
AspA	Aspartik Asit
FA	Ftalik Asit
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi
İB	İletkenlik Bandı
KA	Karboksilik Asit
MaLA	Malik Asit
MA	Malonik Asit
SA	Salisilik Asit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
StA	Sitrik Asit
SukA	Süksinik Asit
TA	Tartarik Asit
TG-DTA	Termogravimetrik Diferansiyel Termal Analiz
VB	Valens Bandı
XRD	X-Işınları Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	TiO ₂ parçacığı yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar 5
Şekil 2. 2	Bazı metal oksitlerin oksidasyon potansiyelleri [51]..... 13
Şekil 2. 3	Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması..... 14
Şekil 2. 4	TiO ₂ 'nin kristal yapıları a) Anataz b) Rutil c) Brokit 15
Şekil 4. 1	4-Nitrofenolün molekül yapısı..... 25
Şekil 4. 2	Fotoreaktör 25
Şekil 5. 1	P25 TiO ₂ 'nin TG-DTA termogramı 34
Şekil 5. 2	SA-TiO ₂ 'nin TG-DTA termogramı 35
Şekil 5. 3	FA-TiO ₂ 'nin TG-DTA termogramı 36
Şekil 5. 4	Mala-TiO ₂ 'nin TG-DTA termogramı 37
Şekil 5. 5	Suka-TiO ₂ 'nin TG-DTA termogramı 38
Şekil 5. 6	MA-TiO ₂ 'nin TG-DTA termogramı 39
Şekil 5. 7	AspA-TiO ₂ 'nin TG-DTA termogramı..... 40
Şekil 5. 8	TA-TiO ₂ 'nin TG-DTA termogramı 41
Şekil 5. 9	StA-TiO ₂ 'nin TG-DTA termogramı..... 42
Şekil 5. 10	P25 TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılım grafiği 45
Şekil 5. 11	SA-TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılım grafiği 46
Şekil 5. 12	FA-TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılım grafiği 47
Şekil 5. 13	Mala-TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılım grafiği..... 48
Şekil 5. 14	Suka-TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılım grafiği 49
Şekil 5. 15	MA-TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılım grafiği 50
Şekil 5. 16	AspA-TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılım grafiği..... 51
Şekil 5. 17	TA-TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılım grafiği..... 52
Şekil 5. 18	Suka-TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılım grafiği 53
Şekil 5. 19	P25 TiO ₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu 55
Şekil 5. 20	SA-TiO ₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu 56
Şekil 5. 21	FA-TiO ₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu 57
Şekil 5. 22	Mala-TiO ₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu 58
Şekil 5. 23	Suka-TiO ₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu 59
Şekil 5. 24	MA-TiO ₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu 60
Şekil 5. 25	AspA-TiO ₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu 61
Şekil 5. 26	TA-TiO ₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu 62
Şekil 5. 27	StA-TiO ₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu 63

Şekil 5. 28	P25 TiO ₂ (siyah) ve SA-TiO ₂ 'nin (mavi) karşılaştırmalı FTIR spektrumları ..	65
Şekil 5. 29	P25 TiO ₂ (siyah) ve FA-TiO ₂ 'nin (mavi) karşılaştırmalı FTIR spektrumları...	66
Şekil 5. 30	P25 TiO ₂ (siyah) ve MalA-TiO ₂ 'nin (mavi) karşılaştırmalı FTIR spektrumları	67
Şekil 5. 31	P25 TiO ₂ (siyah) ve SukA-TiO ₂ 'nin (mavi) karşılaştırmalı FTIR spektrumları	68
Şekil 5. 32	P25 TiO ₂ (siyah) ve MA-TiO ₂ 'nin (mavi) karşılaştırmalı FTIR spektrumları	69
Şekil 5. 33	P25 TiO ₂ (siyah) ve AspA-TiO ₂ 'nin (kırmızı) karşılaştırmalı FTIR spektrumları	70
Şekil 5. 34	P25 TiO ₂ (siyah) ve TA-TiO ₂ 'nin (mavi) karşılaştırmalı FTIR spektrumları	71
Şekil 5. 35	P25 TiO ₂ (siyah) ve StA-TiO ₂ 'nin (mavi) karşılaştırmalı FTIR spektrumları	72
Şekil 5. 36	P25 TiO ₂ 'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)	73
Şekil 5. 37	SA-TiO ₂ 'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)	73
Şekil 5. 38	FA-TiO ₂ 'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)	74
Şekil 5. 39	MalA-TiO ₂ 'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)	74
Şekil 5. 40	SukA-TiO ₂ 'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)	74
Şekil 5. 41	MA-TiO ₂ 'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)	75
Şekil 5. 42	AspA-TiO ₂ 'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)	75
Şekil 5. 43	TA-TiO ₂ 'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)	75
Şekil 5. 44	StA-TiO ₂ 'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)	76
Şekil 5. 45	UV ışık ve fotokatalizörün 4-NP degradasyonu üzerine etkisi	77
Şekil 5. 46	4-NP'nin P25 TiO ₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu	78
Şekil 5. 47	4-NP'nin SA-TiO ₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu	79
Şekil 5. 48	4-NP'nin FA-TiO ₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu	80
Şekil 5. 49	4-NP'nin MalA-TiO ₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu	80
Şekil 5. 50	4-NP'nin SukA-TiO ₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu	81
Şekil 5. 51	4-NP'nin MA-TiO ₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu	81
Şekil 5. 52	4-NP'nin AspA-TiO ₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu	82
Şekil 5. 53	4-NP'nin TA-TiO ₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu	82
Şekil 5. 54	4-NP'nin StA-TiO ₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu	83

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 4. 1	P25 TiO ₂ 'nin fiziksel özellikleri..... 23
Çizelge 4. 2	4-Nitrofenolün kimyasal ve fiziksel özellikleri..... 24
Çizelge 4. 3	Kullanılan karboksilik asitlerin fiziksel özellikleri..... 26
Çizelge 5. 1	KA-TiO ₂ Fotokatalizörlerinin BET yüzey alanları..... 43
Çizelge 5. 2	Fotokatalizörlerin Zeta Sizer parçacık boyut analizi sonuçları 44
Çizelge 5. 3	P25 TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılımı 45
Çizelge 5. 4	SA-TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılımı 46
Çizelge 5. 5	FA-TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılımı 47
Çizelge 5. 6	Mala-TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılımı..... 48
Çizelge 5. 7	Suka-TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılımı 49
Çizelge 5. 8	MA-TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılımı 50
Çizelge 5. 9	AspA-TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılımı 51
Çizelge 5. 10	TA-TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılımı 52
Çizelge 5. 11	StA-TiO ₂ 'nin parçacık boyut dağılımı..... 53
Çizelge 5. 12	Yüzey modifikasyonu ile hazırlanan fotokatalizörler ile 4-NP'nin degradasyonu..... 79

**YÜZEYİ FARKLI KARBOKSİLİK ASİTLERLE
MODİFİYE EDİLEREK YENİ TiO₂ FOTOKATALİZÖRLERİN
HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU**

Çağdaş BÜYÜKPINAR

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nevim SAN

4-Nitrofenol endüstriyel alanda kullanılmakta olan bir kimyasaldır. Laboratuarlarda organik sentezlerde reaktan ve çözücü olarak kullanılmasının yanında herbisit, pestisit ve patlayıcı madde yapımında kullanılmaktadır. Canlı organizmalar üzerindeki zararlı etkisi ve zehirli oluşu nedeniyle önemli bir kirleticidir. Canlılar özellikle de insanlar üzerindeki toksik etkileri nedeniyle buldukları ortamı, hava, su, toprak, kirleten bu tür maddelerin ortamdaki uzaklaştırılması bilimsel olarak üzerinde en çok çalışılan konuların başında gelir. Bu amaç ile kullanılmakta olan birçok yöntem olmasına karşılık her yöntemin kendine göre dezavantajları mevcuttur. Kullanılan bu geleneksel yöntemlere karşı alternatif olarak üzerinde çalışma yapılan yöntemlerden biri de heterojen fotokataliz yöntemidir. Bu yöntem, umut vaat eden bir yöntem olarak 30 yıllık gibi kısa bir süre işlevsel hale gelmeye başlamıştır.

Heterojen Fotokatalitik Degradasyon yöntemi, özellikle organik kirleticilerin sularda yapmış olduğu kirliliği gidermek için üzerinde araştırma yapılan konuların başında gelir. Yöntemde yarıiletken bir katalizör ile oksijene ihtiyaç bulunmaktadır. Yapılan çalışmalar en etkin fotokatalizör olarak bir yarı iletken metal oksit olan TiO₂ 'nin kullanılmasının

en uygun olduğunu göstermiştir. Ancak organik kirleticiler TiO_2 yüzeyinde çok düşük miktarlarda adsorbe olduğundan, yöntemin uygulanmasında kısıtlamalara neden olmaktadır. Bu nedenle, yüzey modifikasyonu yapılarak TiO_2 'nin fotokatalitik etkinliğini artırmak sorunun çözümü için bir alternatiftir.

Bu çalışmada, TiO_2 fotokatalizörünün etkinliğini artırmak amacıyla yapısında bulunan karbonil grubu $-COOH$ grubu nedeniyle değişik karboksilik asitlerle yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Bu amaçla sekiz adet karboksilik asit, salisilik asit, ftalik asit, malik asit, süksinik asit, malonik asit, aspartik asit, tartarik asit ve sitrik asit kullanılmıştır. 4-Nitrofenol model kirletici olarak seçilmiştir. Denemeler ticari adı Anataz P25 olan ve karboksilik asitler kullanılarak yüzey modifikasyonu yapılmış TiO_2 fotokatalizörü kullanılarak sabit sıcaklıkta, süresiz tip bir fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle fotokatalizör olarak kullanılan P25 Anataz'ın ve karboksilik asitlerle yüzey modifikasyonu yapılarak hazırlanan yeni fotokatalizörlerin yapısı FTIR, TG-DTA, BET, Zeta Sizer, SEM ve XRD teknikleri kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca, yeni hazırlanan fotokatalizörlerin degradasyon hız sabitleri belirlenerek fotokatalizörlerin etkinlikleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Heterojen fotokatalitik degradasyon, TiO_2 , 4-nitrofenol, yüzey modifikasyonu, karakterizasyon

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NEW TiO₂
PHOTOCATALYSTS, SURFACE-MODIFIED WITH DIFFERENT CARBOXYLIC
ACIDS**

Çağdaş BÜYÜKPINAR

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Nevim SAN

4-Nitrophenol is a chemical that is used as reactant and solvent for organic synthesis in the industry. It also is used for the production of herbicides, pesticides and explosives. It is known as a pollutant because of its harmful and toxic effects over living organisms. Due to its toxic effects over living beings, especially humans, to rid these pollutants from the environment they soiled -air, water, earth- is one of the most scientifically researched areas. There are many methods used for this purpose but every method has its own disadvantages. One of the alternatives for these conventional methods is heterogeneous photocatalysis. It is a promising method that became operational in such a short period of time of 30 years.

Heterogeneous photocatalytic degradation method is being studied for removing the organic contaminants from water in recent years. This method needs a semi-conducting catalyst and oxygen. The studies have shown that the most efficient photocatalyst is TiO₂ which is a semi-conducting metal oxide. However, organic pollutants are adsorbed on TiO₂ surface in minor concentrations and that limits the use of the method. Surface modification is an alternative for enhancing the photocatalytic efficiency of TiO₂.

In this study, surface of TiO₂ photocatalyst was modified with carboxylic acids such as aspartic acid, phthalic acid, malic acid, malonic acid, salicylic acid, citric acid, succinic acid and tartaric acid because of the carboxyl group (-COOH) in their structure. 4-NP was chosen as the model pollutant. The reactions were carried out with the commercial brand of TiO₂, P25 anatase and surface modified anatase with carboxylic acids in constant temperature and discontinuous photoreactor. Firstly the structural properties of P25 anatase and the newly prepared surface-modified photocatalysts were tried to be unraveled using FTIR, TG-DTA, BET, Zeta Sizer, SEM and XRD methods. Also, the new photocatalysts' efficiencies were tried to be determined by their degradation rate constants.

Key words: Heterogenous photocatalytic degradation, TiO₂, 4-nitrophenol, surface modification, characterization

1.1 Literatür Özeti

Organik kirleticiler sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Bu kirleticiler düşük konsantrasyonlarına rağmen su kaynaklarını zehirlemektedir. Canlı organizmalar üzerinde olumsuz etkiye sahip oluşu nedeniyle, suyun organik bileşiklerden arındırılması için birçok yöntem uygulanmaktadır [1] Bu yöntemlerden biri de “Heterojen Fotokatalitik Degradasyon” dur. Yöntem, düşük enerjili UV-A ışığının ve yarıiletkenlerin, suda bulunan organik kirleticilerin mineralizasyonu amacıyla bir arada kullanılması ilkesine dayanır [2,3,4].

Heterojen Fotokatalitik Degradasyonyönteminde kullanılan yarıiletken fotokatalizörler genellikle TiO_2 , WO_3 , ZnO , ZnS , CdS , Fe_2O_3 gibi metal oksitlerdir. Bunun nedeni, metal oksitlerin valens bandlarının diğer yarı iletken maddelere kıyasla daha pozitif olmasıdır. Bütüm bu yarıiletkenler içinde Heterojen Fotokatalitik Degradasyon için en uygun fotokatalizörün TiO_2 nin anataz formu olduğu kabul edilmektedir [5]. TiO_2 '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.

Fotokatalizör olarak TiO_2 , ince film şeklinde hareketsiz bir faz halinde [2,6] ve sisteme partikül olarak ilave edilerek süspansiyon olarak çalışılmaktadır [3,4]. Fazların toplam alanı daha fazla olduğundan süspansiyon şeklinde yapılan çalışmalarda daha iyi sonuçlar alınmıştır [7].

TiO₂ sahip olduğu tüm üstün özelliklerine rağmen, fotokatalitik aktivitesini düşüren iki önemli özelliğe daha sahiptir. Bunlardan ilki, TiO₂ 'nin yaklaşık olarak 3.0-3.2 eV band boşluğuna sahip olması ve dolayısıyla sadece UV-A ışık ($\lambda < 387\text{nm}$) veya görülür ışık ile uyarılabilmektedir. Bu ise tüm güneş tayfının yalnızca % 4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. Yani güneş ışığı altındaki uygulamalar bu sebeple kısıtlanmaktadır. Diğer sebep ise TiO₂ partiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olmasıdır. Ayrıca, organik kirleticilerin TiO₂ fotokatalizörü yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunması, fotokatalitik verimliliğin düşmesine neden olmaktadır.

Son yıllarda TiO₂'nin kullanımını sınırlayan engellerin aşılması için TiO₂'nin fotokatalitik etkisini artırmak amacıyla pek çok çalışma yapılmaktadır. Bunlardan bazıları; katalizör yüzeyinin modifiye edilmesi [8-11], katalizöre bir geçiş metalinin dop edilmesi [12,13], katalizöre metal iyonu aşılması [14,15], fotokatalizöre ametal aşılması [16], aktif karbon katkısı [17] gibi çalışmalardır. Yüzey modifiye edicileri ile yüzey davranışı değiştirilerek TiO₂'nin fotokatalitik reaktivitesi artırılabilir, optik ve redoks özellikleri iyileştirilebilmektedir

Pek çok farklı organik madde ile çalışılmasına karşın, bu maddelerin fotokatalitik degradasyonu alanında yapılan çalışmalar büyük ölçüde aromatik bileşiklerin üzerine yoğunlaşmıştır [18-20]. Aromatik organik bileşikler, yapılarının oldukça kararlı olması ve toksik özellikleri nedeniyle özellikle insan sağlığı açısından tehlike oluştururlar. Fenol ve türevleri dayanıklılıkları ve sudaki çözünürlükleri nedeniyle üzerinde en çok çalışılmış olan maddelerdir. Nitroaromatik bileşikler ise herbisit, pestisit, patlayıcı, çözücü ve endüstriyel kimyasal ya da başlatıcı olarak geniş bir kullanım alanı bulduğundan su kaynakları kirliliğinde büyük katkısı vardır. Nitro grubu içeren fenoller ise endüstride yaygın olarak kullanılmakta ve canlılar üzerindeki etkisini genel olarak sinir sistemi üzerinde göstererek ölüme dahi yol açabilmektedir. Bu nedenle kirletici olarak bulunduğu ortamdan giderilmesi gereklidir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, TiO₂'nin etkinliğini artırmak amacıyla yüzey modifiye edici olarak karboksilik asitler seçilmiştir. Bu amaçla sekiz adet karboksilik asit kullanılmıştır, bunlar

sırasıyla salisilik asit, ftalik asit, malik asit, süksinik asit, malonik asit, aspartik asit, tartarik asit ve sitrik asit tir. Hazırlanan yeni fotokatalizörlerin karakterizasyonu FTIR, TG-DTA, BET, Zeta Sizer, SEM ve XRD teknikleri ile gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Ayrıca; yüzey modifikasyonunun fotokatalizörün aktivitesine olan etkisini incelemek amacıyla, süreksiz tip bir fotoreaktörde kirletici olarak seçilen 4-nitrofenolün P-25 TiO₂ ve karboksilik asitler ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. TiO₂ katalizörlüğünde fotokatalitik degradasyon reaksiyonları deneysel olarak incelenmiştir.

1.3 Hipotez

Organik kirletici maddeler insan sağlığı açısından kirletici olarak kabul edilen maddelerin başına gelmektedir. Heterojen Fotokatalitik Degradasyon 1976 yılında sonra sulardaki organik kirlitcilerin ortamda uzaklaştırılması için bilimsel literatüre girmiş bir yöntemdir. Bu yöntemde fotokatalizör olarak en çok kullanılan yarıiletken metal oksit TiO₂'dir. Fakat TiO₂'nin de olumsuz tarafı bu işlemi güneş ışığı altında etkin olarak gerçekleştirememesidir. Bu sorunu gidermek amacıyla, TiO₂ üzerinde yapılan çalışmalardan biri de yüzey modifikasyonudur. Yüzey modifikasyonunun kolayca yapılabilmesi, ucuz olması ve zararlı ürünler oluşturmaması gerekir. Bu nedenle, yüzey modifikasyonunda karboksilik asitler yardımıyla etkin fotokatalizörler hazırlanarak önemli bir problem giderilebilir.

HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON

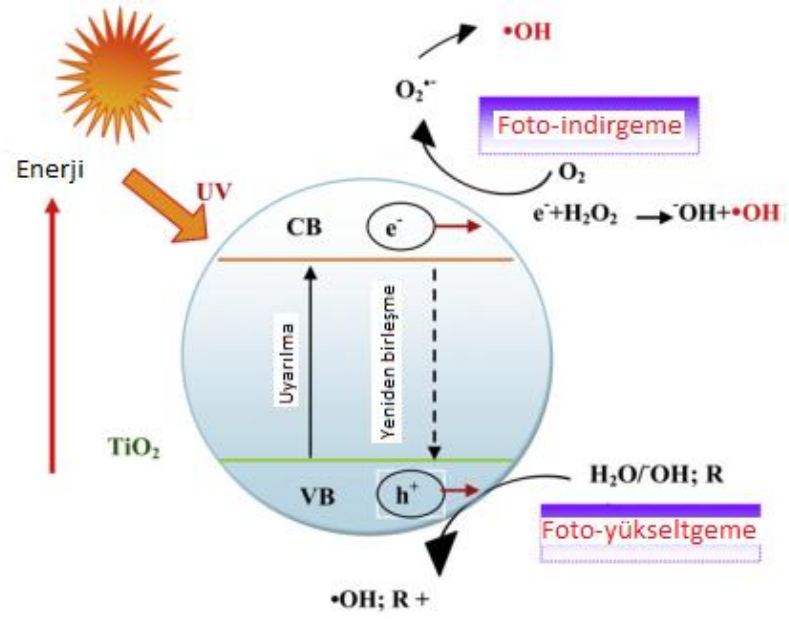
2.1 Giriş

Heterojen fotokatalitik degradasyon, suyun ve havanın organik kirleticilerden arındırılması amacıyla uzun yıllardır kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin esası, organik maddelerin, yarı iletken, oksijen ve ultraviyole ışığın birlikte kullanılarak basit moleküllere parçalanmasına dayanmaktadır [21].

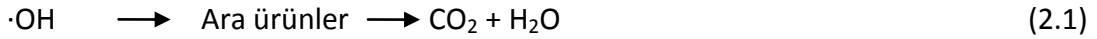
Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde, fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşmektedir [22].

Fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında kullanılan fotokatalizörler düşük enerjili UV ışığın etkisiyle, ortamda bulunan organik maddeleri CO₂, H₂O, mineral asitler gibi basit moleküllere parçalar. Bu yöntemle oldukça fazla çeşitte organik kirleticinin çok düşük konsantrasyonlarda bile degradasyonu gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntem ile doğada biyodegradasyona uğramayan ve çok küçük konsantrasyon değerleri bile insan sağlığı için zararlı olan organik moleküllerin de parçalanması mümkün olabilmektedir [23].

Günümüzde heterojen fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında fotokatalizör olarak büyük ölçüde TiO₂ kullanılmaktadır. Kimyasal olarak inert olması, fotokatalitik etkinliği, çevreye zararlı olmaması ve ucuz olması TiO₂'yi ideal bir fotokatalizör yapmaktadır.



Şekil 2. 1 TiO₂ parçacığı yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar



TiO₂'nin band boşluk enerjisi 3.2 eV'tur ve bu enerji $\lambda < 387$ nm ışığı absorplayabilmektedir. Buda görünür ışığın sadece %5 lik kısmının absorplanabileceği anlamına gelmektedir. Bu olumsuz etki TiO₂ 'nin fotokatalitik etkinliğini kısıtlamaktadır [24]. Yüzeyde oluşan elektron-boşluk çiftlerinin birleşme hızlarının yüksek olması bir başka olumsuz özelliktir. Hızın yüksek olması, yüzeyde gerçekleşen redoks tepkimelerinin azalmasına neden olur. Bu nedenle heterojen fotokataliz ile yapılan çalışmalarının büyük bir kısmı band boşluk enerjisini azaltma ile ilgilidir [25].

2.2 Fotokatalitik Sistem

Fotokatalitik bir sistem; sıvı fazda asılı bulunan yarı iletken partiküllerden ve bu suspansiyonu aydınlatmak için kullanılan bir ışık kaynağından oluşur. Bir yarı iletken, elektronlar ile dolu olan bir valens bandına (VB) ve boş enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandına (İB) sahiptir.

Kullanılan ışığın $h\nu$ enerjisi yarı iletkenin valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı, E_g den daha büyük olduğunda, yarı iletken partikülü foton ($h\nu$) ile etkileşerek valens bandında bulunan bir elektronun iletkenlik bandına uyarılmasını ve

geride pozitif bir boşluk (h^+_{VB}) bırakarak partikül içinde elektron/boşluk, e^-_{CB}/h^+_{VB} , çiftlerinin oluşmasını sağlar [26].

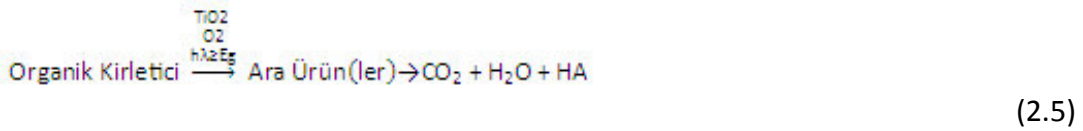


Oluşan bu elektron/boşluk çiftleri, yarı iletken yüzeyinde redoks reaksiyonlarının başlamasına neden olur. Adsorplanmış hidroksil iyonlarının (OH^-) veya H_2O moleküllerinin oluşan pozitif boşluklar ile oksidasyon reaksiyonları, farklı organik bileşiklerin bozunmasını sağlayacak hidroksil radikallerini (OH^\cdot) oluşturur. Hidroksil radikallerinin oksitleme gücü 2.80 eV'tur [27].



2.3 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

Fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında genellikle metal oksitler kullanılır. TiO_2 de bu tür reaksiyonlarda kullanılan fotokatalizörlerin en etkinlerinden biridir. Heterojen fotokatalitik degradasyon reaksiyonları için genel mekanizma aşağıdaki gibi belirtilebilir:



Yüzeyde oluşan elektron-boşluk çiftleri, çeşitli redoks tepkimelerinde rol oynamaktadır. Valens bandında oluşan h^+ yükseltgenme reaksiyonlarını, iletkenlik bandında bulunan e^- ise indirgenme reaksiyonlarını başlatmaktadır [28]. Bu reaksiyonlar sonucu oluşan aktif oksijen bileşikleri degradasyonda önemli rol oynamaktadır [29-31].

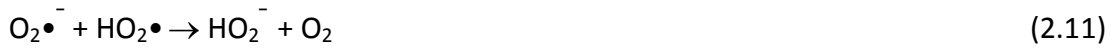
TiO_2 yüzeyinde adsorplanmış olarak bulunan OH^- iyonları ve H_2O molekülleri, valens band boşluklarıyla yükseltgenirler. Reaksiyon sonucu OH^\cdot radikalleri oluşur.



O₂ molekülü başlıca e⁻ alıcıları olarak davranır ve iletkenlik bandından oksijene e⁻ transferi fotokatalizde hız belirleyici basamaktır. Ortamda bulunan O₂ molekülleri iletkenlik bandındaki e⁻ ile reaksiyona girerek süperoksit iyonu (O₂^{•-}) oluştururlar.



Süperoksit iyonu, yüzeyde adsorplanan radikaller ve iyonlarla reaksiyona giren etkili bir oksijenleme maddesidir. Bu radikallerin yükseltgeme gücü, elektronların indirgeme gücünden çok daha fazladır. Süperoksit radikali, peroksit molekülüne bağlanarak oldukça reaktif 4 oksijen atomlu yapıyı oluşturur. Bu molekül karbon-karbon bağlarına saldırarak bir yanma tepkimesi gibi doğrudan karbon dioksit oluşmasına neden olur.



Oluşan H₂O₂ herhangi bir reaksiyonla parçalanarak OH[•] radikalleri meydana getirmektedir. OH[•] radikalleri oldukça aktif olup organik moleküllerle reaksiyona girerek onların parçalanma neden olurlar.



Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bandları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır.



Fotokatalitik degradasyon reaksiyonları sırasında fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşen olaylar şu şekilde sıralanabilir [32]:

- Fotokatalizörün foton absorpsiyonu sonucu uyarılması,
- Reaktantın sıvı fazdan katalizör yüzeyine transferi ile adsorpsiyonu,

- Adsorpsiyon fazında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi,
- Fotokatalizör yüzeyinden kataliz sonucu oluşan ürün veya ürünlerin desorpsiyonu.

2.4 Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler

Fotokatalitik aktivite, fotokatalitik reaksiyonun bağıl veya kesin hızı olarak tanımlanmaktadır. Katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorplanan miktarı, elektron ve boşlukların yeniden birleşmesi ve katalizör yüzeyindeki “aktif kısımların” azlığı veya fazlalığı ile yakından ilişkili tüm faktörler, fotokatalitik aktiviteyi etkilemektedir.

2.4.1 Işık Yoğunluğu

Fotokatalitik reaksiyonların hızı, büyük oranda fotokatalizörün ışık absorpsiyonuna bağlıdır [33]. Fotokatalitik aktivitenin başlatılması için yarı iletkenler, sahip oldukları band boşluğu enerjisine eşit veya daha büyük bir ışınla uyarılmak zorundadırlar. Fotokatalitik degradasyon sırasındaki absorplanan foton miktarının artması, degradasyon oranında da artışa neden olmaktadır [34,35].

Katalizör yüzeyi, düşük ışın şiddetine sahip bir ışınla ışınlandığında, parçalanma tepkime hızı ışının yoğunluğu ile doğrusal olarak artış göstermektedir. Orta şiddette ışın ile aydınlatıldığında hız, ışık yoğunluğunun karesi ile orantılı olarak artmaktadır. Işın şiddeti daha da artırıldığında, gözlenen etki düşük ışın şiddeti ile hemen hemen aynıdır, yani hız ışının yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Kullanılan ışığın cinsinin degradasyon reaksiyonlarının mekanizmasına bir etkisi bulunmamaktadır.

2.4.2 pH

Fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşen degradasyon reaksiyonlarını etkileyen önemli faktörlerden biri de ortamın pH'ıdır. Fotokatalizör yüzeyinin yük özelliklerini etkileyerek, yüzey karakterizasyonunun, oluşan agregatların boyutunun, toplam yüzey alanının değişmesine neden olmaktadır [36].

P25 TiO₂ fotokatalizörünün yaklaşık %80 anataz ve %20 rutil formundan oluşmaktadır ve pzc 6.9 değerine sahiptir. Asidik veya bazik ortamlarda TiO₂ yüzeyi proton alabilir veya kaybedebilir.



TiO₂ yüzeyi asidik ortamda (pH<6.9) pozitif, bazik ortamda ise (pH>6.9) negatif yüklenecektir. Yüzey üzerindeki elektrik yüklerinin değişmesi, degradasyon reaksiyonları sırasında oluşan radikal miktarını, fotokatalizör yüzeyine adsorplanan kirletici miktarını etkileyecektir.

TiO₂'nin düşük pH değerlerinde daha yüksek oksidasyon aktivitesine sahip olmakta fakat çok düşük pH değerlerindeki aşırı H⁺ miktarı reaksiyon hızını azaltabilmektedir [37].

2.4.3 Sıcaklık

Ortam sıcaklığının organik bileşiklerin fotokatalitik degradasyon reaksiyonları üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. Genellikle sıcaklık arttıkça fotokatalizör yüzeyinde bulunan elektron-boşluk çiftlerinin tekrar birleşme hızları da artmaktadır. Yük çiftlerinin tekrar birleşmeleri ve ortamdaki moleküllerle reaksiyonları yarışmalı reaksiyonlar oldukları için yüksek sıcaklık yüzeyde redoks tepkimelerinin oluşumunu engelleyerek fotokatalitik aktiviteyi azaltmaktadır. Ayrıca yüzeyde adsorplanan moleküllerin desorpsiyon hızlarını da artırmakta ve oluşan radikal miktarını azaltmaktadır [38,39].

2.4.4 Fotokatalizör Miktarı

Fotokatalizör konsantrasyonunun, fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının hızı üzerinde oldukça büyük bir etkisi bulunmaktadır [40]. Heterojen fotokataliz reaksiyonlarında hız, fotokatalizör miktarı ile orantılı bir artış göstermektedir. Fazla miktarda fotokatalizör kullanım reaksiyon hızını olumsuz etkilemektedir. Çünkü bu durumda ışık saçılması artacak ve suspansiyon içine giren foton miktarı azalacaktır. Bu

yüzden çalışmalara başlarken optimum fotokatalizör miktarının her fotokatalitik degradasyon reaksiyonu için belirlenmesi gerekmektedir [41].

2.4.5 Yüzey Alanı ve Partikül Boyutu

Organik moleküllerin fotokatalitik degradasyon reaksiyonları fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleştiği için, fotokatalizörün toplam yüzey alanı ve buna bağlı olarak tanecik boyutu fotokatalitik aktiviteyi doğrudan etkilemektedir.

Tanecik boyutu küçük olan yarı iletkenlerde, iletkenlik band enerji seviyesi normalden daha yüksek bir değere ulaşırken, değerlik band seviyesi değişmeden kalır. Bundan dolayı, tanecik boyutu büyüdükçe band boşluk enerjisi de orantılı olarak daha büyük olacağından yarı iletken, üzerine düşen ışığın çok az kısmını absorplayabilmektedir. Bunların sonucunda da yarı iletkenin fotokatalitik etkinliği son derece azalmaktadır[42]. Ancak, tanecik boyutunun çok azalmasının da, fotokatalitik aktivitenin her zaman artacağı anlamına gelmediği de bazı deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir [43,44].

Bunların yanı sıra, iletkenlik band enerji seviyesindeki artış, yarı iletkenin yüzeyinde gerçekleşecek olan moleküler oksijenin indirgenme reaksiyonu için gerekli olan redoks potansiyelinin yükselmesine neden olmaktadır [45,46]. Böylece fotokatalizörün etkin aktivitesi için gerekli olan en temel reaksiyonlardan en azından birinin gerçekleşmesini sağlayan potansiyel güç sağlanmış olacaktır. Bunun dışında, katalizörün tanecik boyutu oldukça büyürse, bu kez yük taşıyıcıların hacim birleşmesi olumsuz bir etkiye sebep olmakta ise de bu, tanecik boyutunun küçülmesi ile aşılacak bir sorun olabilmektedir.

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

2.4.6 Kirletici Cinsi

Fotokataliz yüzeyine kolaylıkla adsorplanabilen organik moleküller, yüzeyde doğrudan oksidasyona daha elverişlidirler. Bu nedenle aromatik organik bileşiklerin fotokatalitik degradasyonları, yapılarında bulunan yan grupların cinsine ve sayısına bağlıdır. Yapılan

çalışmalar sonucu nitrofenol bileşiklerinin fenollere göre daha iyi adsorplandığı görülmüştür [47].

Genel olarak nitrobenzen veya benzoik asit gibi elektron çekici grup içeren moleküller, elektron verici grup içeren moleküllerden dikkate değer miktarda daha fazla adsorplanmaktadır [48].

2.4.7 Başlangıç Kirletici Derişimi

Fotokatalitik amaçla kullanılacak olan bir yarı iletkenin aktivitesi, ortamda bulunan kirleticinin miktarına da son derece bağlıdır. Genellikle belli bir seviyeye kadar, kirletici derişimindeki artışın, kirleticinin parçalanma hızını artırdığını, ancak derişimde belirli bir seviyeden sonra görülen artışın, kirliliğin parçalanma hızında önemli bir azalmaya sebep olduğu belirlenmiştir. Bir yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesi, dolayısıyla kirletici parçalanma hızı, yarı iletken yüzeyinde kirliliği yükseltgeyerek parçalanmasına sebep olan •OH radikalleri ile son derece ilişkilidir. Kirleticinin başlangıç derişimi belirli bir değere kadar arttığı zaman, yükseltgeyici türler ile kirliliği oluşturan moleküller arasında gerçekleşen tepkimenin hızı da artmaktadır. Bu durumda ortamda bulunan kirletici kolayca yükseltgenerek parçalanmakta ve zararsız maddelere dönüşebilmektedir. Ancak, kirliliği oluşturan molekül derişimi belli bir değerin üzerinde olduğu zaman, yarı iletkenin katalitik aktivitesinde azalma ortaya çıkmaktadır. Çünkü kirlilik oluşturan moleküller, yarı iletkenin yüzeyine düşen ışınla aktif hale geçen bölgelerin kapatılmasına neden olarak, kirleticinin yükseltgenerek parçalanmasını sağlayan •OH radikallerinin oluşmasını engellemektedir. Diğer bir olası sebep ise, ortamdaki kirlilik moleküllerin derişiminin artması sonucu, katalitik aktivitenin oluşumunu sağlayan UV ışınlarının önemli bir kısmı, TiO₂ moleküllerine göre, kirlilik oluşturan moleküller tarafından daha çok absorplanarak, yarı iletken yüzeyinde kirlilik moleküllerinin parçalanmasını sağlayan •OH ve O₂• radikallerinin oluşumunun engellenmesi nedeniyle, fotokatalitik parçalanma tepkimesinin hızının yavaşlamasına neden olmasıdır [49,50].

2.4.8 Su Molekülleri

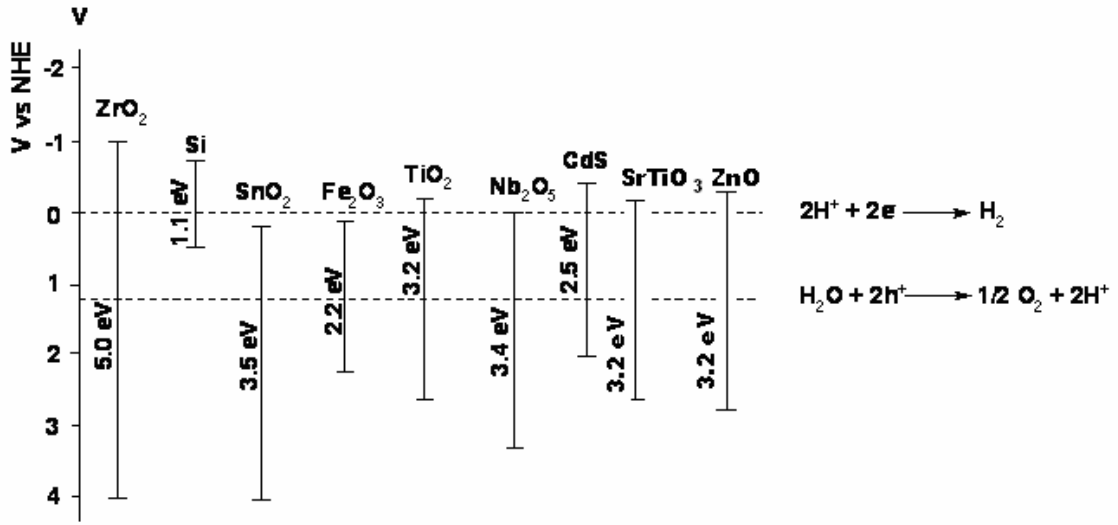
Yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesine su moleküllerinin önemli bir etkisi vardır. Fotokataliz ortamında bulunan su molekülleri, yarı iletken fotokatalizörün ultraviyole ışınları ile aktifleşmesinin hemen ardından, yüzeyden oksijen atomlarının ayrılması ile oluşan boşluklara, yükseltgen olarak etki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

2.5 Yarı İletken Fotokatalizörler

Işık ile etkileştiklerinde aktif hale kolayca geçebilen, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturabilme özelliklerine sahip yarı-iletkenler fotokatalizör olarak kullanılabilir. İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması gerekmektedir:

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

Fotokatalitik degradasyon işlemlerinde Valens bandları diğer yarıiletkenlere göre daha pozitif olduğu için çoğunlukla yarı iletken metal oksitler fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.2'de metal oksitlerin oksidasyon potansiyelleri verilmiştir.



Şekil 2. 2 Bazı metal oksitlerin oksidasyon potansiyelleri [51]

Fotokatalitik degradasyon işlemlerinde WO₃, ZnO, ZnS, CdS, Fe₂O₃, SrTiO₃ ve TiO₂ gibi birçok basit oksit ve sülfid yarıiletkenler kullanılabilir. Ancak; fotokimyasal olarak kararlı olması, ucuz, zehirsiz ve valens band boşluğunun kuvvetli oksitleyici olması nedeniyle TiO₂'nin anataz formu fotokatalizör olarak en çok kullanılan metal oksittir.

CdS'nin band boşluğu enerjisi 2.5 eV değerinde ve suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak şekildedir. Ancak bu bileşiğin ışık ile uyarılması sonucu, iletkenlik bandına geçen elektronun, iletkenlik bandında kalma süresi oldukça kısadır. Uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi arttıkça fotokatalitik etkinlik artacağından, kadmiyum sülfürün etkin fotokatalizör olarak kullanılmaz.

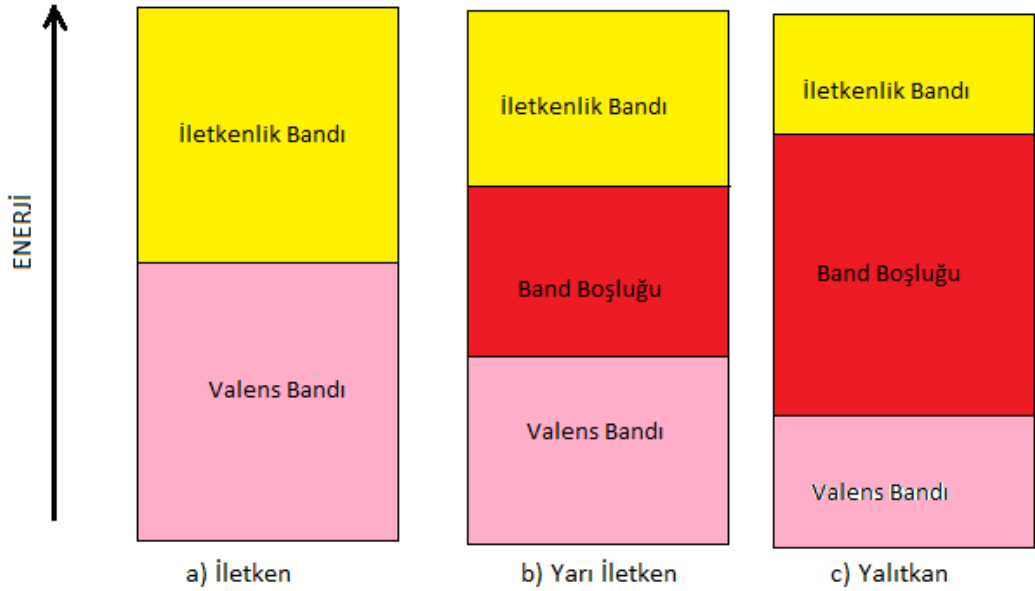
2.5.1 Yarıiletkenler

Heterojen fotokatalizörler olarak yarı iletken metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yarı iletken maddeler, "band teorisi" ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Band teorisi, bütün maddeleri "band" adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar. Materyaller bu bandlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki band arasında oldukça büyük bir

enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerde bu band aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerklik bandından iletkenlik bandına geçmesi;

- termal etki,
- elektriksel etki,
- manyetik etki,
- ışık etkisiyle gerçekleşir.

Elektronun bir bandtan diğerine geçmesine neden olan etki ışık ise bu tür maddelere “fotokatalizör” adı verilir. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji band diyagramları Şekil 2.3’de görülmektedir.



Şekil 2. 3 Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması

2.5.2 Titanyum Dioksit (TiO₂)

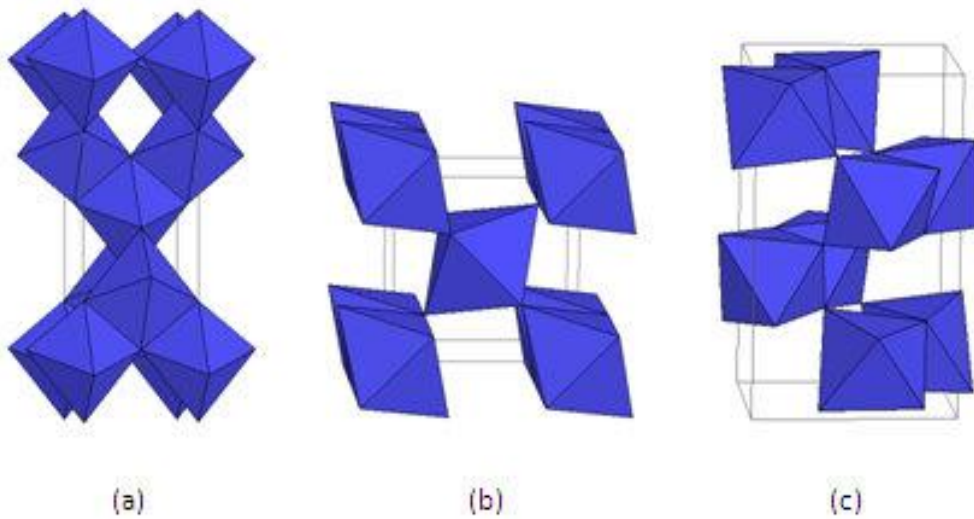
TiO₂, geçiş metal oksit ailesinin bir üyesidir. Endüstri alanında oldukça yaygın kullanılan bir maddedir. Titanyum beyazı adı altında boya endüstrisinde geniş çapta (toplam üretimin %60'ı) kullanılmaktadır. Bunun dışında kâğıt, plastik, beyaz mürekkep, titanat pigmentleri, renkli cam, seramik siri, yapay ipek, deri ve kumaş boyları, kaynak elektrotları üretiminde kullanılmaktadır. Zehirli etkisinin olmaması nedeniyle de eczacılık, gıda, kozmetik sektörlerinde de kendine yer bulmaktadır. Işık kırıcılığının

yüksek olması ve UV ışığı absorplaması nedeniyle özellikle güneş kremlerinin bileşeninde yer almaktadır [52].

Organik kirleticilerin parçalanması uygulamalarında fotokatalizör olarak en yaygın kullanılan metal oksit TiO_2 'dir. Bu uygulamaların başında su arıtımı, hava arıtımı, kendi kendini temizleyen yüzeyler gelmektedir.

2.5.3 TiO_2 'nin Kristal Yapısı

TiO_2 kristalleri doğada amorf, brokit, anataz ve rutil olmak üzere dört formda bulunmaktadır. Brokit formu çok az bulunmakla birlikte, fotokatalizör olarak da hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. Rutil ve anataz fazları genelde fotokatalizör olarak kullanılmakta, ancak bu ikisinden anataz formundaki TiO_2 'nin en fazla fotokatalitik etki gösterdiği bilinmektedir [53,54].



Şekil 2. 4 TiO_2 'nin kristal yapıları a) Anataz b) Rutil c) Brokit

Rutil tetragonal yapıda bulunur ve 35 nm'den büyük partiküllerin en kararlı formudur. Anataz, tetragonal bir yapıya sahiptir ve 11 nm'den ufak partiküller için en kararlı yapıdır. Brokit ise ortorombik bir geometriye sahip olup 11 – 35 nm boyutundaki partiküllerin en kararlı yapısını oluşturur.

TiO_2 'nin anataz formu için bandlar arası boşluğu, E_g 3.2 eV ve rutil TiO_2 için ise E_g 3.0 eV olup, bu değerler kullanılan ultraviyole ışığı için sırasıyla, 388 nm ve 413 nm dalga boyuna karşılık gelmektedir. Değerlik band enerjileri her iki faz için de aynı olup, anataz

kristal formunun iletkenlik band enerjisi, diğer kristal formunkinden yaklaşık 0.2 eV kadar daha büyüktür. Rutil kristal yapısının, 413 nm'ye karşılık gelen görünür bölgede fotokatalitik aktivite göstermesi bir avantaj gibi görünse de, kristal bozukluklarının anataz-TiO₂ ile kıyaslanamayacak kadar fazla olması nedeni ile uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresinin çok kısa olması etkin bir fotokatalizör olarak kullanılamamasına neden olmaktadır [55].

TiO₂'NİN KULLANIM ALANLARI

3.1 Kendi Temizleyen Yüzeyle

TiO₂ fotokatalizörü UV ışığının yardımıyla ortamda bulunan organik kirleticileri basit ve zararsız moleküllere kadar parçalayabilmektedir. Bu özelliği nedeniyle TiO₂ kendi kendini temizleyen yüzeylerin üretiminde kullanılabilir. Mevcut güneş ışığından veya flüoresans lambalarındaki UV emisyonlarından yararlanabilir, bakım masraflarını azaltabilir ve deterjan kullanımını azaltabilir. Watanabe, bu kendi kendini temizleme fikrini yüzeyi TiO₂ kaplı seramik fayanslar üzerinde 1992 yılındaki bir çalışmada kanıtlamıştır. Bu teknik kullanılarak ticarileştirilmiş ilk ürünlerden biri karayolu tünel lambalarının kendi kendini temizleyen cam kapaklarıdır. Bu lambalardan salınan ışık egzoz gazlarının parçalanması için yeterli olmaktadır. Bunun sonucu olarak, cam kapaklar saydamlıklarını çok uzun süre korumaktadırlar.

Kendi kendini temizleyen yüzeylerin etkisinin, ortamdaki temizleme ve kirletme oranına bağlı olduğu bulunmuştur. TiO₂ fotokatalizi ancak ortamdaki fotokatalitik temizleme oranının kirletme oranından büyük olduğu durumlarda bulunduğu yüzeyi temizleyebilmektedir. Ayrıca TiO₂ yüzeylerinin temizleme etkisinin, yüzeyde bir su akışıyla arttığı gözlenmiştir. Bu nedenle kendi kendini temizleyen TiO₂ yüzeylerinin bol güneş ışığı alan ve yağmurla temasta bulunabilen alanlarda kullanılması önerilmektedir. TiO₂'nin fayans, cam, çatı malzemeleri, çimento ve plastik filmlerde kendini temizleme özelliği kazandırmak amacıyla kullanılmaktadır.

Kendi kendini temizleyen yüzeylerin farklı alanlarda kullanılması ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. TiO₂ kaplı tekstil ürünleri buna iyi bir örnektir. Bu konudaki bazı

çalışmalar, TiO₂ uygulanmış pamuk ve sentetik tekstil malzemelerinin güneş ışığı altında kahve ve şarap lekelerini temizlediğini göstermiştir.

3.2 Su Arıtımı

TiO₂'nin temizleme özelliği hakkındaki 1977 yılında yapılan ilk çalışmalar, TiO₂ tozunun kirli sudaki süspansiyonu sudaki siyaniti siyanata çevirerek suyun zehirliliğini azalttığını göstermiştir.

TiO₂ fotokatalizi ile su arıtılmasının getirilerinden biri, sadece TiO₂ (süspansiyon veya sabitlenmiş) ve UV ışığının (güneş ışığı veya lambalar ile elde edilen) gerekmesidir ki bu nedenle diğer gelişmiş yükseltgeme tekniklerinden (UV/O₃; UV/H₂O₂, photo-Fenton) çok daha ucuza mal olmaktadır. Dahası, fotokatalitik parçalanma sırasında hiçbir zehirli ara ürün oluşmamaktadır, bu da fotokataliz tekniğini içme suyu dâhil su arıtımı için cazip yapmaktadır.

TiO₂ fotokatalizi, nispeten düşük etkinliği ve sınırlı UV foton akışı nedeniyle sadece düşük ve orta derecede kirletici konsantrasyonundaki suların arıtımında mümkün olabilmektedir. Bu nedenle TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini artırmak amacıyla farklı yöntemler denenmektedir.

Su arıtımında TiO₂ fotokataliz uygulaması umut vaat eden bir yöntem olarak görülmektedir. Zararlı ara ürünler oluşturmaksızın organik kirleticilerin zararsız maddelere parçalanabilmesi sebebiyle içme suyu üretimi, su kaynaklarının pestisit, herbisit gibi organik kirleticilerden arıtılması, suların mikroorganizmalardan dezenfeksiyonu amacıyla kullanımı ilgi çekmektedir.

3.3 Hava Arıtımı

TiO₂ fotokatalizinin kullanıldığı en önemli alanlardan bazıları kapalı alan hava arıtımı, koku giderme ve dezenfeksiyonudur. Kapalı alan donanımlarından yayılan formaldehit, toluen gibi düşük konsantrasyondaki uçucu organik bileşikler, hasta bina sendromu ve başka hastalıklara neden olabilir. Bunun yanında kamu tesislerindeki bakteri ve mantar kirliliğine uğramış hava insan sağlığını tehdit etmektedir. Geleneksel hava arıtma sistemleri filtre tipi bileşenlere sahiptir. Kirleticiler aktif karbon filtrelerde birikir, filtre

adsorplanan bileşiklerle doyar ve bir miktar sonra işlevini yitirir. Kullanılmış filtrelerin değişimi sırasında ikinci bir kirlilik oluşabilmektedir. Fotokatalitik sistemler ise kirleticileri biriktirmeden parçalar ve geleneksel filtreli sistemlere göre daha etkili bir arıtma sağlar. Ayrıca bakteri ve mantar gibi mikroorganizmaları da parçaladığı için sağlık açısından önemlidir.

Günümüzde hava arıtma cihazlarında kullanılan fotokatalitik filtreler petek veya üç boyutlu porlu yapıya sahiptir. TiO_2 partikülleri aktif karbon içeren ana iskelete kaplanmıştır. Filtredeki adsorbanlar havadaki VOCleri adsorplayarak ortamdaki havaya geçmesini engeller. Adsorplanmış moleküller yapıya tutturulmuş olan TiO_2 partiküllerine ulaşana kadar yüzeyde hareket eder ve TiO_2 yüzeyine ulaştıklarında fotokatalitik etkiyle parçalanır. Oksitlenen türler de ayrıca bu yüzeyde adsorplanarak burada yükseltgenme reaksiyonlarına katılırlar.

Mevcut fotokatalize dayanan hava arıtma cihazları arasında hava temizleyiciler, klimalar, buzdolapları için hava temizleyici bileşenler vardır. Bu uygulama alanlarından en geniş hava temizleme araçlarıdır. Fotokatalitik hava temizleyicilerin en fazla kullanıldığı yerler arasında hastaneler, yaşlı bakım evleri, hayvan dükkânları, ofisler, sigara odaları, spor salonları, oteller, okullar, restoranlar, yemek şirketleri gibi hava arıtmasına ihtiyaç duyan birçok ortam ve kuruluş bulunmaktadır.

Otomobil egzozlarından çıkan azot oksitler kentsel alanlardaki hava kirliliğinin sorumlularından en büyüğüdür. Fotokatalitik TiO_2 'nin azot oksitleri ayırma özelliği de vardır. Havadaki azot oksit (NO_x), katalizör ışığa maruz bırakıldığında yükseltgenir. Azot dioksit ara basamağından ilerleyerek en sonunda nitrik aside dönüştürülür ve depo edilir. Azot dioksit basamağında gazın bir miktarı fotokataliz yüzeyinden ayrılabilir. Eğer fotokatalizörün yanında aktif karbon gibi bir adsorban kullanılırsa bu olay tamamen önlenir.

3.4 Kendini Sterile Eden Yüzeyler

TiO_2 fotokatalizörü yüzeyindeki bakterileri yok edebilir ve bunun sayesinde kendini sterile eden yüzeyler üretilebilir. Bunun gibi malzemeleri, özellikle hastane ve yaşlı

bakım evleri gibi yüzeylerde ve havada uçan bakteri, mantar ve virüslerin kontrolünün önemli olduğu yerlerde kullanmak elverişlidir.

Fotokataliz mekanizması ile kendini sterile eden yüzeylerin avantajlarından biri de tamamen pasif olarak iş görmesi, hiçbir elektrik gücü veya kimyasal bileşene ihtiyaç duymadan sadece ışık ve oksijene ihtiyaç duymasındır. Kimyasal anti-bakteriyel ajanların aksine TiO_2 yüzeyleri zehirli değildir ve çevre kirliliğine neden olmaz. Bu nedenle yakın gelecekte TiO_2 yüzeylerinin birçok tıbbi uygulamada kullanılması umulmaktadır. Ayrıca TiO_2 , gümüş nano parçacıklarıyla katkılandırılarak anti-bakteriyel özelliğinin geliştirilmesi sağlanabilmektedir.

3.5 Buğulanmayı Önleyici Yüzeyler

Nemli havanın cam ve ayna gibi yüzeylere temas edip soğumasıyla küçük su damlaları oluşturarak o yüzeyin buğulanmasına neden olur. Boyutları mikrometreden milimetreye kadar değişebilen bu damlalar ışığı saçma, yansıtma veya kırma eğilimindedir. Böyle durumlarda görsel berraklık şiddetli önemli bir biçimde azalır. Rastlantısal bir keşifte, TiO_2-SiO_2 yüzeylerinin UV ışık altında aşırı derecede hidrofilik özellik kazandıkları görülmüştür. Bu özelliğin sonucu olarak su damlaları yüzey boyunca eşit ölçüde yayılmaktadır. Eğer su miktarı oldukça azsa, çok ince bir tabaka oluşturarak buharlaşmaktadır. Su miktarı arttığında ise yüzey üzerinde yüksek berraklığa sahip bir tabaka oluşturmaktadır. Bu olayın ilk pazarlama uygulaması otomobil aynaları üzerinde yapılmıştır. Daha sonra ise TiO_2 kaplı plastik filmler ve TiO_2 içeren spreyleyler üretilmiştir.

3.6 Antikorozyon Uygulamaları

Metallerin korozyon etkisi, metallerin kullanım alanı olarak en önemli dezavantajlarından biridir. Metal yüzeyler birkaç yolla korozyondan korunabilirler;

- Pasif metal ile alaşım oluşturarak
- Boya veya daha az korozyon potansiyeline sahip bir metal ile kaplanarak (kurban metal kaplama)

Pasif tabaka veya boya tabakası teknikleri sadece metal yüzeyi tamamen örttüklerinde etkilidir. Kurban metal kaplamanın ömrü ise giderek çözündüğünden sınırlıdır.

Günümüzde, metal korozyonunun önlenmesinde fotokatalitik teknoloji uygulamaları üzerinde çalışılmaktadır. UV ışık altında TiO_2 elektronlarını metale verir ve onu korozyondan korurken aynı zamanda ışık etkisiyle oluşan boşluklar organik bileşikleri parçalayarak kendi kendini temizleme işlevi de görür. İlginç olan şudur ki, yüzey delinmiş de olsa kaplama etkisini sürdürmektedir. Ayrıca WO_3 ile eşleştirilen TiO_2 , UV ışığa maruz bırakıldıktan sonra aktivitesini karanlıkta da bir süre sürdürdüğü görülmüştür.

TiO_2 kaplamaların karanlıktaki antikorozyon etkilerinin uzatılması konusundaki çalışmalar devam etmektedir. TiO_2 -Fosfotungstik asit kaplaması UV ışığa maruz bırakıldıktan sonraki karanlıkta 12 saat antikorozyon özelliğini korumaktadır. Bu sonuç metallerin aşınmasına karşı pratik yarıiletkenlerin geliştirilmesi açısından oldukça umut vericidir.

DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Giriş

Bu çalışmada, heterojen fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında kullanılan TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesinin artırılması amacıyla yüzeyi çeşitli karboksilik asitlerle modifiye edilmiştir. Deneylerde, Degussa firması tarafından üretilen P25 ticari adlı %73 anataz ve %27 rutil formundan oluşan TiO_2 kullanılmıştır.

TiO_2 'nin yüzey modifikasyonu için kullanılan karboksilik asitler; Salisilik Asit(SA), Ftalik Asit(FA), Malonik Asit(MalA), Süksinik Asit(SkA), Malik Asit(MA), Aspartik Asit(AsA), Tartarik Asit(TA) ve Sitrik Asit(StA) dir. Yeni fotokatalizörler, ağırlıkça %0.5karboksilik asit içerecek biçimde hazırlanmıştır. Hazırlanan sekiz adet fotokatalizörün karakterizasyonları FTIR, TG-DTA, XRD, BET, SEM ve ZetaSizer teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında; Karboksilik asitlerle yüzey modifikasyonu yapılarak hazırlanan fotokatalizörlerin fotokatalitik degradasyon reaksiyonları incelenmiştir. Fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında kirletici olarak 4-nitrofenol (4-NP) seçilmiştir. Çünkü 4-NP EPA'ya (Dünya Çevre Kirliliği Topluluğu) insan sağlığı açısından içme sularında bulunması istenmeyen kimyasal bir maddedir.

Tüm denemelerde optimum fotokatalizör miktarı 2g/L olarak alınmıştır. Denemeler yapıldığı yer kırmızı fotoğraf ışığı ile aydınlatılmıştır. Siyah ışık floresan lamba ile aydınlatılan fotoreaktör kullanılarak degradasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Tüm

denemeler hazırlanan çözeltilerin doğal pH ortamlarında gerçekleştirilmiştir. Denemeler sırasında pH değişimleri Orion 29A model pHmetre ve kombine elektrod kullanılarak izlenmiştir. Denemeler sırasında ortamın sıcaklığı $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ olacak şekilde ayarlanmıştır.

4.2 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada fotokatalizör olarak TiO_2 (Degussa P25 Anataz), yüzey modifikasyonu için sekiz adet karboksilik asit ve kirletici olarak 4-nitrofenol kullanılan maddelerdir.

4.2.1 Titanyum Dioksit – TiO_2

Bu çalışmada fotokatalizör olarak kullanılan ticari adı P25 olan TiO_2 Degussa firmasından temin edilmiştir. Yapısında %73 anataz %27 rutil fazı içermektedir. Çizelge 4.1’de fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4. 1 P25 TiO_2 ’nin fiziksel özellikleri

Şekil	Toz
Renk	Beyaz
Koku	Kokusuz
Kaynama noktası	1850°C
Yoğunluk (20°C)	$3,8 \text{ g/cm}^3$
Çözünürlük (suda 20°C)	Yok
Zehirli bozunma ürünleri	Yok
Zehirli reaksiyonları	Yok
Termal bozunma	$>10,000 \text{ mg/kg}$

4.2.2 Kullanılan Karboksilik Asitler

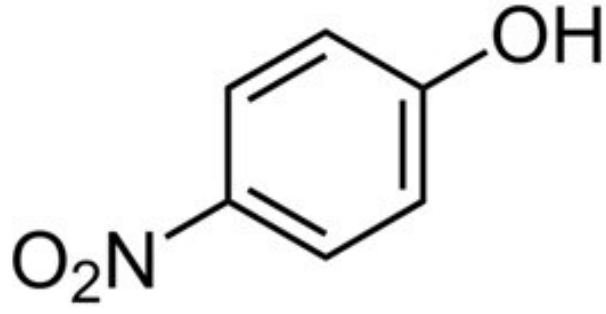
Denemelerde yüzey modifikasyon amacıyla sekiz adet karboksilik asit kullanılmıştır. Bunlardan sadece salisilik asit yapısında tek karboksilik grubu bulundurmaktadır. Ayrıca sitrik asitte diğer kullanılan karboksilik asitlerden farklı olarak 3 adet karboksil grubu mevcuttur. Kullanılan diğer 6 karboksilik asitte 2 adet karboksil grubu vardır. Ftalik asit, salisilik asit gibi halkalı bir yapıya sahiptir. Salisilik asit ve ftalik asit dışında kalanlar ise düz zincir yapısındadır. Ayrıca düz zincir yapısında olan dikarboksilik asitlerden malik asitte -OH grubunun etkisi, tartarik asitte iki -OH grubu etkisi, aspartik asitte ise amin (-NH₂) grubunun etkisi gözlemlenmiştir. Çizelge 4.2’de çalışmada kullanılan karboksilik asitlerin yapıları ve fiziksel özellikleri gösterilmiştir.

4.2.3 4-Nitrofenol - 4-NP

Hazırlanan TiO₂ fotokatalizörlerin degradasyon etkinliğinin incelenmesinde kirletici madde olarak 4-nitrofenol kullanılmıştır. 4-NP endüstride geniş kullanım alanına sahip bir kimyasaldır. Başlıca parasetamol olmak üzere ilaç üretiminde, pestisit, herbisit ve patlayıcı madde üretiminde kullanılmaktadır.

Çizelge 4. 2 4-Nitrofenolün kimyasal ve fiziksel özellikleri

Molekül Formülü	C ₆ H ₅ NO ₃
Molar Kütle (g.mol⁻¹)	139.11
Görünüm	Renksiz veya sarı kristal
Erime Sıcaklığı (°C)	113–114
Kaynama Sıcaklığı (°C)	279
Sudaki Çözünürlüğü (20°C, g.L⁻¹)	11.6



Şekil 4. 1 4-Nitrofenolün molekül yapısı

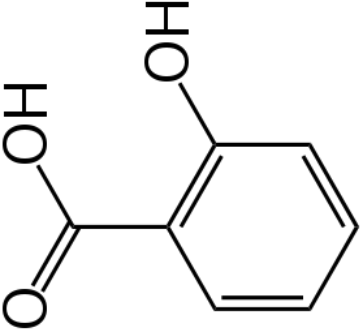
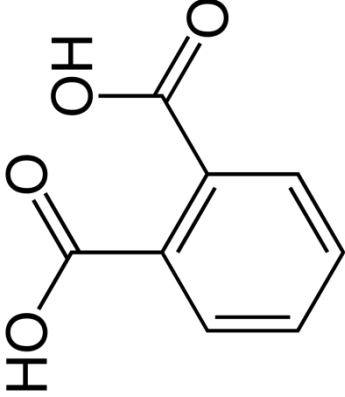
4.2.4 Fotoreaktör

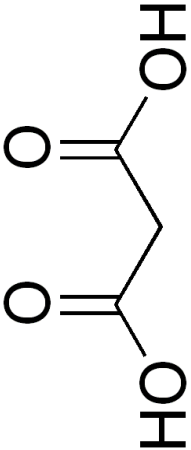
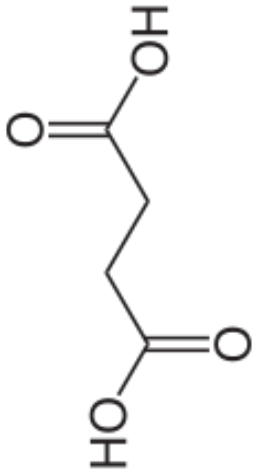
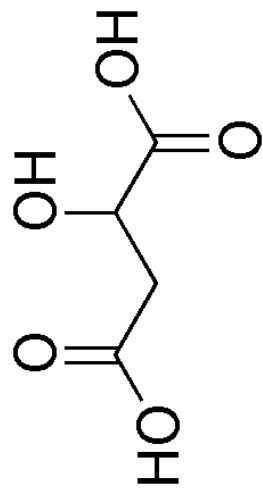
Denemelerde özel olarak yaptırılan bir fotoreaktör kullanılmıştır. Fotoreaktörün dış kısmı sacdan yapılmıştır. Bu fotoreaktörün iç kısmına ışık kaynağı olarak, 8 adet 8 watt'lık siyah-ışık flüoresan lamba (BLB) eşit aralıklarla yerleştirilmiştir. Reaktörün alt kısmına reaktörün ısınmasını engellemek amacıyla 4 adet fan yerleştirilmiştir. Fotoreaktörün merkezinde reaktör kabının lambalardan gelen ışığı tam olarak alabilmesi için bir yükselti vardır. Denemeler sırasında pyreks camdan yapılmış iç hacmi 1000 mL olan bir reaksiyon kabı kullanılmıştır. Reaksiyon kabı mekanik bir karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılarak, süspansiyondaki TiO_2 partiküllerinin homojen dağılımı sağlanmıştır.

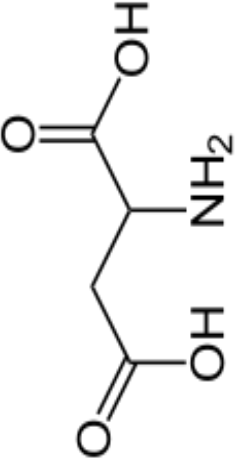
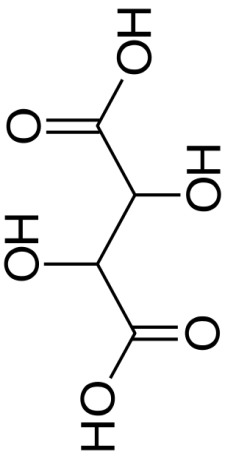
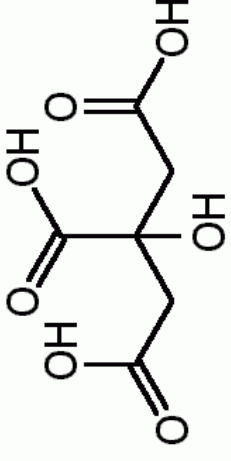


Şekil 4. 2 Fotoreaktör

Çizelge 4. 3 Kullanılan karboksilik asitlerin fiziksel özellikleri

Madde Adı	Molekül Formülü	Molekül Şekli	Molar Kütle (g.mol ⁻¹)	Yoğunluk (g.ml ⁻¹)	Erime Sıcaklığı (°C)	Sudaki Çözünürlüğü (20°C, g.L ⁻¹)
Salisilik Asit	C ₇ H ₆ O ₃		138.12	1.443	159	2
Ftalik Asit	C ₈ H ₆ O ₄		166.14	1.593	191–230	6

Malonik Asit	$C_3H_4O_4$		104.06	1.619	135-136	Her oranda karışır
Süksinik Asit	$C_4H_6O_4$		118.09	1.56	184	58
Malik Asit	$C_4H_6O_5$		134.09	1.609	130	558

Aspartik Asit	$C_4H_7NO_4$		133.10	1.66	270	4
Tartarik Asit	$C_4H_6O_6$		150.087	1.79	171-174	1330
Sitrik Asit	$C_6H_8O_7$		192.124	1.665	153	730

4.3 Deneyleler

4.3.1 Giriş

Bu çalışmanın deneysel kısmı iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada karboksilik asitler kullanılarak fotokatalizör yüzeyi modifiye edilmiş ve hazırlanan yeni fotokatalizörlerin karakterizasyonları yapılmıştır. İkinci aşamada ise, hazırlanan yeni fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitelerini belirlemek için degradasyon reaksiyonları incelenmiştir.

4.3.2 TiO₂ Fotokatalizörünün Yüzey Modifikasyonu

TiO₂ yüzey modifikasyonu için belirlenen karboksilik asit ağırlıkça %0.5 oranında alınarak belirli miktarda Milli Q su ile çözülmüştür. P25 TiO₂ fotokatalizörünün üzerine bu çözelti ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla karanlık ortamda 120 dakika karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon bir gece boyunca 110°C etüvde bekletilerek kuruması sağlanmıştır. Kurutulan fotokatalizörler 0.53 µm gözenek çapına sahip elekten geçirilmiştir. Kullanılacak bütün karboksilik asitler için bu işlem uygulanmıştır.

P25 TiO₂ beyaz bir renge sahip olmasına karşın, işlem sonunda elde edilen yeni fotokatalizörlerin açık sarı renk aldığı gözlemlenmiştir.

4.3.3 4-Nitrofenolün Degradasyonu

Denemeler sırasında organik kirletici olarak seçilmiş olan 4-nitrofenolün 10⁻² M'lık stok çözeltisi hazırlanmıştır. Kalibrasyon çözeltileri olarak stok çözeltiden 10⁻⁴ M'lık bir çözelti ve bu çözeltiden de 0,5x10⁻⁵, 1x10⁻⁵, 2x10⁻⁵, 4x10⁻⁵, 6x10⁻⁵ ve 8x10⁻⁵ M'lık çözeltiler hazırlanmıştır.

Reaksiyonlarda kullanılacak süspansiyon çözeltisinin hazırlanması için uygun miktarda fotokatalizör tartılmış ve bir behere konularak belirli miktarda saf su ilave edilmiştir. Kullanılan fotokatalizör miktarı önceki çalışmalarda belirlenen optimum miktar 2 g.L⁻¹ 'dir. Hazırlanan süspansiyon, homojen olması için 15 dakika ultrasonik banyoda tutulmuştur. Bu sürenin sonunda 4-NP stok çözeltisinden hesaplanan miktar süspansiyona ilave edilmiştir. Toplam hacmi 500 mL olan bu süspansiyon aydınlatılmak

üzere fotoreaktör sistemi içinde bulunan fotoreaktör kabına aktarılmıştır. Denemelerin bütün aşamaları karanlık bir ortamda fotoreaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir.

Fotoreaktör sisteminde aydınlatılan suspansiyondan belirli zaman aralıkları ile örnekler alınmıştır. Alınan örnekler bekletilmeden 0,45 µm çapındaki Millipore filtre sisteminden (HAWG04751) süzülerek TiO₂ partiküllerinin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Süzüntüler deney tüplerine alınmıştır. Shimadzu LC-20AT sıvı kromatograf ve SPD-20A UV-Vis dedektörden oluşan HPLC cihazı ile alınan örneklerin absorbans değerleri bulunmuş ve kalibrasyon grafikleri yardımıyla her bir zaman aralığı için örneklerin konsantrasyonları hesaplanmıştır. 4-Nitrofenolün HPLC'deki analizi için kullanılan metotta hareketli faz, 40:60 oranında asetonitril-su karışımıdır. Ayrıca mobil fazda %1 oranında asetik asit de bulunmaktadır. Yapılan denemeler sonucu optimum akış hızı 1 mL.dakika⁻¹ olarak belirlenmiştir. HPLC ölçümlerinde UV dedektör kullanılmış, 254 ve 316 nm'lerde ölçüm alınmıştır.

4.4 Hata Hesapları

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

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (4.1)$$

eşitliği ile bulunmuştur. Bu eşitlikte;

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

y_i göstermektedir. Artık standart sapma;

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (4.2)$$

ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte;

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

n_i göstermektedir.

Grafikteki doğruların eğimleri olan k değerlerindeki güven sınırları;

$$k \pm S_b \text{ dir.} \quad (4.3)$$

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

$$S_a = S_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \cdot \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (4.4)$$

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;

$$y - y_B = 3S_B \quad (4.5)$$

formülü kullanılmıştır.

Bu formülde;

y_B : Boş deneme için $\ln C$

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

$$y = y_B + 3S_B = a + 3S_{y/x} \quad (4.6)$$

eşitliği ile hesaplanır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 Giriş

Deneylerin ilk aşamasında P25 TiO₂'in yüzeyi 8 farklı karboksilik asitle modifiye edilerek yeni fotokatalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan yeni fotokatalizörlerin karakterizasyonları yapılarak kimyasal ve fiziksel yapıları aydınlatılmıştır. İkinci aşamada ise organik kirletici olarak seçilen 4-nitrofenolün, hem P25 TiO₂ kullanılarak hem de yeni hazırlanan TiO₂ fotokatalizörleri kullanılarak sulu suspansiyonlarındaki degradasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Deneyler 120 dakika boyunca devam ettirilmiş ve deney sonunda degradasyon reaksiyonlarına ait hız sabitleri bulunmuştur.

Tüm denemeler hazırlanan yeni karboksilik asit-TiO₂, KA-TiO₂, fotokatalizörlerin doğal pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Ortamın sıcaklığı 22±2°C de sabit tutulmuştur.

5.2 TiO₂ Yüzeyinin Modifikasyonu

TiO₂ sahip olduğu avantajların yanında, degradasyon etkinliğini kısıtlayan dezavantajlara da sahiptir. Öncelikle valens bandı ile iletkenlik bandı arasında 3.2 eV değerinde bir boşluk vardır ve bu nedenle görünür bölgede absorpsiyon yapamamakta ancak 387 nm'den düşük dalga boyuna sahip ışıkla uyarılabilmektedir. İkinci olarak TiO₂ yüzeyinde oluşan elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızları yüksektir.

Çalışmada, yüzey modifikasyonu ile TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesinin artırılması hedeflenmiştir. Bu amaç ile 8 farklı karboksilik asit kullanılmıştır. Kullanılan karboksilik asitlerden ikisi halkalı yapıya sahiptir, SA ve FA. Yüzey modifikasyonuna karboksil

gruplarının etkisini belirlemeye çalışırken, aynı zamanda bazı karboksilik asitlerde bulunan -OH gruplarının (salisilik asit, malik asit, tartarik asit ve sitrik asit) etkisi ve -NH₂ grubunun (aspartik asit) etkisi de belirlenmeye çalışılmıştır.

5.3 Yeni TiO₂ Fotokatalizörlerin Karakterizasyonu

Karboksilik asitlerle yüzey modifikasyonu yapılan TiO₂ fotokatalizörlerin karakterizasyonları TG-DTA, BET yüzey alanı, Zeta Sizer, SEM ve XRD teknikleri ile yapılmıştır.

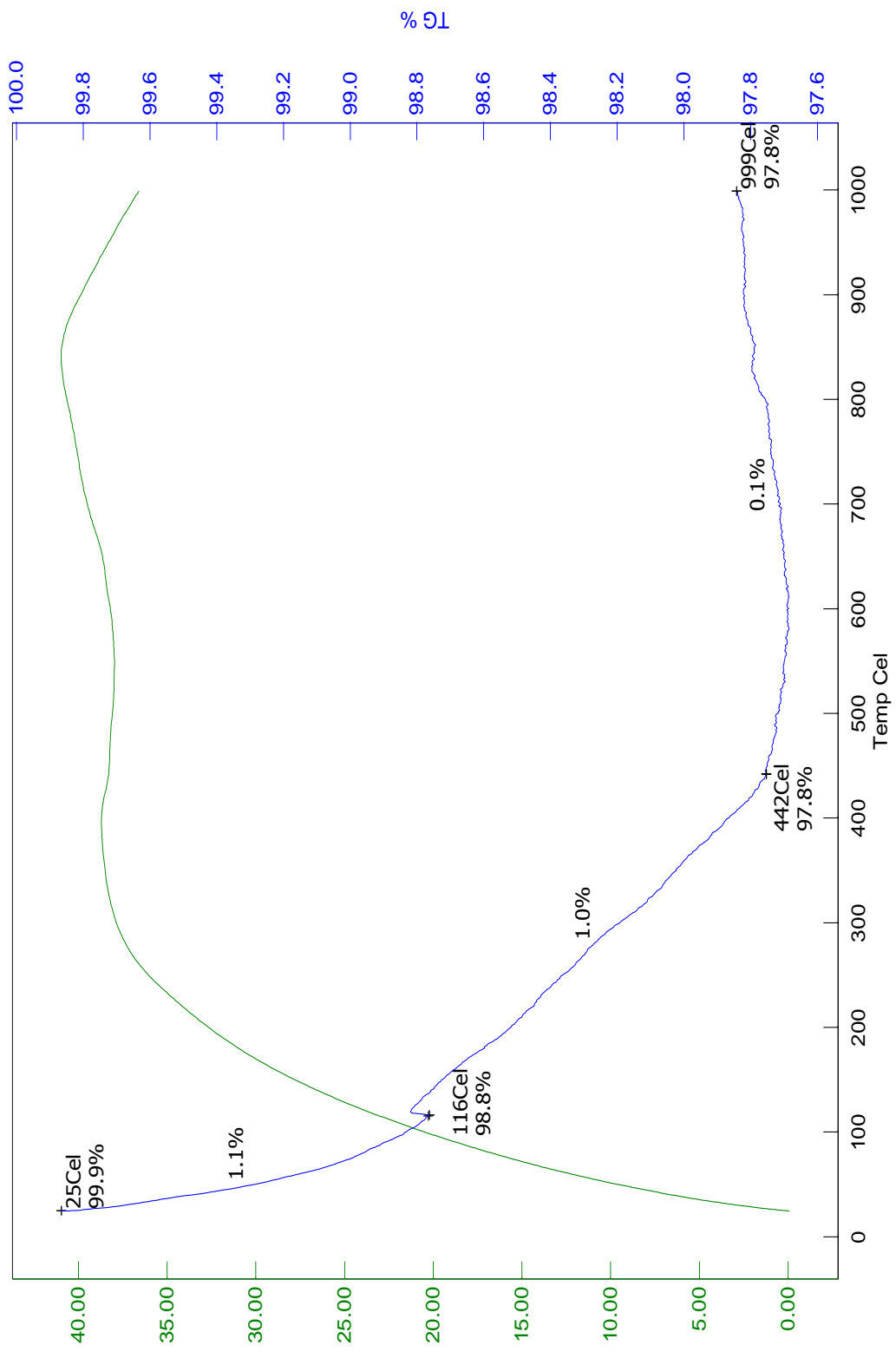
5.3.1 TG-DTA Analizi

Hazırlanan yeni fotokatalizörlerin ve karşılaştırma amaçlı P25 TiO₂ fotokatalizörünün termik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla ısı ile kütle kayıpları incelenmiştir. İncelemeler Perkin Elmer TG-DTA cihazında yapılmıştır. 8 adet ağırlıkça %0.5 içeren KA-TiO₂ fotokatalizörler ile P25 TiO₂ fotokatalizörün termogramları alınmıştır.

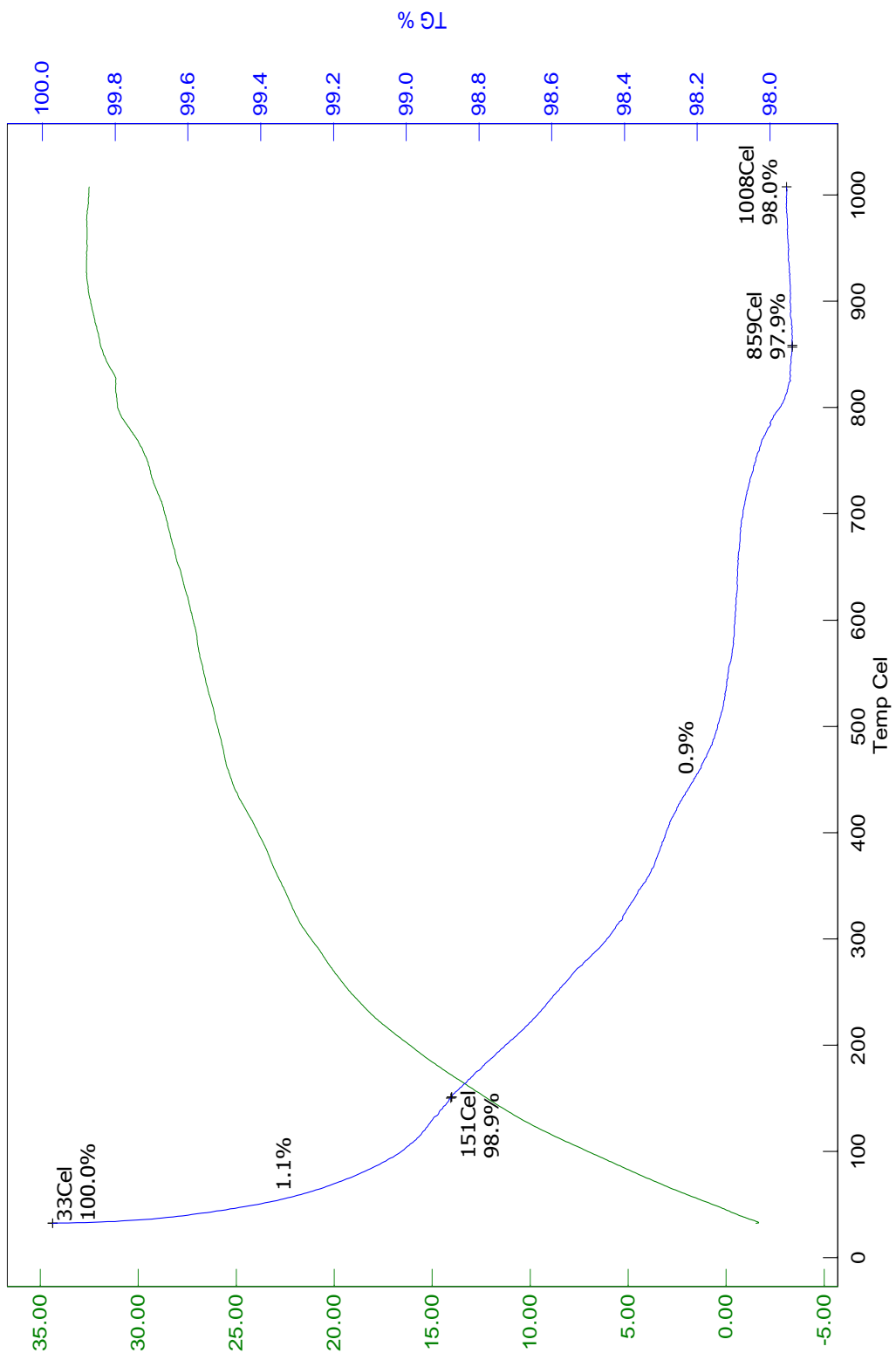
Genel olarak termogramlarda çok aşamalı kütle kayıpları gözlenmiştir. Bu kayıpların yaklaşık %1.5 miktarı fotokatalizör yüzeyinde adsorplanmış olan suyun desorpsiyonundan kaynaklanmaktadır.

KA-TiO₂ fotokatalizörlerin termogramlarında, yüzey modifikasyonunda kullanılan her bir karboksilik asitin erime noktasına karşılık gelen sıcaklıklarda kütle azalmaları ayrı birer aşama olarak gözlenmiştir. Sıcaklık yükseldikçe yüzeyde bulunan karboksilik asitlerin bozunması sonucu kütle kaybında bir artış olmuştur. %0.5-0.8 lik kütle kaybı, teorik olarak %0.5 karboksilik asit miktarını desteklemektedir.

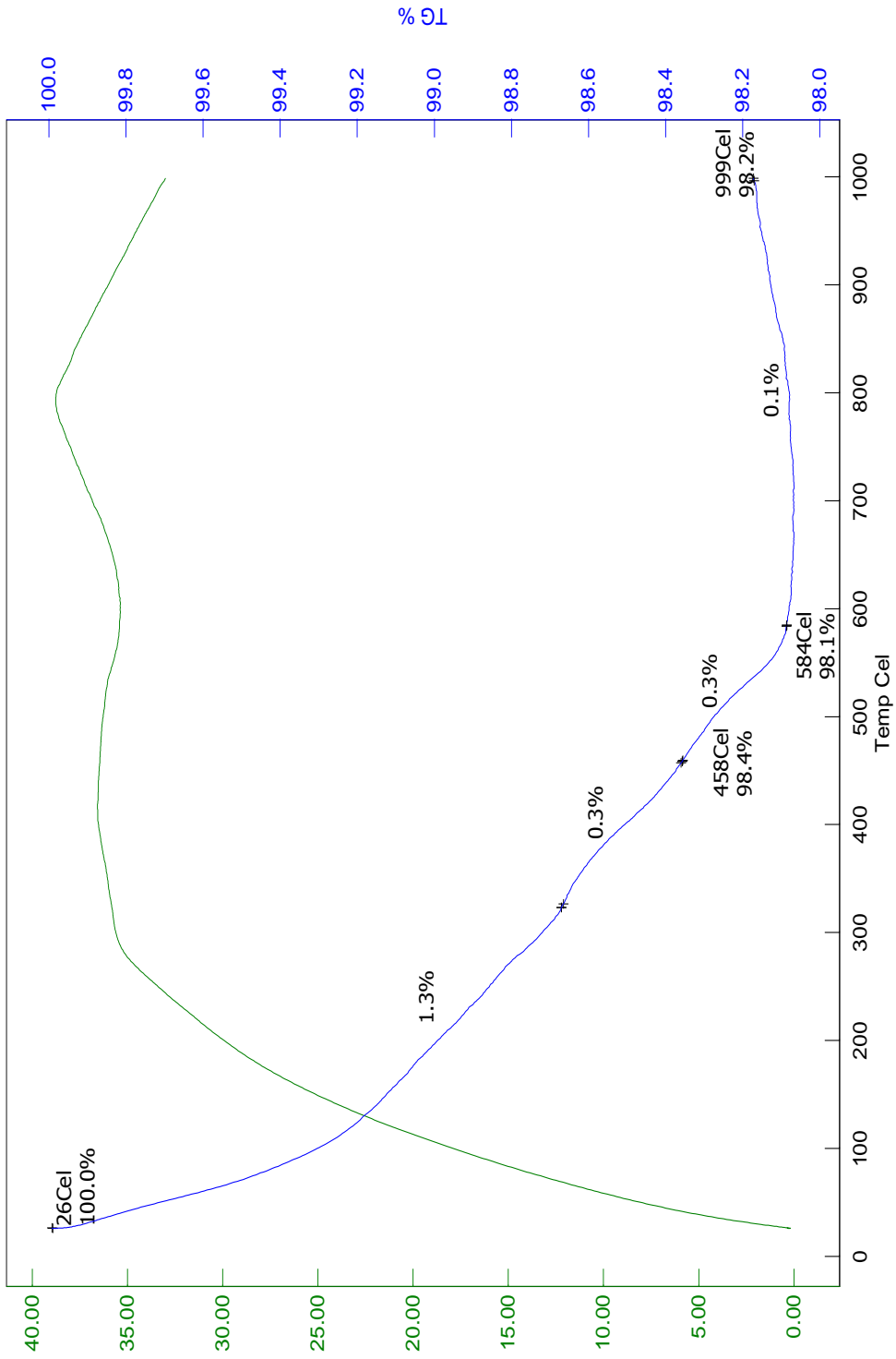
Termogramlarda 500-600°C sıcaklıktan sonra kütlede azalmanın olmadığı görülmektedir. Fakat artan sıcaklıkla azalmanın yerini artmanın aldığı gözlenmiştir. Bunun nedenin de yüksek sıcaklıklarda, azot ortamında yapılan denemelerde azot'un TiO₂ yapısına girmiş olmasından kaynaklandığı sanılmaktadır.



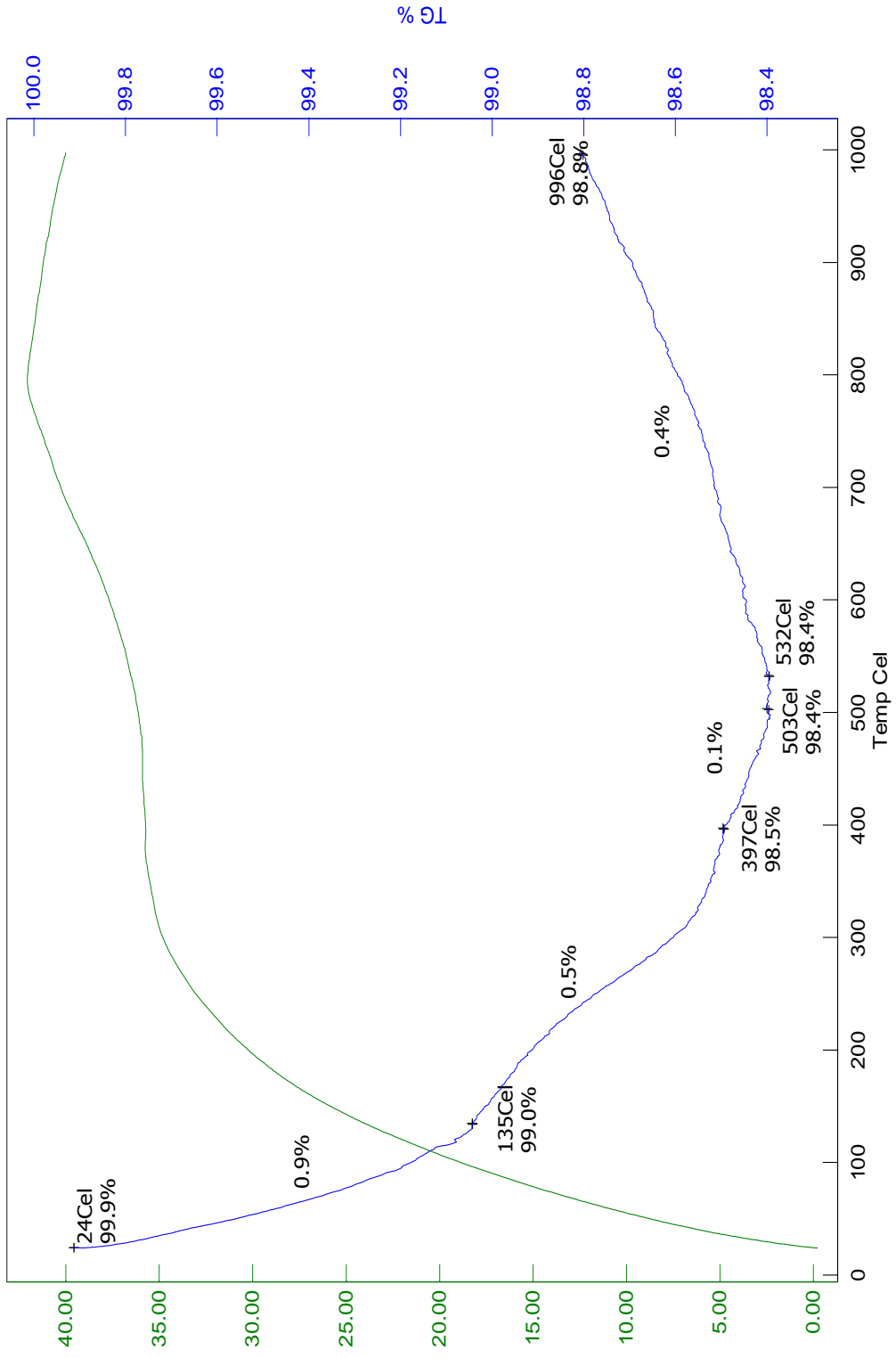
Şekil 5. 1 P25 TiO₂'nin TG-DTA termogramı



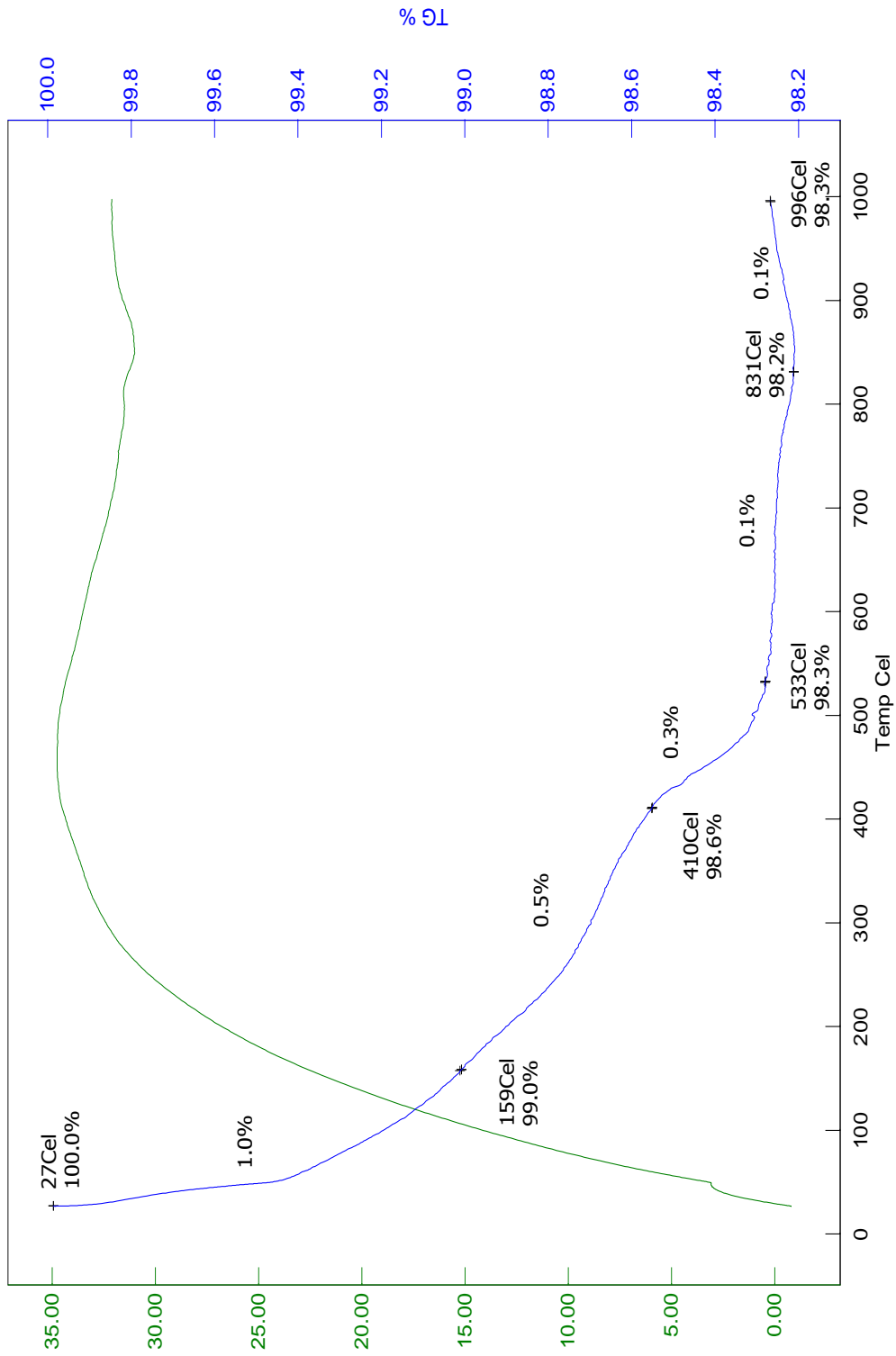
Şekil 5. 2 SA-TiO₂'nin TG-DTA termogramı



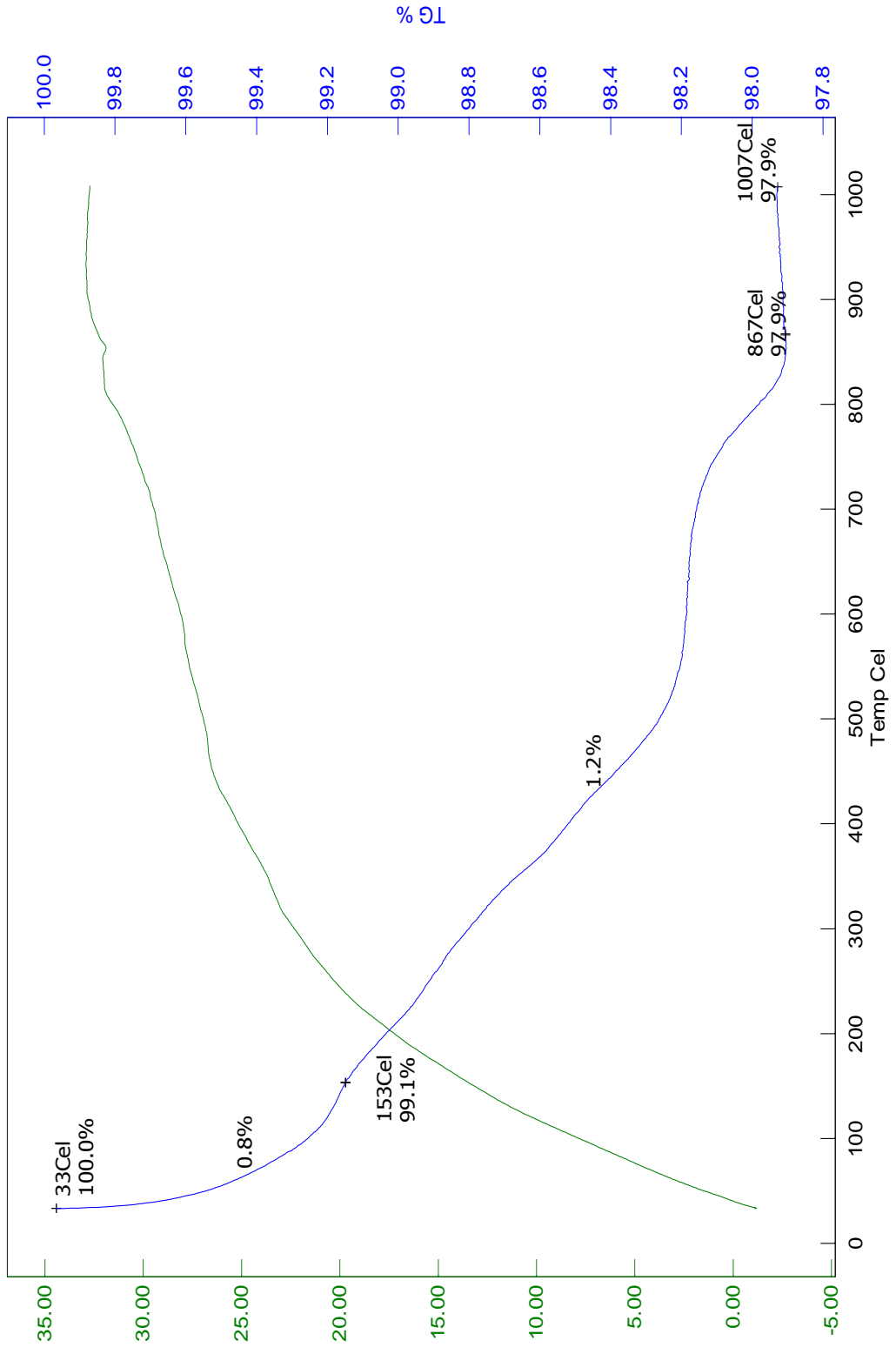
Şekil 5. 3 FA-TiO₂'nin TG-DTA termogramı



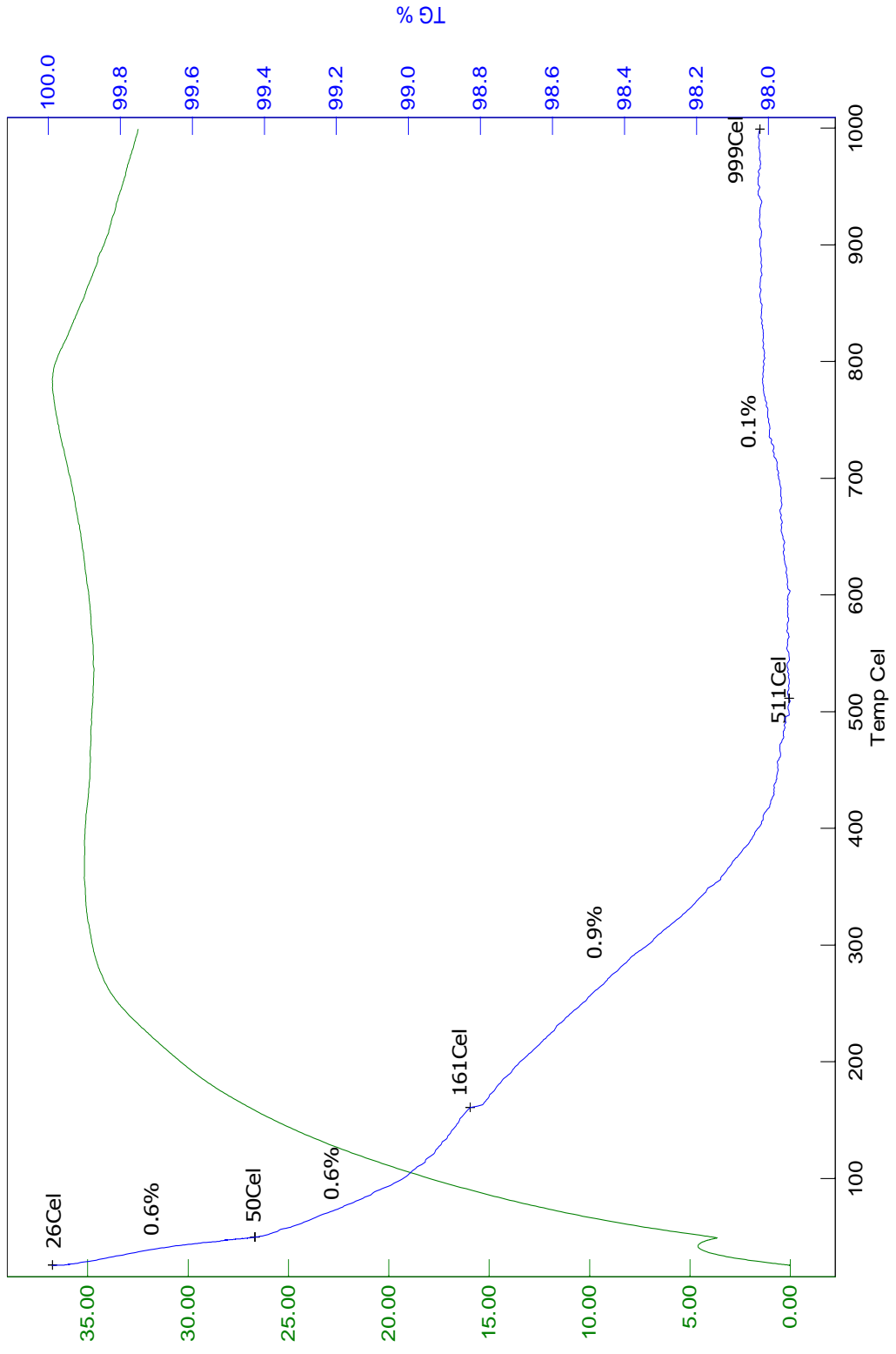
Şekil 5. 4 MalA-TiO₂'nin TG-DTA termogramı



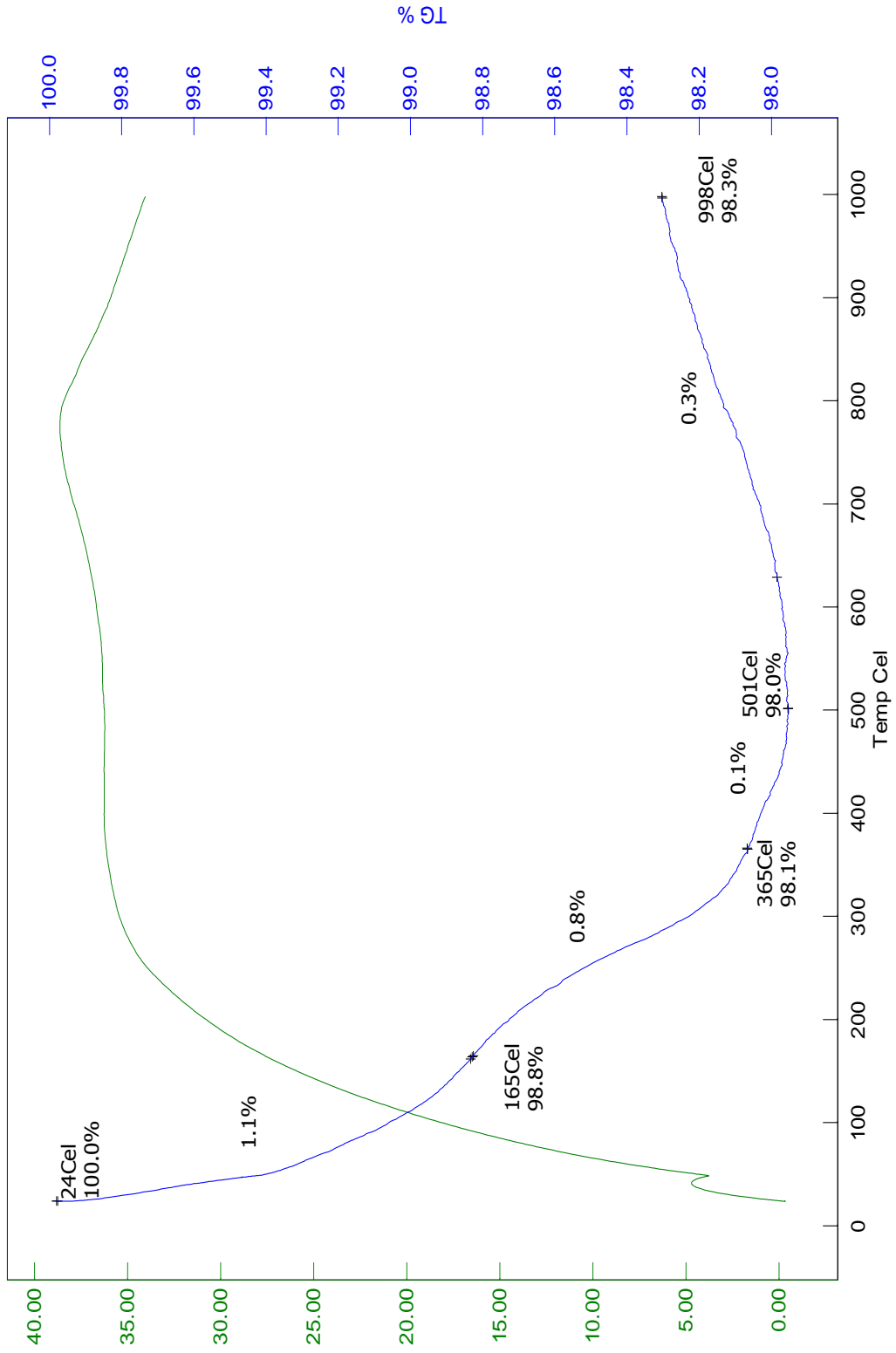
Şekil 5. 5 Suka-TiO₂'nin TG-DTA termogramı



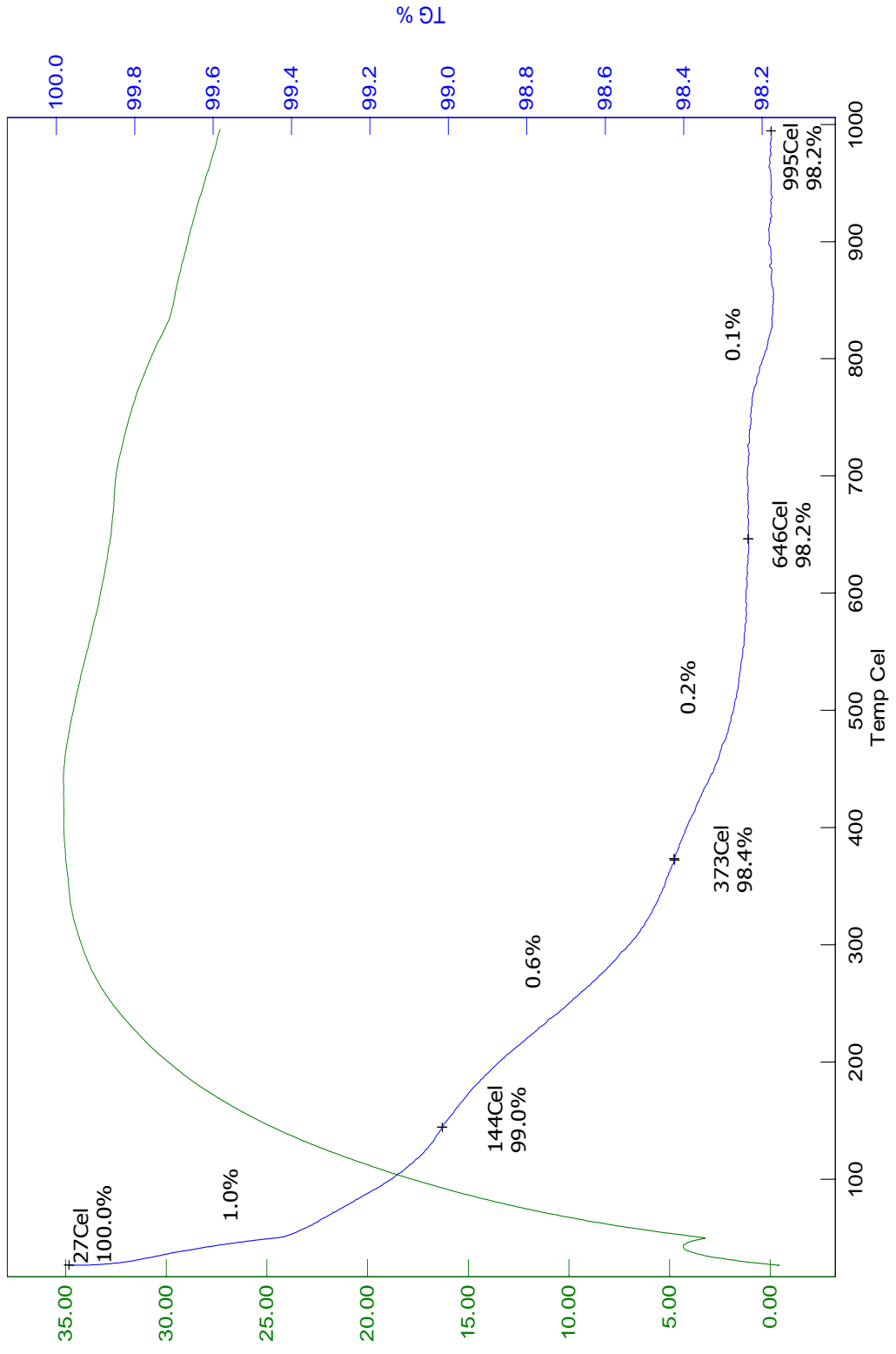
Şekil 5. 6 MA-TiO₂'nin TG-DTA termogramı



Şekil 5. 7 AspA-TiO₂'nin TG-DTA termogramı



Şekil 5. 8 TA-TiO₂'nin TG-DTA termogramı



Şekil 5. 9 StA-TiO₂'nin TG-DTA termogramı

5.3.2 BET Yüzey Alanı Analizi

P25 TiO₂ ve yüzey modifikasyonu ile hazırlanan yeni TiO₂ fotokatalizörlerin toplam yüzey alanları BET yöntemi ile belirlenmiştir. Analizler Quantachrome Quadrasorp SI cihazında yapılmıştır. Deneme sonuçları Sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiştir. Çizelge 5.1 de sonuçlardan da görüldüğü gibi P25 TiO₂ nin yüzeyi 44.403 m².g⁻¹ iken, KA-TiO₂ fotokatalizörlerinin hepsinde de yüzey alanı artmıştır. %8.94 luk bir oranla yüzey artışı en belirgin FA-TiO₂ de, %1.45 bir oranla en az MalA-TiO₂ de olmuştur.

Çizelge 5. 1 KA-TiO₂ Fotokatalizörlerinin BET yüzey alanları

Madde Adı	BET Yüzey Alanı (m ² .g ⁻¹)
TiO ₂	44.403
SA-TiO ₂	46.678
FA-TiO ₂	48.374
MalA-TiO ₂	45.049
SukATiO ₂	46.161
MA-TiO ₂	45.554
AspA-TiO ₂	45.911
TA-TiO ₂	46.434
StA-TiO ₂	46.651

5.3.3 Zeta Sizer Tanecik Boyutu Analizi

P25 TiO₂ fotokatalizörü ile yüzey modifikasyonu ile hazırlanan TiO₂ fotokatalizörlerin parçacık boyutu analizleri Malvern ZetaSizer cihazı ile yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 5.2-11 ve Şekil 5.10-18'de verilmiştir.

Parçacık boyut dağılım grafikleri, parçacıkların gerçek boyutları ve agregasyon miktarları hakkında bilgi vermektedir. KA ile yüzey modifikasyonu sonucu hazırlanan sekiz adet KA-TiO₂ katalizörlerinin tümünde parçacık boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Süspansiyon içinde fotokatalizör parçacıklarının tam olarak dağılmadığı, agregat oluşturdukları belirlenmiştir.

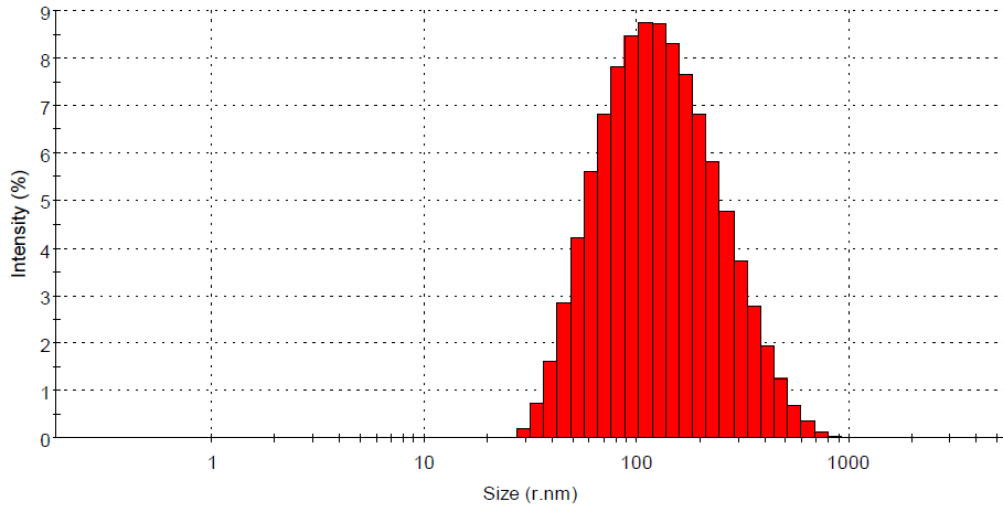
Çizelge 5.2'de P25 TiO₂ ve KA-TiO₂ fotokatalizörlerinin tanecik boyutları listelenmiştir. P25 TiO₂ ye FA-TiO₂ fotokatalizöründe tanecik boyutunda %44.16 lık bir azalma görülmüştür.

Çizelge 5. 2 Fotokatalizörlerin Zeta Sizer parçacık boyut analizi sonuçları

Fotokatalizör	Tanecik Çapı (nm)
TiO ₂	217.4
SA-TiO ₂	147.1
FA-TiO ₂	121.4
MalA-TiO ₂	147.8
SukATiO ₂	144.4
MA-TiO ₂	137.4
AspA-TiO ₂	147.9
TA-TiO ₂	134.4
StA-TiO ₂	142.0

Çizelge 5. 3 P25 TiO₂'nin parçacık boyut dağılımı

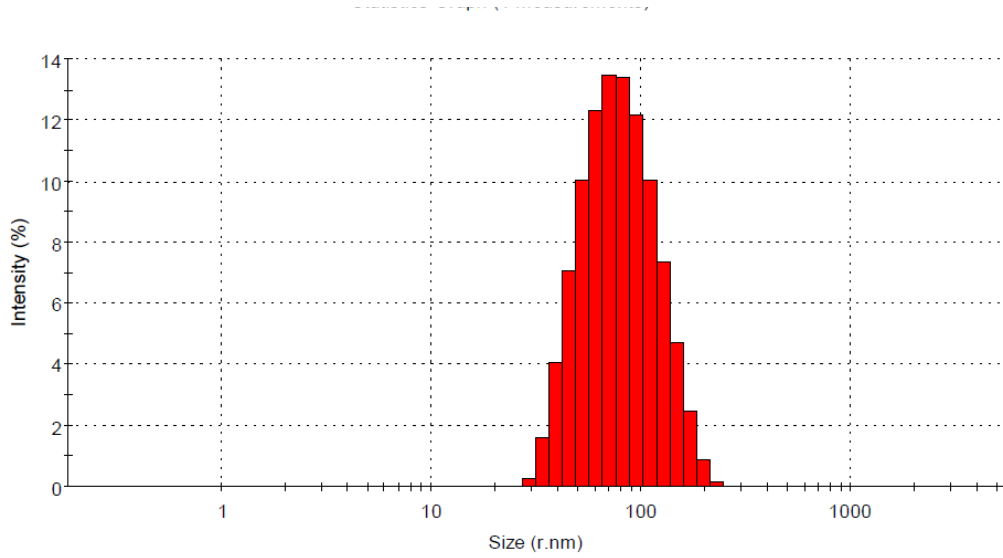
Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)
29.39	0.2	95.07	8.5	307.6	3.7
34.03	0.7	110.1	8.8	356.2	2.8
39.41	1.6	127.5	8.7	412.5	1.9
45.64	2.8	147.7	8.3	477.7	1.2
52.85	4.2	171.0	7.7	553.2	0.7
61.21	5.6	198.0	6.8	640.7	0.3
70.89	6.8	229.3	5.8	741.9	0.1
82.09	7.8	265.6	4.8		



Şekil 5. 10 P25 TiO₂'nin parçacık boyut dağılım grafiği

Çizelge 5. 4 SA-TiO₂'nin parçacık boyut dağılımı

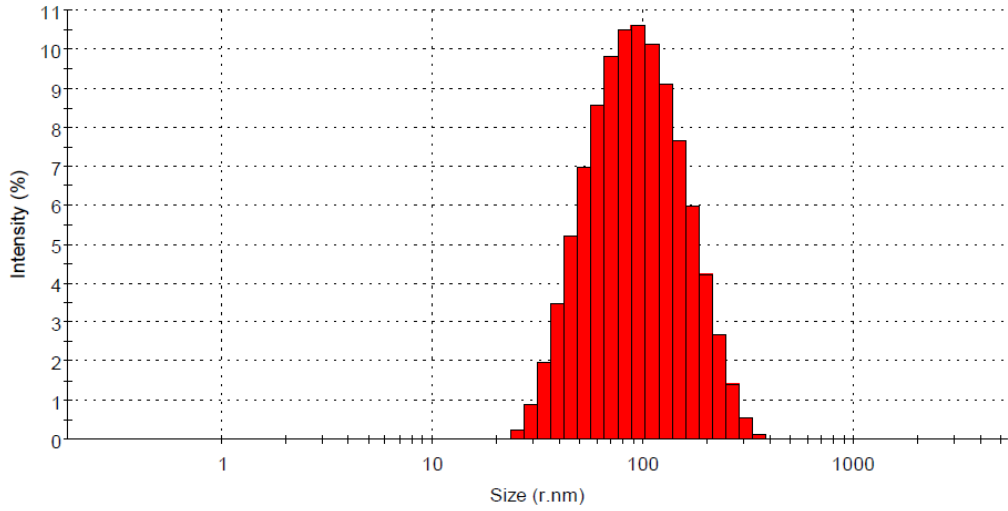
Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)
29.39	0.3	61.21	12.3	127.5	7.4
34.03	1.6	70.89	13.5	147.7	4.7
39.41	4.1	82.09	13.4	171.0	2.5
45.64	7.1	95.07	12.2	198.0	0.9
52.85	10.0	110.1	10.0	229.3	0.1



Şekil 5. 11 SA-TiO₂'nin parçacık boyut dağılım grafiği

Çizelge 5. 5 FA-TiO₂'nin parçacık boyut dağılımı

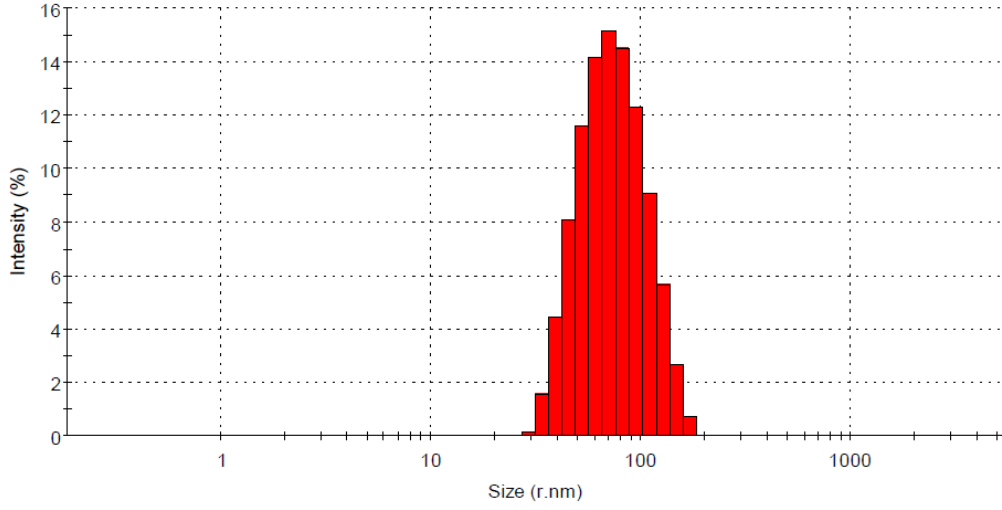
Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)
25.37	0.2	70.89	9.8	198.0	4.2
29.39	0.9	82.09	10.5	229.3	2.7
34.03	2.0	95.07	10.6	265.6	1.4
39.41	3.5	110.1	10.1	307.6	0.5
45.64	5.2	127.5	9.1	356.2	0.1
52.85	7.0	147.7	7.6		
61.21	8.6	171.0	6.0		



Şekil 5. 12 FA-TiO₂'nin parçacık boyut dağılım grafiği

Çizelge 5. 6 MalA-TiO₂'nin parçacık boyut dağılımı

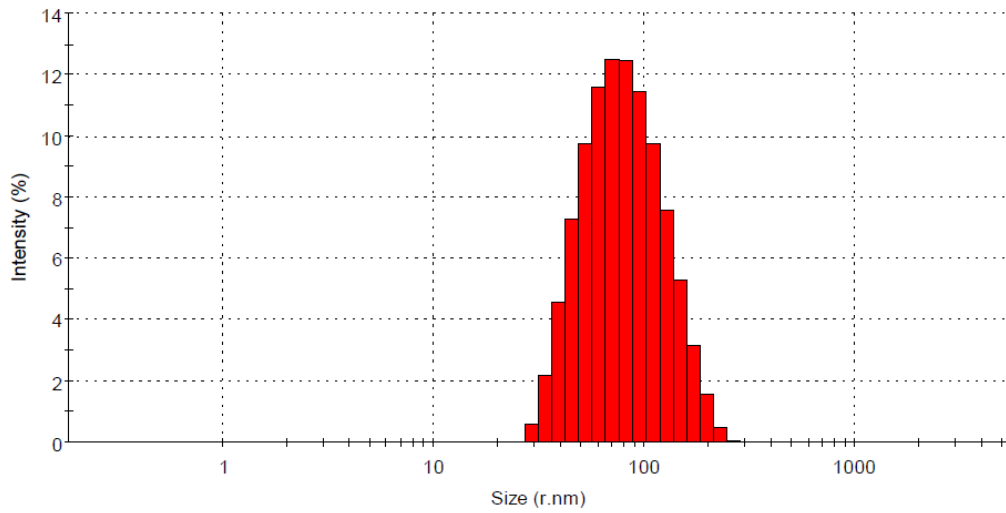
Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)
29.39	0.1	61.21	14.2	127.5	5.6
34.03	1.5	70.89	15.2	147.7	2.7
39.41	4.4	82.09	14.5	171.0	0.7
45.64	8.1	95.07	12.3		
52.85	11.6	110.1	9.1		



Şekil 5. 13 MalA-TiO₂'nin parçacık boyut dağılım grafiği

Çizelge 5. 7 Suka-TiO₂'nin parçacık boyut dağılımı

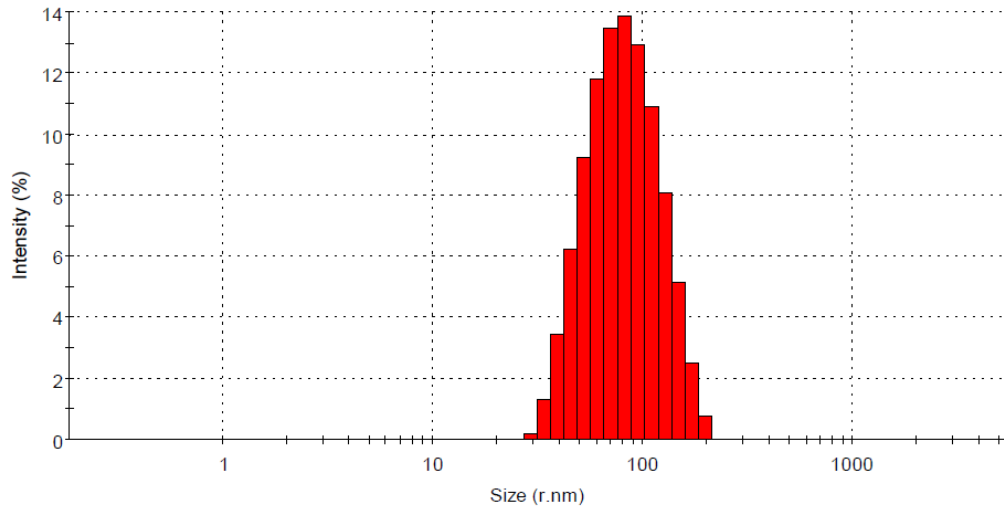
Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)
29.39	0.6	61.21	11.6	127.5	7.5
34.03	2.2	70.89	12.5	147.7	5.3
39.41	4.5	82.09	12.4	171.0	3.2
45.64	7.2	95.07	11.4	198.0	1.5
52.85	9.7	110.1	9.7	229.3	0.5



Şekil 5. 14 Suka-TiO₂'nin parçacık boyut dağılım grafiği

Çizelge 5. 8 MA-TiO₂'nin parçacık boyut dağılımı

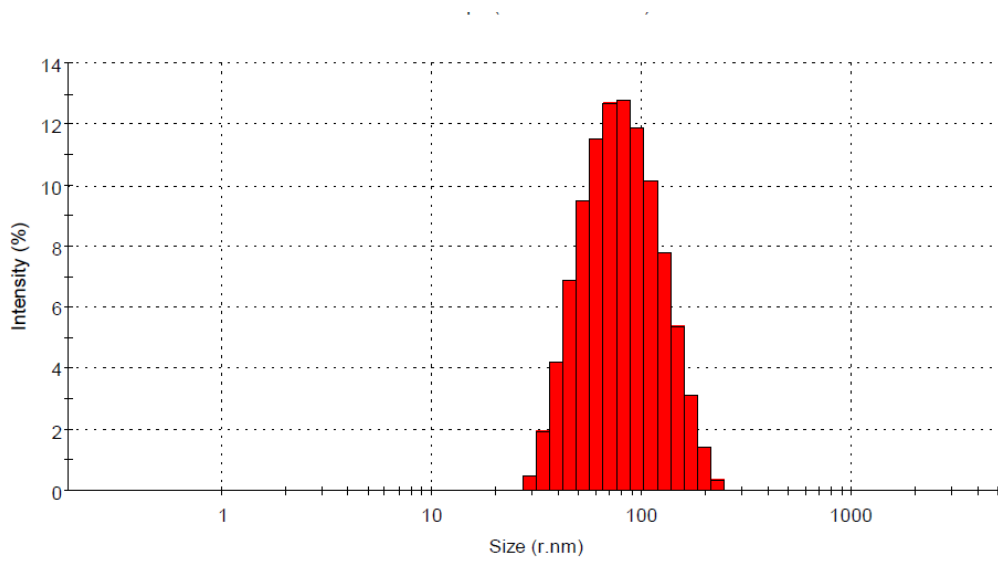
Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)
29.39	0.2	61.21	11.8	127.5	8.1
34.03	1.3	70.89	13.5	147.7	5.1
39.41	3.4	82.09	13.9	171.0	2.5
45.64	6.3	95.07	12.9	198.0	0.8
52.85	9.3	110.1	10.9		



Şekil 5. 15 MA-TiO₂'nin parçacık boyut dağılım grafiği

Çizelge 5. 9 AspA-TiO₂'nin parçacık boyut dağılımı

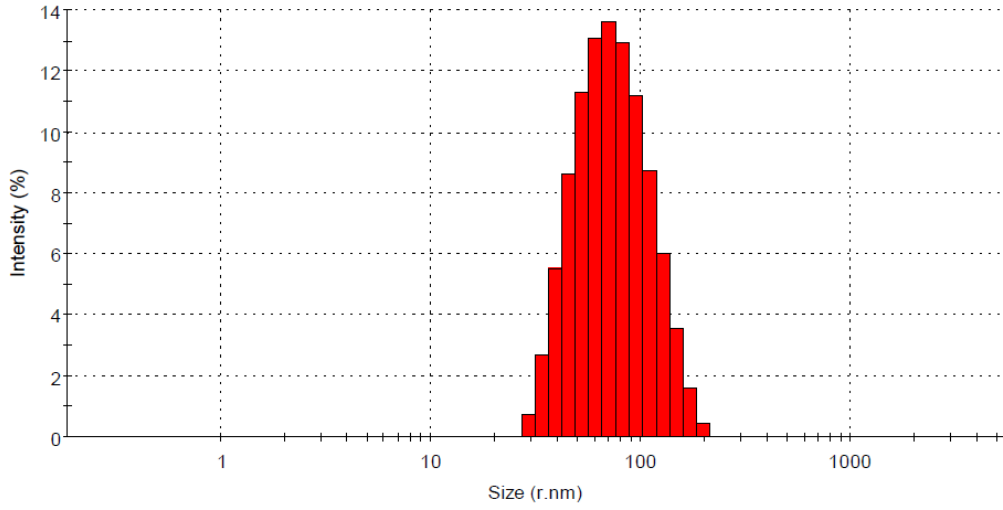
Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)
29.39	0.5	61.21	11.5	127.5	7.8
34.03	1.9	70.89	12.7	147.7	5.4
39.41	4.2	82.09	12.8	171.0	3.1
45.64	6.9	95.07	11.9	198.0	1.4
52.85	9.5	110.1	10.1	229.3	0.4



Şekil 5. 16 AspA-TiO₂'nin parçacık boyut dağılım grafiği

Çizelge 5. 10 TA-TiO₂'nin parçacık boyut dağılımı

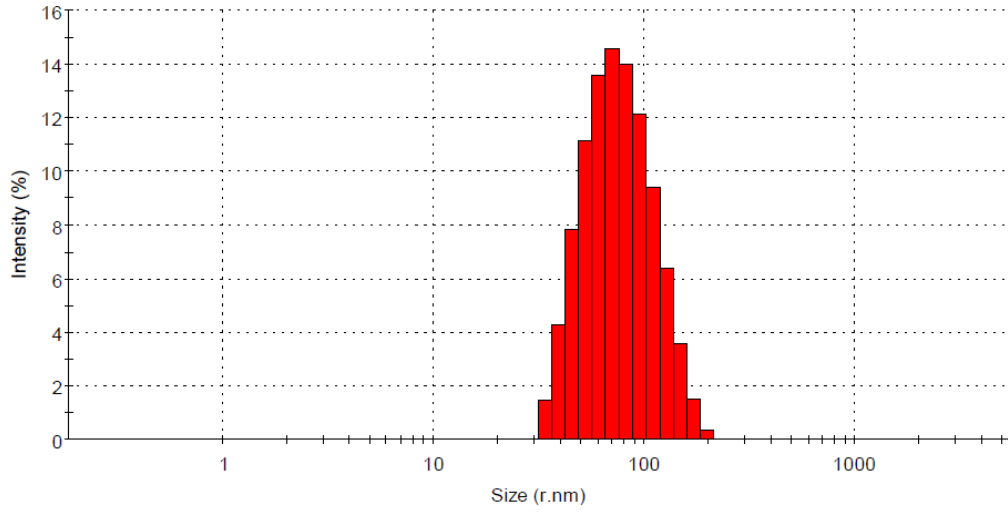
Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)
29.39	0.7	61.21	13.1	127.5	6.0
34.03	2.7	70.89	13.6	147.7	3.5
39.41	5.5	82.09	12.9	171.0	1.6
45.64	8.6	95.07	11.2	198.0	0.4
52.85	11.3	110.1	8.7		



Şekil 5. 17 TA-TiO₂'nin parçacık boyut dağılım grafiği

Çizelge 5. 11 StA-TiO₂'nin parçacık boyut dağılımı

Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)	Yarıçap (nm)	Yoğunluk (%)
34.03	1.4	70.89	14.5	147.7	3.6
39.41	4.2	82.09	14.0	171.0	1.5
45.64	7.8	95.07	12.1	198.0	0.3
52.85	11.2	110.1	9.4		
61.21	13.6	127.5	6.4		

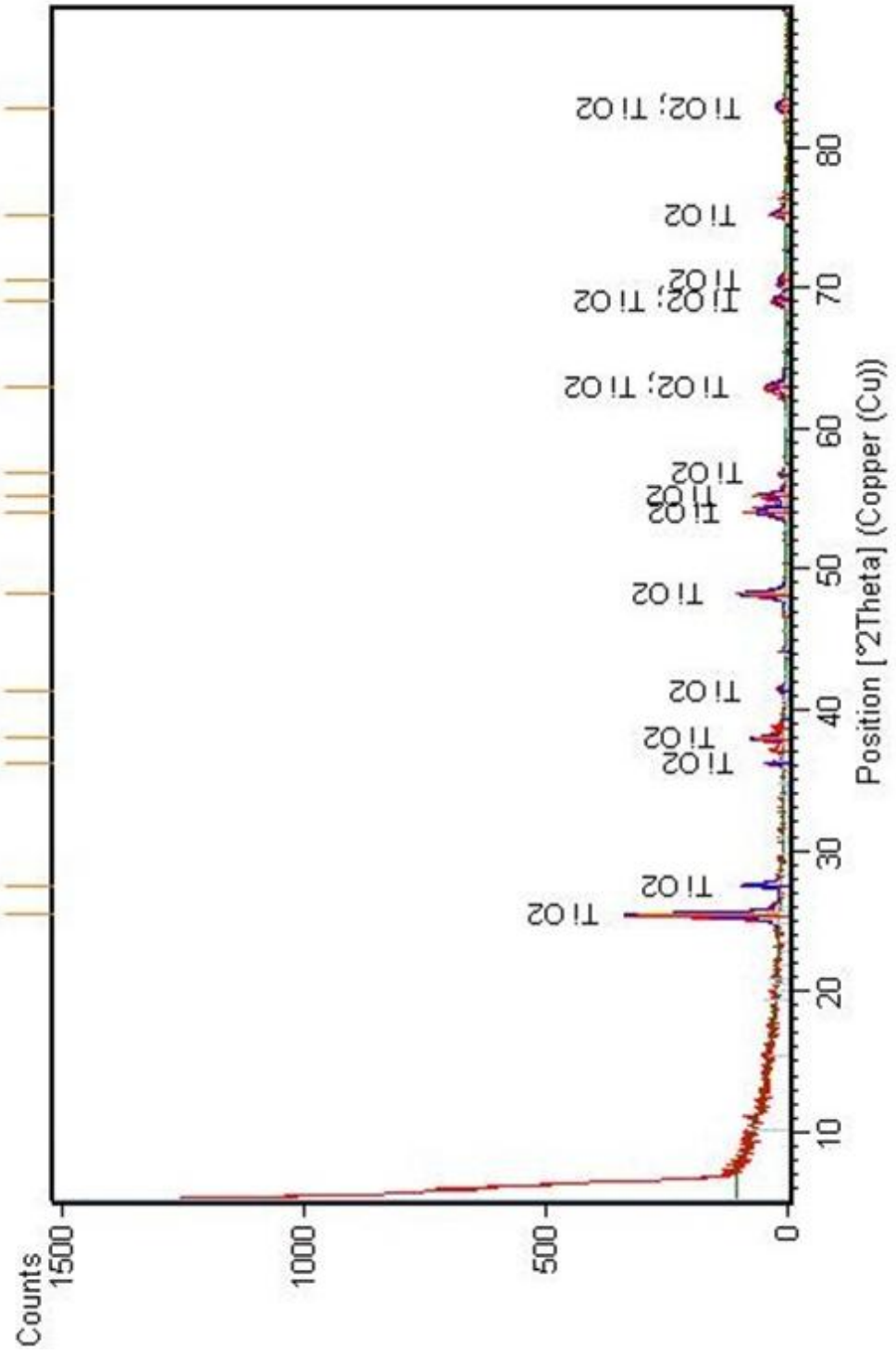


Şekil 5. 18 StA-TiO₂'nin parçacık boyut dağılım grafiği

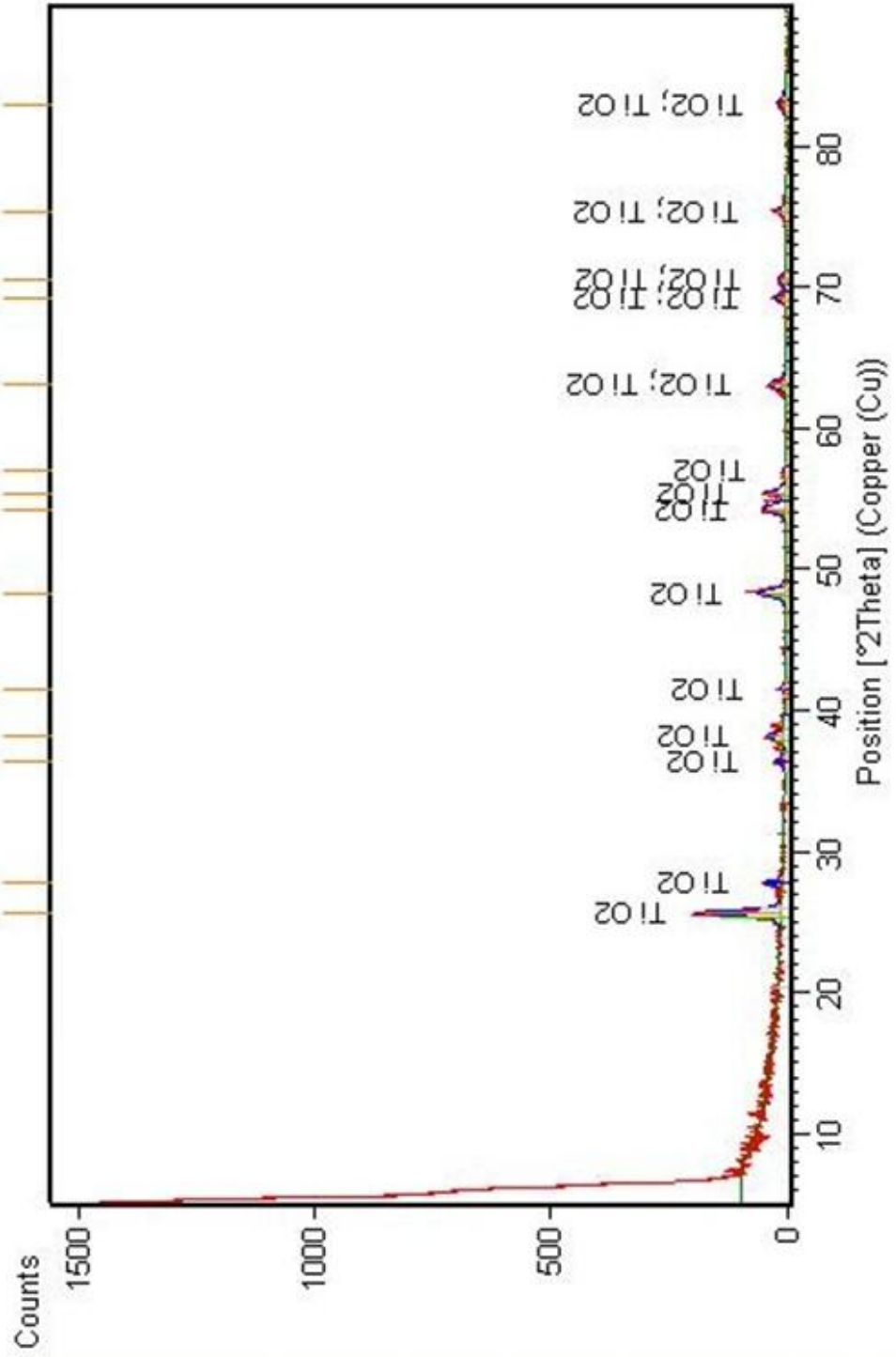
5.3.4 XRD Analizi

TiO₂ yüzeyinin farklı karboksilik asitlerle modifikasyonu sonucu hazırlanan yeni KA-TiO₂ fotokatalizörlerin kristal yapısında değişim meydana gelip gelmediğini belirlemek amacıyla XRD tekniği kullanılarak XRD difraktogramları alınmıştır. Difraktogramlar Philips Panalytical X'pert Pro X-Ray cihazı ile elde edilmiştir.

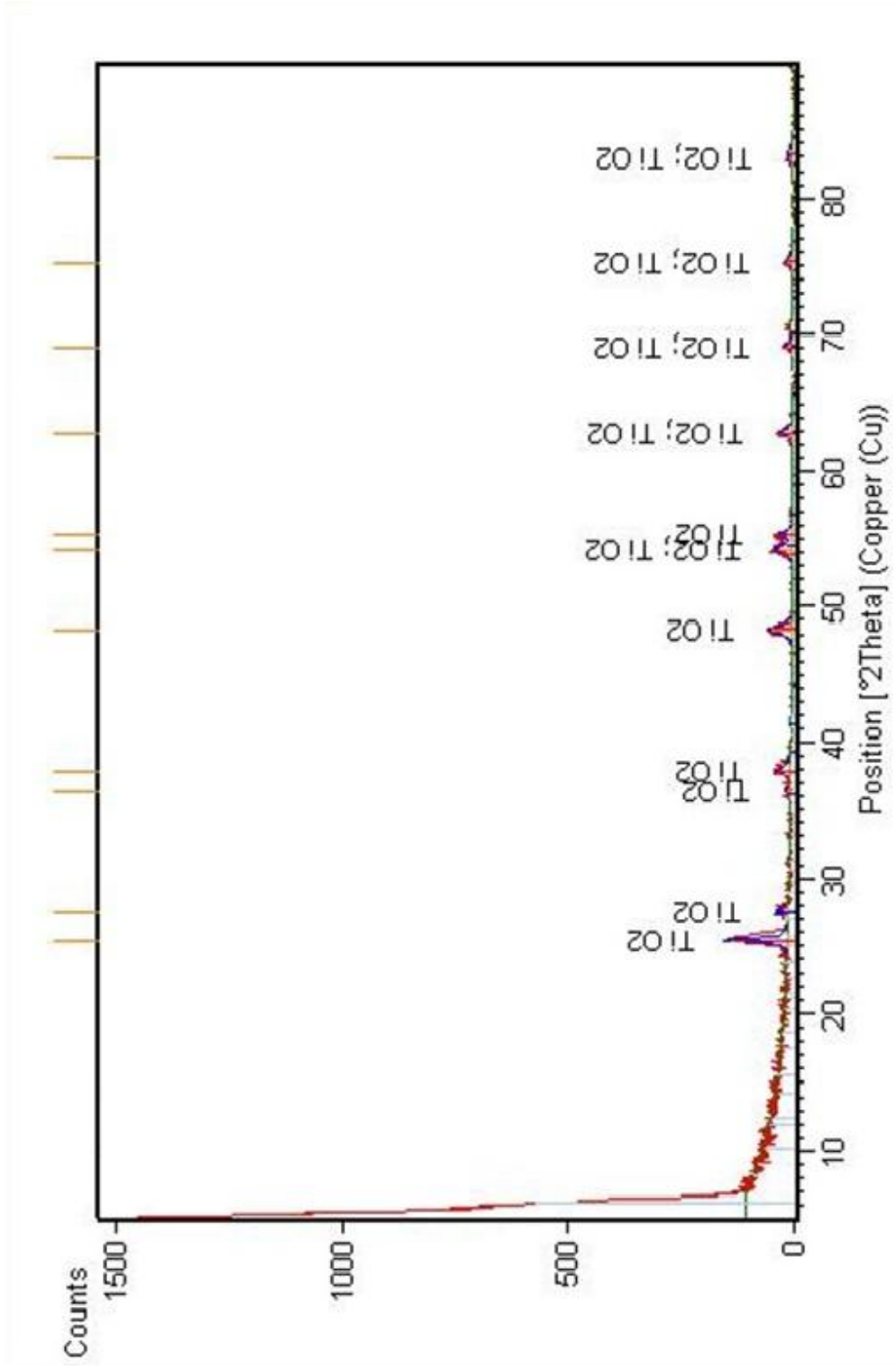
Spektrumlarında iki farklı grup pike rastlanmıştır. Bunlardan biri TiO₂'nin anataz formuna diğeri ise rutil formuna aittir. P25 TiO₂ fotokatalizörünün anataz-rutil miktarları hesaplanmış ve sırasıyla %73 ve %27 bulunmuştur. Genel olarak yüzey modifikasyonu TiO₂'in kristal yapısını değiştirmemiş fakat malonik asit ile modifikasyon sonucu rutil fazın miktarında artış gözlenmiştir. Yaklaşık 25.5° de görülen ana pik anatazın tetragonal yapısına karşılık gelmektedir. Şekil 5.18-26 de TiO₂ ve sekiz adet KA-TiO₂ ye ait difraktogramlar verilmiştir. Difraktogramlarda kırmızı ile gösterilen pikler anataza, mavi ile gösterilen pikler ise rutile aittir.



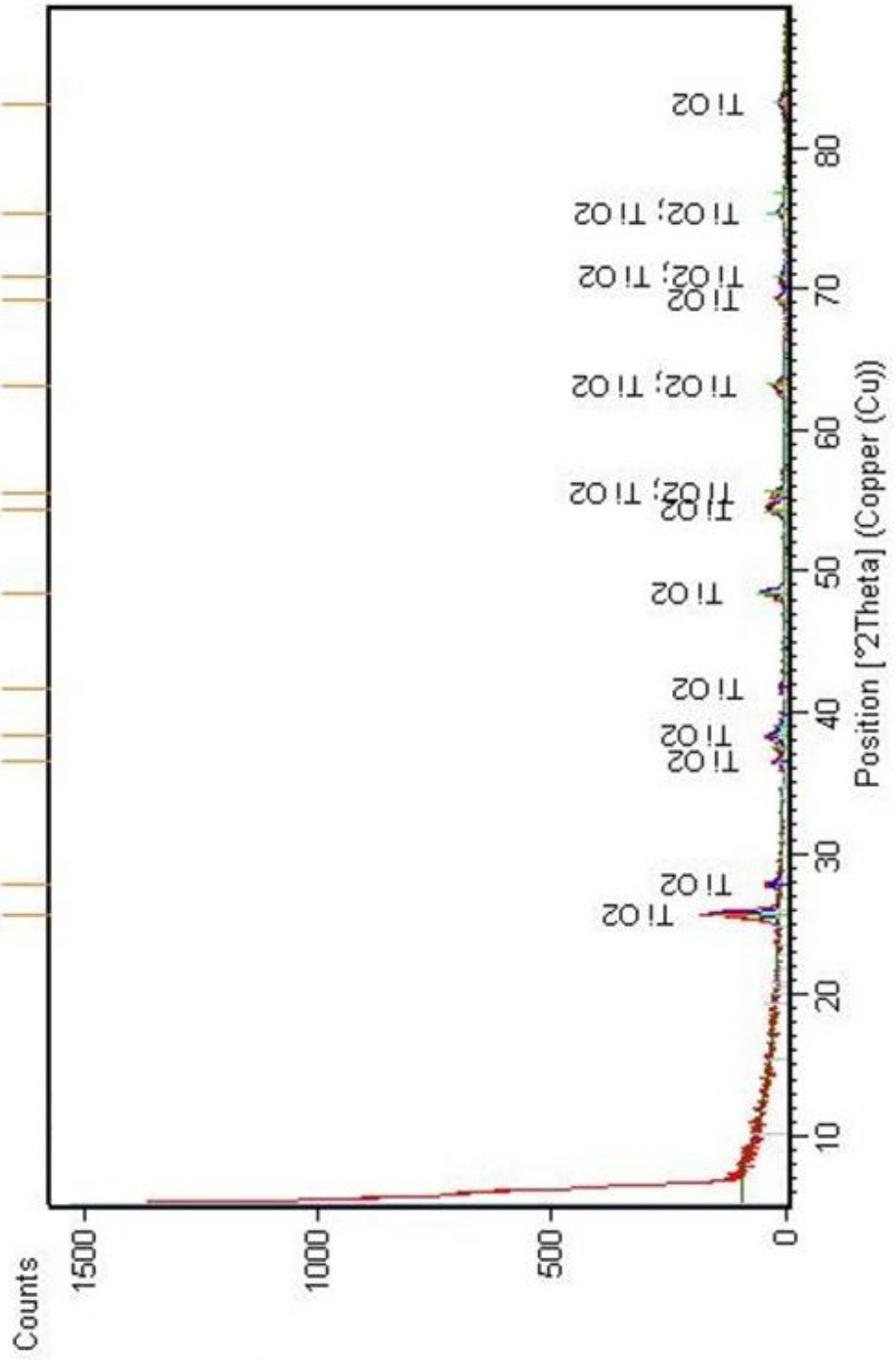
Şekil 5. 19 P25 TiO₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu



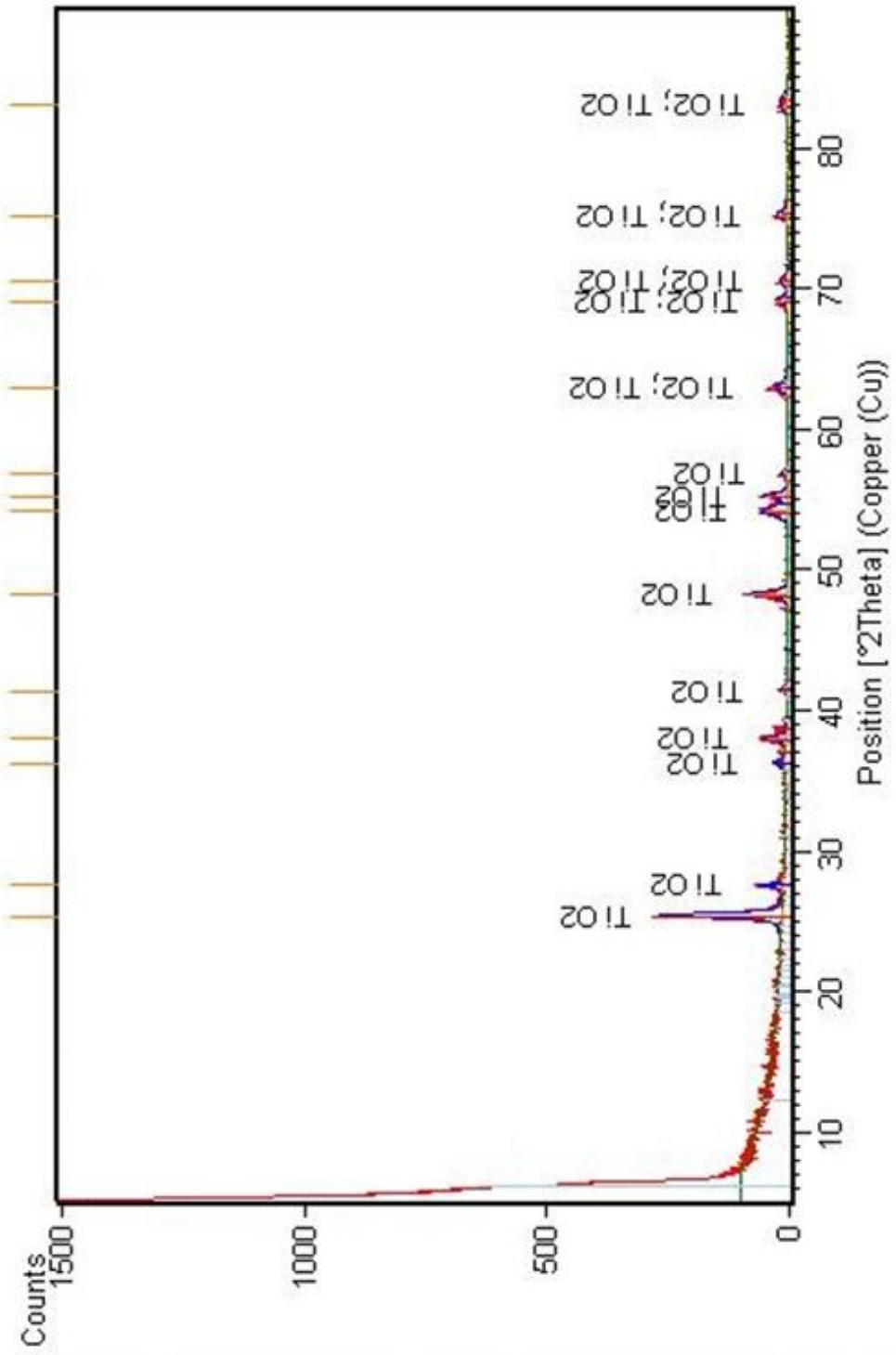
Şekil 5. 20 SA-TiO₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu



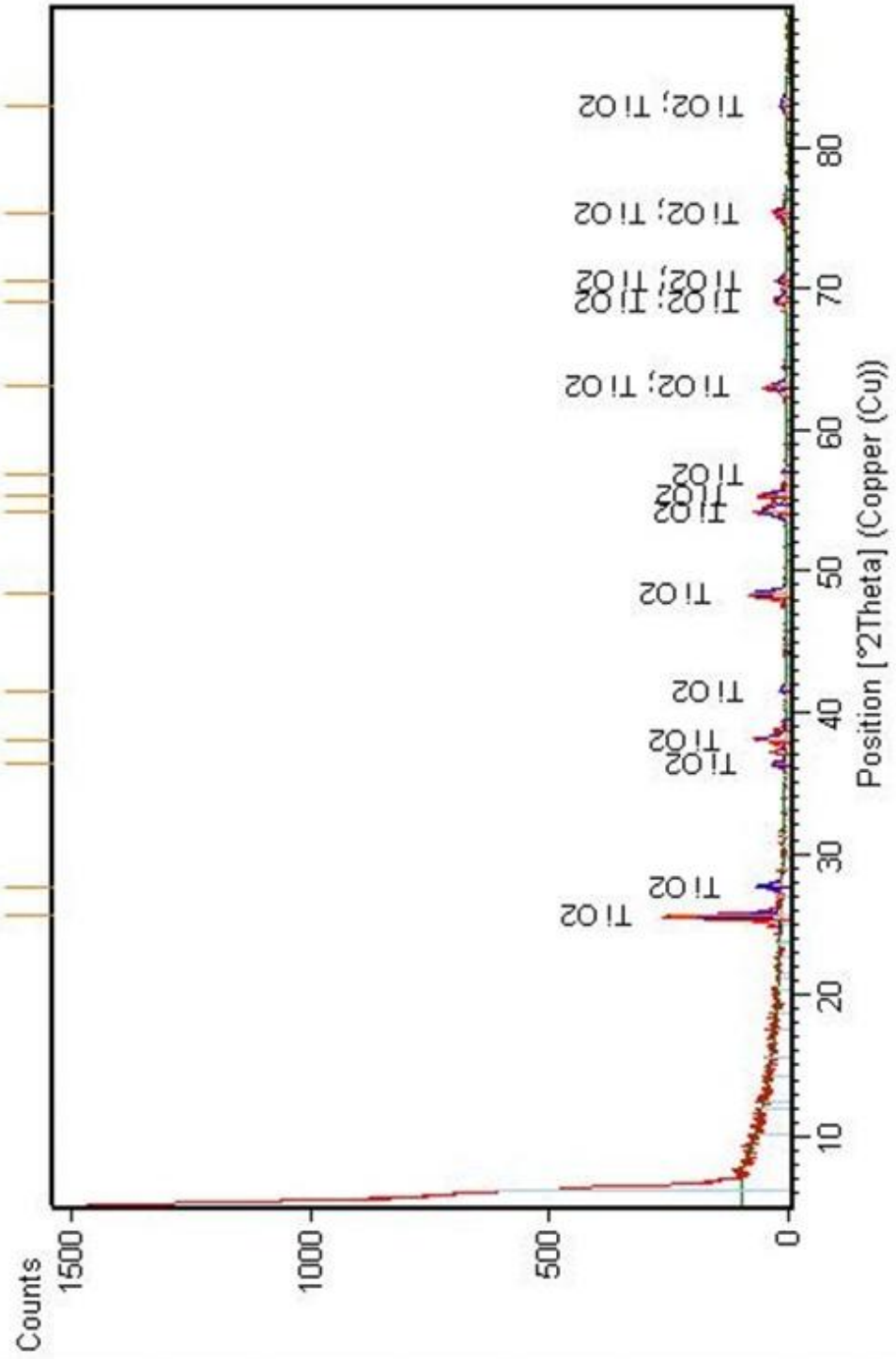
Şekil 5. 21 FA-TiO₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu



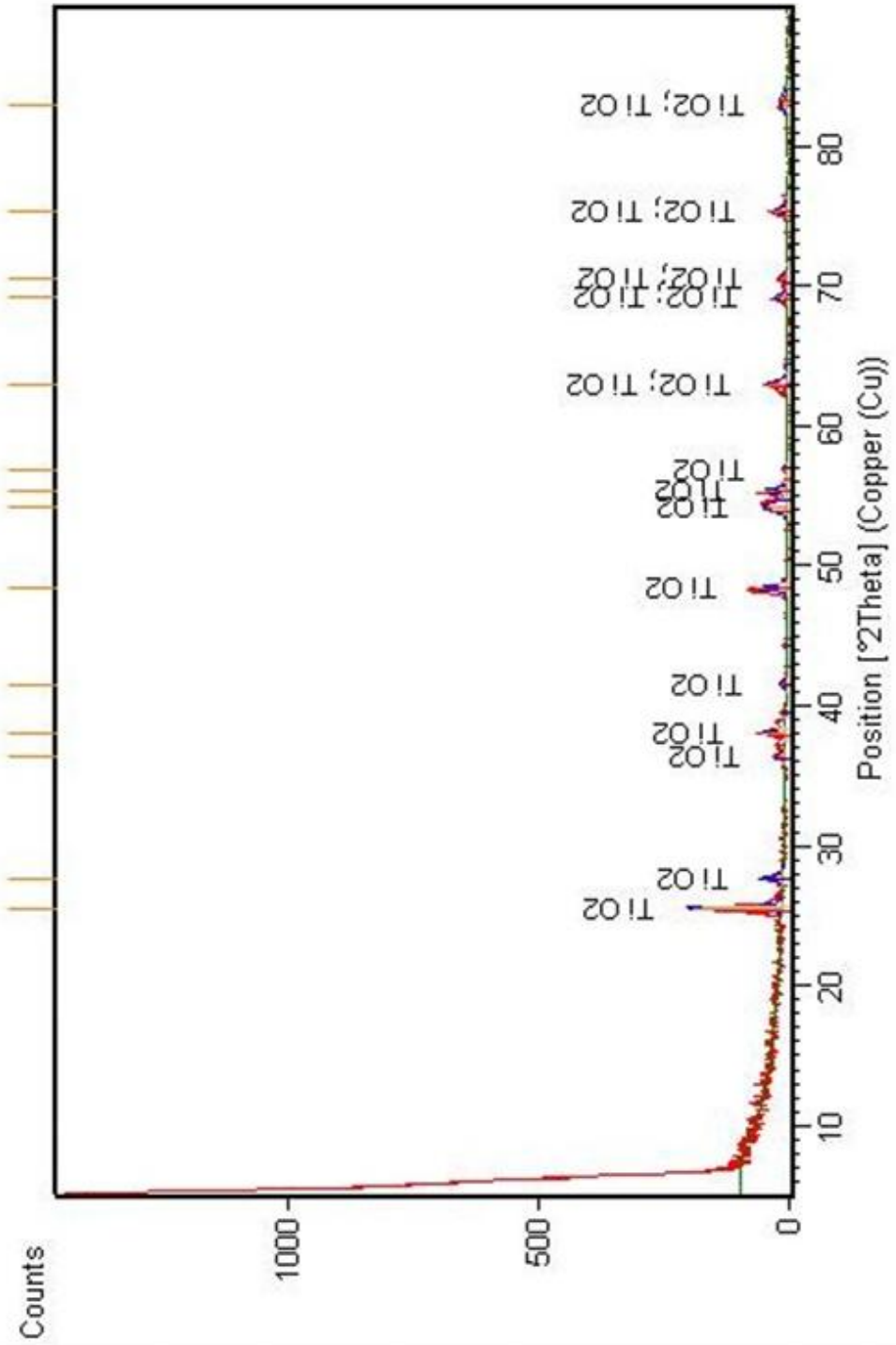
Şekil 5. 22 MalA-TiO₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu



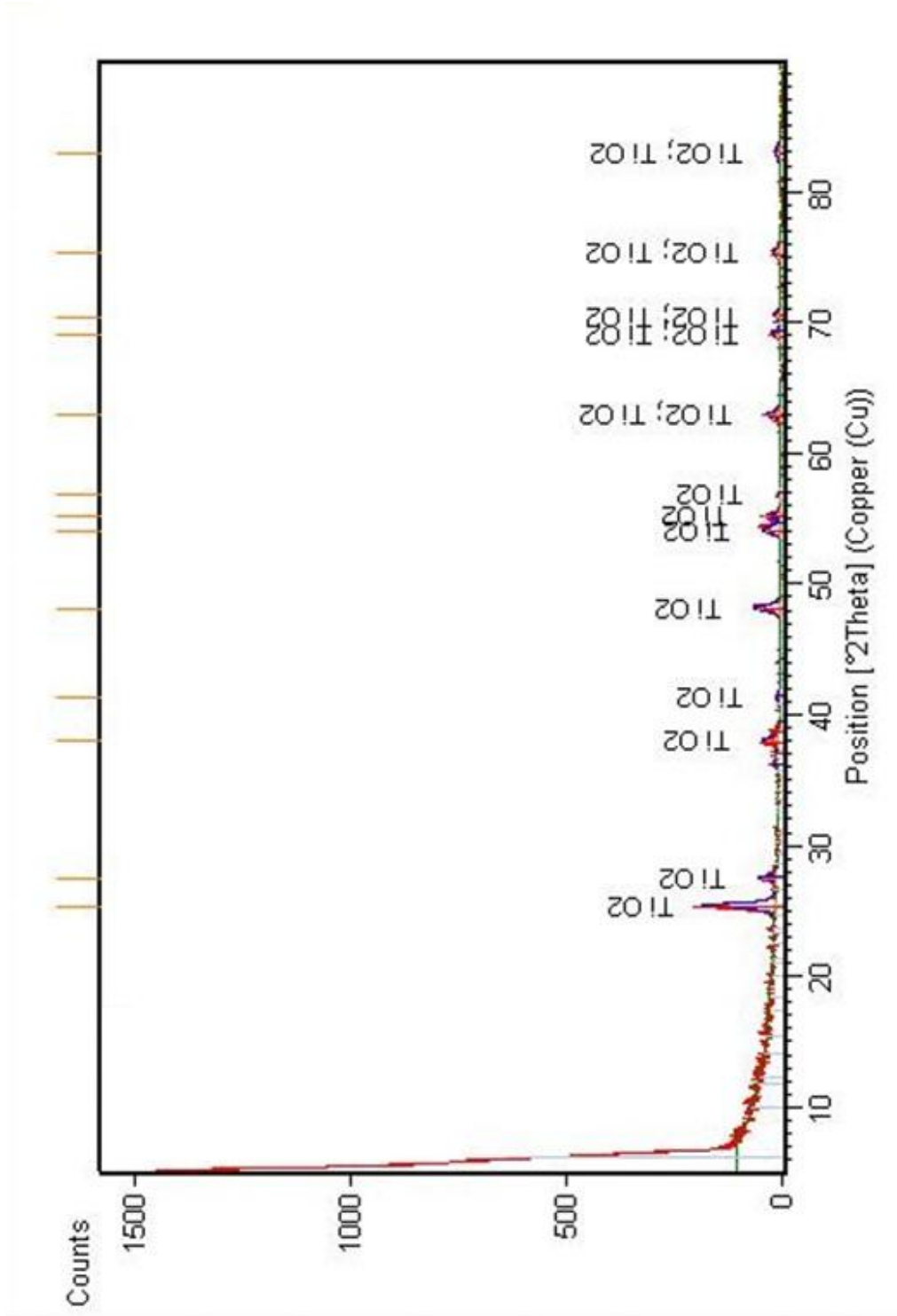
Şekil 5. 23 Suka-TiO₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu



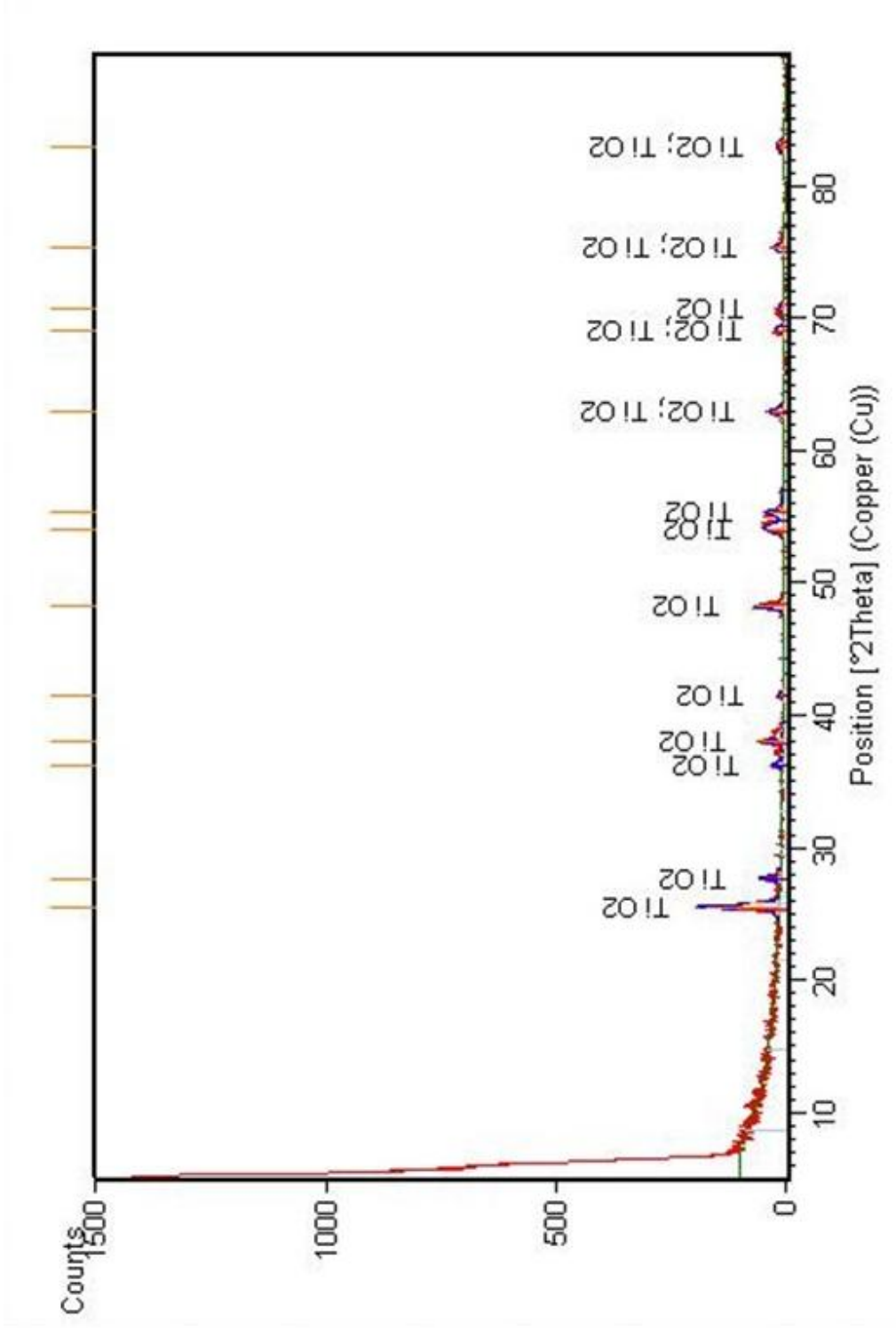
Şekil 5. 24 MA-TiO₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu



Şekil 5. 25 AspA-TiO₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu



Şekil 5. 26 TA-TiO₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu

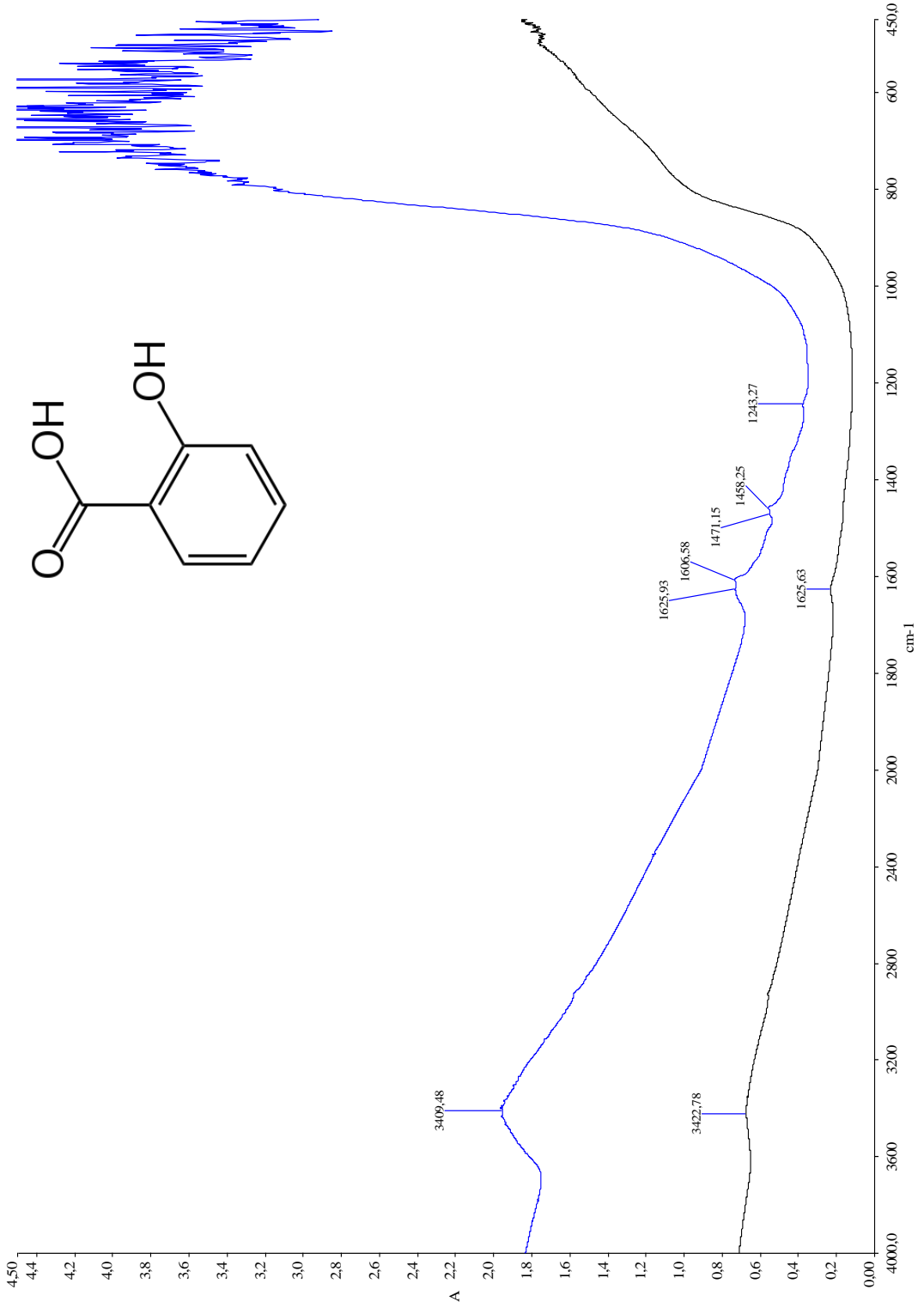


Şekil 5. 27 StA-TiO₂ fotokatalizörünün XRD spektrumu

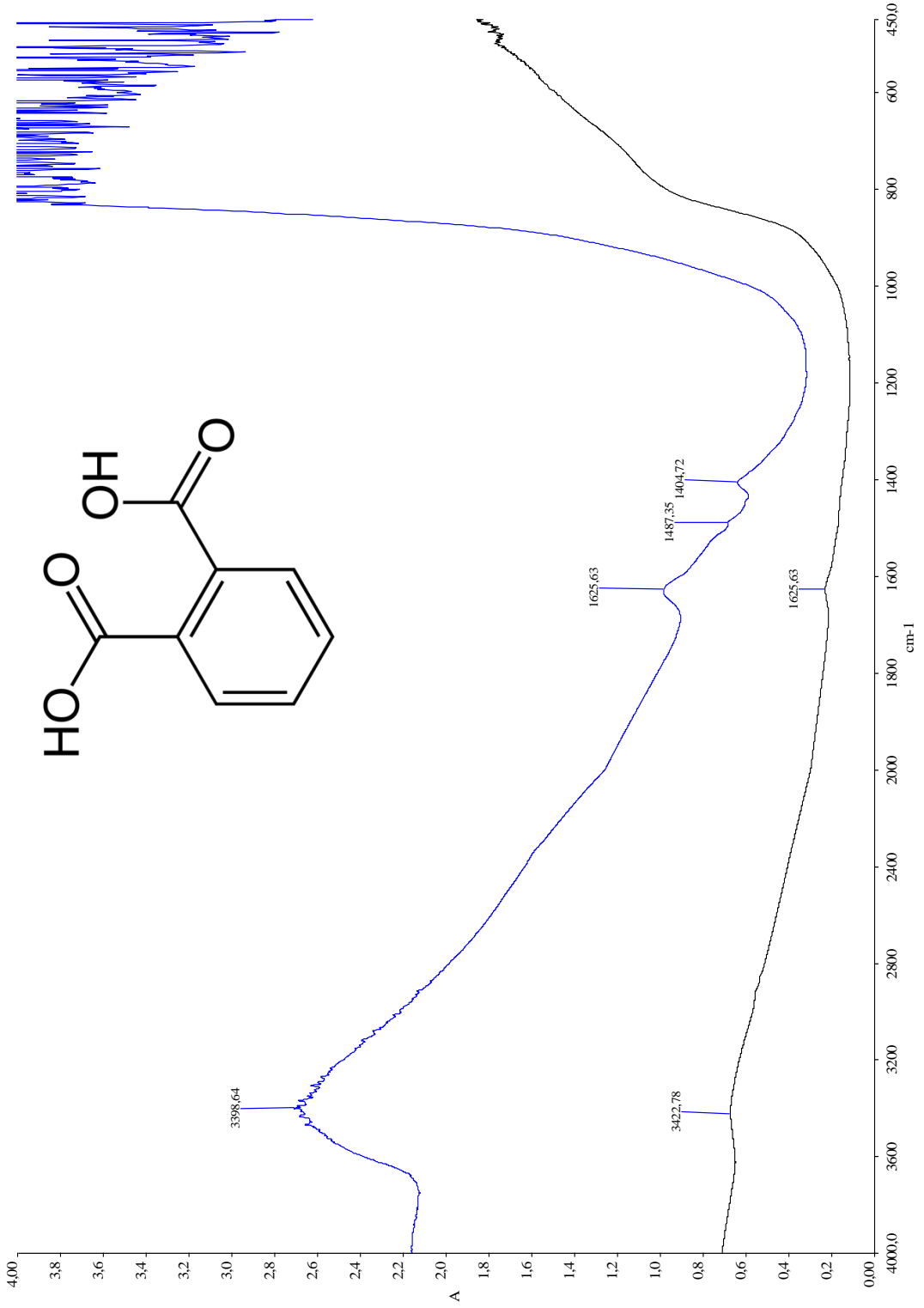
5.3.5 FTIR Analizi

Yüzey modifikasyonu sonucu karboksilik asitlerin TiO_2 yüzeyine ne şekilde bağlandıklarını, oluşturdukları yapıyı aydınlatmak amacıyla KA- TiO_2 fotokatalizörlerin FTIR analizi yapılmıştır. Analizler Perkin-Elmer Spectrum One markalı cihaz ile yapılmıştır. Her bir KA- TiO_2 fotokatalizörünün P25 TiO_2 fotokatalizörü ile karşılaştırmalı spektrumları Şekil 28-35'te verilmiştir.

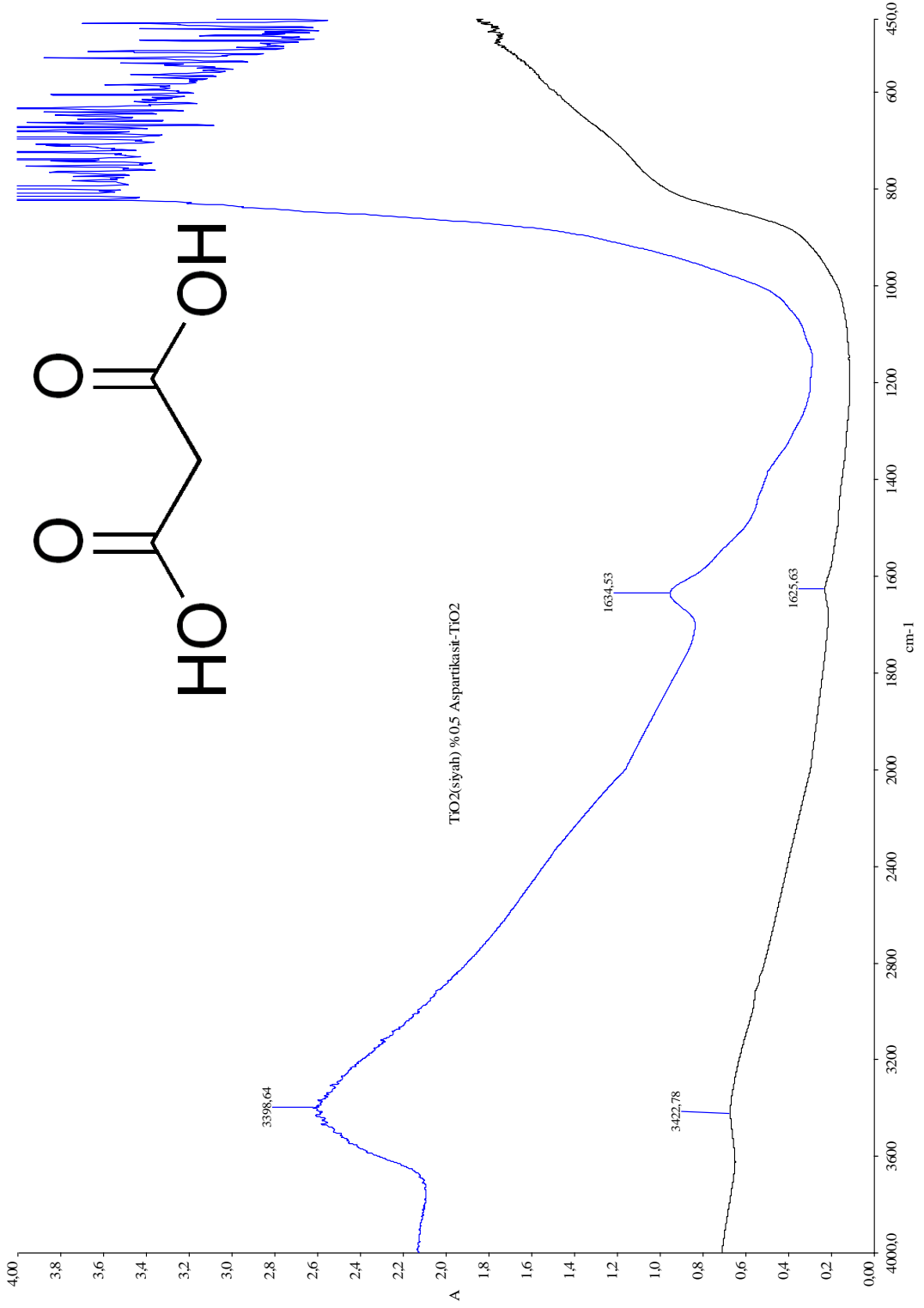
Spektrumlardan oldukça kısıtlı bilgiler edinilebilmektedir. Hidroksil gruplarının sahip olduğu O-H gerilme bandı merkezi 3400 cm^{-1} civarında olan geniş bir banddır. TiO_2 yüzeyindeki hidroksil grubunun miktarının fazla oluşu nedeniyle bu band diğer bölgelerdeki olası düşük şiddetteki pikleri kapatarak, yorumlamayı imkânsız hale getirmektedir. Bu nedenle FTIR analizi için farklı bir yöntem denenmesi gerekmektedir. TiO_2 'ye ait bir diğer pik ise 1600 cm^{-1} civarında görülen Ti-O gerilmesine aittir.



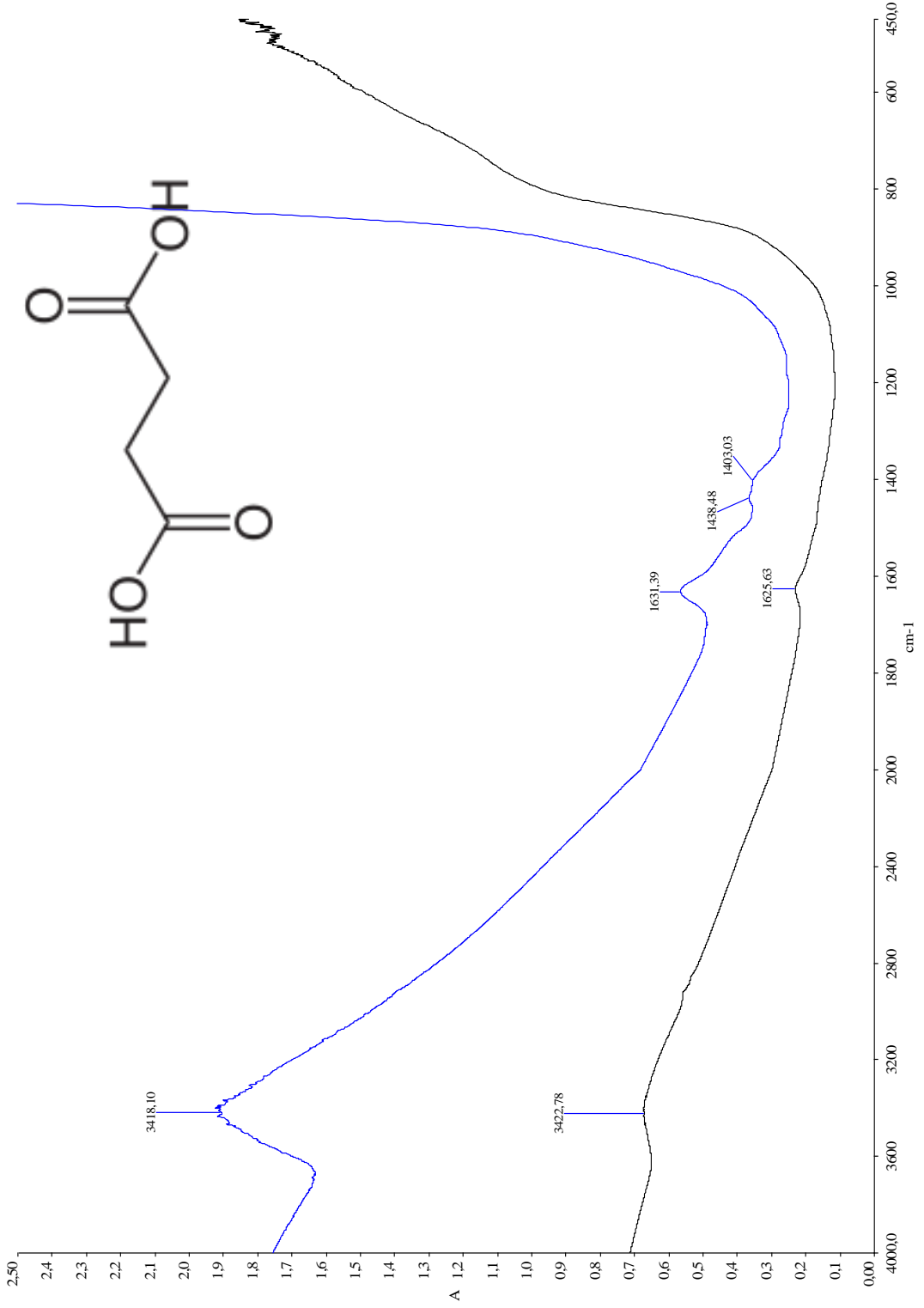
Şekil 5. 28 P25 TiO₂ (siyah) ve SA-TiO₂ 'nin (mavi) karşılaştırmalı FTIR spektrumları



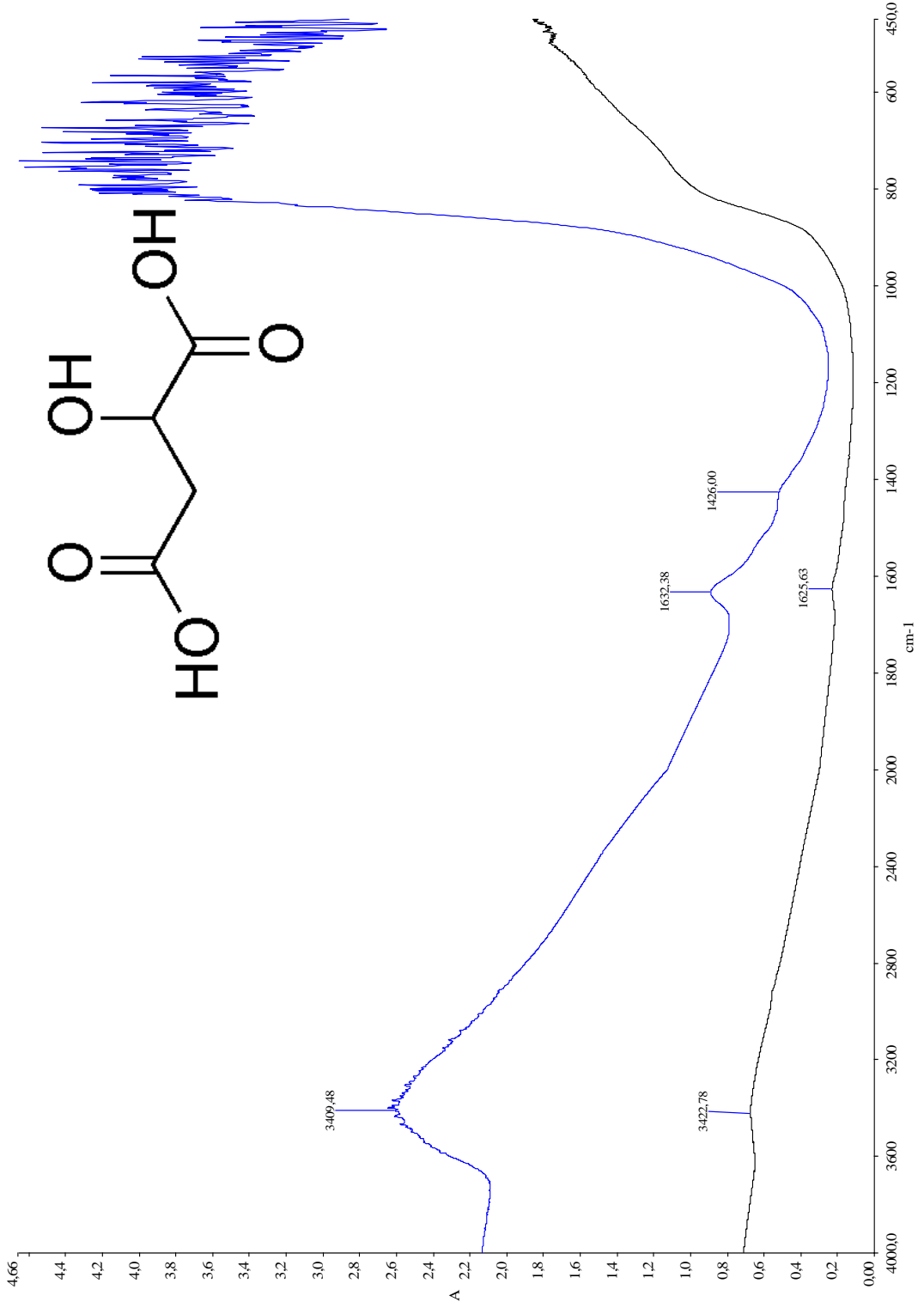
Şekil 5. 29 P25 TiO₂ (siyah) ve FA-TiO₂ 'nin (mavi) karşılaştırmalı FTIR spektrumları



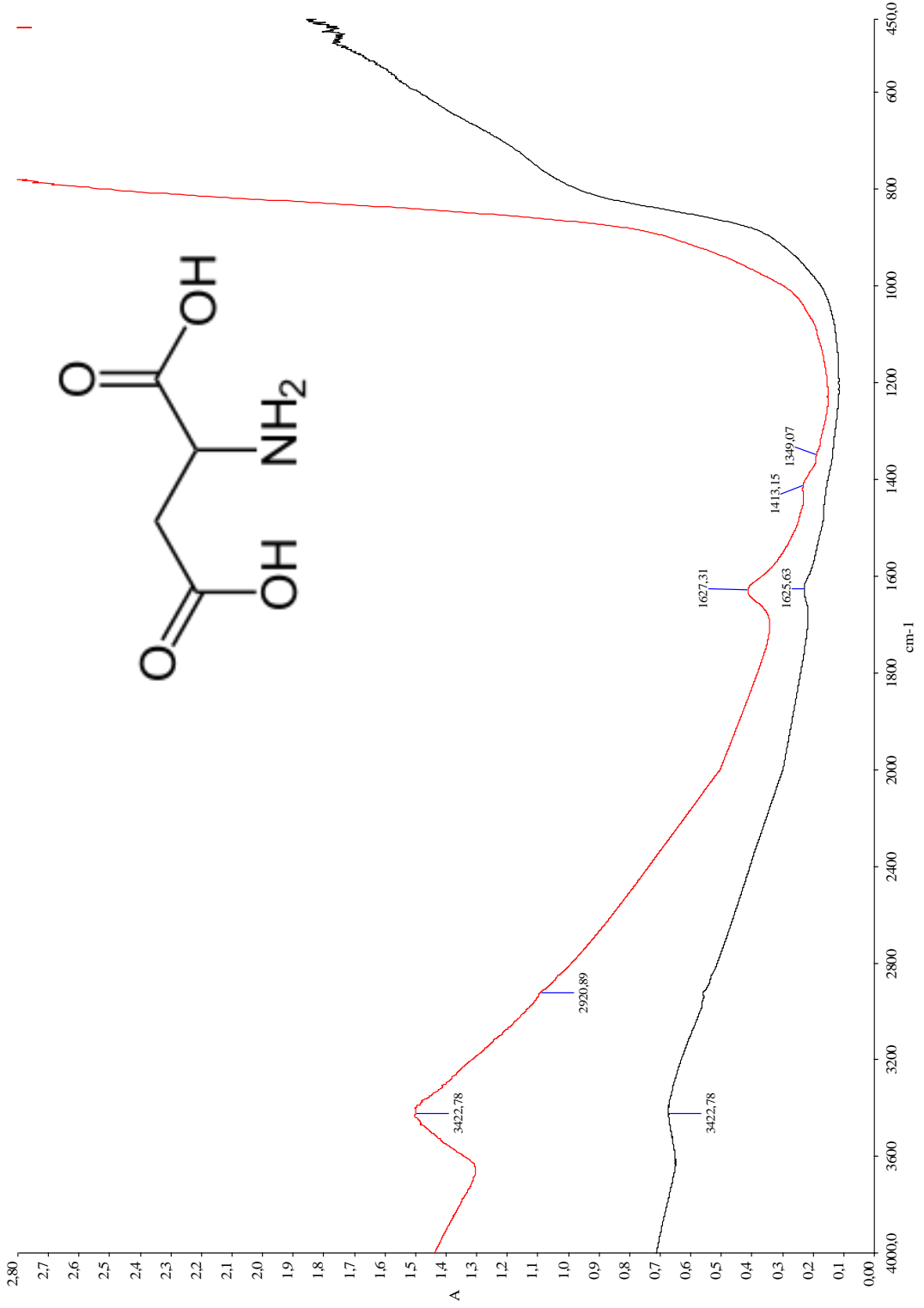
Şekil 5. 30 P25 TiO₂ (siyah) ve Mala-TiO₂ 'nin (mavi) karşılaştırmalı FTIR spektrumları



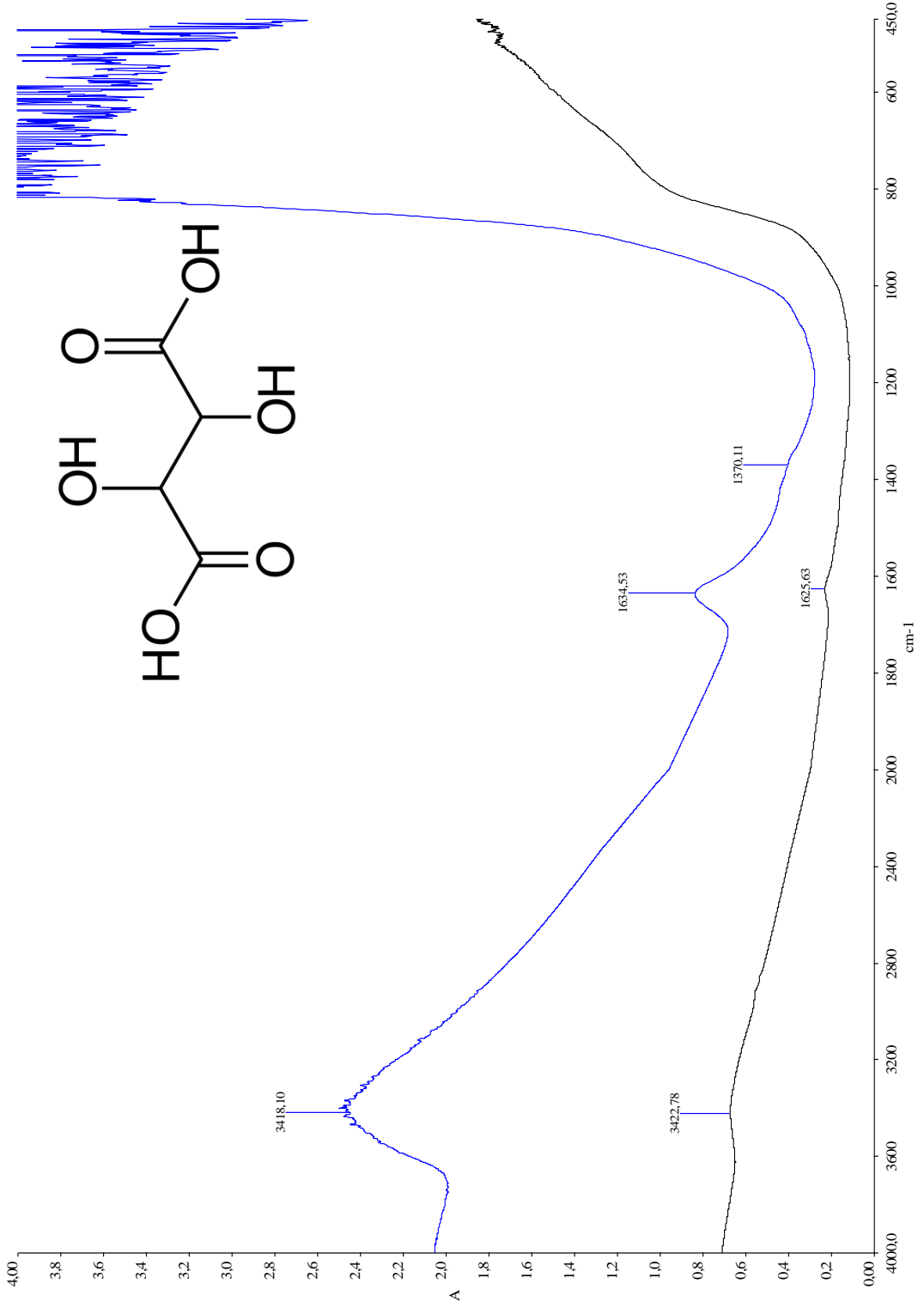
Şekil 5. 31 P25 TiO₂ (siyah) ve Suka-TiO₂ 'nin (mavi) karşılaştırmalı FTIR spektrumları



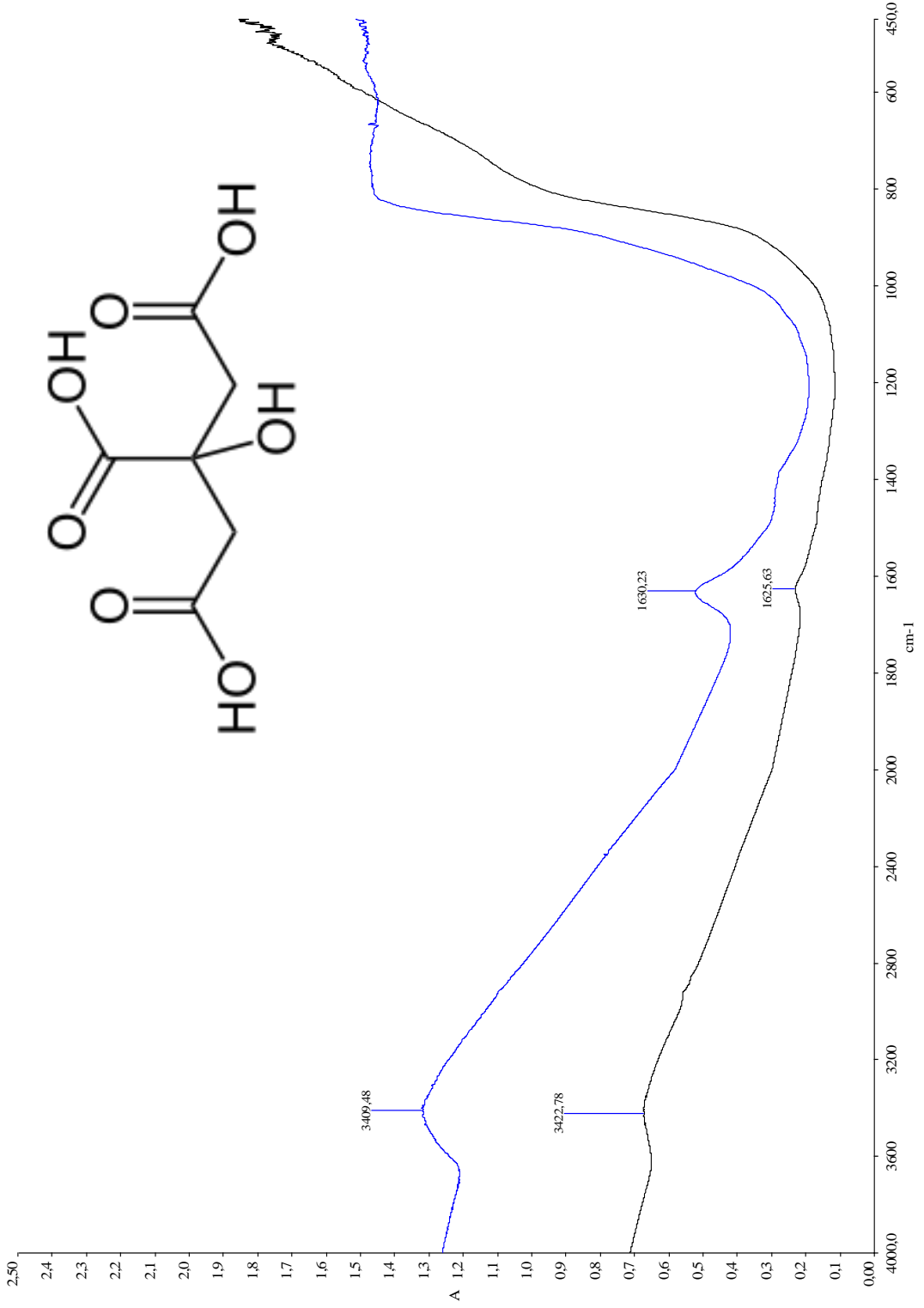
Şekil 5. 32 P25 TiO₂ (siyah) ve MA-TiO₂ 'nin (mavi) karşılaştırmalı FTIR spektrumları



Şekil 5. 33 P25 TiO₂ (siyah) ve AspA-TiO₂ 'nin (kırmızı) karşılaştırmalı FTIR spektrumları



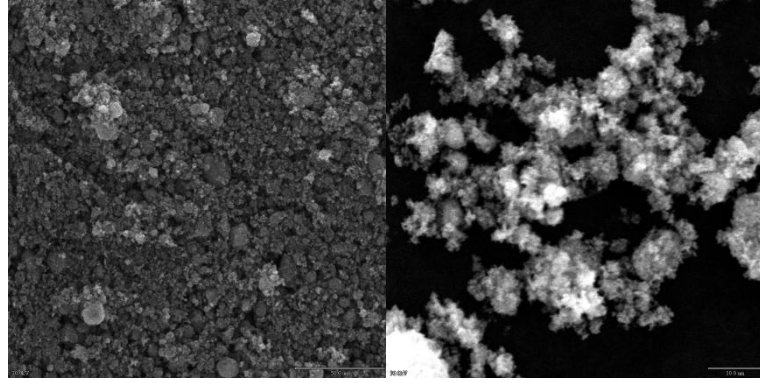
Şekil 5. 34 P25 TiO₂ (siyah) ve TA-TiO₂ 'nin (mavi) karşılaştırmalı FTIR spektrumları



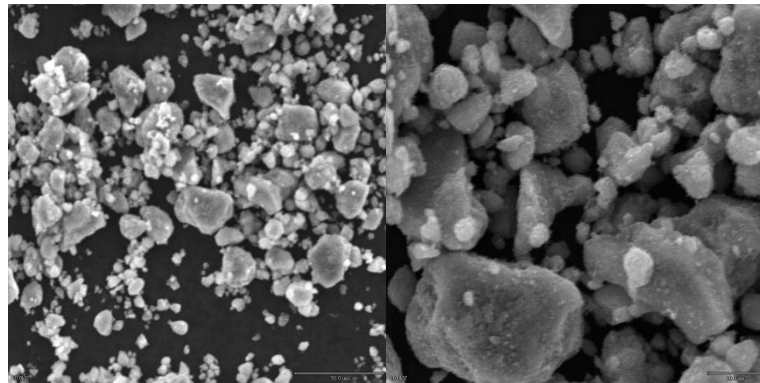
Şekil 5. 35 P25 TiO₂ (siyah) ve StA-TiO₂ 'nin (mavi) karşılaştırmalı FTIR spektrumları

5.3.6 SEM Analizi

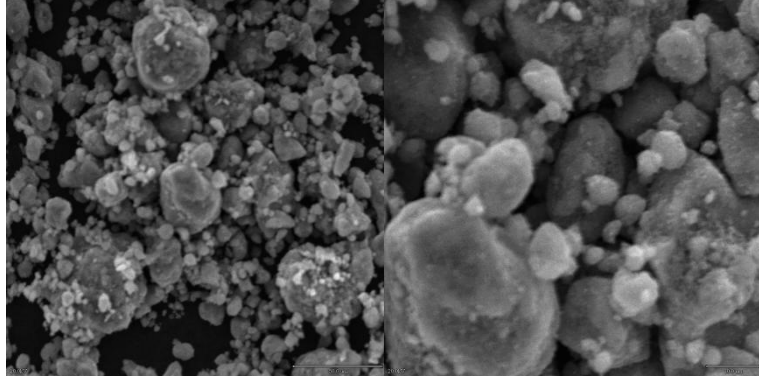
P25 TiO₂ ve ağırlıkça %0,5 karboksilik asit içeren TiO₂ fotokatalizörlerinin yüzey yapılarını belirlemek amacıyla SEM görüntüleri JEOL marka bir cihaz izlenmiştir. Şekil 5.36 da P25 TiO₂'ye ait SEM görüntüsü Şekil 5.37-5.44 de de 8 adet KA-TiO₂'ye ait görüntüler verilmiştir. Tüm SEM görüntülerinde tam homojen bir yapı görülmektedir. TiO₂ yüzeyine kaboksil grupları içeren yapıların bağlanması bu görüntüyü değiştirmemektedir. Sadece yüzey modifikasyonu sonucu oluşan yapılarda küçük taneciklerin kümeler halinde bulunduğu görülmektedir. Bir başka ortak özellik ise KA-TiO₂ yapılarında gözenekliliğin artmasıdır.



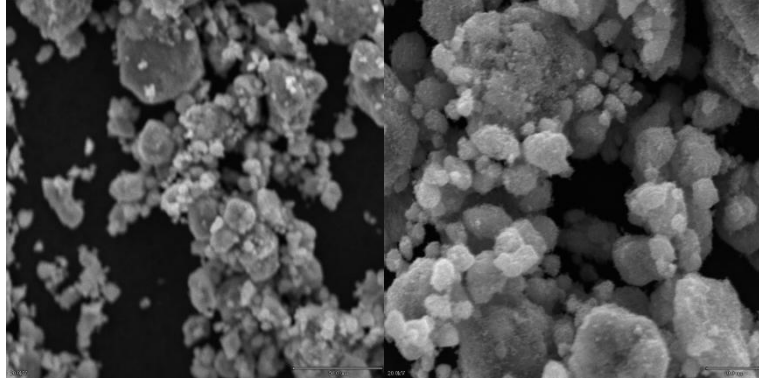
Şekil 5. 36 P25 TiO₂'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)



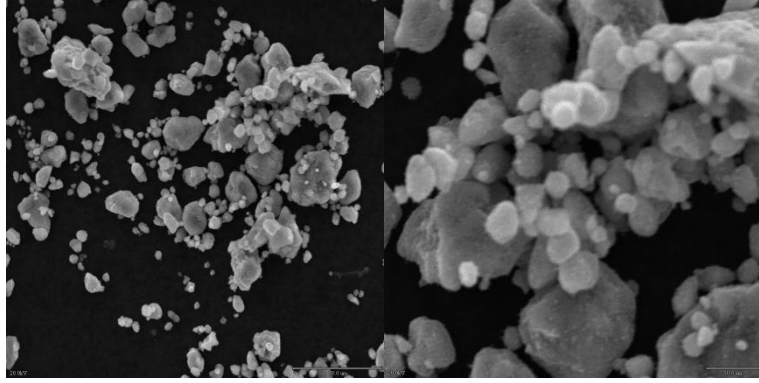
Şekil 5. 37 SA-TiO₂'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)



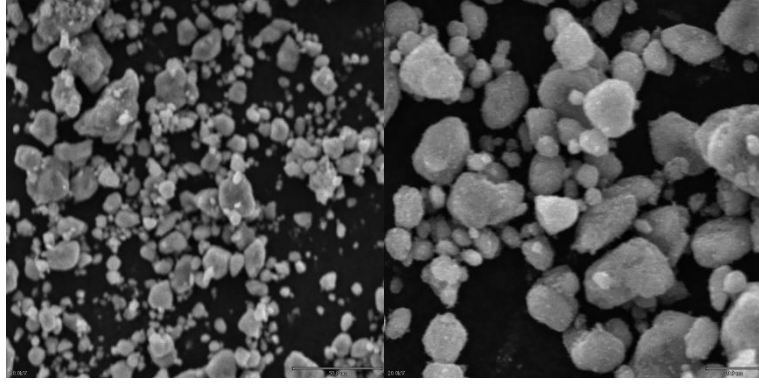
Şekil 5. 38 FA-TiO₂'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)



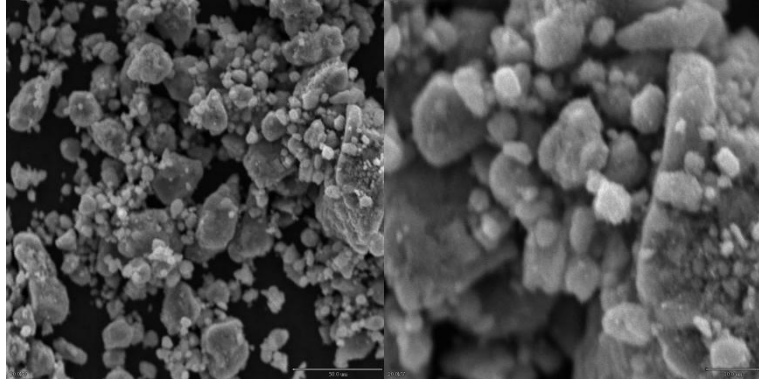
Şekil 5. 39 MalA-TiO₂'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)



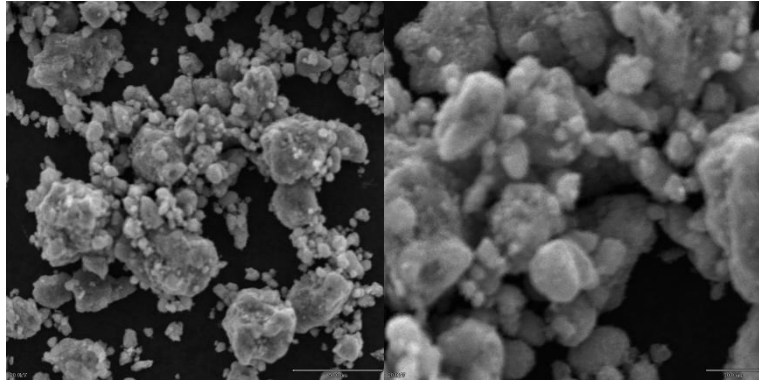
Şekil 5. 40 Suka-TiO₂'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)



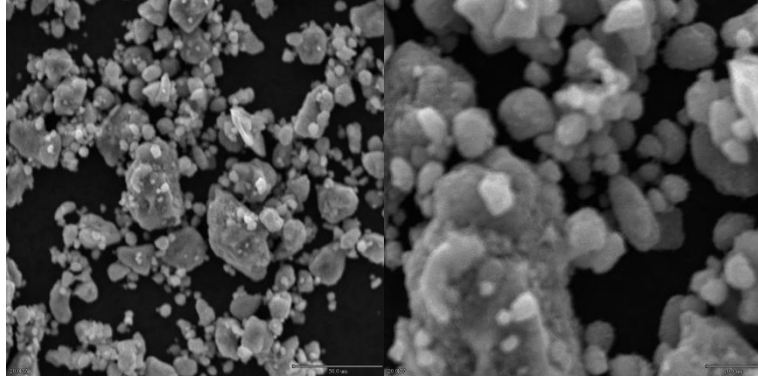
Şekil 5. 41 MA-TiO₂'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)



Şekil 5. 42 AspA-TiO₂'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)



Şekil 5. 43 TA-TiO₂'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)



Şekil 5. 44 StA-TiO₂'nin SEM görüntüleri (sırasıyla x500 ve x1500)

5.4 4-NP Degradasyon Reaksiyonları

5.4.1 Giriş

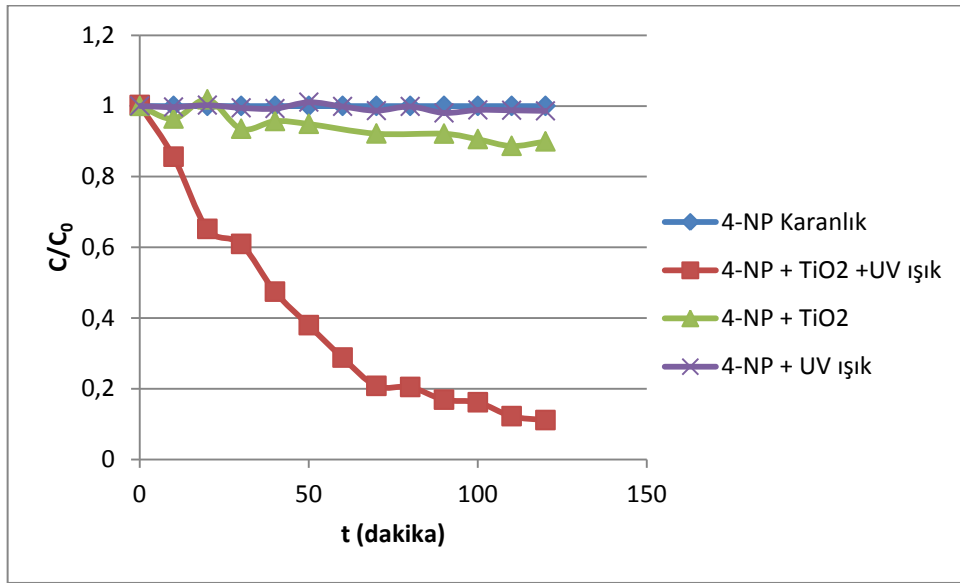
Çalışmanın bu aşamasında yüzey modifikasyonu ile hazırlanan KA-TiO₂'lerin fotokatalitik etkinliğini incelemek üzere denemeler yapılmıştır. Denemelerde kirletici olarak 4-Nitrofenol seçilmiş ve sulu TiO₂ suspansiyonlarındaki heterojen fotokatalitik degradasyon reaksiyonları süresiz tip fotoreaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Tüm denemeler ortamın doğal pH'ında gerçekleştirilmiştir. Denemeler sırasında reaktör sıcaklığı ise $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ olarak sabit tutulmuştur.

Denemeler sırasında kirletici olarak seçilen 4-NP'nin degradasyon reaksiyonları sırasında değişen konsantrasyon değerleri Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi ile izlenmiştir.

5.4.2 4-NP Degradasyonuna UV Işık ve Fotokatalizör Etkisi

4-NP degradasyonu üzerine UV ışığın ve TiO₂ fotokatalizörün etkisinin incelenmesi için 4 farklı deney koşulunda deney yapılmıştır. Sadece UV ışığın 4-NP degradasyonu üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla hem karanlık hem de UV ışık altında iki farklı deneme yapılmıştır. Her iki deneme sonucunda 4-NP konsantrasyonunda bir değişim olmadığı ve sonuçta UV ışığın tek başına 4-NP yapısında değişim yaratmadığı saptanmıştır.

İkinci aşamada aynı deneyler P25 TiO₂ fotokatalizörü varlığında tekrarlanmıştır. UV ışık olmadan gerçekleştirilen deneme sonucunda 4-NP'nin konsantrasyonunda bir miktar değişim olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, karanlık ortamda fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarından kaynaklanmaktadır. Son olarak hem UV ışık hem de TiO₂ fotokatalizör varlığında deneyler yapılmıştır. Tüm deney sonuçları zamana karşı C/C₀ karşı grafiğe geçirilmiştir. Çizilen grafik Şekil 5.45'de verilmiştir.



Şekil 5. 45 UV ışık ve fotokatalizörün 4-NP degradasyonu üzerine etkisi

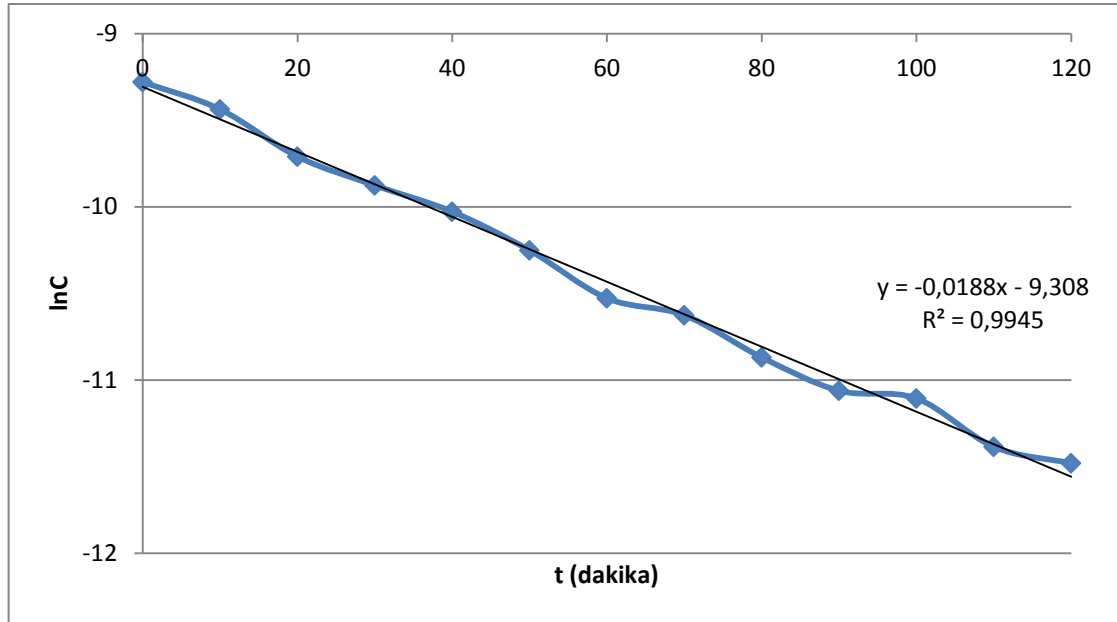
5.4.3 4-NP'nin Degradasyon Reaksiyonunun Kinetiği

4-NP'nin fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun kinetiğini incelemek amacıyla sabit sıcaklıkta ve 4-NP'nin doğal pH ortamında denemeler yapılmıştır. Fotokatalizör süspansiyonundaki fotokatalizör konsantrasyonu 2 g.L⁻¹ olarak ayarlanmıştır. Belli sürelerde alınan örneklere HPLC ile konsantrasyon analizi yapılmıştır.

Elde edilen verilere göre 4-NP'nin konsantrasyonunun logaritması olan lnC ile zaman arasında grafik çizilmiş ve çizilen grafiğin düzgün bir doğru olduğu görülmüştür. Bu sonuç da 4-NP'nin fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun birinci mertebe reaksiyon kinetiğine uyduğunu göstermektedir. Çizilen grafiğin hız eşitliği;

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (5.1)$$

denklemleri ile gösterilebilir. Bu eşitlikte t zamanı, C₀ fotokatalitik degradasyonu incelenen maddenin başlangıç konsantrasyonunu, C ise herhangi bir t zamanındaki madde konsantrasyonunu göstermektedir.



Şekil 5. 46 4-NP'nin P25 TiO₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu

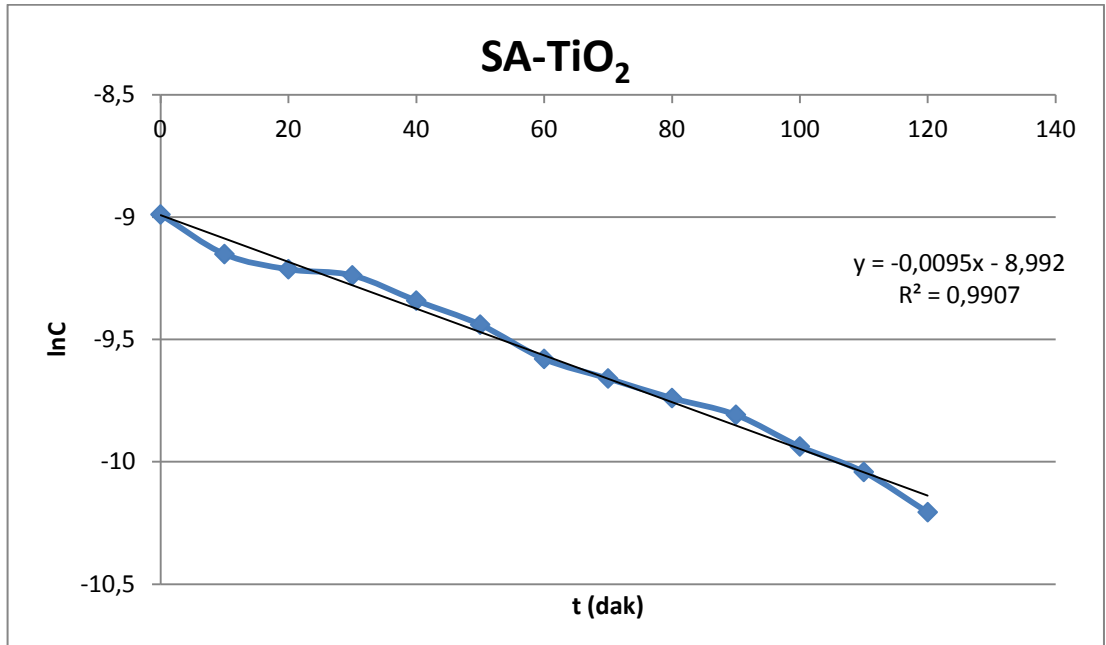
5.4.4 Yüzeysel Modifiye Edilmiş TiO₂ Fotokatalizörler İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi

P25 TiO₂ fotokatalizörünün fotokatalitik aktivitesinin artırılması amacıyla yüzeyi 8 farklı karboksilik asit ile modifiye edilmiştir. Hazırlanan yeni TiO₂ fotokatalizörlerin her biri ile 4-nitrofenolün degradasyon reaksiyonları incelenmiştir. Reaksiyonlar siyah ışık floresan lamba ile aydınlatılan fotoreaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir.

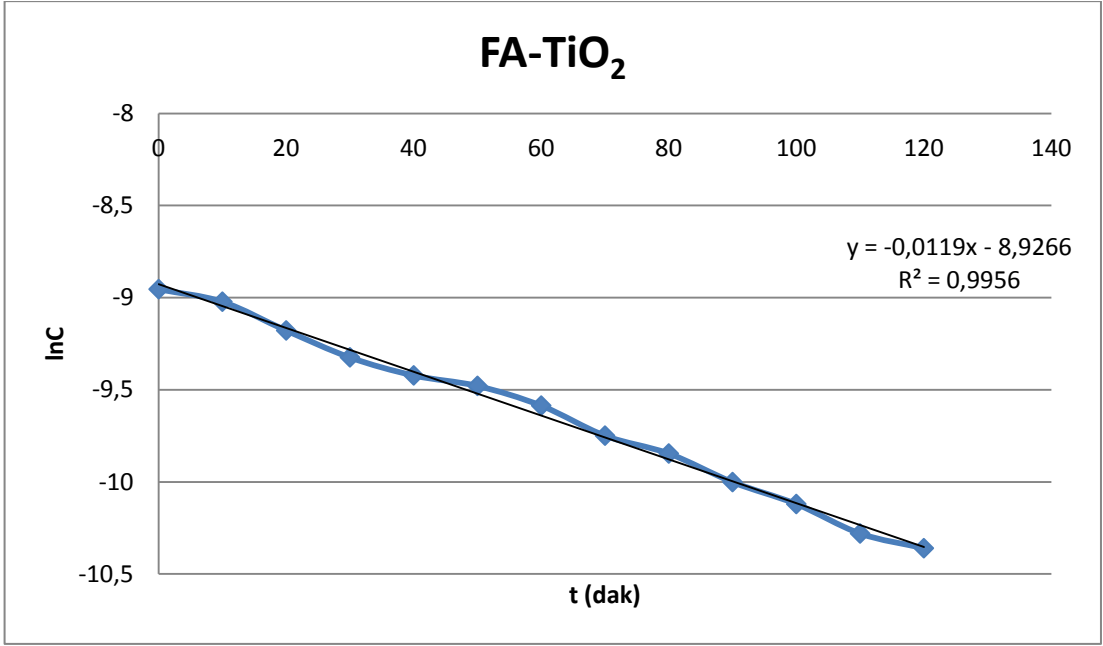
Deneyler sonucunda incelenen reaksiyonların hız sabitleri, regresyon katsayıları ve yüzde degradasyon miktarları hesaplanmış ve Çizelge 5.12'de verilmiştir. Deney sonuçlarından elde edilen verilere göre çizilen lnC-t grafikleri Şekil 5.47-5.54'de gösterilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi elde edilen grafikler birer doğrudur. Bu da yüzey modifikasyonunun degradasyon reaksiyonu mekanizmasını değiştirmedeğini göstermektedir.

Çizelge 5. 12 Yüzey modifikasyonu ile hazırlanan fotokatalizörler ile 4-NP'nin degradasyonu

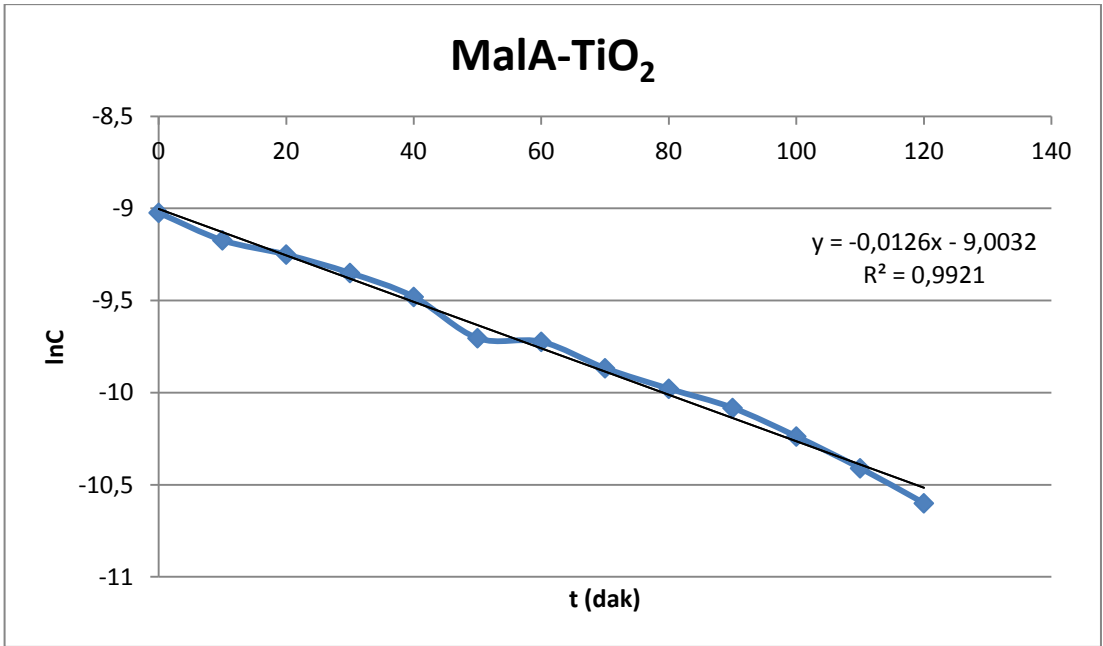
Fotokatalizör	k (10^{-3}dak^{-1})	r^2	Degradasyon Miktarı (%)
SA-TiO ₂	9,5 ± 0,078	0.9111	67.9
FA-TiO ₂	11.9 ± 0,066	0.9956	75.5
MalA-TiO ₂	12.6 ± 0,093	0.9921	79.4
SukA-TiO ₂	10.6 ± 0,073	0.9930	72.0
MA-TiO ₂	16,5 ± 0,208	0.9776	84.5
AspA-TiO ₂	17.6 ± 0,213	0.9792	92.0
TA-TiO ₂	12.3 ± 0,155	0.9779	78.5
StA-TiO ₂	13.6 ± 0,151	0.9826	82.3



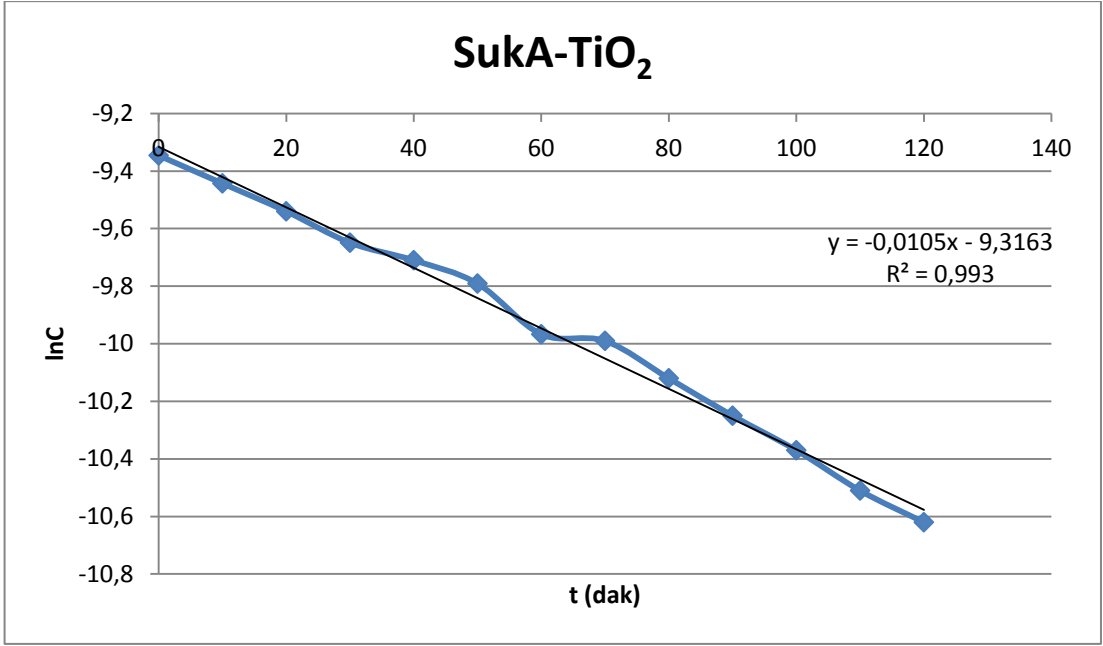
Şekil 5. 47 4-NP'nin SA-TiO₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu



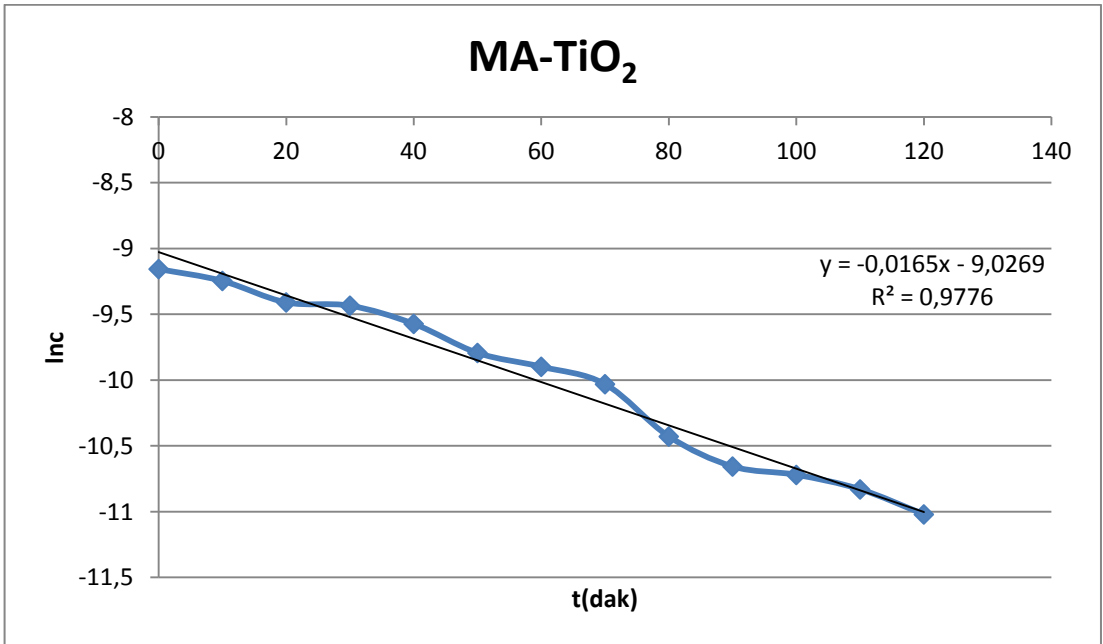
Şekil 5. 48 4-NP'nin FA-TiO₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu



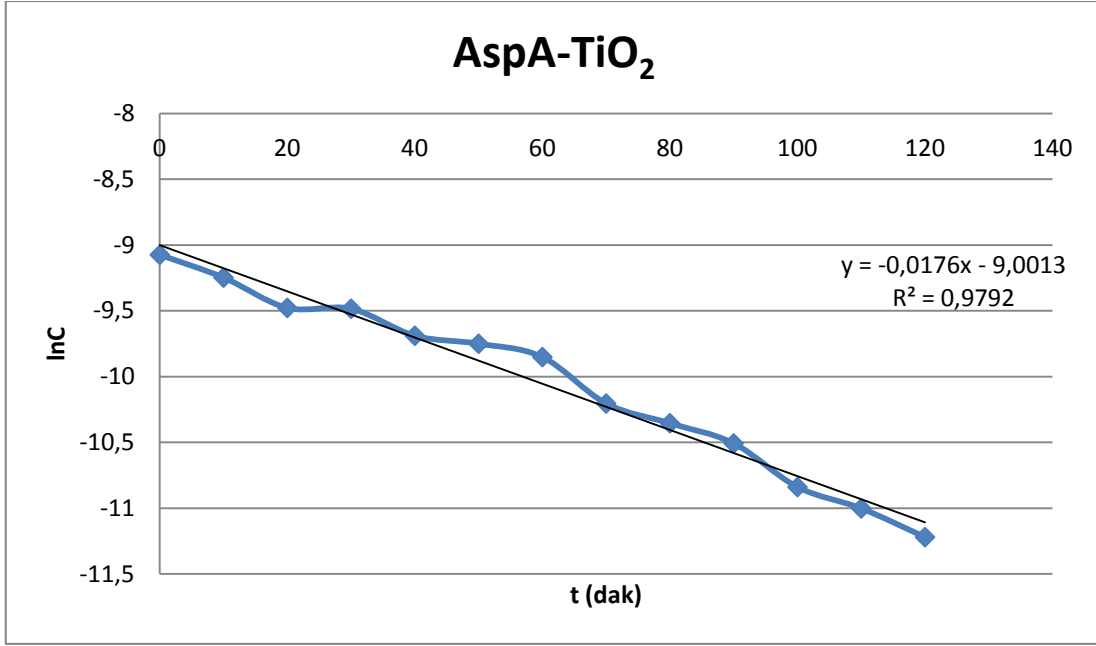
Şekil 5. 49 4-NP'nin MalA-TiO₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu



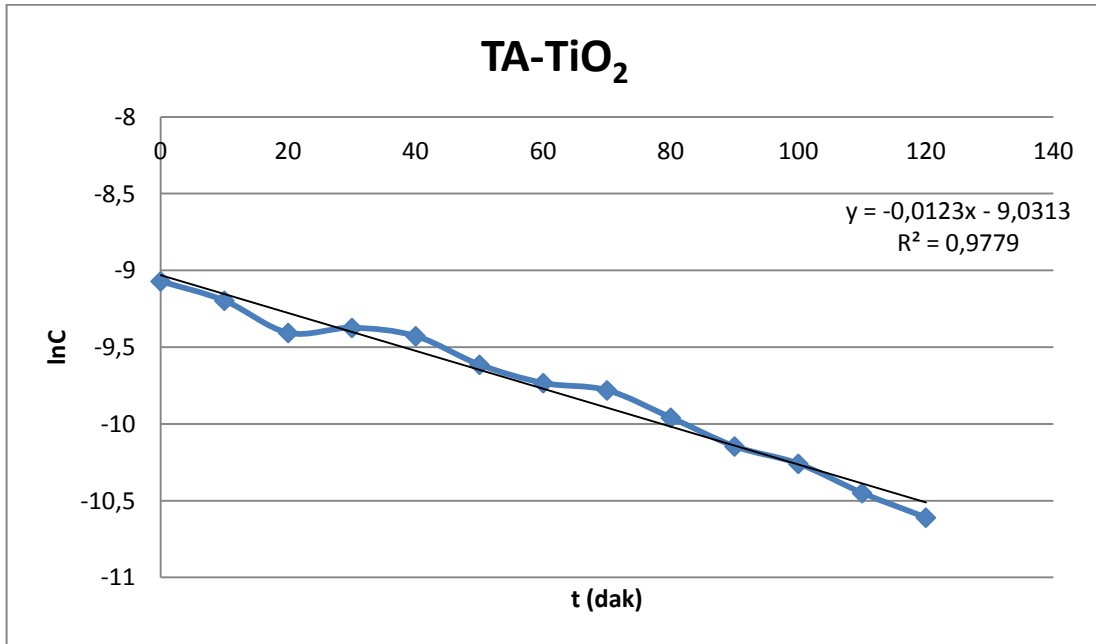
Şekil 5. 50 4-NP'nin SukA-TiO₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu



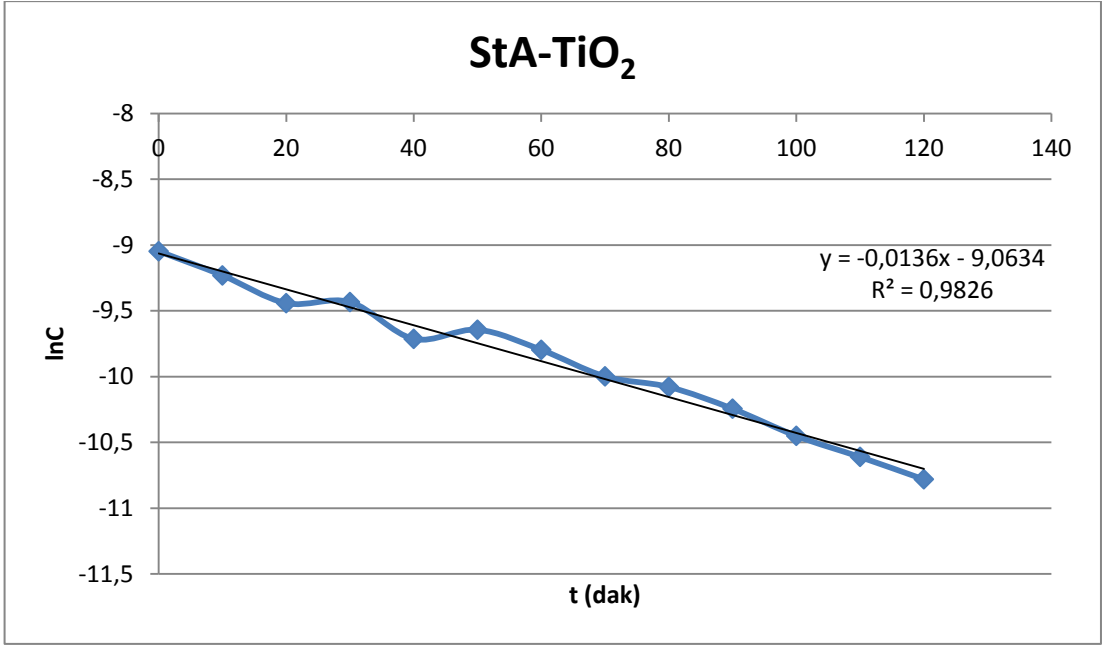
Şekil 5. 51 4-NP'nin MA-TiO₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu



Şekil 5. 52 4-NP'nin AspA-TiO₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu



Şekil 5. 53 4-NP'nin TA-TiO₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu



Şekil 5. 54 4-NP'nin StA-TiO₂ varlığında fotokatalitik degradasyonu

SONUÇ VE ÖNERİLER

Elde edilen verilere göre bu çalışmaya ait sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- P25 TiO₂ fotokatalizörünün karboksilik asitler ile yapılan yüzey modifikasyonu sonucu absorpsiyonunda görünür bölgeye doğru bir kayma olduğu düşünülmektedir. Çünkü hazırlanan 8 adet KA-TiO₂ fotokatalizörünün renklerinden(sarımsı-beyaz) gözle görülür bir değişim oluşmaktadır.
- FTIR spektrumları karboksilik asitlerin TiO₂ yüzeyine bağlandıklarını fikrini doğrulamaktadır. TG-DTA analizleri sonucunda teorik olarak %0.5 olarak hesaplanan karboksilik asit miktarını desteklemektedir.
- BET yüzey alanı ve ZetaSizer parçacık boyut analizleri sonucundaki veriler, yüzey modifikasyonu sonucu TiO₂ fotokatalizörlerinin parçacık boyutunda küçülme, yüzey alanında ise artma olduğunu göstermektedir.
- Yüzey modifikasyonunun TiO₂ kristal yapısında az miktarda değişikliğe sebep olduğu XRD analizi sonucunda görülmektedir. Bu değişim anataz-rutil faz dönüşümünden kaynaklanmaktadır.
- Yüzey modifikasyonu sonucu fotokatalitik degradasyon reaksiyon mekanizmasında bir değişim olmamıştır.
- Hazırlanan yeni fotokatalizörler ile yapılan degradasyon reaksiyonlarının hızlarında beklenen artış görülemedi. Yeni hazırlanan KA-TiO₂ fotokatalizörlerinin degradasyon hız sabitlerindeki bu azalmanın elektron-

boşluk birleşme reaksiyonlarının hızının çok yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Mills, A. ve Le Hunte, S., (1997). "An Overview of Semiconductor Photocatalysis", *J.Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 108: 1-35.
- [2] Rajeshwar, K., (1995), "Photoelectrochemistry and the environment", *Journal Of Applied Electrochemistry*, 25: 1067-1082.
- [3] Matthews, R.W., Ollis, D.F. ve Al-Ekabi, H., (1993). "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", Elsevier Science Publishers, 121-138.
- [4] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W.Y. ve D. Bahnemann, W., (1995), "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", *Chem. Rev.*, 95: 69–96.
- [5] Bahnemann, D., Bockelmann, D. ve Goslich, R., (1991), "Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions", *Solar Energy Materials*, 24(1-4): 564-583.
- [6] Sopyan, I., Watanabe, M., Murasawa, S., Hashimoto, K. ve Fujishima, A., (1996), "An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 98(1-2): 79-86.
- [7] Bougheloum, C. ve Messalhi, A., (2009), "Photocatalytic Degradation of Benzene Derivatives on TiO₂ Catalyst", *Physics Procedia*, 2(3): 1055-1058.
- [8] Çınar, Z., Mert, E. H., Yalçın, Y., Kılıç, M. ve San, N., (2008). "Surface Modification of TiO₂ with Ascorbic Acid for Heterogeneous Photocatalysis: Theory and Experiment", *J. Adv. Oxid. Technol.*, 11 (2): 199-207.
- [9] Ou, Y., Lin, J.D., Zou, H.M. ve Liao, D.W., (2005), " Effects Of Surface Modification Of TiO₂ With Ascorbic Acid On Photocatalytic Decolorization Of An Azo Dye Reactions And Mechanisms", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 241(1-2): 59-64.
- [10] 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(4): 589-594.

- [11] Chen, F., Zou, W., Qu, W. ve Zhang, J., (2009), "Photocatalytic performance of a visible light TiO₂ photocatalyst prepared by a surface chemical modification process", *Catalysis Communications*, 10(11): 1510-1513.
- [12] Li, F.B. ve Li, X.Z., (2002), "The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst", *Chemosphere*, 48(10): 1103-1111.
- [13] Zang, L., Macyk, W., Lange, C., Maier, W.F., Antonius, C., Meissner, D. ve Kisch, H., (2000), "Visible-light detoxification and charge generation by previous termtransitionprevious termmetal chloride modified titania", *Chem.-Eur. J.*, 6(2): 379-384.
- [14] Li, X.Z. ve Li, F.B., (2001), "Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photo-catalysts toward visible photo-oxidation for water and wastewater treatment", *Environ. Sci. Technol.*, 35: 2381-2387.
- [15] Zheng, S.K., Wang, T.M., Wang, C. ve Xiang, G., (2002), "Photocatalytic activity study of TiO₂ thin films with and without Fe ion implantation", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 187(4): 479-484.
- [16] Yalcin, Y., Kilic, M., ve Cinar, Z., (2010). "The Role of Non-Metal Doping in TiO₂ Photocatalysis", *Journal Of Advanced Oxidation Technologies*, 13(3): 281-296.
- [17] Leary, R. ve Westwood, A., (2011), "Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis", *Carbon*, 49(3): 741-772.
- [18] Al-Sayyed, G., D'Oliveira, J.C. ve Pichat, P., (1991), "Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 58(1): 99-114.
- [19] Matthews, R.W. ve McEvoy, S.R., (1992), "Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 64(2): 231-246.
- [20] Muneer, M., Das, S., Manilal, V.B. ve Haridas, A., (1992), "Photocatalytic degradation of waste-water pollutants: titanium dioxide-mediated oxidation of methyl vinyl ketone", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 63(1): 107-114.
- [21] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. ve Bahnemant, D.W., (1995), "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chem. Rev.*, 95: 69-96.
- [22] Mylonas, A. ve Papaconstantinou, E., (1994), "Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO₂ and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution", *Journal of Molecular Catalysis*, 92: 261-267.
- [23] Jardim, W.F., Moraes, S.G. ve Takiyama, M.M.K., (1997), "Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: Toxicity of intermediates", *Water Research*, 31(7): 1728-1732.
- [24] Carp, O., Huisman, C. L. ve Reller, A., (2004), "Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, 32: 33-177.

- [25] Shankar, K., Tep, K.C., Mor, G.K. ve Grimes, C., (2006), "An electrochemical strategy to incorporate nitrogen in nanostructured TiO₂ thin films: modification of bandgap and photoelectrochemical properties", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39: 2361–2366.
- [26] Herrmann, J. ve M. Herrmann, (1999), "Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants", *Catalysis Today*, 53: 115-129.
- [27] Stafford, U., Gray, K.A. ve Kamat, P.V., (1997), "Photocatalytic Degradation Of 4-Chlorophenol: A Mechanistically-Based Model", *Res. Chem. Intermed*, 23(4): 355-388.
- [28] Fox, M. A. ve Dulay, M.T., (1993), "Heterogeneous Photocatalysis", *Chemical Reviews*, 93: 341-357.
- [29] Fujishima, A., Rao, T.N. ve Tryk, D.A., (2000), "Titanium Dioxide Photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(1): 1-21.
- [30] Ikeda, K., Sakai, H., Baba, R., Hashimoto, K. ve Fujishima, A., (1998), "Photocatalytic Reactions Involving Radical Chain Reactions Using Microelectrodes", *Journal of Photochemistry B*, 101(14): 2617-2620.
- [31] Muzyka, J.L. ve Fox, M. A., (1991), "Oxidative Photocatalysis in the Absence of Oxygen: Methyl Viologen as an Electron Trap in the TiO₂-mediated Photocatalysis of the Diels- Alder Dimerization of 2,4-dimethyl-1,3-pentadiene", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 57(1-3): 27-39.
- [32] Herrmann, J.M., (1999), "Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to The Removal of Various Types of Aqueous Pollutants", *Catalysis Today*, 53(1): 115-129.
- [33] Curcó, D., Giménez, J., Addardak, A., Cervera-March, S. ve Esplugas, S., (2002), "Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants", *Catalysis Today*, 76: 177–188.
- [34] Qamar, M., Muneer, M. ve Bahnemann, D., (2006), "Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide", *Journal of Environmental Management*, 80: 99–106.
- [35] Karunakaran, C. ve Senthilvelan, S., (2005), "Photooxidation of aniline on alumina with sunlight and artificial UV light", *Catalysis Communications*, 6(2): 159-165.
- [36] Bahnemann, W., Muneerb, M. ve Haquec, M.M., (2007), "Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions", *Catalysis Today*, 124(3-4): 133-148.
- [37] Sun, J., Wang, X., Sun, J., Sun, R., Sun, S. ve Qiao, L, (2006), "Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized Sn(IV)/TiO₂/AC photocatalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 260(1-2): 241-246.

- [38] Tunesi, S. ve Anderson, M.A., (1987), "Photocatalysis of 3,4-DCB in TiO₂ aqueous suspensions; effects of temperature and light intensity; CIR-FTIR interfacial analysis", *Chemosphere*, 16(7): 1447-1456.
- [39] Fu, X., Clark, L.A., Zeltner, W.A. ve Anderson, M.A., (1996), "Effects of reaction temperature and water vapor content on the heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 97(3): 181-186.
- [40] Krýsa, J., Keppert, M., Jirkovský, J., Štengl, V. ve Šubrt, J., (2004), "The effect of thermal treatment on the properties of TiO₂ photocatalyst", *Materials Chemistry and Physics*, 86(2-3): 333-339.
- [41] Chun, H., Yizhong, W. ve Hongxiao, T., (2000), "Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis", *Chemosphere*, 41(8): 1205-1209.
- [42] Almquist, C.B. ve Biswas, P., (2002), "Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on Its Photoactivity", *Journal of Catalysis*, 212: 145-156.
- [43] Kim, S.J., Lee, E.G., Park, S.D., Jeon, C.J., Cho, Y.H., Rhee, C.K. ve Kim, W.W., (2001), "Photocatalytic Effects of Rutile Phase TiO₂ Ultrafine Powder with High Specific Surface Area Obtained by a Homogeneous Precipitation Process at Low Temperature", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22: 63-74.
- [44] Zhang, Z., Wang, C.C., Zakaria, R. ve Ying, J.Y., (1998), "Role of Particle Size in Nanocrystalline", TiO₂-Based Photocatalyst, *Journal of Physical Chemistry*, 102: 10871-10878.
- [45] Choi, W., Termin, A. ve Hoffman, M.R., (1994), "The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation of Between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics", *Journal of Physical Chemistry*, 98: 13669-13679.
- [46] Wang, Y., Cheng, H., Zhang, L., Hao, Y., Ma, J., Xu, B. ve Li, W., (2000), "The Preparation, Characterization, Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of Lanthanide Metal-Ion-Doped TiO₂ Nanoparticles", *Journal of Molecular Catalysis A*, 151: 205-216.
- [47] Abu Tariq, M., Faisal, M., Muneer, M. ve Bahnemann, D., (2007), "Photochemical reactions of a few selected pesticide derivatives and other priority organic pollutants in aqueous suspensions of titanium dioxide", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 265(1-2): 231-236.
- [48] Palmisano, G., Addamo, M., Augugliaro, V., Caronna, T., Di Paola, A., López, E.G., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, L. ve Schiavello, M., (2007), "Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis", *Catalysis Today*, 122(1-2): 118-127.
- [49] Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M. ve Murugesan, V., (2003), "Solar photocatalytic degradation of azo dye:

comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 77: 65.

- [50] Daneshvar, N., Salari, D. ve Khataee, A.R., (2003), “Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 157: 111.
- [51] Gürkan, Y.Y., (2010), Yeni Ametal Katkılandırılmış TiO₂ Fotokatalizörlerin Tasarımı, Sentezi Ve Fotokatalitik Aktiviteleri, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [52] Wikipedia, TiO₂, http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide, 09.11.2011
- [53] Augustynski, J., (1993), “The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂”, Electrochimica Acta, 38: 43.
- [54] Rao, M.V., Rajeshwar, K., Verneker, V.R.P. ve Dubow, (1980), “Photosynthetic Production of H₂ and H₂O₂ on Semiconducting Oxide Grains in Aqueous Solutions”, Journal of Physical Chemistry, 84: 1987-1991.
- [55] Schindler, K.M. ve Kunst, M., (1990), “Charge-Carrier Dynamics in TiO₂ Powders”, Journal of Physical Chemistry, 94(21): 8222-8226.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Çağdaş BÜYÜKPINAR
Doğum Tarihi ve Yeri :03.04.1986 / İstanbul-Şişli
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :cagdasbp@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Sakıp Sabancı Anadolu Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2008	Carlo Erba İlaç San. Ve Tic. A.Ş.	Stajyer
2006	Organik Kimya San. Ve Tic. A.Ş.	Stajyer

YAYINLARI

Bildiri

1. Metinyurt, D., Özen, M., Büyükpınar, Ç., San, N., "Surface Modification of TiO₂ with Malonic and Succinic Acids for Heterogenous Photocatalysis", IX. Kimyasal Fizik Kongresi (Chemical Physics Congress-IX).
2. Metinyurt, D., Büyükpınar, Ç., San, N., "TiO₂'nin Yüzey Modifikasyonuna Farklı Organik Asitlerin Etkisi ve Fotokatalitik Aktivitenin İncelenmesi", Uluslararası Katılımlı 25. Ulusal Kimya Kongresi.
3. Büyükpınar, Ç., San, N., "Yüzeyi Ftalik Asit İle Modifiye Edilmiş TiO₂ Fotokatalizörlerin Karakterizasyonu Ve Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi", İÜ Kimya Günleri 2011.