

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZnO-TiO₂ İKİLİ FOTOKATALİZÖR SİSTEMİ; ETKİNLİĞİNİN
REAKTİF TURUNCU 16 AZO BOYA ÜZERİNDE BELİRLENMESİ

TUBA YILDIZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2018

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZnO-TiO₂ İKİLİ FOTOKATALİZÖR
SİSTEMİ; ETKİNLİĞİNİN REAKTİF
TURUNCU 16 AZO BOYA ÜZERİNDE
BELİRLENMESİ**

TUBA YILDIZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. KORAY ÖZTÜRK

GEBZE
2018

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**ZnO-TiO₂ DUAL PHOTOCATALYTIC
SYSTEM; DETERMINATION OF ITS
EFFICIENCY ON REACTIVE ORANGE 16
AZO DYE**

TUBA YILDIZ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. KORAY ÖZTÜRK

GEBZE
2018

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/06/2018 tarih ve 2018/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 03/07/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Tuba YILDIZ'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

:Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK

ÜYE

: Doç. Dr. Gamze VARANK

ÜYE

: Doç. Dr. H. Cengiz YATMAZ

[Handwritten signatures of the jury members]

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Fotokatalitik çalışmalarda geniş bant aralığına sahip çinko oksit (ZnO) ve titanyum dioksit (TiO_2) yarıiletkenler tercih edilmektedir. Yarıiletken fotokatalizörlerin en etkin hali yüksek yüzey alanı nedeniyle toz halidir fakat geri dönüşüm sorunu oluşturmaktadır. Bunun için ZnO ve TiO_2 tozlarından yüzey alanı yüksek katalizörler elde edebilmek için replika yöntemi kullanılarak ayrı ayrı üretilmiştir. Daha sonra UV ışığı altında laboratuvar ölçekli reaktör ile sulu ortamda çözünmüş olarak bulunan Reaktif Turuncu 16 azo boya çözelti içerisinde $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ sayı oranları 1:0, 1:1, 0:1 olacak şekilde fotokatalitik parçalanma gerçekleştirerek yüzde renk giderimleri hesaplanmıştır. Meydana gelen parçalanma ile yan ürünler ortaya çıkar ve ortaya çıkan karbon miktarı toplam organik karbon (TOC) cihazıyla belirlenmiştir.

Ağ yapılı fotokatalizörlerin topografik özellikleri belirlenmiştir ve katalizörlerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskop (SEM) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Her deney için en uygun kinetik model seçilmiştir ve kinetik hız sabitleri hesaplanmıştır.

Bu çalışmalar sonucunda ağ yapılı yüksek yüzey alanına sahip katalizörler elde edilmiştir. Saf TiO_2 katalizörünün yüzey alanı ZnO ile aynı olmasına rağmen daha yüksek renk giderimi değerleri elde edilmiştir. Kullanım miktarı arttıkça TiO_2 katalizörüyle yapılan deneylerde katalizörün yüzeyinde bir yorulma işlemi oluşturmayıp verim artışı meydana gelmiştir. TOC sonuçları da karşılaştırıldığında saf TiO_2 katalizörüyle yapılan deneylerde diğerlerine göre yüksek sonuç elde edilmiştir ve değeri %100'dür.

Anahtar Kelimeler: Çinko oksit, titanyum dioksit, fotokataliz, replika metodu, reaktif turuncu azo boya.

SUMMARY

Zinc oxide (ZnO) and titanium dioxide (TiO₂) semi-conductors are frequently preferred for photocatalytic experiments. Most active state of semi-conductors photocatalysts is the powder state which causes the recycling problem. Therefore, high-surface area ZnO and TiO₂ photocatalysts were produced separately by the replica method. Afterwards, photocatalysis reactions to degrade Reactive Orange 16 azo-dye were carried out with the ZnO:TiO₂ ratio of 1:0, 1:1, and 0:1 and decolorization of the dye was calculated. Quantities of the excess products occurred during the process were determined with Total Organic Carbon (TOC) device.

The topographical properties of network-structured photocatalysts were determined and the morphologies were observed by scanning electron microscope (SEM). The most applicable kinetic model was chosen and kinetic rate constants were calculated.

As the result of these studies network-structured photocatalysts with high surface areas were obtained. Even though the surface area of pure TiO₂ catalyst was the same as the pure ZnO catalyst, higher decoloration values were obtained by TiO₂ catalyst. With the increasing cycle of usage, no fatigue was observed on the surfaces of TiO₂ catalysts. According to the TOC results, highest efficiency value of 100% was obtained by pure TiO₂ photocatalysts.

Key Words: Zinc oxide, titanium dioxide, photocatalysis, replica method, reactive orange azo-dye.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimi boyunca ve tez çalışmaları süresince akademik bilgi ve birikimlerini her zaman benimle paylaşan, yardımlarını esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK ve deney aşamalarında bilgi ve birikimini bana sunan Doç. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ'a,

Bütün çalışmalarım boyunca yanımda yer alan ve bilgi birikimlerini sunan değerli büyüğüm Dr. Mehmet KONYAR, laboratuvar ve ofis arkadaşlarım Kadir KOÇAK, Hazal KAYIKET, Nurdan ÇAPOĞLU, M. Yenal YALÇINKAYA, Merve TEBER, Mehmet AKSOY, M. Ünsal ÜNVER, M. Gürkan ÖZYAZICI ve ismini sayamadığım diğer arkadaşlarıma, çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Adem ŞEN ve Ahmet NAZIM'a

Son olarak ise hayatımın her anında yanımda olan, desteklerini hiç eksik etmeyen, bana her zaman güç, azim veren ve eğitimim boyunca her türlü fedakârlığı sağlayan sevgili annem Fatma YILDIZ, babam Nurullah YILDIZ ve ablalarım Ayşen YILDIZ ve Aslı YILDIZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Literatüre Katkısı ve Genel İçeriği	1
2. TEORİK BİLGİ	4
2.1. Fotokatalitik Aktivite	4
2.2. Reaktif Turuncu Azo Boya	6
2.3. Yarıiletken Fotokatalizör Malzemeler	9
2.3.1. Titanyum Dioksit	9
2.3.2. Çinko Oksit	13
2.4. Renk Giderimi	14
2.4.1 Beer Lambert Yasası	15
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	16
3.1. Katalizörlerin Ağ Yapılı Olarak Şekillendirilmesi	16
3.1.1. ZnO Katalizörünün Üretim Süreci	16
3.1.2. TiO ₂ Katalizörünün Üretim Süreci	19
3.2. Fotokatalitik Reaktör Dizaynı	21
3.3. Renk Gideriminin Hesaplanması	22
3.4. Yapılan Analizler	22
3.4.1. Tane Boyutu Analizi	23
3.4.2. X-Işınları Karakterizasyon (XRD) Analizi	23
3.4.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	23
3.4.4. Toplam Organik Karbon (TOC) Analizi	23

4. BULGULAR VE İRDELEMELER	24
4.1. Başlangıç Malzemelerin Karakterizasyonu	24
4.2. Mikroyapı İncelenmesi	27
4.3. Topografik Özelliklerin Belirlenmesi	30
4.4. Fotokatalitik Renk Giderimi	32
4.4.1. RO16 azo boya molekülünün ZnO Katalizörüyle Renk Giderimi	33
4.4.2. RO16 azo boya molekülünün TiO ₂ Katalizörüyle Renk Giderimi	35
4.4.3. RO16 Azo Boya Molekülünün ZnO:TiO ₂ Katalizörüyle Renk Giderimi	37
4.4.4. Saf TiO ₂ Katalizörüyle Saf ZnO Katalizörünün Renk Gideriminin Karşılaştırılması	39
4.5. TOC Sonuçları	40
4.6. Kinetik Hesaplamalar	41
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	46
5.1 Genel Sonuçlar	46
5.2 Öneriler	47
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	54
EKLER	

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
%	: Yüzde
α	: Ana pencere boyutu
Φ	: Hücre boyutu
λ	: Işık dalgaboyu
Å	: Angstrom
A_s	: Spesifik alan
Al_2O_3	: Alümina
C_0	: Başlangıç konsatrasyonu
C_t	: t anındaki konsatrasyon
°C	: Santigrat derece
°	: Derece
cm	: Santimetre
cm ³	: Santimetreküp
CO ₂	: Karbon dioksit
d_s	: Dal çapı
dev	: Devir
dak	: Dakika
E	: Enerji
ϵ	: Gözeneklilik
e ⁻	: Elektron
eV	: Elektron volt
g	: Gram
H	: Hidrojen
h ⁺	: Boşluk
H ₂ O	: Su
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
HO ₂ •	: Hidroperoksi radikali
K	: Kinetik sabiti
L	: Litre

mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mm ³	: Milimetreküp
mV	: Milivolt
N	: Azot
nm	: Nanometre
O	: Oksijen
O ₂	: Oksijen molekülü
O ₂ ⁻	: Süper oksit radikali
O ⁻²	: Oksijen iyonu
•OH	: Hidroksil radikali
OH ⁻	: Hidroksil iyonu
PPI	: İnç başına düşen boşluk sayısı
PU	: Poliüretan
R ²	: Korelasyon sayısı
RO 16	: Reaktif turuncu 16 azo boya
sa	: Saat
sn	: Saniye
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
t	: Zaman
TiO ₂	: Titanyum dioksit
TOC	: Toplam organik karbon
UV	: Ultraviolet (Mor ve ötesi ışıınımı)
UVA	: Ultraviolet-A (315-400 nm Dalga Boyu Aralığındaki Işıma)
UVC	: Ultraviolet-C (100-280 nm Dalga Boyu Aralığındaki Işıma)
V	: Volt
ZnO	: Çinko oksit
ZrO ₂	: Zirkonya
XRD	: X-ışıınımı kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 : Fotokatalitik mekanizmasının şeması.	4
2.2 : RO16 boyasının moleküler yapısı ve UV/Vis spektrum.	6
2.3 : Ozonlama sırasında Reaktif Turuncu 16'nın önerilen bozunma yolları.	8
2.4 : Rutilin seçilmiş düşük indeksli yüzlerinin şematik gösterimleri: a) (110), b) (100), ve c) (001).	11
2.5 : Anatazın seçilmiş düşük indeksli yüzlerinin şematik gösterimleri: a) (101), b) (100), ve c) (001).	12
2.6 : ZnO (wurtzite) a) kristal yapısı, b) [0001] yönü boyunca kesiti.	14
2.7 : Başlangıç gücü P_0 olan bir ışının konsantrasyonu c mol/L, uzunluğu b olan absorblayıcı bir çözeltiden geçerken zayıflaması ($P < P_0$).	15
3.1 : Polimerik sünger ve replika yöntemiyle üretilen katalizör.	16
3.2 : ZnO katalizörün üretim şeması.	17
3.3 : TiO_2 katalizörün üretim şeması.	20
3.4 : a) Reaktör tasarımı b) Kuvartz tüp içindeki boya çözeltisi ve fotokatalizörler.	21
4.1 : a) ZnO b) Al_2O_3 ve c) TiO_2 tozlarının tane boyutu analizi.	24
4.2 : ZnO tozunun XRD sonucu, şiddet 2 teta açısı ile gösterimi.	25
4.3 : Al_2O_3 tozunun XRD sonucu, şiddet 2 teta açısı ile gösterimi.	26
4.4 : TiO_2 tozunun XRD sonucu, şiddet 2 teta açısı ile gösterimi.	26
4.5 : Sinterlenmiş ağ yapılı ZnO'nin SEM mikrografları; 1.kaplama sonundaki a) 50x b) 20000x büyütme, 2. kaplama sonundaki sonundaki c) 50x d) 20000x büyütme, 3.kaplama sonundaki sonundaki d) 50x e) 20000x büyütme.	28
4.6 : Sinterlenmiş ağ yapılı TiO_2 katalizörünün Al_2O_3 kaplama kısmının SEM mikrografları; 1.kaplama sonundaki a) 50x b) 20000x büyütme, 2. kaplama sonundaki sonundaki c) 50x d) 20000x büyütme.	29
4.7 : Sinterlenmiş ağ yapılı TiO_2 katalizörünün 3. kaplama sonrası SEM mikrografları a) 50x b) 20000x büyütme.	29

4.8 :	PU süngerlerin a) yüksek ve b) düşük büyütmelelerdeki optik görüntüleri.	30
4.9 :	ZnO katalizörünün a) UVA b) UVC ışığı altındaki renk giderimi c) UVA ve UVC'deki 2.kullanımları.	34
4.10:	TiO ₂ katalizörünün a) UVA b) UVC ışığı altındaki renk giderimi c) UVA ve UVC'deki 2.kullanımları.	36
4.11:	ZnO:TiO ₂ katalizörünün a) UVA b) UVC ışığı altındaki renk giderimi c) UVA ve UVC'deki 2.kullanımları.	38
4.12:	Saf ZnO ve saf TiO ₂ katalizörlerinin UVA ve UVC ışığı altındaki üçüncü kullanımdaki renk giderimlerinin karşılaştırılması.	39
4.13:	ZnO katalizörüyle a) UVA b) UVC ışığı altındaki lnC/C ₀ -süre grafiği.	42
4.14:	TiO ₂ katalizörüyle a) UVA b) UVC ışığı altındaki lnC/C ₀ -süre grafiği.	43
4.15:	ZnO:TiO ₂ katalizörüyle a) UVA b) UVC ışığı altındaki lnC/C ₀ -süre grafiği.	45

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Tanımlanmış ara ürünler.	7
2.2: Anataz ve rutilin özellikleri.	10
4.1: PU köpüğün topolojik özellikleri.	30
4.2: Ağ yapılı ZnO ve TiO ₂ 'nin topolojik özellikleri.	32
4.3: ZnO katalizörün UVA-UVC altında tekrar kullanım bakımından en iyi sonuç alınan kullanımların yüzde TOC değeri.	40
4.4: TiO ₂ katalizörün UVA-UVC altında tekrar kullanım bakımından en iyi sonuç alınan kullanımların yüzde TOC değeri.	40
4.5: RO 16 boyanın ZnO katalizörüyle UVA ve UVC ışığı altındaki parçalanma kinetik sabitleri ve R ² değerleri.	41
4.6: RO 16 boyanın TiO ₂ katalizörüyle UVA ve UVC ışığı altındaki parçalanma kinetik sabitleri ve R ² değerleri.	43
4.7: RO 16 boyanın ZnO:TiO ₂ katalizörüyle UVA ve UVC ışığı altındaki parçalanma kinetik sabitleri ve R ² değerleri.	44

1.GİRİŞ

1.1. Tezin Amacı, Literatüre Katkısı ve Genel İçeriği

Tekstil, kozmetik, gıda, ilaç ve kağıt endüstrilerinde yıllık bazda büyük miktarlarda boya kullanılmaktadır [Zee et al., 2005]. Bu boyalar arasında azo boyalar en büyük ve en önemli ticari boya sınıfını oluşturmaktadır [Mariana et al., 2002]. Azo boyaların kumaşlara fiksasyon derecesi tamamlanmamış olup, atık suların kirlenmesine neden olmaktadır [Pekakis et al., 2006] [Chen et al., 2006]. Azo boyalar nitrojen ve azot çift bağların varlığı ile karakterize edilir [Lee et al., 2006]. Azo boyalarının uzaklaştırılması önemlidir çünkü birçok azo boyası suda yaşayan organizmalar için toksiktir [Sharma et al., 2003]. Azo boyalarının gideriminde adsorpsiyon, koagülasyon, membran işlemi, oksidasyon-ozonlama ve biyolojik giderim gibi birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılmıştır [Walker et al., 2003]. Bununla birlikte, kimyasal teknikler çoğu zaman daha ileri oksidasyon sürecine gerek duyulmaktadır [Kansal et al., 2007]. Bazı çalışmalar azo boyalarının biyo-bozunmanın zor olduğunu göstermiştir [Shu et al., 2004]. Boyaların işlenmesi için ileri oksidasyon işlemlerinin kullanılması, organik kirleticileri oksitleyen hidroksil radikallerinin üretilmesine dayanmaktadır. Bu süreçler arasında heterojen fotokataliz organik kirleticilerin çoğunun mineralleşmesine yol açan yeni bir teknolojidir [Erdemoğlu et al., 2008].

Bu nedenle boyaların ve bunların yan ürünlerinin atık sudan uzaklaştırılması, özellikle fotokataliz ile yoğun olarak araştırılmıştır. Işığın, uygun bir yarıiletken katalizör yüzeyi ile etkileşimiyle ilgilidir [Robert et al., 2002] [Fujishima et al., 2008] [Chong et al., 2010] [Kisch, 2015]. Bu nedenle verimli işlemler için ışık/yüzey etkileşimlerini arttırmak için mümkün olduğunca yüksek bir yüzey alanına sahip bir katalizör kullanılması önemlidir [Bhatkhande et al., 2002] [Liqiang et al., 2006] [Hernandez-Alonso et al., 2009] [Zhang et al., 2009]. Yarıiletken fotokatalist malzemelerin immobilizasyonu da son birkaç yıldır incelenmiştir. Toz geri dönüşüm problemlerinden kaçınmak için kendi kendini destekleyen bir yapı oluşturmak için birkaç girişimde bulunulmuştur. Fotokatalizörler, ince film formu [Jagadish et al., 2006] [Kenanakis et al., 2010] veya şimdiye kadar kendi kendini destekleyen bir form

olarak plaka ve ağısı vb. ([Yassitepe et al., 2008] [Konyar et al., 2012] [Topkaya et al., 2014]) üretilmiştir. Fotokatalizörler arasında, TiO_2 ve ZnO , olağanüstü fotokatalitik davranışlarından dolayı önemli bir cazibe kazanmıştır [Wold, 1993] [Hoffmann et al., 1995] [Fujishima et al., 2000] [Chakrabarti et al., 2004] [Akyol et al., 2008].

TiO_2 ve ZnO diğer yarıiletken bileşiklere göre en iyi fotokatalitik aktiviteye sahiptirler. UV ışığı altında belirli bir dalga boyunda (örneğin 365 nm) ZnO 'nun difüzyon absorbands spektrumu yüksek değerlere sahiptir. Aynı dalga boylarında TiO_2 ZnO 'ya göre düşük absorbands değerine sahiptir. Diğer yandan TiO_2 geniş pH değerlerinde kararlılığa sahiptir [Akyol et al., 2008]. Böylece iki yapının birbirini tamamlayıcı özelliklerinin bir araya getirilerek kullanılması amaçlanmıştır.

Bu çalışmada nispeten yüksek yüzey alanına sahip, kendi kendini destekleyen ağ yapılı ZnO ve TiO_2 katalizörler elde edilmiştir. Geniş bant aralığına sahip yarıiletken ZnO ve TiO_2 katalizörler, UV ışığı altında sulu ortamda uyarıldığında elektron-boşluk çiftleri meydana getirirler ve bir seri tepkime ile $\cdot\text{OH}$ ile O_2^- radikalleri oluştururlar. Reaktif Turuncu 16 (RO 16) gibi kirletici moleküllerin etkin bir şekilde bozunarak parçalanmasında bu radikaller ana rolü oynarlar. Toz yerine kendi kendini destekleyen ağ yapılı katalizör kullanımıyla geri dönüşüm sorunu ortadan kaldırılmıştır. Bu yapıyı elde etmek için basit fakat etkin bir yöntem olan polimer sünger replika yöntemi kullanılmıştır.

Literatür incelendiğinde Reaktif Turuncu 16 azo boyanın; TiO_2 tozu ile H_2O_2 kullanılarak parçalanma reaksiyon hızını arttırmak [Egerton et al., 2014], bor katkılı elmas elektrotlar kullanılarak anodik oksidasyonu [Migliorini et al., 2011], ozon oksidasyonu [Tizaoui et al., 2011] gibi yöntemler kullanılarak boyanın parçalanma etkinliğinin araştırıldığı görülmüştür. ZnO ve TiO_2 fotokatalizörlerin immobilizasyonu üzerine yapılan önceki çalışmalarda bu malzemelerin toz halinden plaka haline dönüştürülmesi şerit döküm yöntemiyle gerçekleştirilmiştir [Topkaya et al., 2014]. Ayrıca bu çalışmalarda ZnO ve TiO_2 karışımlarının aynı anda sinterlenmesiyle kompozit plakalar elde edilmiş ve fotokatalitik aktiviteleri değişik kirleticiler [Topkaya et al., 2014] üzerinde incelenmiştir. Fakat katı hal sinterlemesi sırasında kolayca oluşabilen $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ ("defect spinel") arabileşiği nedeniyle katalitik özelliklerde düşme olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle bu çalışmada ZnO ve TiO_2 ağ

yapıları ayrı ayrı üretilerek denenmiştir. ZnO ve TiO₂ fotokatalizörleri farklı fazlara sahip olduklarından, bu farklı fazların aktiviteye etkisi RO 16 üzerinden tartışılmıştır.

2. TEORİK BİLGİ

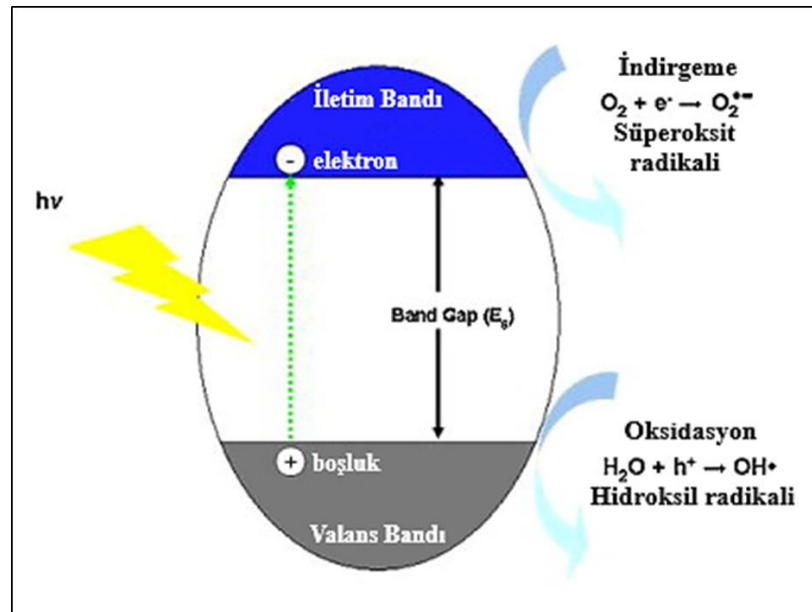
2.1. Fotokatalitik Aktivite

Fotokataliz genellikle yarıiletken olan bir fotokimyasal reaksiyonu katı bir yüzeyde katalizesi olarak düşünülür. Bununla birlikte, bu basit tanım doğru ve kullanışlı iken, aynı anda meydana gelen en az iki reaksiyonun, ilk olarak fotojenleştirilmiş boşlukların oksidasyonun ve ikincisi de fotojenere olmuş elektronlardan indirgemenin olması gerektiği gerçeğini gizler. Fotokatalistin kendisinin değişime uğramaması için her iki süreç de tam olarak dengelenmelidir ki bu da bir katalizör için temel şartlardan biridir [Fujishima et al., 2008].

Yarıiletken ile fotokataliz mekanizması üç temel aşaması vardır:

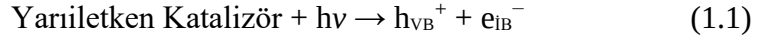
- elektron-boşluk çiftlerinin üretimi,
- parçalanma tepkimeleri ve
- mineral ürün oluşumudur [Konyar, 2011].

Fotokatalizde, yarıiletkenin bant aralığından daha büyük olan enerji ışığı valans bandından iletim bandına bir elektronu harekete geçirir (Şekil 2.1) [Pelaez et al., 2012].

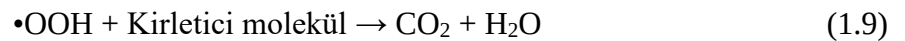
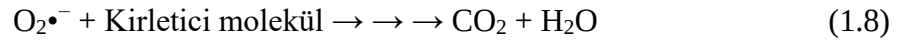
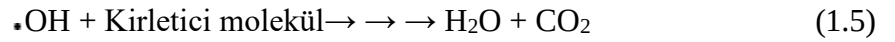


Şekil 2.1: Fotokatalitik mekanizmasının şeması.

Bir foton adsorbsiyonu, valans bandında (h_{vb}^+) pozitif bir boşluk oluşturarak iletim bandına (e_{ib}^-) bir elektronu uyarır (Denklem 1.1).



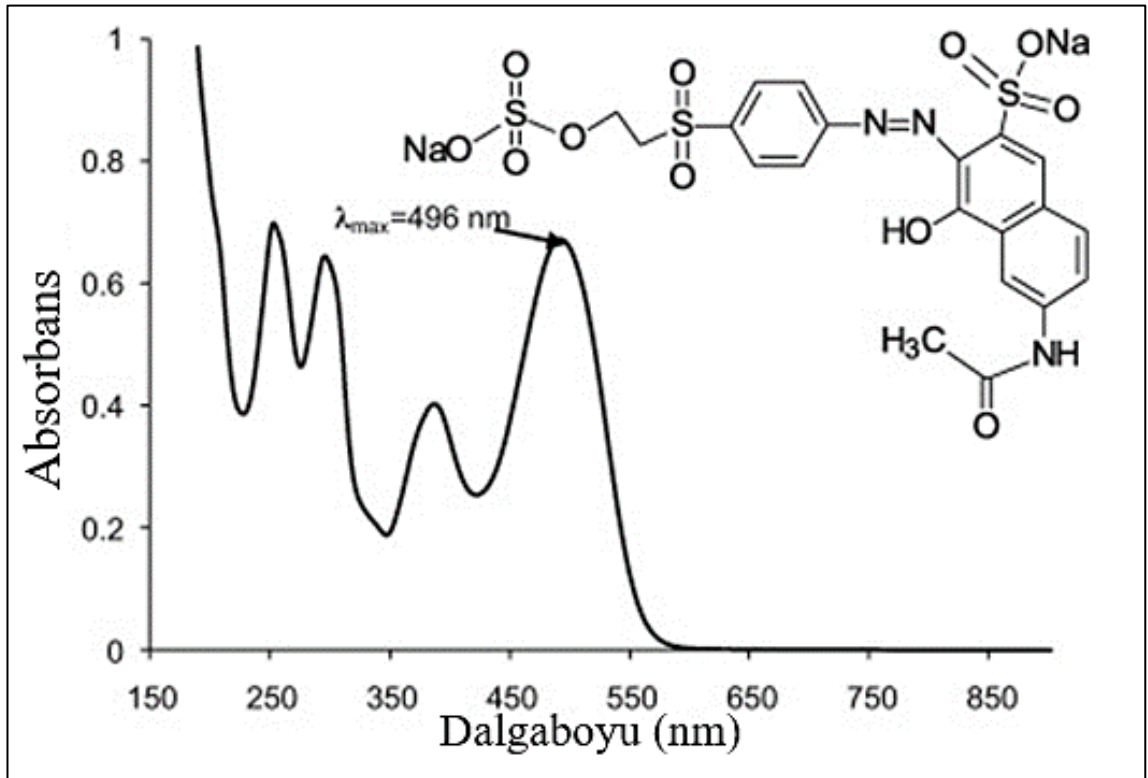
Pozitif boşluklar, yüzeydeki OH^- veya suyu oksitleyerek $\bullet OH$ radikallerini (Denklem 1.3) oluştururlar. Hidroksil radikalleri daha sonra mineralleşme ile organik türler üreten mineral tuzları, H_2O ve CO_2 oksitlenebilir (Denklem 1.5).



İletim bandındaki elektronlar katalizör partikülüne adsorbe edilen oksijen molekülleri tarafından hızlıca yakalar ve süperoksit radikal anyonunu ($O_2^{\bullet -}$) oluşturmak için indirgenir (Denklem 1.4), hidroperoksil radikalini ($\bullet OOH$) üretmek için H^+ ile daha da reaksiyona girer (Denklem 1.6) ve daha fazla elektrokimyasal indirgeme H_2O_2 (Denklem 1.7) eşitliğini verir. Bu reaktif oksijen türleri, bir kirletici maddenin degradasyonu gibi oksidatif yollara da katkıda bulunur (Denklem 1.8 ve 1.9) [Pelaez et al., 2012].

2.2.Reaktif Turuncu 16 Azo Boya

Reaktif Turuncu 16 (RO 16) azo boyasının biyolojik olarak bozunması zordur ve çevresel ve sağlıkla ilgili kaygılar oluşturabilir [Tizaouia et al., 2011]. Spagni ve ark. RO16 boyasının çıkarılmasının zor olduğunu ve bunların alternatif anaerobik ve aerobik biyoreaktörler ve geniş biyokütle ikamesini kullanmalarını gerektirdiğini göstermişlerdir [Spagni et al., 2010]. Dahası, RO16 boyasının biyodegradasyonunun, yüksek oranda kanserojen olması beklenen, rekalsitran aromatik aminlerin önemli konsantrasyonlarına yol açtığını göstermiştir [Brown et al., 1993]. RO16 boyası vinilsülfon boyaları grubuna ait olup, selüloz liflerinin boyanmasında kullanılır. Şekil 2.2’de RO16 boyasının ve UV/Vis spektrumunun moleküler yapısını gösterir [Tizaouia et al., 2011]. RO 16 azo boyanın molekül formülü $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$, molekül ağırlığı 617.54 g/mol’dür [Tizaouia et al., 2011].



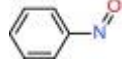
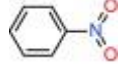
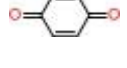
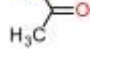
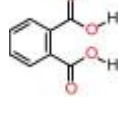
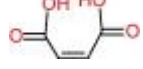
Şekil 2.2: RO16 boyasının moleküler yapısı ve UV/Vis spektrum.

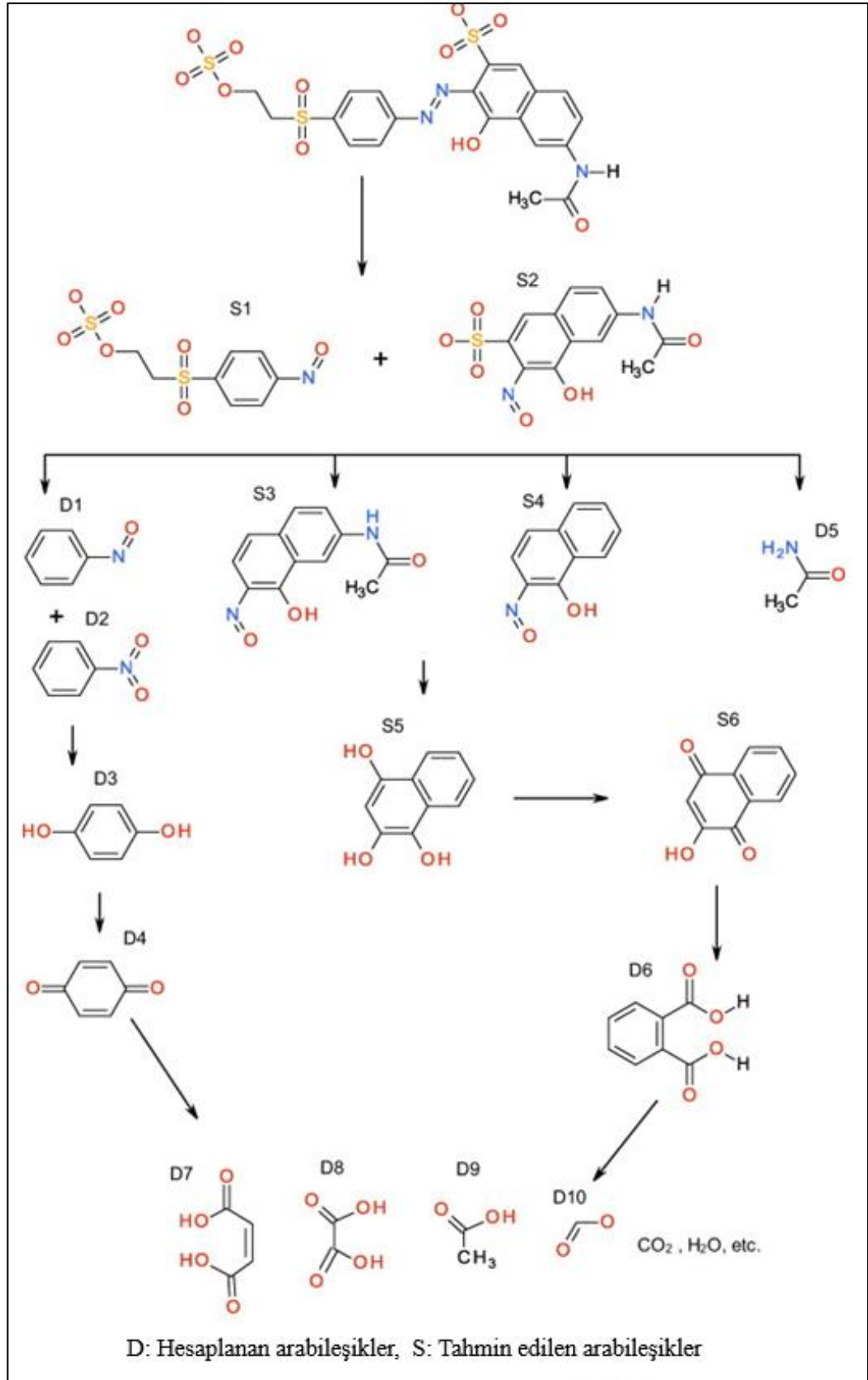
Hidrolize RO16'nın renk giderimi, toksisitenin azalmasına neden olmuştur [Chen, 2009]. RO16'nın biyolojik olarak parçalanması zor olduğundan ve diğer arıtma

maliyetleri çok yüksek olduğundan, kirleticiler için daha iyi arıtma yöntemleri aramaya ihtiyaç vardır [Chen, 2009].

Tizaouia ve ark. ozon ile RO 16 boyanın parçalanma mekanizmasını çalışmıştır ve ara ürünler Tablo 2.1’de şekilsel gösterimi de Şekil 2.3’te gösterilmektedir [Tizaouia et al., 2011].

Tablo 2.1: Tanımlanmış ara ürünler.

Sembol	İsim	Yapı
D1	Nitrosobenzene	
D2	nitrobenzene	
D3	Benzen-1,4-diol,	
D4	1,4-benzokinon	
D5	Asetamit	
D6	Ftalik asit	
D7	Maleik asit	
D8	Oksalik asit	
D9	Asetik asit	
D10	Formik asit	



Şekil 2.3: Ozonlama sırasında Reaktif Turuncu 16'nın önerilen bozunma yolları.

2.3.Yarıiletken Fotokatalizör Malzemeler

2.3.1.Titanyum Dioksit

Titanyum dioksit kimyasal olarak stabil, nispeten sert, toksik olmayan, biyo uyumlu, büyük ölçüde şeffaf ve ucuzdur. Özellikleri; yüksek bir dielektrik sabiti ve fotokatalitik aktivitesiye ilgisidir. Kimyasal bileşimine bağlı olarak geniş bir elektrik iletkenliğine sahip yarıiletken bir malzemedir. Bunlar, çok çeşitli uygulamaları kapsayan titanyum dioksit üzerinde önemli bir araştırma faaliyeti olmasının nedenleridir [Springer, 2004].

Bir toz olarak, TiO_2 'nin en yaygın uygulama alanları; boyalar, kaplamalar, plastikler, kağıtlar, mürekkepler, lifler, besinler, diş macunu ve kozmetikler gibi alanlardır ve birçok üründe parlaklık, beyazlık ve opaklık sağlamak için kullanılan bir pigmenttir [Clark et al.,1970] [Layman ,1996]. Yüksek refraktif indeks, optik uygulamalarda [Radecka et al., 1993] [Lee and Park, 1997], yansıma önleyici kaplamalar [Thelen,1989], dar bant filtreler [Macleod,2001] ve optik dalga kılavuzları [Siefering et al,1990] [Harris et al.,1992] için kullanılmaktadır. Çoğunlukla istenilen özellikler çok katmanlı TiO_2 (yüksek refraktif indeks) ve SiO_2 (düşük refraktif indeks) ile elde edilir [Orignac et al,1997]. TiO_2 'nin yüzeyi güneş ışığı ile aydınlatma altında bir katalizör görevi görür. Örneğin, çözünmüş organik moleküller gibi su kirleticileri TiO_2 yüzeyleri üzerinde ayrıştırılabilir. Suyun fotoelektrokimyasal ayrışması mümkündür [Fujishima et al.,1972]. TiO_2 nano gözenekli filmlerin kullanıldığı gaz fazı fotokatalizinde de gerçekleştirilmiştir [Ohko et al.,1997]. Optik uygulamalar için daha yüksek kırılma indeksi nedeniyle rutin ve anataz tercih edilir. Filmler olabildiğince az boşlukla yoğun ve düz olmalıdır. Öte yandan, fotokatalitik aktivite, gaz algılama ve güneş pilleri ile ilgili tüm uygulamalar, daha yüksek hareket kabiliyeti ve katalitik özellikleri nedeniyle anataz tercih edilmektedir [Grätzel et al., 1991] [Tang H., 1995] [Linsebigler et al., 1995]. Burada genellikle gözenekli yapılar hacim oranına göre geniş bir yüzeyden dolayı avantajlıdır.

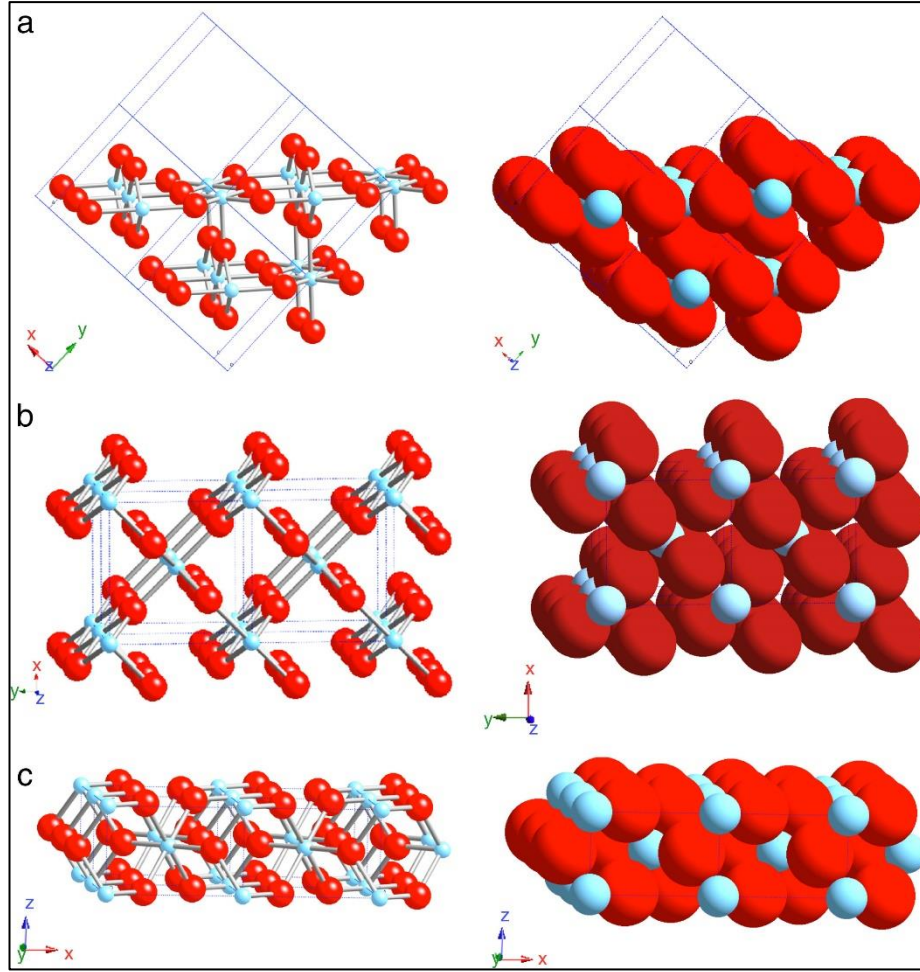
Anataz ve rutilin özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir [Pelaez et al., 2012].

Tablo 2.2: Anataz ve rutilin özellikleri.

Özellik	Anataz	Rutil
Molekül ağırlığı (g/mol)	79.88	79.88
Ergime noktası (°C)	1825	1825
Kaynama noktası (°C)	2500-3000	2500-3000
Işık Emilimi (nm)	<390	<415
Enerji Boşluğu (eV)	3.2	3.0
Kırılma indisi	2.55	2.75
Dielektrik sabiti	31	114
Kristal yapısı	Tetragonal	Tetragonal
Kafes sabitleri (Å)	$a = 3.78$	$a = 4.59$
	$c = 9.52$	$c = 2.96$
Yoğunluk (g/cm ³)	3.79	4.13
Ti - O bağ uzunluğu (Å)	1.94 (4)	1.95 (4)
	1.97 (2)	1.98 (2)

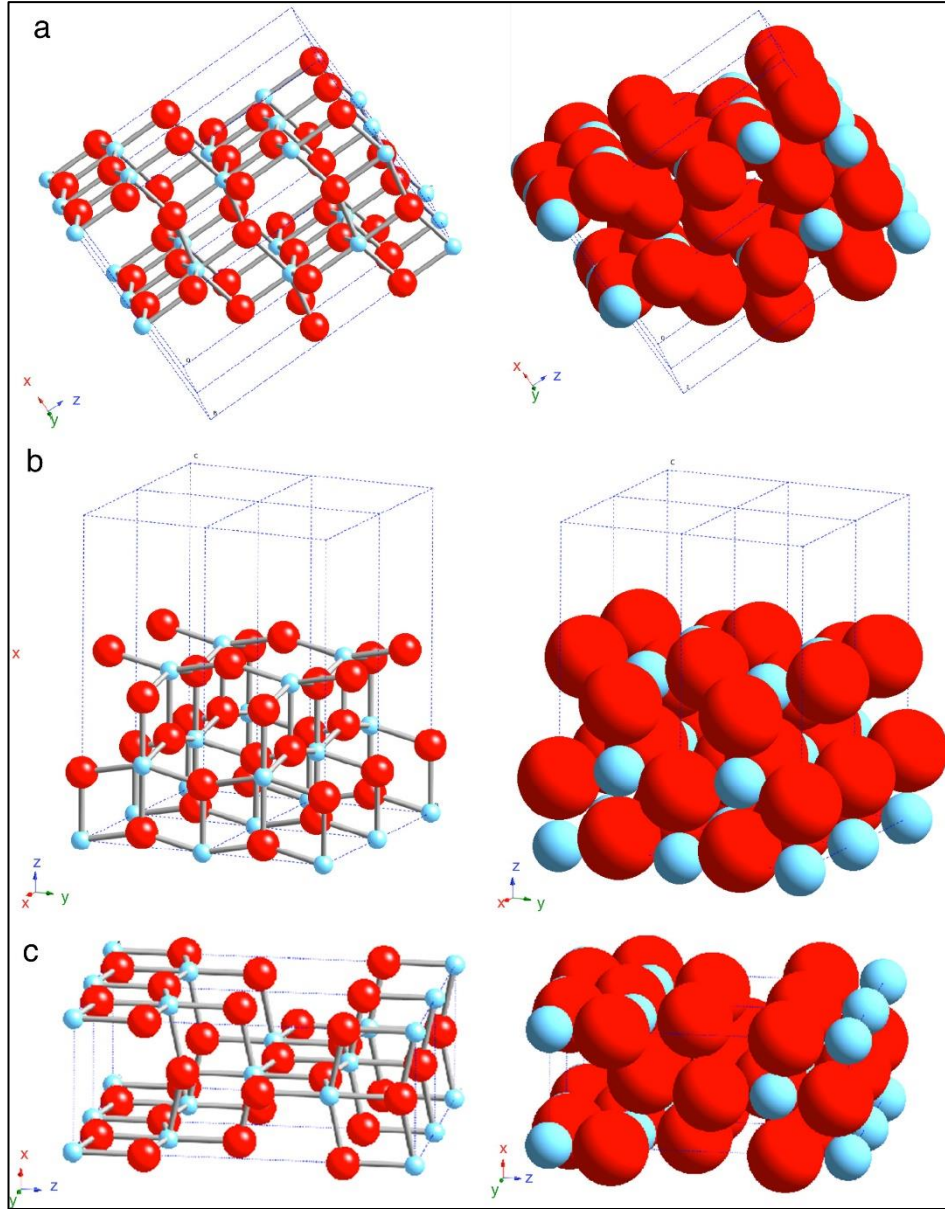
TiO₂ kristal yapısı üç tanedir: rutil, anataz ve brookite. Rutil en kararlı fazdır [Fujishima et al., 2007]. Anataz oda sıcaklığında kararsızdır. TiO₂ fazlarının boyuta bağlı kararlılığı vardır [Zhang et al., 2000] [Ranade et al., 2002]. Rutil, 35 nm'nin üzerindeki parçacıkların en stabil fazıdır [Zhang et al., 2000]. Anataz, 11 nm'nin altındaki nanopartiküller için en kararlı fazdır. Grätzel grubu, nanokristalin örnekleri için elde edilen tek fazın anataz olduğunu bulmasına rağmen, brookite'nin 11-35 nm aralığında nanopartiküller için en kararlı olduğu bulunmuştur [Shklover et al., 1997] [Burnside et al., 1998]. Bunlar fotokatalitik reaksiyonlar için farklı aktivitelere sahiptir, ancak farklı aktivitelerin kesin nedenleri ayrıntılı olarak açıklanmamıştır. Pratik çalışmaların çoğu ya rutil ya da anataz ile yürütüldüğünden, bunlara daha fazla odaklanılmaktadır.

Rutil üç ana kristal yüze sahiptir, ikisi de enerji açısından oldukça düşüktür ve bu nedenle pratik polikristal veya toz materyaller için önemli olduğu düşünülmektedir [Ramamoorthy et al., 1994]. Bunlar: (110) ve (100)'dir (Şekil 2.4-a ve 2.4-b). En termal olarak kararlı (110)'dir ve bu nedenle en çok çalışılan olmuştur.



Şekil 2.4: Rutilin seçilmiş düşük indeksli yüzlerinin şematik gösterimleri: a) (110) b) (100) ve c) (001).

Anataz, doğal kristaller için yaygın olan iki düşük enerji yüzeyine (101) ve (001) (Şekil 2.5-a ve 2.5-b) sahiptir. (101) yüzeyi anataz nanokristalleri için en yaygın yüzeydir [Shklover et al., 1997]. (001) (Şekil 2.5-b) yüzey oldukça düzdür [Hengerer et al., 2000]. (100) yüzeyi, tipik nanokristallerde daha az görülür fakat temel koşullar altında hidrotermalla büyütülen çubuk şeklindeki anataz üzerinde gözlenir (Şekil 2.5-c) [Burnside et al., 1998].



Şekil 2.5: Anatazin seçilmiş düşük indeksli yüzlerinin şematik gösterimleri: a) (101) b) (100) ve c) (001).

Rutil ve anataz ince filmlerin elektronik özellikleri Tang ve ark. çalışmışlardır [Tang et al., 1998]. İki tür filmin elektronik iletkenliklerinde, 400 veya 450°C'de vakumla ısıtılarak indirgendikten sonra büyük farklılıklar vardır. Anataz filmler, sıcaklık ile iletkenlikte hiçbir değişiklik olmadan metalik hale gelmiştir. Anatazin aksine rutil filmler, ölçülebilir aktivasyon enerjileri, 400°C için 0.076 eV ve 450°C için 0.06 eV'dır. Davranıştaki farklılığın rutil için aşağıdaki özelliklerden kaynaklandığı düşünülmüştür: ortalama statik dielektrik sabiti 100, 20 m_0 'lik etkili elektron kütlesi ve yaklaşık olarak donör yarıçapı 2,6 Å'dır. İkincisi, Ti^{+4} siteleri arasındaki mesafeye

benzer olduğundan, verici dalga fonksiyonları arasında çok az çakışma vardır. Anataz aşağıdaki özelliklere sahiptir: Statik dielektrik katsayısı 30 ve düşük etkili kütle $1 m_0$, donör yarıçapı yaklaşık $15 \text{ \AA}$ 'dır. Optik absorpsiyon spektrumlarına dayanarak, bant-boşluk enerjilerinin rutil için 3.0 eV ve anataz için 3.2 eV olduğu tahmin edilmiştir. Forro ve ark. yüksek saflıkta anataz tek kristallerinin elektronik özellikleri hakkında bilgi vermiş ve 0,004 eV elektronik iletimi için bir aktivasyon enerjisi bulmuştur [Forro et al., 1998].

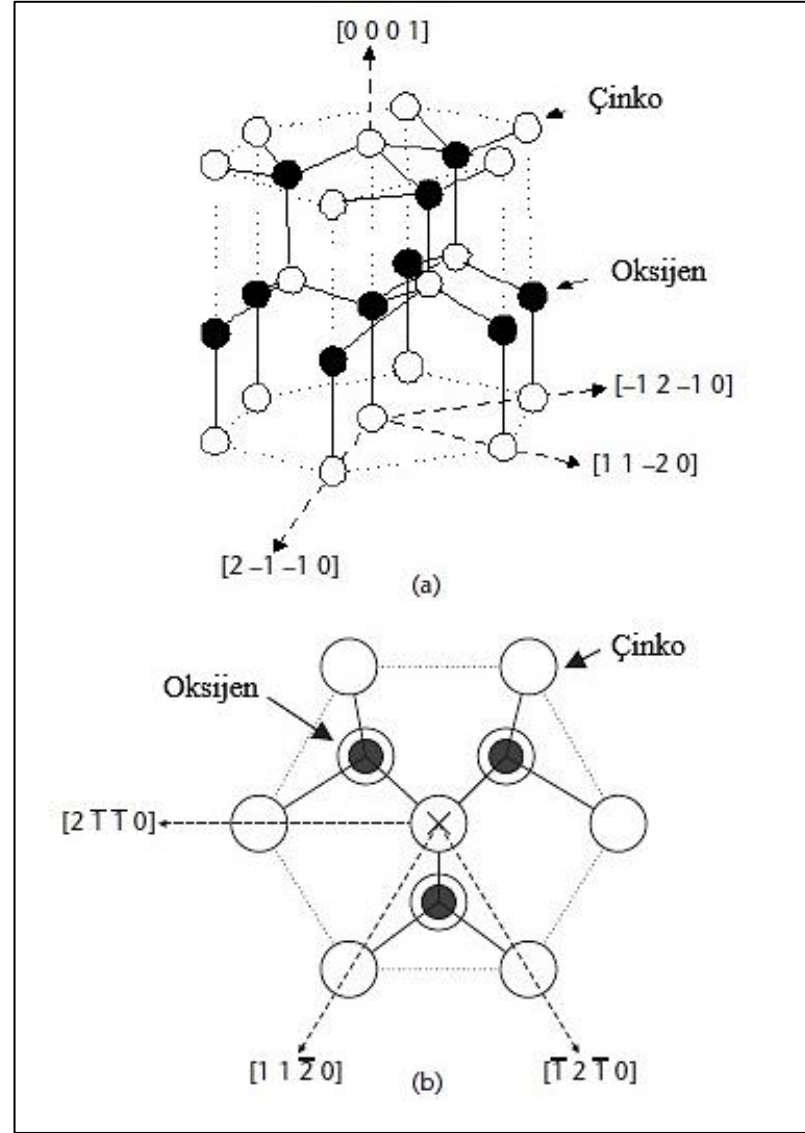
2.3.2.Çinko Oksit

Çinko oksit kauçuk, çimento ve beton üretiminde katkı maddesi olarak, boyalarda beyaz renkte, elektronikte, sensörlerde, bazı organik reaksiyonların katalizörü olarak, kozmetikte UV emici katkı maddesi olarak, eczacılıkta bir bileşen olarak kullanılır.

ZnO mekanik termal stabilite, toksik olmayan, yüksek fotosensitivite, düşük maliyet, yüksek redoks potansiyeli, redoks reaksiyonları indüklemek için mükemmel itici güç sunan ve çeşitli çözücülerdeki yüksek çözünürlüklere sahip bir oksittir [Kumar et al., 2015]. ZnO kırılma indeksi (2.0) TiO_2 'nin kırılma indeksinden (2.5-2.7) daha düşüktür ve bu nedenle ZnO az ışık saçır, böylece renksiz hale gelir ve saydamlığını artırır. Ayrıca, ZnO fotokatalize reaksiyonlarda en iyi nötr pH koşullarında gerçekleştirir, bu da rakiplerine göre daha fazla fayda sağlar [De Freitas et al., 2013]. İçsel safsızlıkların varlığı nedeniyle, elektron hareketliliği ($200\text{--}300 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) ve ZnO'nun elektron ömrü ($>10\text{s}$) oldukça yüksektir, bu da elektrik direncini azaltır ve elektron transfer verimliliğini artırır [Vinu et al., 2010] [Wang et al., 2014]. Bu nedenle, yüksek fotojenli yük taşıyıcıların yoğunluğu yüzeye aktarılarak fotokatalize verimli katkıda bulunur. ZnO, geniş bir UV spektrumunu sahiptir ve daha fazla miktarda ışık emer [Kumar et al., 2015].

ZnO, genellikle bir wurtzit yapısında ($P63_{mc}$ uzay grubu, $a=3.25 \text{ \AA}$, $c=5.20 \text{ \AA}$) n-tipi iletkenlikle, 3.37 eV band genişliğinde ve büyük bir genişlikte kristalleşir. Oda sıcaklığındaki termal enerjiden bile daha büyük olan eksitonik bağlanma enerjisiye (60 meV) sahiptir. [Liu et al., 2010] [Zhu,et al., 2012]. ZnO'nun wurtzite kristal yapısı ve [0001] yönü boyunca kesiti Şekil 2.6' da gösterilmiştir [Steiner, 2004]. Şekil 2.6-a'da

görüldüğü üzere tetrahedral biçiminde bağlanmıştır, yapıdaki bağlar $[0001]$ yönünde kovalent, $[0001]$ yönüne dik doğrultuda ise iyonik karakterlidir.



Şekil 2.6: ZnO (wurtzite) a) kristal yapısı, b) $[0001]$ yönü boyunca kesiti.

2.4. Renk Giderimi

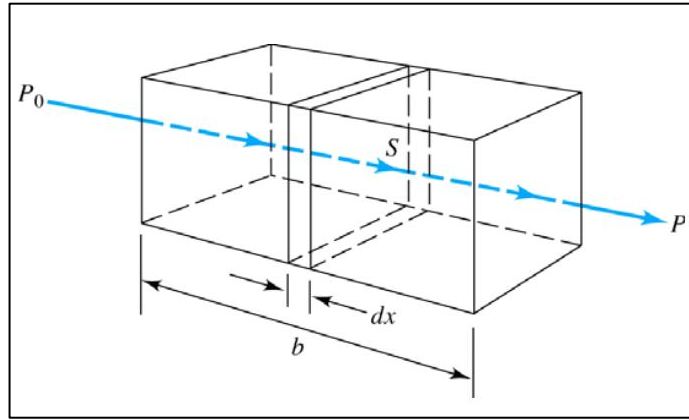
Renk gideriminin esası; boya çözeltisinin belirli spektrumlarda ışık geçirilmesi ve ışığın ne kadarını çözelti tarafından absorbe edildiğinin bulunması temeline dayanır. Reaktif turuncu azo boya çözeltisini rektör içine yerleştirerek deney boyunca 15 dakika arayla numune alınıp spektrometre cihazında (Hach Lange DR3800)

absorbsiyon katsayısı ölçülür. Bu katsayısı Beer-Lambert yasası kullanarak konsantrasyon değişimi incelenir ve boyanın ne kadarının parçalandığı tespit edilir.

2.4.1. Beer-Lambert Yasası

Şekil 2.7’de gösterildiği gibi absorblayıcı bir blok (katı, sıvı veya gaz) içerisinde n tane absorblayıcı tanecik (atomlar, iyonlar veya moleküller) bulunsun. Bloğun yüzeyinden birine dik olarak P_0 gücünde monokromatik (tek dalga boyuna sahip) ışın demeti gönderildiğinde ışın yüzeye çarpar, b uzunluğundaki absorblayıcı ortamdan geçer ve gücü P ’ye düşmüş olarak bloğu terk eder. Bloğun alanı S ve kalınlığı dx olan bir kesittir. İntegral yapılarak ve yaklaşımlarda bulunarak en son şu eşitlik elde edilir [Skoog and West, 1980]. Denklem 2.1 Beer kanunu olarak ifade edilir. A absorpsiyondur.

$$\log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc = A \quad (2.1)$$

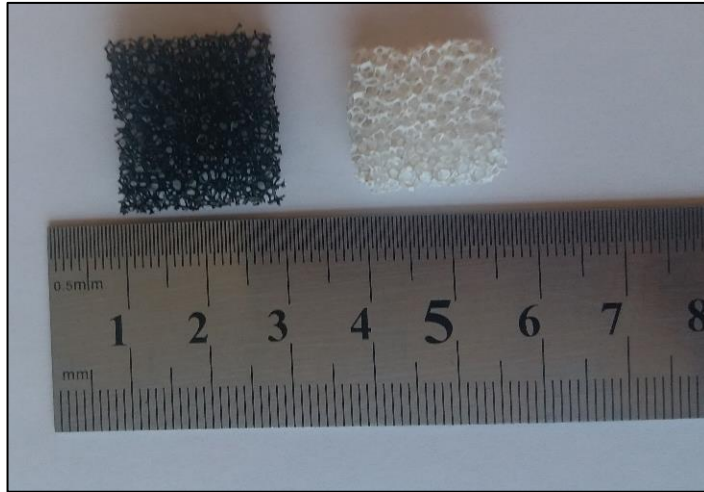


Şekil 2.7: Başlangıç gücü P_0 olan bir ışının konsantrasyonu c mol/L, uzunluğu b olan absorblayıcı bir çözeltiden geçerken zayıflaması ($P < P_0$).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Katalizörlerin Ağ Yapılı Olarak Şekillendirilmesi

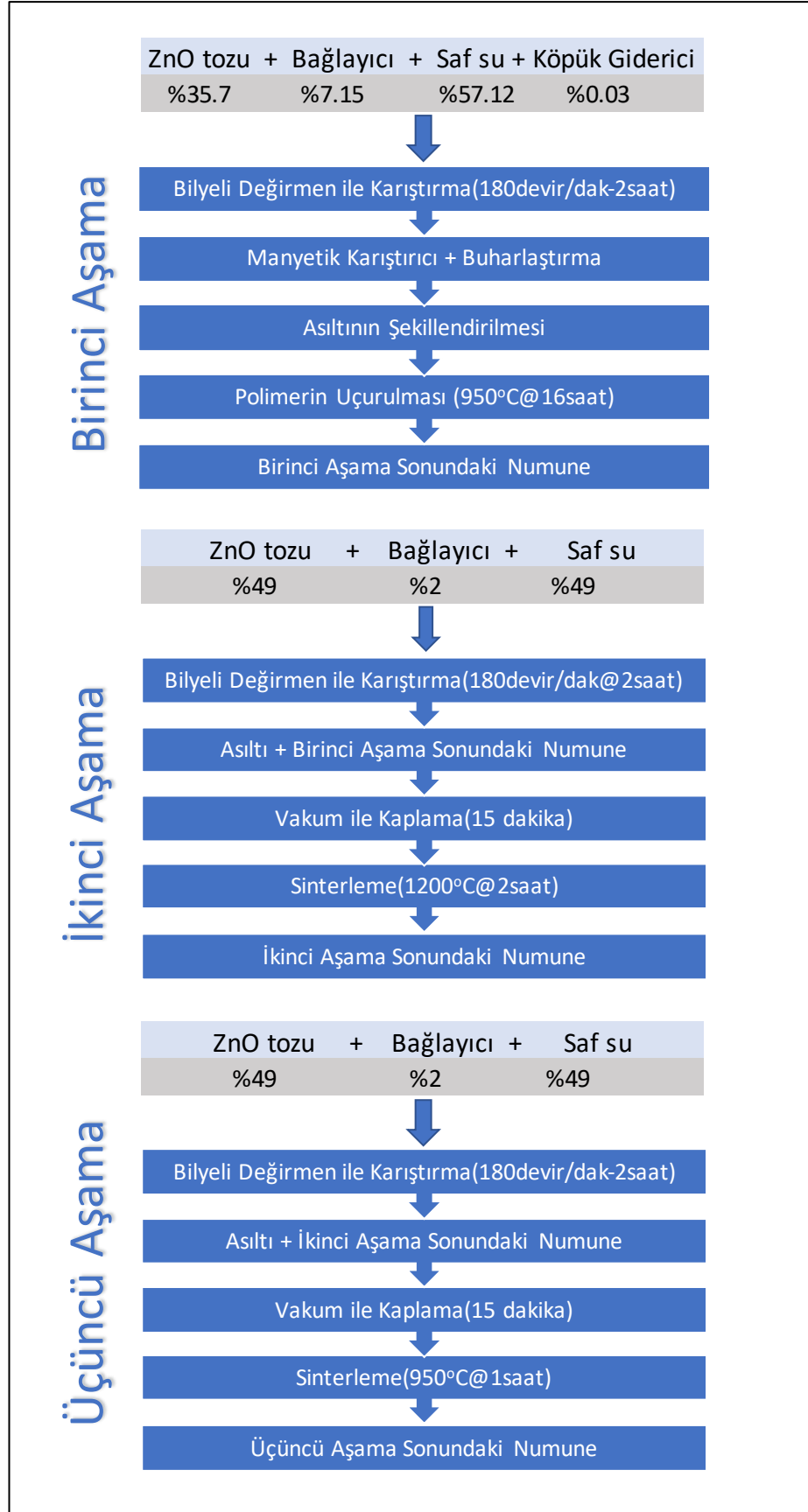
Yüksek yüzey alanına sahip katalizörler üretmek için sünger şeklinde ağ yapılı katalizörler üretilmiştir. Bunun için polimerik sünger, hazırlanan asıltıyla replika yöntemi esas alınarak kaplanmıştır ve polimer bünyeden uçurulması sağlanmıştır [Colombo, 2006]. Şekil 3.1’de polimerik sünger ve replika yöntemi sonrası katalizörün son hali gösterilmektedir. İlk meydana gelen numune kırılgan bir yapıya sahip olduğu için ikinci bir kaplama işlemine tabi tutulmuştur ve sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra meydana gelen numunenin yüzey alanı artması için tekrar bir kaplama işlemi yapılmıştır ve sinterlenmiştir. ZnO ve TiO₂ katalizörleri ayrı ayrı üretilme işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1: Polimerik sünger ve replika yöntemiyle üretilen katalizör.

3.1.1. ZnO Katalizörünün Üretim Süreci

Şekil 3.2’de gösterildiği gibi ZnO katalizörü 3 aşamada meydana gelmektedir. İlk aşama katalizör bünyesinin replika yöntemiyle oluşturulması ve sinterlenmesi, ikinci aşama kırılgan bünyeye sahip katalizöre mukavemet sağlamak için kaplama yapılması ve sinterlenmesi, üçüncü aşama ise katalizörün yüzey alanını arttırmak için kaplama ve sinterlenmesidir.



Şekil 3.2: ZnO katalizörün üretim şeması.

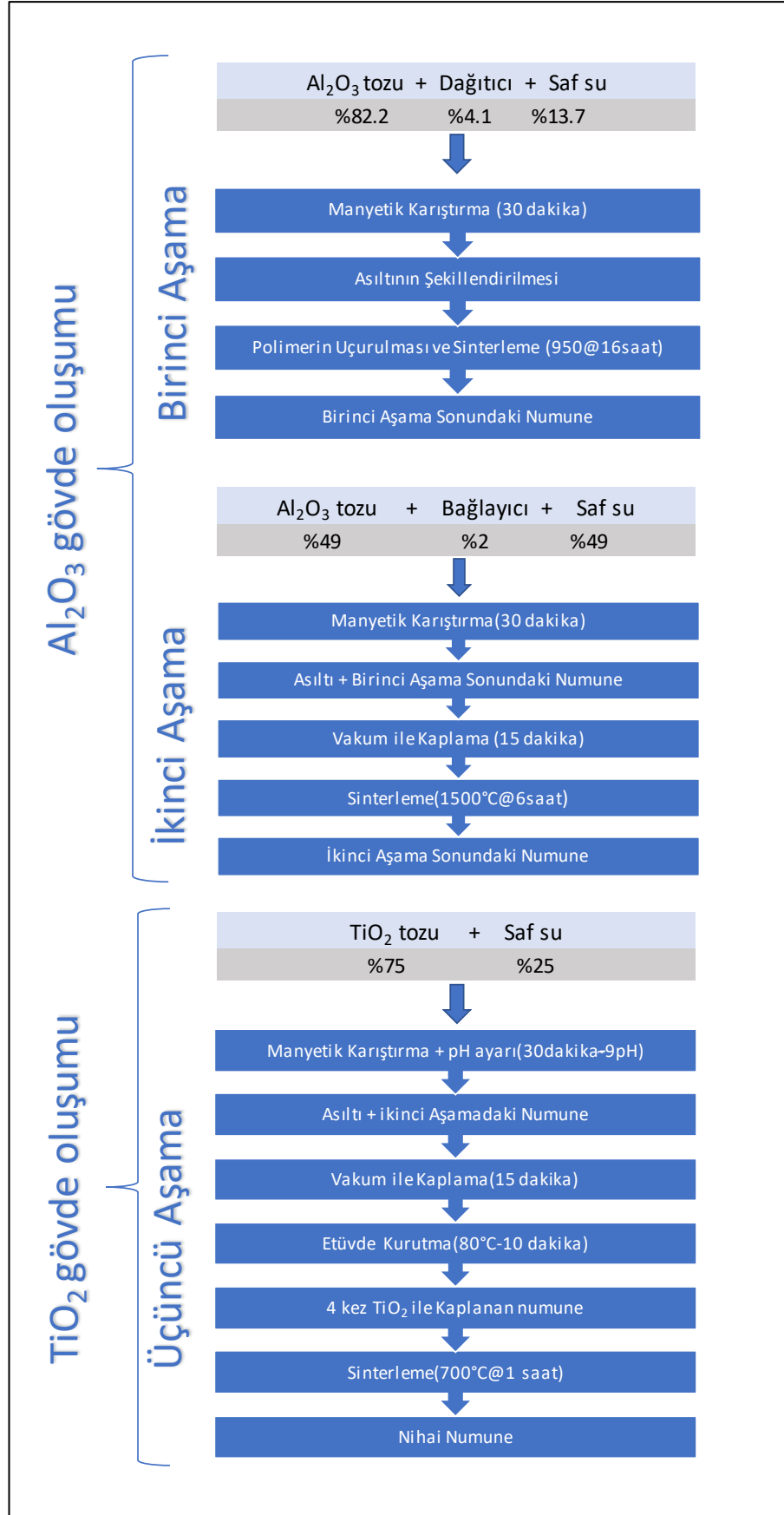
Birinci aşamada; %35.7 oranında ZnO tozu (Sigma Aldrich 96492), %7.15 oranında bağlayıcı (Gum Arabic, Merck) ve %0.035 oranında köpük giderici (Envirogem AD01) ile %57.12 oranında saf su karıştırılarak 3 mm çapında ZrO₂ bilyeler yardımıyla 180 devir/dak hızındaki değirmende 2 saat karıştırılır. Değirmenden çıkarılan karışım manyetik karıştırıcıya konularak oda sıcaklığında fazla su uçurularak %65 toz oranına sahip çamur kıvamı elde edilir. Oluşturulan asıltı çamuru 2 x 2 x 1 cm boyutuna sahip polimerik süngere replika yöntemiyle iyice yedirilerek süngerin şeklini alması sağlanır. Yapı içerisinde kapalı gözenek kalmayacak şekilde fazla çamur bünyeden hava yardımıyla uzaklaştırılır. Şekillendirilen polimer yapı 1 gün oda sıcaklığında kurumaya bırakılır ve daha sonra polimerin ve bağlayıcıların uçurulması ve yapının sinterleme işlemi sağlanmıştır. Sinterleme işleminin rejimi; 450°C'ye 0.25°C/dak ile çıkarılarak 1 saat beklenmiştir yapıdaki polimerin ve bağlayıcıların uçurulması sağlamıştır hemen akabinde 0.25°C/dak ile 950°C'de çıkılmıştır ve 16 saat beklenerek 5°C/dak ile oda sıcaklığına inilmiştir. Yapının temelini oluşturan polimerin uçulmasıyla bünye kırılğan yapıya sahip olmuştur. Bunun için yapıya mukavemet sağlamak amacıyla katı oranı azaltılmış sıvı oranı arttırılmış asıltı hazırlanır. İkinci aşamanın asıltısı; %49 ZnO tozu, %2 bağlayıcı ve %49 saf su 3 mm çapında ZrO₂ bilyeler yardımıyla 180 devir/dak hızındaki değirmende 2 saat karıştırılır. Elde edilen asıltı birinci aşaması biten numune ile vakum altında 15 dk bekletilerek kaplanır ve hava yardımıyla gözeneklerin içindeki asıltı uzaklaştırılır. Oda sıcaklığında 1 gün bekletilen numuneler 5 °C/dak ile 1200°C'ye çıkarılarak 2 saat beklenir ve daha sonra 10°C/dak ile oda sıcaklığına inilerek sinterlenme işlemi gerçekleştirilir. Böylece ZnO numuneleri daha yoğun hale getirilir ve mukavemet sağlanır. İkinci aşaması biten numunelerin yüzey alanı artmasını sağlamak sebebiyle tekrar bir kaplama işlemi gerçekleştirilir (Üçüncü aşama). İkinci aşamadaki gibi aynı şekilde asıltı hazırlanılarak aynı şekilde kaplama işlemi uygulanır. Kaplama yapılan sünger ZnO'ya bir kez daha aynı şekilde vakum altında kaplama yapılır. Üçüncü aşama yüzey alanı arttırma işlemi olduğu için yapıdaki tanelerin ince taneli olması istenir bu yüzden düşük sıcaklığa sahip bir sinterlenme işlemi gerçekleştirilir [Yassıtepe et al., 2008]. Bunun için 5°C/dak ile 950°C'ye çıkılır ve 1 saat beklenerek 5°C/dak ile oda sıcaklığına inilerek nihai numune elde edilir. Nihai ürün yüksek yüzey alanına sahip ZnO sünger yapısı sulardaki çevreyi kirleten RO 16 azo boyanın parçalanmasında fotokatalizör olarak kullanılacaktır.

3.1.2. TiO₂ Katalizörünün Üretim Süreci

TiO₂ katalizörünü üretme işlemi Şekil 3.3’de gösterildiği gibi 3 aşamada meydana gelmektedir. Birinci aşama ana bünyeyi oluşturmak için ve mukavemetli olması için ikinci aşama kısımları Al₂O₃ tozundan yapılan asıltıdan, yüzey alanını artması için üçüncü aşama kısmı TiO₂ tozundan yapılan asıltıdan meydana gelmektedir.

Şekil 3.3’de gösterildiği gibi birinci aşamada; %82.2 oranında Al₂O₃ tozu (Almatis C3000) ve %4.1 oranında dağıtıcı (MSE 821-A), %13.7 oranında saf suyla 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılarak %82 toz yoğunluğuna sahip homojen çamur hazırlanmıştır. Oluşturulan asıltı çamuru polimerik süngerin şeklini alması için süngere iyice yedirilmiş ve fazla asıltı çamuru hava yardımıyla bünyeden çıkarılmıştır. Bir gün oda sıcaklığında bekletilerek kuruması sağlanmış ve sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Birinci aşamadaki polimerin uçurulması ve sinterlenme işlemi ZnO katalizörünün birinci aşamadaki sinterlenme işlemiyle aynı şekilde yapılmıştır. Polimeri uçurulan Al₂O₃ bünye ZnO katalizöründeki gibi sağlamlaştırma işlemi yapılmıştır. Bunun için ZnO katalizörünün ikinci aşamasındaki gibi %49 oranına sahip Al₂O₃ tozu %2 oranında bağlayıcı ve %49 oranında saf suya sahip sıvı oranı arttırılmış asıltı hazırlanmıştır ve vakum altında 15 dk tutularak kaplanmıştır ve bir gün oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kaplanan Al₂O₃’ler 1500°C’de 3°C/dak ile çıkarılmış 6 saat 1500°C’de bekletilerek 6°C/dak ile soğumaya bırakılmıştır.

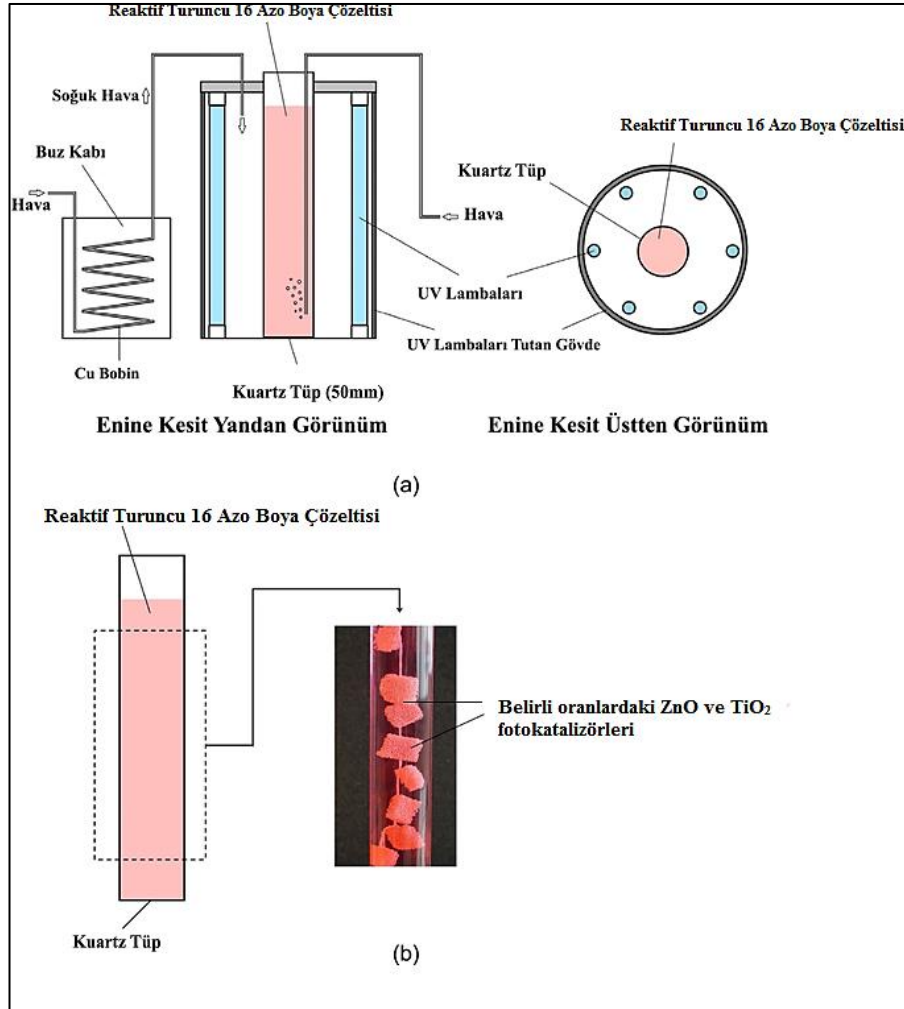
Sağlamlaştırılan Al₂O₃ bünye TiO₂ ile kaplanmıştır (Üçüncü aşama). Anataz faza sahip %75 oranına sahip TiO₂ tozu (Aldrich) ile %25 saf su manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılır. Oluşturulan asıltının asıltıda kalarak homojen olması için -9 pH’a sahip asıltı hazırlanır. İkinci aşaması biten Al₂O₃ bünyeler oluşturulan TiO₂ asıltısı ile vakum altında 15 dakika kaplanmıştır ve kuruması için 10 dakika 80°C’deki etüve bırakılmıştır. Kaplama işlemi 4 kez peş peşe gerçekleştirilmiştir. Isıtma rejimi 700°C olan fırına 1°C/dak ile çıkılarak 1 saat bekletilmiştir ve 1°C/dak ile oda sıcaklığına soğutularak sinterlenme işlemi gerçekleştirilerek nihai TiO₂ katalizörü oluşturulmuştur.



Şekil 3.3: TiO₂ katalizörün üretim şeması.

3.2. Fotokatalitik Reaktör Dizaynı

Boya çözeltisinin katalizörler ile UV ışık altında parçalanması laboratuvar ölçekli bir düzenek yardımıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: a) Reaktör tasarımı, b) Kuvartz tüp içindeki boya çözeltisi ve fotokatalizörler.

Silindirik bir kolon içerisine UV ışınları geçirebilen kuvars tüp yerleştirilmiştir. Silindirik kolonun yüzeyine 6 tane UV lamba hegzagonal şeklinde yerleştirilmiştir. Lambaların enerjilerinden dolayı sistem ısınacağından bu ısınmayı engellemek üzere kolon ile lambalar arasına soğuk hava üflenmiştir. Soğuk hava, bir kap içerisine su-buz karışımı konularak havanın bakır bobinden geçirilmesiyle elde edilmiştir. Fotokatalitik tepkimelerin gerçekleşmesi için çözülmüş oksijene ihtiyaç vardır ve zaman içinde tepkimeleri stabilize etmek için tüpün içindeki oksijen miktarı azalmıştır.

Bu sebepten ötürü kuvars tüp içine de hava üflenmiştir ve Şekil 3.4-a’da gösterilmiştir. Kuvars tüp içerisine RO 16 çözeltisi 20 mg/L konsantrasyonunda hazırlanmış ve çözelti içerisine ZnO:TiO₂ sayı oranları 1:0, 1:1, 0:1 olacak şekilde fotokatalitik parçalanma gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4-b).

3.3. Renk Gideriminin Hesaplanması

Üretilen katalizörlerin renk giderim işlemi UV ışığı altında reaktör yardımıyla gerçekleştirilmiştir. RO 16 azo boya çözeltisi 20 mg/L olarak hazırlanmıştır ve 20 g katalizör sisteme yerleştirilmiştir. UV ışığı altında RO16 boyanın molekülünün zaman içerisinde parçalanması, deney sırası boyunca her 15 dakikada bir deney düzeneğinden çözeltisi numunesi alınarak spektrometre cihazıyla absorpsiyon değerleriyle saptanmıştır. Renk giderim yüzdesi konsantrasyon ile hesaplanmasından dolayı absorpsiyon değeri Denklem 3.1’deki eşitlikle konsantrasyon değerine çevrilir.

$$Absorpsiyon = 0.02328 \times konsantrasyon \quad (3.1)$$

Denklem 3.1’deki 0.02328 sayısı RO 16 azo boya konsantrasyonunun sabit sayısıdır. Denklem 3.1’den elde edilen konsantrasyon değerleri %Renk giderim hesabı için Denklem 3.2 kullanılır.

$$\%Renk \text{ giderimi} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada C₀:boyanın başlangıç konsantrasyonu ve C_t: t zamanındaki konsantrasyonu ifade eder.

3.4. Yapılan Analizler

Çalışmada tane boyutu analizi, x-ışınları karakterizasyon analizi, taramalı elektron mikroskopi analizi ve toplam organik karbon analizleri yapılmıştır.

3.4.1. Tane Boyutu Analizi

Deneylerde kullanılan başlangıç tozlarının tane boyut dağılımı, tane boyutu analiz cihazıyla hesaplanmıştır (Malvern Instruments, Zetasizer). Tane boyutu dağılım grafiği burgular ve irdelemeler bölümü altında gösterilmektedir.

3.4.2. X-Işınları Karakterizasyon (XRD) Analizi

Başlangıç tozların faz analizi Cu-K α ışınlamıyla XRD cihazı ile yapılmıştır (Rigaku Dmax 200). XRD grafiği, burgular ve irdelemeler bölümü altında gösterilmektedir.

3.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobisyle üretilen katalizörlerin farklı büyütmedeki mikrografisine bakılarak mikroyapı karakterizasyonu yapılmıştır (SEM, Philips XL30 SFEG). SEM görüntüleri burgular ve irdelemeler bölümü altında gösterilmektedir.

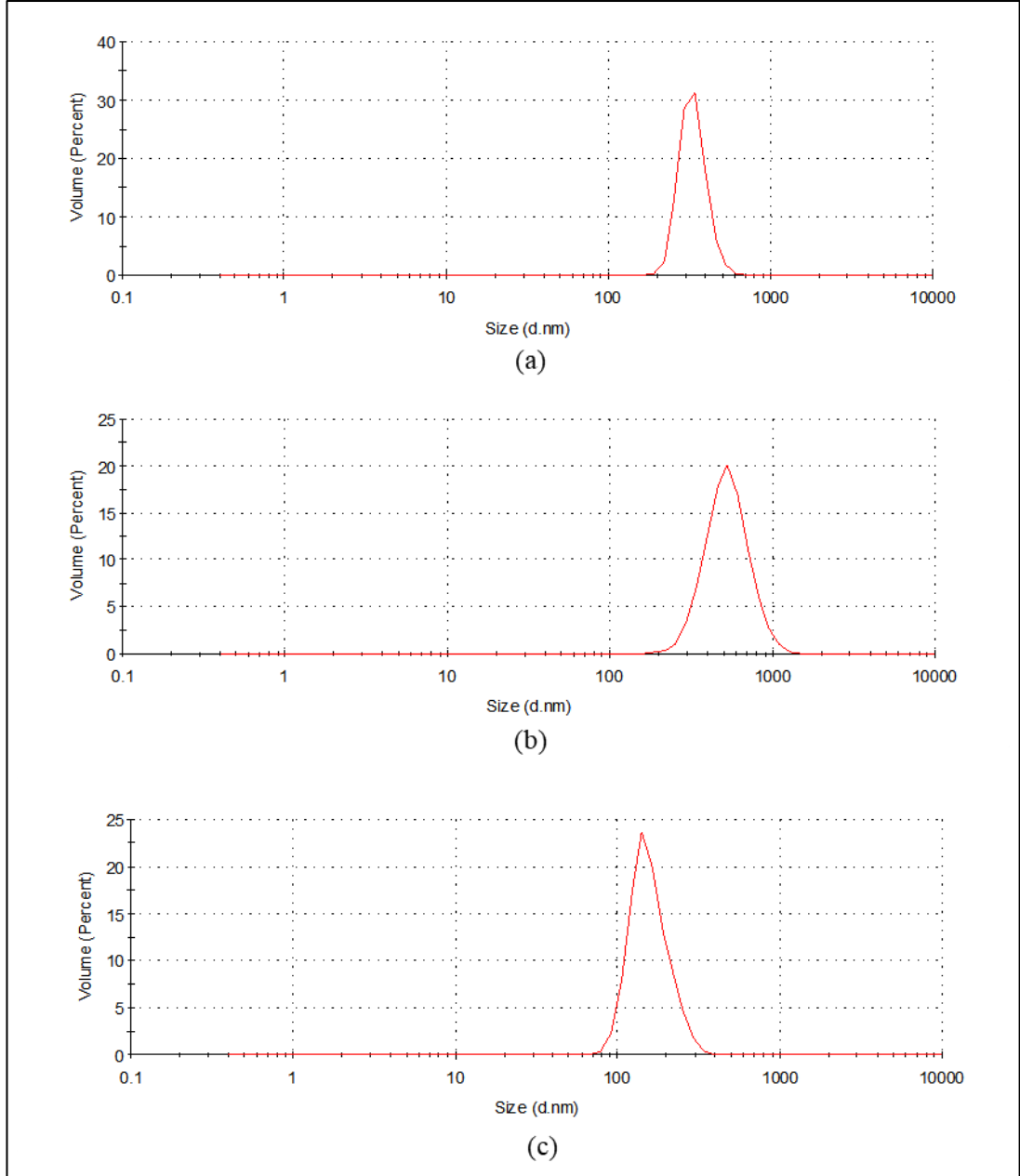
3.4.4. Toplam Organik Karbon (TOC) Analizi

RO16'nın parçalanmasından farklı olarak, yan ürünlerin bu aşamada elimine edilerek farklı bir parametre oluşturmalarının önüne geçilmesi gereklidir. Bu nedenle, mineralizasyon kapsamı toplam organik karbon (TOC) giderimi yüzdesi TOC cihazı (Hach-Lange IL-550) ile hesaplanarak elde edilmiştir. Deney başlangıcında ve sonunda boya çözeltisinden alınan numunelerle TOC değerleri hesaplanmıştır. TOC sonuçları burgular ve irdelemeler bölümü altında gösterilmektedir.

4. BULGULAR VE İRDELEMELER

4.1. Başlangıç Malzemelerin Karakterizasyonu

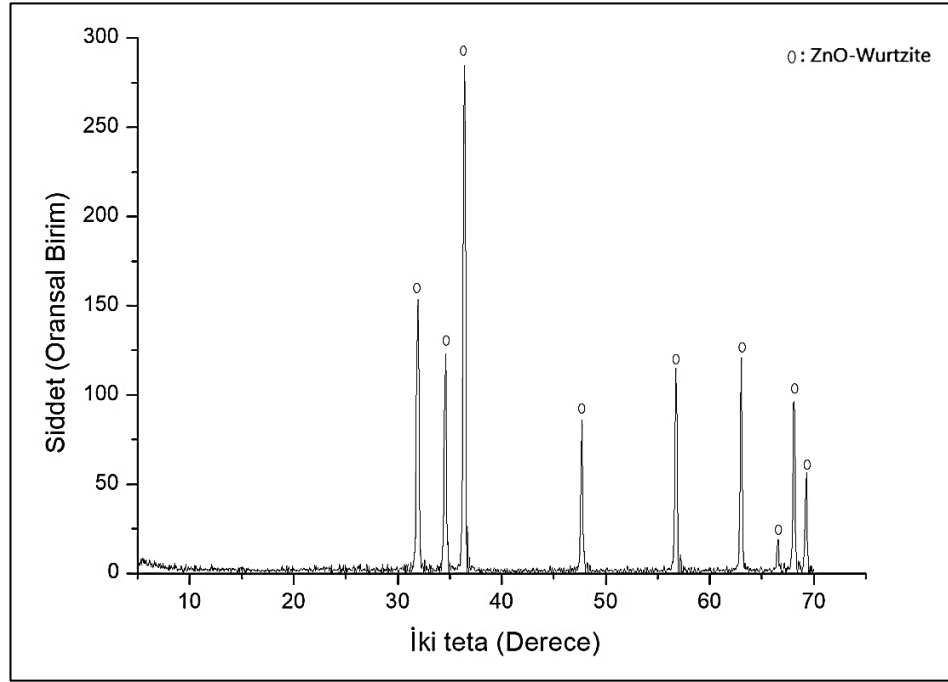
ZnO, Al₂O₃ ve TiO₂ tozları için tane boyutu analizi Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



Şekil 4.1: a) ZnO b) Al₂O₃ c) TiO₂ tozlarının tane boyutu analizi.

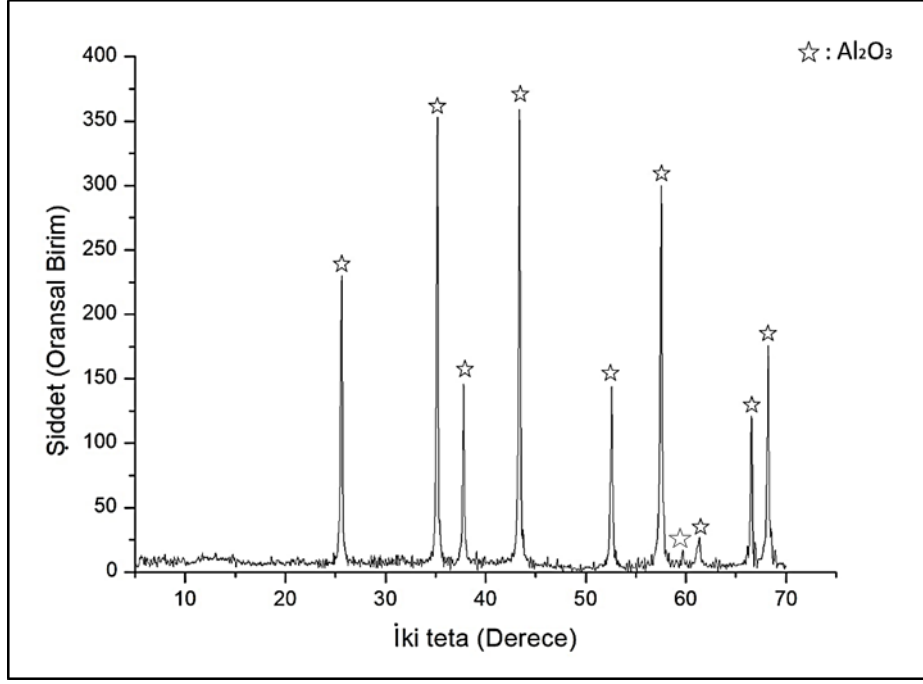
ZnO tozunun uniform tane boyut dağılımı vardır ve mikron altı seviyesinde yaklaşık 310 nm'dir. Al_2O_3 tozunun uniform tane boyut dağılımı vardır ve yaklaşık 416 nm'dir. TiO_2 tozunun uniform tane boyut dağılımı vardır ve yaklaşık 134 nm'dir.

Şekil 4.2'de ZnO tozunun faz analizi sonucu gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi kristal bir faza sahiptir ve wurtzite yapısındadır.



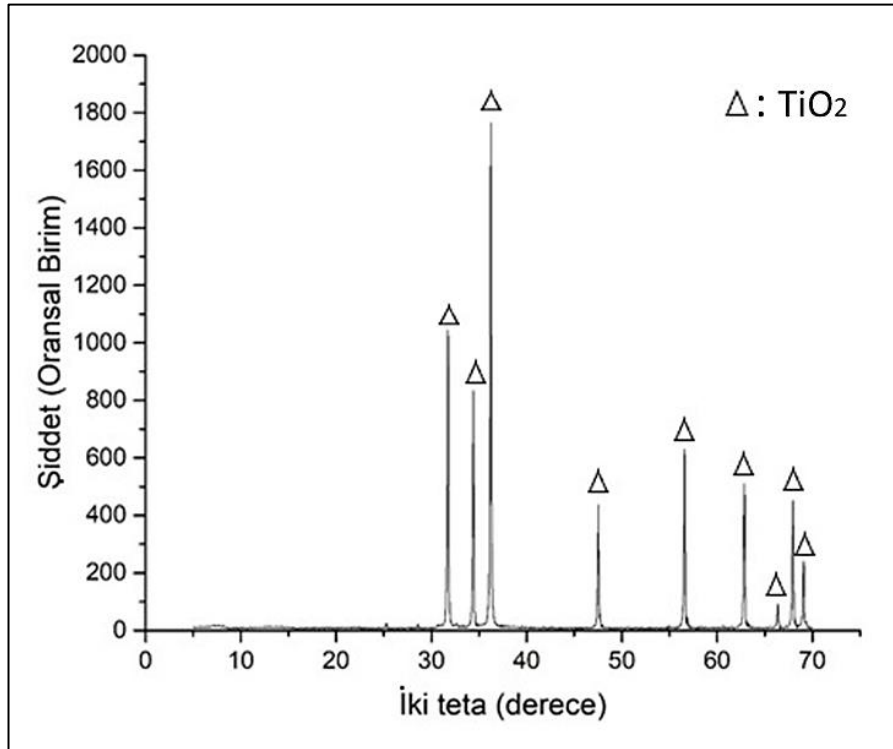
Şekil 4.2: ZnO tozunun XRD sonucu, şiddet 2 teta açısı ile gösterimi.

Al_2O_3 tozunun faz analizi Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, XRD analizi sonucunda Al_2O_3 tozu alfa alümina kristal yapısına sahiptir.



Şekil 4.3: Al_2O_3 tozunun XRD sonucu, şiddet 2 teta açısı ile gösterimi.

TiO_2 tozunun faz analizi Şekil 4.4'te gösterilmektedir. XRD sonucu kristal yapıya sahiptir ve TiO_2 tozu faz yapısı anataz fazıdır.



Şekil 4.4: TiO_2 tozunun XRD sonucu, şiddet 2 teta açısı ile gösterimi.

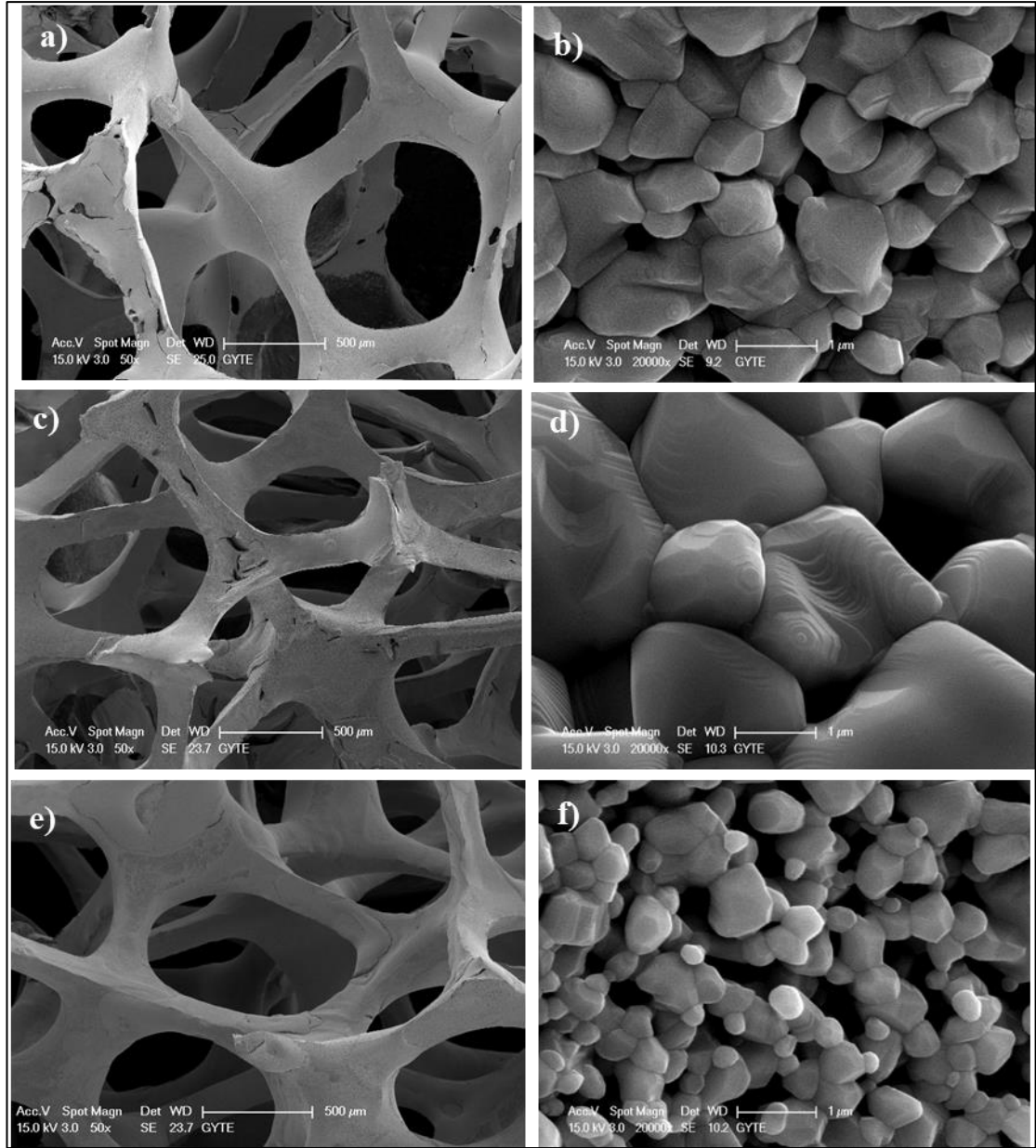
4.2.Mikroyapı İncelenmesi

Üretilen katalizörlerin her aşamasında istenilen özellikleri sağlamasını öğrenmek amacıyla SEM görüntüleri incelenmiştir. ZnO katalizörüne ait SEM görüntüleri Şekil 4.5'te gösterilmektedir.

Şekil 4.5-a ve 4.5-b'de ZnO katalizörünün replika yöntemiyle kaplandıktan sonra polimer uçurumu (450°C) ve sinterlenmesi (950°C) sonrasındaki mikroyapı görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 4.5-a'da küçük büyütmede katalizörün gözenekli yapıya sahip olduğu ve yapıda kollar üzerinde çatlakların olduğu gözlenmektedir. Çatlakların oluşumunun nedenleri; replika yöntemi kullanılması sebebiyle büyük miktarlardaki polimerin yapıda mevcut olmasıyla sinterleme ile yapıdan ayrılması ve sinterlenme sonrası yapının hassas bir yapıya sahip olması nedeniyle çatlakların olduğu söylenebilir. Şekil 4.5-b'de daha büyük büyütme SEM mikrografisi mevcuttur. Mikro yapıdan da görüldüğü gibi taneler belirli bir yoğunluktadır.

Şekil 4.5-c ve 4.5-d'de ikinci kaplama yapıp sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüleri gösterilmektedir. Bu yapı birinci kaplama sonundaki katalizöre göre mekanik açıdan daha iyi bir durumdadır. Çatlaklar birinci sinterleme sonundaki numuneye göre daha az olduğu görülmektedir. Şekil 4.5-b'de ikinci sinterleme (1200°C) sonunda tane boyutunun büyüdüğü, büyük boşlukların olduğu ve yoğunlaşmanın arttığı görülmektedir.

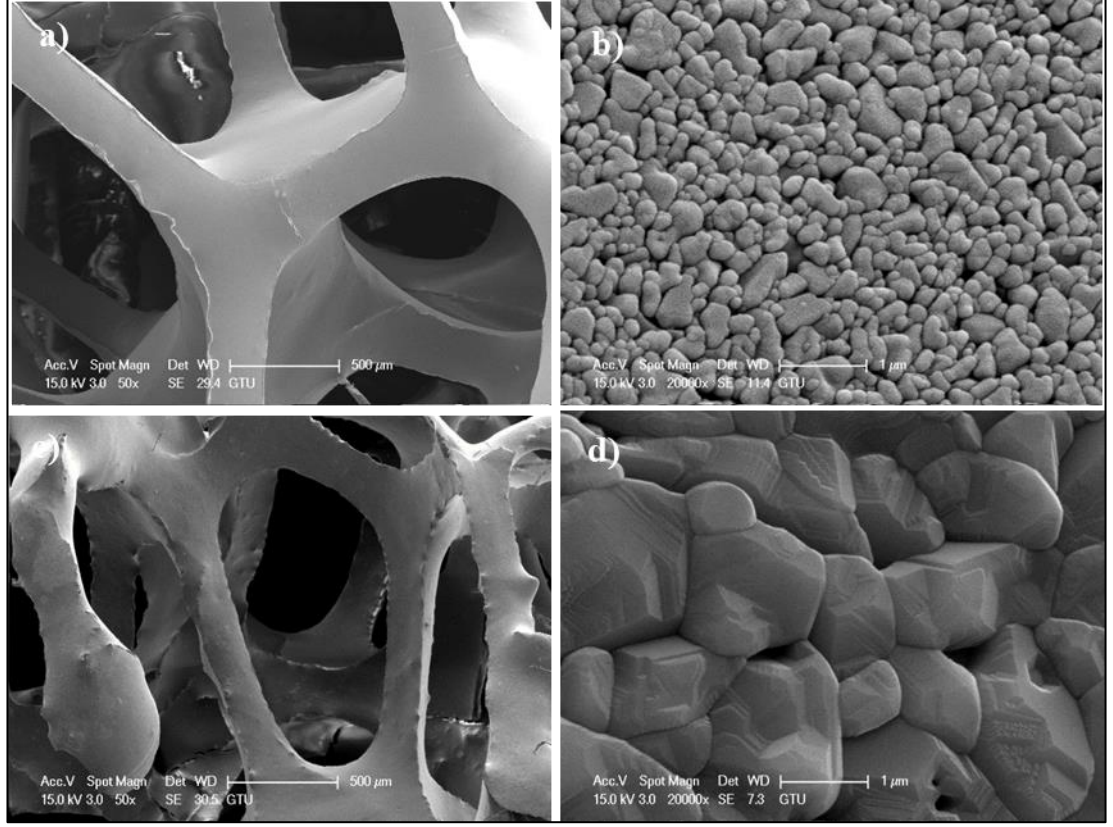
Şekil 4.5-e ve 4.5-f üçüncü kaplama yapılarak sinterlenmiş katalizör numunesinin nihai mikroyapı görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 4.5-e'de görüldüğü gibi istenilen ağ yapısına sahip çatlak bakımından minelize edilmiş yapı mevcuttur. Üretilen nihai katalizörün yüzey alanı bakımından artış gösterdiği ve görece boşluklu yapıya sahip olduğu Şekil 4.5-f'de görülmektedir. Nihai katalizörün mikro yapılarından da anlaşılabacağı üzere ağ yapılı, ince ve boşluklu bir yapı elde edilerek fotokatalitik açıdan gerekli olan yüksek yüzey alana sahip katalizör elde edilmiştir.



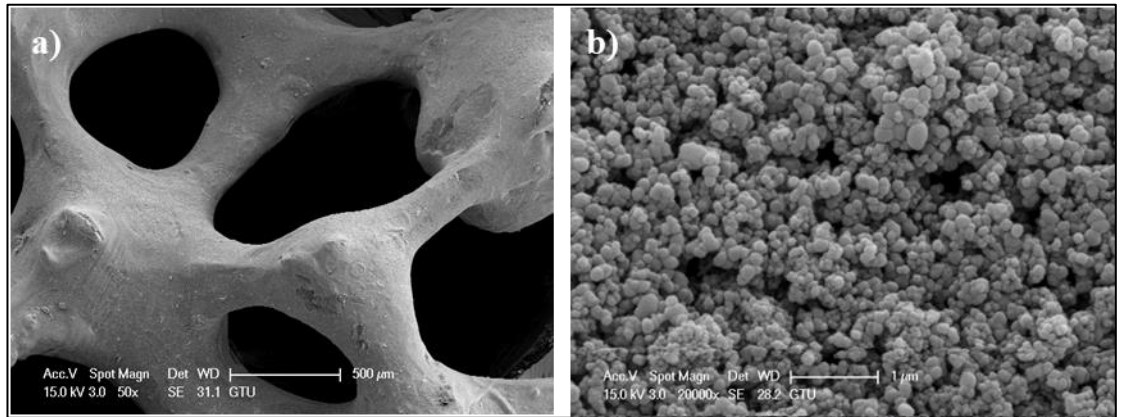
Şekil 4.5: Sinterlenmiş ağ yapılı ZnO'nin SEM mikroagrafları; 1.kaplama sonundaki a) 50x b) 20000x büyütme, 2. kaplama sonundaki sonundaki c) 50x d) 20000x büyütme, 3.kaplama sonundaki sonundaki d) 50x e) 20000x büyütme.

TiO₂ katalizörünün üretimi için ana alt gövdeyi oluşturmak için Al₂O₃ tozu kullanılmıştır. Şekil 4.6'da Al₂O₃ kaplamaya ait SEM mikroyapısı gösterilmektedir. Şekil 4.6-a ve 4.6-b'de birinci kaplama ve sinterleme (950°C) sonrasındaki mikroyapıları görüntüleridir. Yapı mekanik açıdan istenilen dayanıklılığa sahip özellikleri göstermiştir. Polimerin uçurulması sırasında yapıda yok denilecek kadar az çatlak oluşmuştur (Şekil 4.6-a). Şekil 4.6-b büyük büyütmedeki mikroyapısı mevcuttur. Şekildeki görüntüde görüldüğü gibi belirli bir yoğunluk kazanımı söz

konusudur. Şekil 4.6-c ve 4.6-d'de ikinci kaplama ve sinterleme (1500°C) sonrası mikroyapı görüntüleri gösterilmektedir. Ağ yapısı korunmaktadır (Şekil 4.6-c) ve taneler yoğunluk kazanarak büyümüşlerdir (Şekil 4.6-d).



Şekil 4.6: Sinterlenmiş ağ yapılı TiO_2 katalizörünün Al_2O_3 kaplama kısmının SEM mikrografları; 1.kaplama sonundaki a) 50x b) 20000x büyütme, 2. kaplama sonundaki sonundaki c) 50x d) 20000x büyütme.



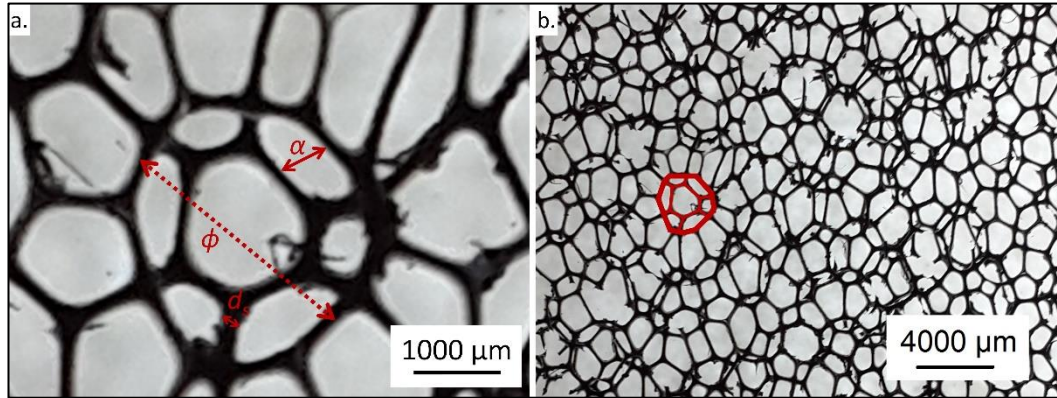
Şekil 4.7: Sinterlenmiş ağ yapılı TiO_2 katalizörünün 3. kaplama sonrası SEM mikrografları a) 50x b) 20000x büyütme.

Şekil 4.7’de nihai TiO_2 katalizörünün küçük ve büyük büyütmedeki SEM mikroyapı görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 4.7-a’da görüldüğü üzere boşluk çerçevesi küçülmüştür. Yapı yoğunluk kazanmış ve Şekil 4.6-b’de yüzey alanında bir artış gözlenmiştir.

4.3. Topografik Özelliklerin Belirlenmesi

Özelliklerin tam anlamıyla kıyaslanabilmesi için katalizörlerin oluşturulmasında kullanılan polimerin (poliüretan sünger) topografik özellikleri incelenmiştir.

Poliüretan süngerlere ilişkin optik görüntü Şekil 4.8’de verilmiştir. Bunların makro ölçekteki topografik özellikleri ise Tablo 4.1’de özetlenmiştir. Polimerik malzemeler oldukça esnek ve yüksek gözenekliliğe sahiptir ve üç boyutta açık gözenekli iskelet yapıya sahip olduklarından dolayı mevcut çalışmada replikasyon sürecinde şablon altlık olarak seçilmişlerdir. Oldukça düşük PPI numarası, gözenekli yapıya sahip olması nedeniyle yeterince UV ışığını ağ yapılı katalizörün içine sızabilmesi sebebiyle tercih edilmişlerdir.



Şekil 4.8: PU süngerlerin a) yüksek ve b) düşük büyütmelerdeki optik görüntüleri.

Tablo 4.1: PU köpüğün topolojik özellikleri.

Ortalama Hücre Boyu* (Φ , μm)	2800 ± 40
Ortalama Pencere Boyu* (α , μm)	800 ± 80
Dal Çapı* (d_s , μm)	181 ± 10
PPI (inç başına boşluk) Numarası	24
* 10 ölçümün aritmetik ortalaması ve standart sapması.	

Ağ yapılı ZnO ve TiO₂ katalizörlerin topografik özellikleri hesaplanmıştır. Katalizörlerin SEM mikroyapı görüntüsüyle ortalama hücre boyutu (Φ), ortalama pencere boyu (α), dal çapı (d) ve PPI numarası katalizör farklı yerlerinden alınan ölçüm ile hesaplanmıştır. Literatürde [Inayat,2011] yapılan çalışmadan referans alınarak spesifik yüzey alanı, spesifik hacim ve gözeneklilik hesapları yapılmıştır. Makro gözeneğe sahip katalizörler incelendiğinde tetrakaidekahedron türü, dalların ve boşluklar iç bükey üçgensel geometriye sahip olduğu kabullenilerek ilgili formülasyonlar kullanılarak hesaplanmıştır.

Gözenekliliği hesaplamak amacıyla literatürdeki [Inayat,2011] Denklem 4.1 kullanılmıştır. Denklem için gerekli katı hacmi için arşimet metodu kullanılmıştır ve global hacim için numunenin her bir boyutunun farklı yerlerinden ölçümler alınarak hesaplanmıştır.

$$\varepsilon = \left[1 - \frac{\text{Katı Hacmi}}{\text{Global Hacmi}} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

Spesifik hacim hesabı için Denklem 4.2 kullanılmıştır [Inayat,2011].

$$V_s = \frac{\text{Global Hacim}}{\text{Numune Ağırlığı}} \quad (4.2)$$

Spesifik yüzey alanı için Denklem 4.3 kullanılmıştır [Inayat,2011].

$$A_s = 6.49 \frac{[1 - 0.971(1 - \varepsilon)^{0.5}]}{\Phi(1 - \varepsilon)^{0.5}} (1 - \varepsilon) \quad (4.3)$$

Bu denklemlerle hesaplanan ağ yapılı ZnO ve TiO₂'nin topolojik özellikleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Tablo 4.2'de görüldüğü üzere TiO₂ katalizörünün dal çapı ZnO katalizörün dal çapına göre kalındır ve ortalama pencere boyutu küçüktür. Mikroyapı görüntülerinden de görüldüğü üzere bu durumlar gözlenmektedir (Şekil 4.5 ve 4.7). Bunun nedeni başlangıç tozlarından kaynaklanabilir. Al₂O₃ tozunun tane boyutu (416 nm) ZnO tozunun tane boyutuna (310 nm) göre daha büyük boyuta sahiptir. Bu yüzden ağ yapısını oluşturan gövdeyi daha geniş dal çapı ve daha küçük pencere boyutunu oluşturmuştur. Bu durum gözenekliliği ve spesifik hacminde

etkilemektedir. TiO_2 katalizörün gözenekliliği (%49.39) ZnO katalizörün gözenekliliğine (%91.5) göre daha azdır. TiO_2 katalizörün spesifik hacmi 3573 mm^3 ZnO katalizörün spesifik hacmi 2278 mm^3 'tür. Spesifik yüzey alanı bakımından her iki katalizörün değeri ($0.59 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$) aynıdır.

Tablo 4.2: Ağ yapılı ZnO ve TiO_2 'nin topolojik özellikleri.

	ZnO	TiO₂
Ortalama Hücre Boyu [†] (Φ , μm)	2261 ± 440	2372 ± 359
Ortalama Pencere Boyu [†] (α , μm)	903 ± 25	836 ± 232
Dal Çapı [†] (d_s , μm)	160 ± 12	236 ± 62
PPI (inç başına boşluk) Numarası	36	15
Gözeneklilik ^{*,††} (ϵ , %)	91.5 ± 0.02	49.39 ± 9.6
Spesifik Hacim ^{††} (V_s , mm^3/g)	2278 ± 440	3573 ± 633
Spesifik Yüzey Alanı ^{**,††} (A_s , mm^2/mm^3)	0.59 ± 0.04	0.59 ± 0.07
[†] 100 ölçümün aritmetik ortalaması ve standart sapması. ^{††} 20 ölçümün aritmetik ortalaması ve standart sapması. * Arşimet Prensibi kullanılarak ölçülen katalizörlerin hacminin boşluklar dâhil edilerek dikdörtgen olarak kabul edilen hacme olan oranının 1'den çıkarılmasıyla elde edilmiştir. ** Inayat ve ark. tarafından ifade edilen formülizasyona göre tetrakaidekahedron modeli ve üçgensel dal boşlukları kabul edilerek hesaplanmıştır.		

4.4. Fotokatalitik Renk Giderimi

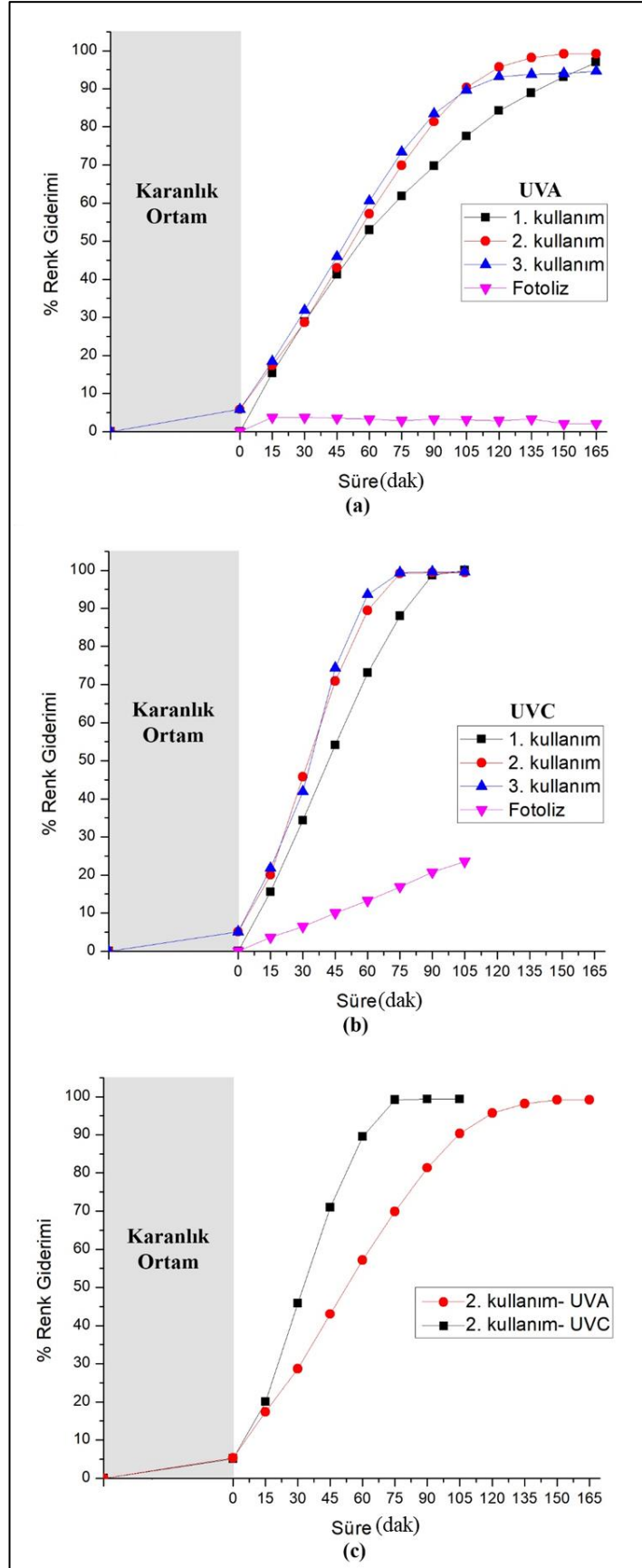
RO 16 azo boyası 20 mg/L sulu çözelti olarak seyreltilmiştir. RO 16 azo boya çözeltisinin üretilen katalizörler ile UVA ve UVC dalga boylarında (Sırasıyla; Philips Actinic BL8 ve Philips G8 T5 lambaları kullanılarak) ve ışık şiddetleri sırasıyla 3.18 mW/cm^2 ile 3.54 mW/cm^2 (Lutron) olmak kaydıyla laboratuvar ortamında bir düzenek yardımıyla parçalanması gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, 20 mg/L 'lik konsantrasyona sahip 500 mL boya çözeltisi ve ağ yapılı katalizörler kuvars tüp içerisine ve altı adet UV ışığının tam orta kısmına yerleştirilmiştir. Katalizörler $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ sayı oranları 1:0, 1:1, 0:1 olacak şekilde fotokatalitik parçalanma gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik parçalanma işlemi gerçekleştirilmeden önce, 1 saat karanlık ortamda katalizörler boya

çözültüsüne daldırılmış vaziyette bekletilmiştir. Katalizörlerin tekrar kullanımlarını inceleyebilmek için birer gün arayla 3 gün deney yapılmıştır. Her gün deneyden sonra katalizörler UVA ışığı altında saf su ortamında bekletilerek yüzeyine yapışan moleküllerin temizlenmesi ve yüzeyinin aktif hale gelmesi sağlanmıştır. RO 16 boyada katalizör kullanılmadan UVA ve UVC ışığı altında fotoliz deneyi yapılmıştır ve sırasıyla değerleri %2.05 ve %23.53'tür.

4.4.1. RO16 Azo Boya Molekülünün ZnO Katalizörüyle Renk Giderimi

UVA ve UVC ışıklarıyla yapılan deneyler sırasıyla 165 ve 105 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9’da RO 16 boyanın ZnO katalizörleriyle UVA ve UVC dalga boylarının renk giderim yüzdelere etkisi ve ayrıca katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği görülmektedir.

Şekil 4.9-a'da UVA ışığı altında yapılan 165 dakika deney sonucunda ilk ve 3. kullanımda renk giderimi sırasıyla, %96.41 ve %94.63 olduğu görülmektedir. 3. kullanımdaki verimliliği düşmektedir ve bunun nedeni katalizörlerin tekrar kullanılmasıyla yüzeylerinin kirlenmesidir. 2. kullanım sonundaki renk giderim değeri %99.18'dir. Bu renk giderimin artmasının nedeni; katalizörlerin kullanıldıktan sonra bir gece boyunca UV ışığı altında saf su içerisinde bekletilerek katalizörlerin yüzeylerinde temizlenme işlemi yapılmasıdır. Bu temizlenme işlemi sırasında, literatürde de belirtildiği gibi yüzeyler hidroksil bakımından zenginleşmekte ve UV altında aktif hidroksil radikalleri oluşmaktadır [Sun et al., 2011] [Becker et al. 2001]. Ayrıca, deney başlatılmadan önce UV ışığı olmadan katalizör boya çözeltisi içerisinde 60 dakika bekletilmiştir. Bu sayede boyanın katalizörün yüzeyine adsorplanarak renk giderimi yüzdesinde yanlış bir sonuç meydana getirmemiştir. Deney sonuçlarına bakıldığında, 1. kullanım için boya katalizör yüzeyine adsorplanmamıştır. Temizleme işlemi gerçekleştirilen diğer kullanımlar için katalizör yüzeyine bir adsorplanma meydana gelmiştir (Şekil 4.9). Şekil 4.9-b'de UVC ışığı altında 105 dakika sonundaki renk giderimi gösterilmektedir. UVC ışığı altında yapılan 105 dakikalık deney sonucunda ilk ve 3.kullanımda renk giderimi sırasıyla, %100 ve % 99.59'dur. Tekrar kullanım bakımından bakıldığında en iyi renk giderimi 1. kullanım sonunda elde edilmiştir ve renk giderim değeri %100'dür.



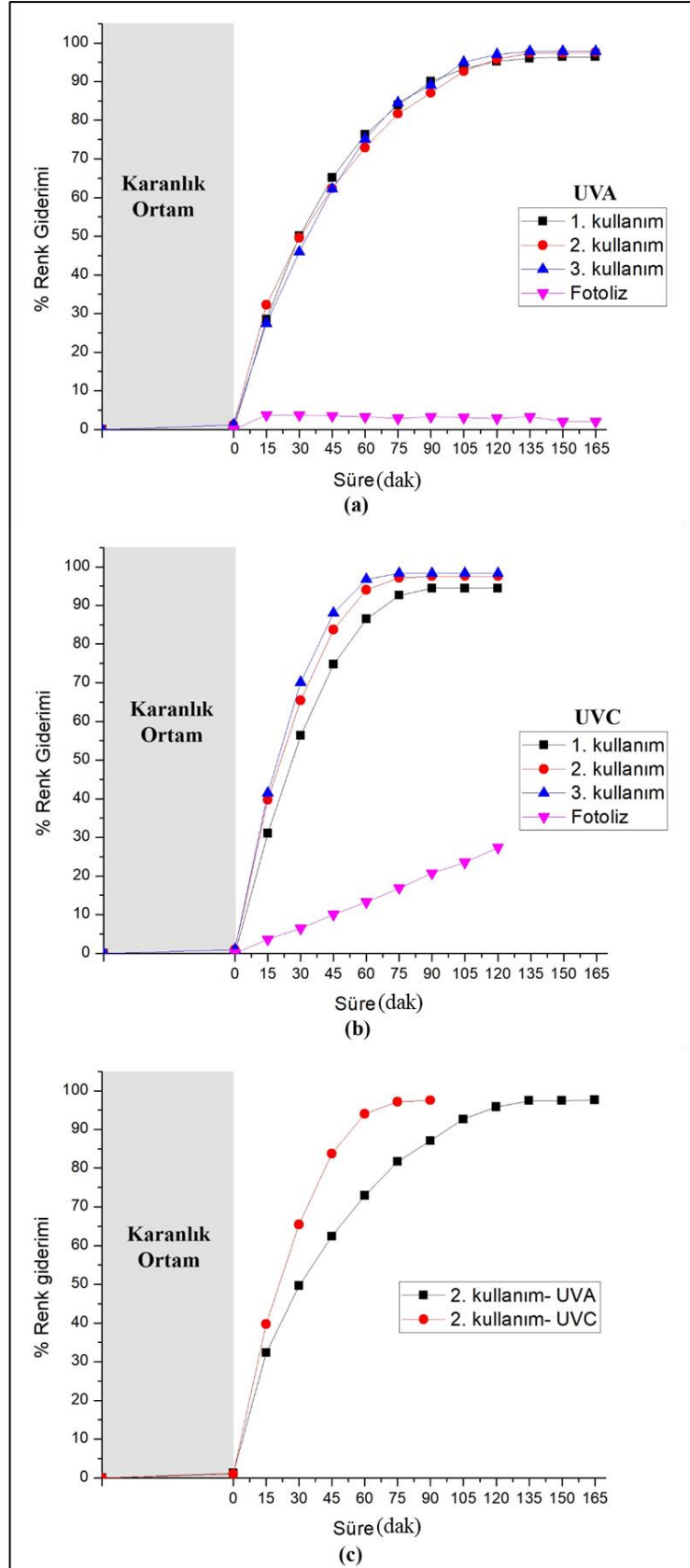
Şekil 4.9: ZnO katalizörünün a) UVA b) UVC ışıǒı altındaki renk giderimi c) UVA ve UVC'deki 2.kullanımları.

Şekil 4.9-c’de UVA- UVC altında 2. kullanımları gösterilmektedir. UVC ışığı altında UVA’ya göre renk giderimi daha kısa sürede meydana gelmektedir. Bunun nedeni UVC ışığının dalga boyunun ve enerjisinin etkisidir. UVC altında çok daha hızlı renk giderimi elde edilmiş olsa da, gün ışığı dağılımındaki varlığından ötürü UVA dalga boyundaki fotokataliz tercih edilmelidir [VanLoon et al., 2010].

4.4.2. RO16 Azo Boya Molekülünün TiO₂ Katalizörüyle Renk Giderimi

UVA ve UVC ışıklarıyla yapılan deneyler sırasıyla 165 ve 120 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10’da RO 16 boyanın TiO₂ katalizörleriyle UVA ve UVC dalga boylarının renk giderim yüzdelerine etkisi ve ayrıca katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği gösterilmektedir.

Şekil 4.10-a’da UVA ışığı altında yapılan 165 dakika deney sonucunda ilk ve 3. kullanımda renk giderimi sırasıyla, %96,41 ve %97,81 olduğu görülmektedir. 3. kullanımdaki verimliliği düşmemektedir. 2. kullanım sonundaki renk giderim değeri ise %97,61’dir. İlk kullanımdan sonra renk giderimin artmasının nedeni; katalizörlerin kullanıldıktan sonra bir gece boyunca UV ışığı altında saf su içerisinde bekletilerek katalizörlerin yüzeylerinin temizlenme işlemi uygulanmasıdır. Bu temizlenme işlemi sırasında, literatürde de belirtildiği gibi yüzeyler hidroksil bakımından zenginleşmekte ve UV altında aktif hidroksil radikalleri oluşmaktadır [Sun et al., 2011] [Becker et al. 2001]. Ayrıca, UV ışığı olmadan katalizör boya çözeltisi içerisinde 60 dakika bekletilmiştir. Bu sayede boya katalizörün yüzeyine adsorplanarak renk giderimi yüzdesinde yanlış bir sonuç meydana getirmemiştir. Deney sonuçlarına bakıldığında, 1. kullanım için boya katalizör yüzeyine adsorplanmamıştır. Temizleme işlemi gerçekleştirilen diğer kullanımlar için katalizör yüzeyine bir adsorplanma meydana gelmiştir. Bunun nedeni de yine belirtildiği gibi yüzeylerin hidroksil bakımından zenginleşmesine yol açmasıyla daha aktif hale gelmiş olması olabilir.



Şekil 4.10: TiO_2 katalizörünün a) UVA b) UVC ışığı altındaki renk giderimi c) UVA ve UVC'deki 2.kullanımları.

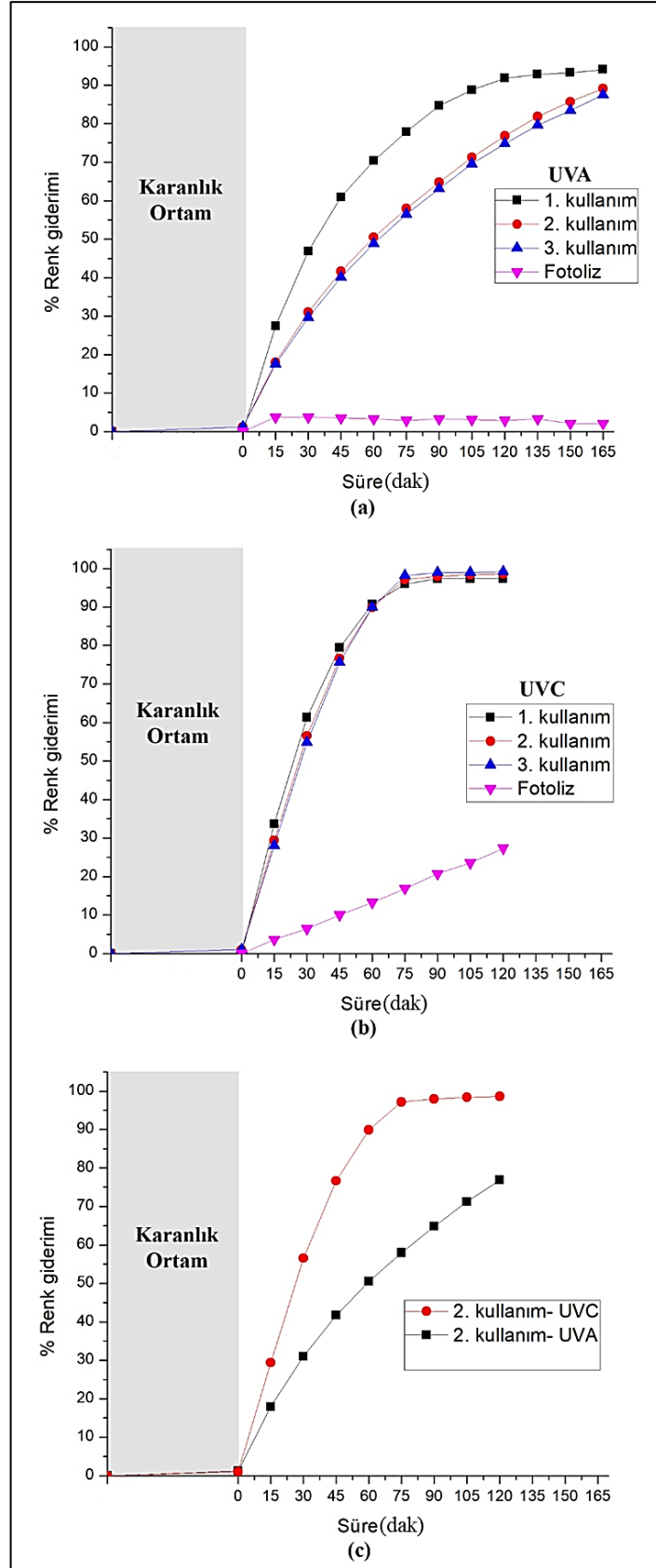
Şekil 4.10-b’de UVC ışığı altında 120 dakika sonundaki renk giderimi gösterilmektedir. UVC ışığı altında yapılan 120 dakikalık deney sonucunda 1., 2. ve 3.kullanım renk giderimi sırasıyla, %94.46, %97.53 ve %98.35’dir. Deney sonuçlarına bakıldığında, tekrar kullanım bakımından en iyi renk giderimi 3. kullanım sonunda elde edilmiştir. Buradan anlaşıldığı üzere TiO_2 katalizörlerinin UVC ışığı altında yapılan deney sonucunda, kullanımla yüzeylerinde kirlenme sorunu olmayarak boyanın parçalanmasında etkin rol oynamaktadırlar.

Şekil 4.10-c’de UVA-UVC altında 2. kullanımları gösterilmektedir. UVA ve UVC ışığı altındaki renk giderim hızlarına bakıldığında UVC ışığı altındaki deney daha kısa sürede meydana gelmektedir. Bunun nedeni UVC ışığının dalga boyunun ve enerjisinin etkisidir. UVC altında çok daha hızlı renk giderimi elde edilmiş olsa da, gün ışığı dağılımındaki varlığından ötürü ve enerji sarfiyatı bakımından UVA dalga boyundaki fotokataliz ortamı tercih edilmelidir [VanLoon et al., 2010].

4.4.3. RO16 Azo Boya Molekülünün $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ Katalizörüyle Renk Giderimi

UVA ve UVC ışıklarıyla yapılan deneyler sırasıyla 165 ve 120 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11’de RO 16 boyanın $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ katalizörleriyle UVA ve UVC dalga boylarının renk giderim yüzdelere etkisi ve ayrıca katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği görülmektedir.

Şekil 4.11-a’da UVA ışığı altında yapılan 165 dakika deney sonucunda 1., 2. ve 3. kullanımda renk giderimi sırasıyla, %94.07, %89.13 ve %87.5 olduğu görülmektedir. Kullanım miktarı arttıkça renk giderim yüzdesi düşmektedir bunun nedeni katalizörlerin tekrar kullanılmasıyla yüzeylerinin kirlenmesidir. Deney sonunda kullanılan katalizörler bir gece boyunca UV ışığı altında saf su içerisinde bekletilerek katalizörlerin yüzeylerinde temizlenme işlemi yapılmıştır fakat diğer deneylerdeki gibi temizleme sonrası kullanımlarda renk gideriminde bir artış meydana gelmemektedir. Ayrıca, deney başlamada önce UV ışığı olmadan katalizör boya çözeltisi içerisinde 60 dakika bekletilmiştir. Bu sayede boya katalizörün yüzeyine adsorplanarak renk giderimi yüzdesinde yanlış bir sonuç meydana getirmemiştir. Deney sonuçlarına bakıldığında, 1 saat boya içinde karanlık ortamda bekletilen katalizörlerde 1. kullanım için boya katalizör yüzeyine adsorplanmamıştır.

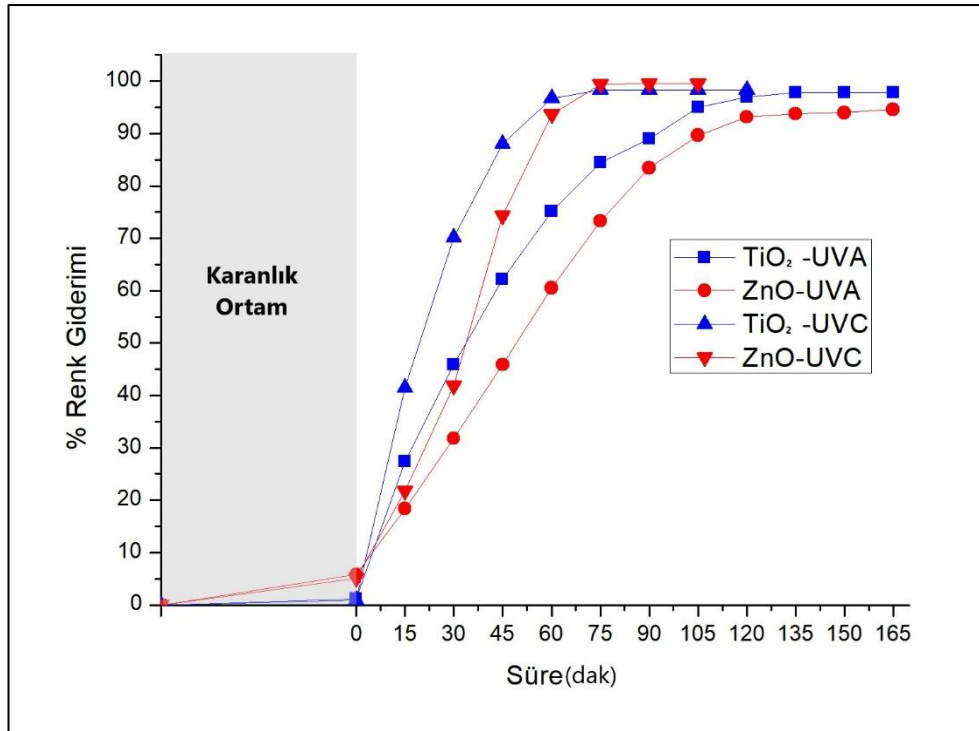


Şekil 4.11: ZnO:TiO₂ katalizörünün a) UVA b) UVC ışığı altındaki renk giderimi c) UVA ve UVC'deki 2.kullanımları.

Şekil 4.11-b’de UVC ışığı altında 120 dakika sonundaki renk giderimi gösterilmektedir. UVC ışığı altında yapılan 120 dakikalık deney sonucunda 1., 2. ve 3.kullanım renk giderimi sırasıyla, %96.37, %98.59 ve %99.19’dir. Deney sonuçlarına bakıldığında, tekrar kullanım bakımından en iyi renk giderimi 3. kullanım sonunda elde edilmiştir. Bu renk giderimin artmasının nedeni; katalizörlerin kullanıldıktan sonra bir gece boyunca UV ışığı altında saf su içerisinde bekletilerek katalizörlerin yüzeylerinde temizlenme işlemi yapılması olabilir.

Şekil 4.11-c’de UVA-UVC altında ZnO:TiO₂ katalizörlerin fotokataliz sonucu 2. kullanımları gösterilmektedir. UVA ve UVC ışığı altındaki renk giderim hızlarına bakıldığında UVC ışığı altındaki deney daha kısa sürede meydana gelmektedir. Bunun nedeni UVC ışığının dalga boyunun ve enerjisinin etkisidir.

4.4.4. Saf TiO₂ Katalizörüyle Saf ZnO Katalizörünün Renk Gideriminin Karşılaştırılması



Şekil 4.12: Saf ZnO ve saf TiO₂ katalizörlerinin UVA ve UVC ışığı altındaki üçüncü kullandaki renk giderimlerinin karşılaştırılması.

RO 16 boyanın parçalanmasında kullanılan saf halde kullanılan ZnO ve TiO₂ katalizörlerin 3.kullanımları kıyaslandığında kıyaslandığın da UVA ve UVC ışığı

altında TiO₂ katalizörü daha hızlı boyayı parçaladığı ve renk giderimi yüzdesi olarak daha yüksek değere sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.12). Deney sonucundaki % renk giderimlerine bakıldığında UVA ışığı altında ZnO ve TiO₂'nin renk giderimleri sırasıyla %94.63 ve %97.81'dir. UVC ışığı altındaki ZnO ve TiO₂'nin renk giderimleri sırasıyla %99.59 ve %98.35'tir. Katalizörler yüzey alanı bakımından aynı alana sahip olmasına rağmen TiO₂ katalizörü daha iyi parçalanma hızı göstermektedir.

4.5. TOC Sonuçları

TOC sonuçları, deney başlarken ve deney sonunda (UVA için 165.dk, UVC için 105. dk) alınan boya numunelerinden ölçülmüştür. Tablo 4.3'te ZnO katalizörüyle yapılan deneyde elde edilen TOC giderimi gösterilmektedir. UVA ve UVC ışığındaki TOC sonuçları sırasıyla %35 ve %57'dir.

Tablo 4.3: ZnO katalizörün UVA-UVC altında tekrar kullanım bakımından en iyi sonuç alınan kullanımların yüzde TOC değeri.

Işık Kaynağı	TOC giderimi (%)
UVA	35
UVC	57

Tablo 4.4'te TiO₂ katalizörüyle yapılan deneyde elde edilen TOC giderimi gösterilmektedir. UVA ve UVC ışığındaki TOC sonuçları her iki durumda da %100'dür. Bu sonuçtan da anlaşılabileceği üzere TiO₂ katalizörü RO 16 boyasını tamamen parçalayarak H₂O, CO₂ vb. gibi arabileşiklerini oluşturmuştur.

Tablo 4.4: TiO₂ katalizörün UVA-UVC altında tekrar kullanım bakımından en iyi sonuç alınan kullanımların yüzde TOC değeri.

Işık Kaynağı	TOC giderimi (%)
UVA	100
UVC	100

ZnO:TiO₂ katalizörleriyle yapılan deney için %Renk Giderim sonuçları iyi olmadığı için TOC analizi çalışması yapılmamıştır.

4.6. Kinetik Hesaplamalar

RO16 boyanın UVA ve UVC ışığı altında bozunmasında (parçalanması) birinci derece kinetik model davranış gösterdiği saptanmıştır ve kinetik sabitleri hesaplanmıştır. Kinetik sabiti değerleri hesaplanırken Denklem 4.4'in integrali alınarak Denklem 4.5 kullanılmıştır. $\ln C_0/C_t$ -zaman grafiği çizilerek grafiğin eğiminden kinetik sabiti değerleri bulunmuştur. Tablo 4.5'te RO 16 boyanın ZnO katalizörüyle UVA ve UVC ışığı altındaki parçalanma kinetik sabitleri ve R² değerleri ve Şekil 4.13'de RO 16 boyanın ZnO katalizörüyle UVA ve UVC ışığı altındaki parçalanmasının kinetik sabiti grafiği gösterilmektedir.

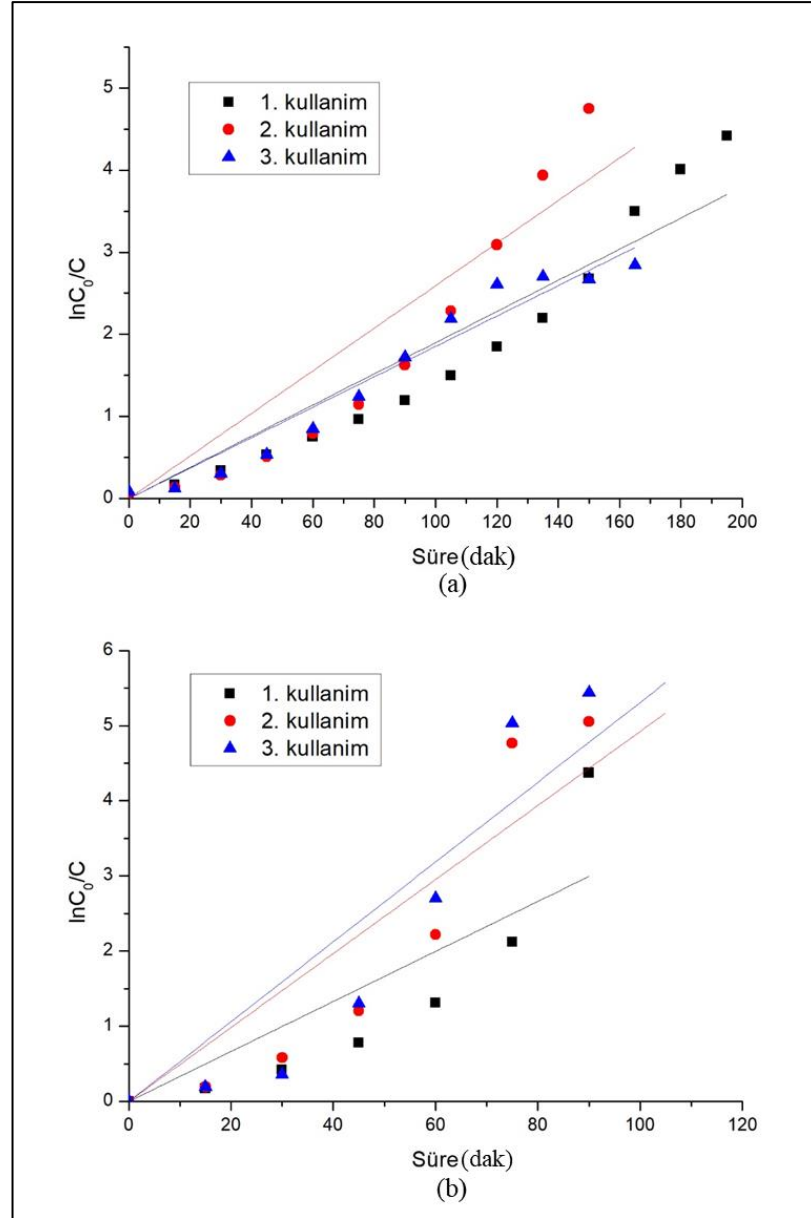
$$\frac{dC}{dt} = kC \quad (4.4)$$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad (4.5)$$

Bu denklemde C₀: boyanın başlangıç konsantrasyonu (mg/L), C_t: t zamanındaki konsantrasyonu(mg/L), k: kinetik sabiti (dak⁻¹) ve t: o andaki zamanı ifade eder.

Tablo 4.5: RO 16 boyanın ZnO katalizörüyle UVA ve UVC ışığı altındaki parçalanma kinetik sabitleri ve R² değerleri.

Reaktif Turuncu 16	UVA		UVC	
	k (dak⁻¹)	R²	k (dak⁻¹)	R²
1. Kullanım	0.01898	0.963	0.03328	0.845
2. Kullanım	0.02593	0.948	0.04923	0.940
3. Kullanım	0.01852	0.984	0.0531	0.941



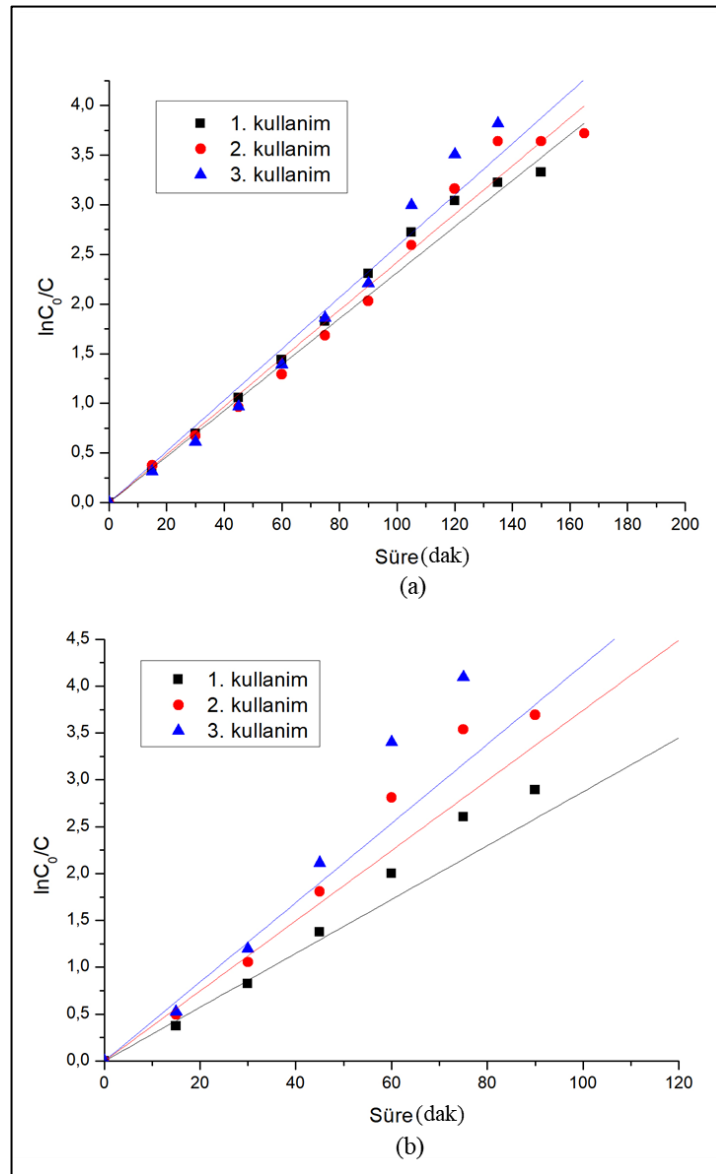
Şekil 4.13: ZnO katalizörüyle a) UVA b) UVC ışığı altındaki $\ln C/C_0$ -süre grafiği.

Tablo 4.5'te RO 16 boyanın ZnO katalizörüyle UVA ve UVC ışığı altındaki parçalanma kinetik sabitleri ve R^2 değerleri gösterilmektedir. En yüksek kinetik sabiti değeri renk giderimin en yüksek değeriyle aynı olup, UVA ışığı altında 2.kullanım UVC ışığı altında 3. kullanımda elde edilmiştir.

Tablo 4.6'da RO 16 boyanın TiO_2 katalizörüyle UVA ve UVC ışığı altındaki parçalanma kinetik sabitleri ve R^2 değerleri, Şekil 4.14'te RO 16 boyanın TiO_2 katalizörüyle UVA ve UVC ışığı altındaki parçalanmasının kinetik sabiti grafiği ve gösterilmektedir.

Tabla 4.6: RO 16 boyanın TiO₂ katalizörüyle UVA ve UVC ışığı altındaki parçalanma kinetik sabitleri ve R² değerleri.

Reaktif Turuncu 16	UVA		UVC	
	k (dak ⁻¹)	R ²	k (dak ⁻¹)	R ²
1. Kullanım	0.0231	0.991	0.02873	0.979
2. Kullanım	0.0242	0.994	0.03743	0.971
3. Kullanım	0.0258	0.991	0.04226	0.962



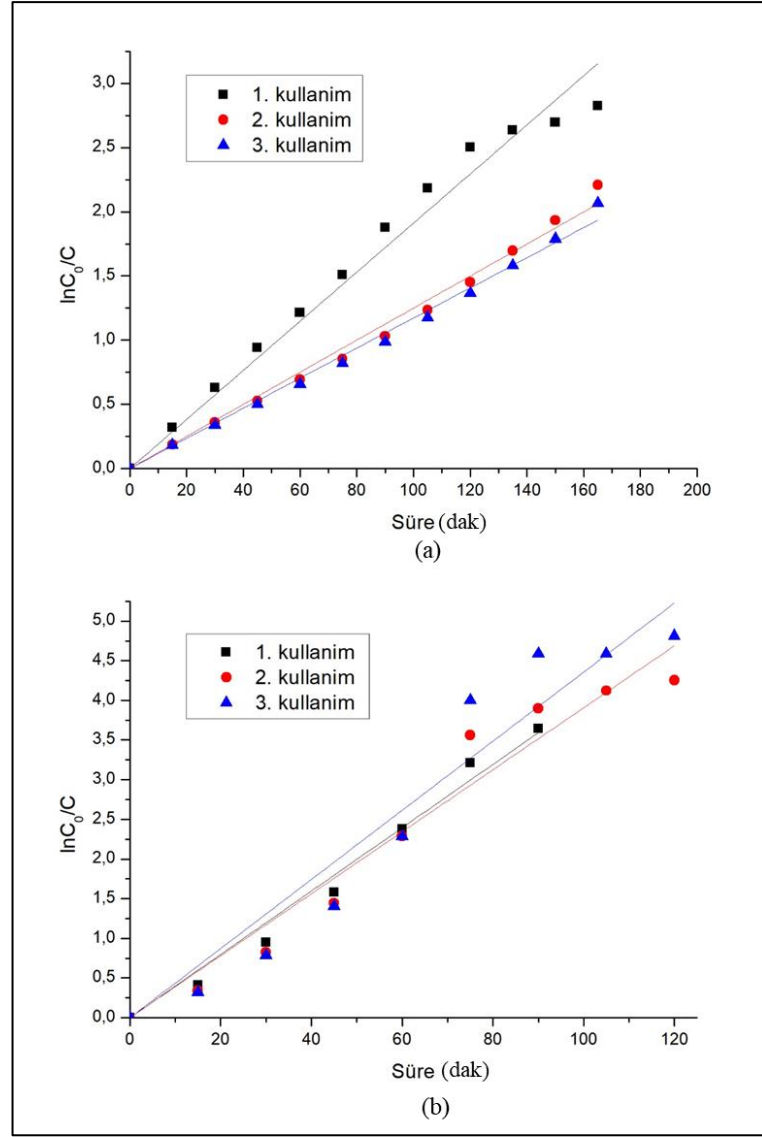
Şekil 4.14: TiO₂ katalizörüyle a) UVA b) UVC ışığı altındaki $\ln C/C_0$ -süre grafiği.

Tablo 4.6’da RO 16 boyanın TiO_2 katalizörüyle UVA ve UVC ışığı altındaki en yüksek parçalanma kinetik sabiti değeri renk giderimin en yüksek değeriyle aynı olup, UVA ve UVC ışığı altında 3.kullanımda elde edilmiştir.

Tablo 4.7’de RO 16 boyanın $\text{TiO}_2\text{:ZnO}$ katalizörüyle UVA ve UVC ışığı altındaki parçalanma kinetik sabitleri ve R^2 değerleri ve Şekil 4.15’te RO 16 boyanın $\text{TiO}_2\text{:ZnO}$ katalizörüyle UVA ve UVC ışığı altındaki parçalanmasının kinetik sabiti grafiği gösterilmektedir. En yüksek kinetik sabiti değeri UVA ışığı altında 1.kullanım UVC ışığı altında 3. kullanımda elde edilmiştir. Bu sonuçlar RO 16 boyanın $\text{TiO}_2\text{:ZnO}$ katalizörüyle UVA ve UVC ışığı altındaki parçalanmasındaki renk giderimi sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir.

Tablo 4.7: RO 16 boyanın ZnO:TiO_2 katalizörüyle UVA ve UVC ışığı altındaki parçalanma kinetik sabitleri ve R^2 değerleri.

Reaktif Turuncu 16	UVA		UVC	
	k (dak⁻¹)	R²	k (dak⁻¹)	R²
1. Kullanım	0.01912	0.993	0.0399	0.993
2. Kullanım	0.0125	0.997	0.03907	0.984
3. Kullanım	0.01173	0.997	0.04357	0.975



Şekil 4.15: ZnO:TiO₂ katalizörüyle a) UVA b) UVC ışığı altındaki $\ln C/C_0$ -süre grafiği.

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Genel Sonuçlar

Fotokatalizör renk gideriminde en çok kullanılan yarıiletken ZnO ve TiO₂ tozlarından katalizörler replika yöntemi kullanılarak ayrı ayrı kendi kendini destekleyen katalizörler üretilmiştir. Mikroyapı incelenmesi yapıldıktan sonra istenilen özelliklerde ağısı ve ince taneli katalizörler üretildiği gözlenmiştir. Katalizörler için topografik özellikleri de incelenmiştir. Topografik özelliklere bakıldığında spesifik yüzey alanları her iki katalizörün değeri için 0.59 mm²/mm³'dir. ZnO katalizörünün TiO₂ katalizörüne göre dalçapı, hücre boyu ve spesifik hacmi daha düşük değere sahip olup, pencere boyu ve gözenekliliği daha yüksek değere sahiptir.

RO 16 azo boya 20 mg/L olarak hazırlanmıştır ve 20 g katalizör sisteme yerleştirilerek boyanın parçalanmasını incelemek için renk giderimleri hesaplanmıştır. Bütün deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında renk giderimi açısından TiO₂ katalizörüyle yapılan deneyler diğer deneylere göre daha hızlı bir parçalama meydana getirmekte ve daha etkili bir sonuç elde edildiği görülmüştür. Kullanımların tekrarlanması bakımından TiO₂ katalizörleriyle yapılan deneyler ZnO ve ZnO:TiO₂ katalizörleriyle yapılan deneylerin aksine kullanımlar arttıkça renk giderimi verimliliğinde bir düşme olmamaktadır. ZnO'nin ve TiO₂'nin birbirini tamamlayıcı özelliklerinin bir araya getirilerek kullanılması amacıyla ZnO:TiO₂ ile renk giderimi çalışması yapılmıştır ve saf halde kullanılan daha düşük renk giderimi sonuçları elde edilmiştir. Bütün deneylerde UVA ve UVC ışığı altındaki renk giderim hızlarına bakıldığında UVC ışığı altındaki deney daha kısa sürede meydana gelmektedir. Bunun nedeni UVC ışığının enerjisinin yüksek olmasıdır. UVC altında çok daha hızlı renk giderimi elde edilmiş olsa da, gün ışığı dağılımındaki varlığından ötürü ve enerji sarfıyatı bakımından UVA dalga boyundaki fotokataliz ortamı tercih edilmelidir.

TOC analizi sonuçları karşılaştırıldığında TiO₂ katalizörlerinin ZnO katalizörlerine göre RO16 azo boyasını daha çok parçalayarak karbon artışına sebebiyet verdiği gözlenmiştir. Bu sonuç fotokatalitik aktivede TiO₂ katalizörünün daha iyi fotokatalitik aktivite göstermesiyle örtüşmektedir.

Kinetik modelleme çalışmasında 1. mertebeden kinetik model olduğu tespit edilmiştir. En yüksek renk giderimin olduğu deneylerde kinetik sabitleri de en yüksek değere sahiptir.

5.2. Öneriler

- TiO_2 ağ yapılı katalizörünün gözenekliliğini arttırmak, dal çapı kalınlığı azaltmak ve pencere boyutunun büyütülme çalışması,
- Renk giderimi deneyi başlamadan önce 60 dakika boya çözeltisinde bekletilmesinde katalizörün yüzeyine boyanın adsorbe olmasının nedenin araştırılması,
- ZnO ve TiO_2 katalizörü kullanımları sonrasında bir gece UV ışığı altında saf su içerisinde bekletilerek katalizörlerin yüzeylerinde temizlenme işlemi renk giderimi yüzdesini arttırırken, $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ renk giderimi deneyinde yüzeyi temizleme işlemi uygulanasında renk giderimi veriminin azalmasının nedenin araştırılması yapılması önerilmektedir.

KAYNAKÇA

- Akyol A., Bayramoglu M., (2008), "The degradation of an azo dye in a batch slurry photocatalytic reactor", *Chemical Engineering and Processing*, 47(12), 2150-2156.
- Becker T., Hövel S., Kunat M., Boas C., Burghaus U., Wöll C., (2001), "Interaction of hydrogen with metal oxides: the case of the polar ZnO(0001) surface", *Surface Science*, 486, L502-L506.
- Bhatkhande, D.S., Pangarkar V.G., Beenackers A. AC. M, (2002), "Photocatalytic degradation for environmental applications", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(1), 102–116.
- Brown M.A., Devito S.C., (1993), "Predicting azo-dye toxicity", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23, 249–324.
- Burnside S.D., Shklover V., Barbe C., Comte P, Arendse., F., Brooks K., Grätzel M., (1998), "Self-Organization of TiO₂ Nanoparticles in Thin Films", *Chemistry of Materials*, 10, 2419-2425.
- Chakrabarti S., Dutta B.K., (2004), "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst", *Journal of Hazardous Material*, 112(3), 269–278.
- Chen C.C., Fan H.J., Jang C.Y., Jan J.L., Lin H.D., Lu C.S., (2006), "Photooxidative N-de-methylation of crystal violet dye in aqueous nano-TiO₂ dispersions under visible light irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 184, 147–154.
- Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C., (2010), "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review", *Water Research*, 44(10), 2997–3027.
- Clark W., Broadhead P., (1970), "Optical absorption and photochromism in iron-doped rutile". *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3(5), 1047–1050.
- Colombo P., (2006), "Conventional and novel processing methods for cellular ceramics", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364, 109-124.
- De Freitas A.M., Sirtori C., Lenz C.A., Zamora P.G.P., (2013), "Microcystin-LR degradation by solar photo-Fenton, UV-A/photo-Fenton and UV-C/H₂O₂: A comparative study", *Photochemical and Photobiological Sciences*, 12(4), 696-702.
- Egerton T.A., Purnama H., (2014), "Does hydrogen peroxide really accelerate TiO₂ UV-C photocatalyzed decolouration of azo-dyes such as Reactive Orange 16?", *Dyes and Pigments*, 101, 280-285.

Erdemoglu S., Aksu S.K., Sayilkan F., Izgi B., Asilturk M., Sayilkan H., Frimmel F., Güçer Ş., (2008), "Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC-MS", *Journal of Hazardous Materials*, 155, 469–476.

Forro L., Chauvet O., Emin D., Zuppiroli L., Berger H., Lévy F., (1994), "High mobility *n*-type charge carriers in large single crystals of anatase (TiO₂), *Journal of Applied Physics*, 75, 633.

Fujishima A., Honda K., (1972), "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, 238(5358), 37–38.

Fujishima A., Rao T. N., Tryk, D.A., (2000), "Titanium dioxide photo – catalysis", *Journal Photochemistry Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(1), 1–21.

Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A., (2007), "Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(14), 2664-2672.

Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. A., (2008), "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena", *Surface Science Reports*, 63(12), 515–582.

Grätzel M., Kalyanasundaram K., (1994), "Artificial photosynthesis: efficient dye-sensitized photoelectrochemical cells for direct conversion of visible light to electricity", *Current Science*, 66, 706–714.

Harris A.W., Ludden B.P., Blaikley D.C.W., (1992), "The production of titania thin film waveguides by dc reactive magnetron sputtering", *Vacuum*, 43(1–2), 143–147.

Hengerer R., Bolliger B., Erbudak M., Grätzel M., (2000), "Structure and stability of the anatase TiO₂ (101) and (001) surfaces", *Surface Science*, 460, 162-169.

Hernandez-Alonso M.D., Fresno F., Suarez S., Coronado M.J., (2009), "Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities", *Energy Environmental Science*, 2(12), 1231–1257.

Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., (1995), "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96.

Inayet A., Freund H., Zeiser T., Schwieger W., (2011), "Determining the specific surface area of ceramic foams: The tetrakaidehedra model revisited", *Chemical Engineering Science*, 66, 1179-1188.

Jagadish C., Pearton S., (2006), "Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications", 1st Edition, Elsevier Publications.

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

Kenanakis G., Giannakoudakis Z., Vernardou, D., Savvakis C., Katsarakis N., (2010), “Photocatalytic degradation of stearic acid by ZnO thin films and nanostructures deposited by different chemical routes”, *Catalysis Today*, 151(1–2), 34–38.

Kisch H., (2015), “Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications”, 1st Edition, Wiley-VCH: Weinheim.

Konyar M., (2011), “ ZnO/TiO₂ Kompozit Yapısının Şerit Döküm Yöntemiyle Üretilmesi Ve Fotokatalitik Verimlerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Konyar M., Yatmaz, H. C., Öztürk K., (2012), “Sintering temperature effect on photocatalytic efficiencies of ZnO/TiO₂ composite plates”, *Applied Surface Science*, 258(19), 7440–7447.

Layman P., (1996), “Outlook brightens for titanium dioxide following recent business pickup”, *Chemical Engineering News*, 74 (4), 13–14.

Lee J.W., Choi S.P., Thiruvengatachari R., Shim W.G., Moon H., (2006), “Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes”, *Dyes and Pigments*, 69, 196–203.

Lee S., Park B.H., Oh S.G., (1997), “In-situ ellipsometric investigation of TiO₂ thin-film initial growth”. *Journal of Korean Physical Society*, 31(2), 352–356.

Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T., (1995), “Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results”, *Chemical Reviews*, 95(3), 735–758.

Liqiang J.E.A., (2006), “Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photo - catalytic activity”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(12), 1773–1787.

Liu G., Wang L., Yang H.G., Cheng H.M., Lu G.Q., (2010), “Titania-based photocatalysts - Crystal growth, doping and heterostructuring”, *Journal of Materials Chemistry*, 20(5), 831-843.

MacLeod H.A., (2001), “Thin-Film Optical Filters”, 1st Edition, Adam Hiliger Ltd.

Migliorini F.L., Braga N.A., Alves S.A., Lanza M.R.V., baldan M.R., Ferreira N.G., (2011), “Anodic oxidation of wastewater containing the Reactive Orange 16 Dye using heavily boron-doped diamond electrodes”, *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 1683-1689.

Ohko Y., Hashimoto K., Fujishima A., (1997), “Kinetics of photocatalytic reactions under extremely low-intensity UV illumination on titanium dioxide thin films”, *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(43), 8057–8062.

Orignac X., Vasconcelos H.C., Du X.M., Almeida R.M., (1997), “Influence of solvent concentration on the microstructure of SiO_2 – TiO_2 sol–gel films”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8(1–3), 243–248.

Pekakis P., Xekoukoulotakis N.P., Mantzavinos D., (2006), “Treatment of textile dyehouse wastewater by photocatalysis”, *Water Research*, 40, 1276–1286.

Pelaez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., Falaras P., Kontos A. G., Dunlop P.S.M., Hamiltone J.W.J., Byrne J.A., O'Sheaf K., Entezari M.H., Dionysiou D.D., (2012), “A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331–349.

Radecka M., Zahrzewska K., Czternastek H., Stapin'ski T., Debrus S., (1993), “The influence of thermal annealing on the structural, electrical and optical properties of TiO_2 -x thin films”, *Applied Surface Science*, 65–66(2), 227–234.

Ramamoorthy M., Vanderbilt D., King-Smith R.D., (1994), “First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO_2 surfaces”, *Physical Review B*, 49, 16721.

Ranade M.R., Navrotsky A., Zhang H.Z., Banfield J.F., Elder S.H., Zaban A., Borse P.H., Kulkarni S.K., Doran G.S., Whitfield H.J., (2002), “Energetics of nanocrystalline TiO_2 ”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99, 6476–6481.

Robert D., Malato S., (2002), “Solar photocatalysis: A clean process for water detoxification”, *Science of Total Environment*, 291(1–3), 85–97.
Sensors and Actuators B: Chemical, 26(1–3), 71–75.

Sharma S., Pathak S., Sharma K.P., (2003), “Toxicity of the azo dye methyl red to the organisms in microsystems, with special reference to the guppy (*Poecilia reticulata* Peters)” *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 70, 753–760.

Shklover V., Nazeeruddin M.K., Zakeeruddin S.M., Barbe C., Kay A., Haibach T., Steurer W., Hermann R., Nissen H.U., Grätzel M., (1997), “Structure of Nanocrystalline TiO_2 Powders and Precursor to Their Highly Efficient Photosensitizer”, *Chemistry of Materials*, 9, 430–439.

Shu H.Y., Chang M.C., Fan H.J., (2004), “Decolorization of azo dye acid violet 1 by the $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process and optimization of operating parameters”, *Journal of Hazardous Materials*, B113, 201–208.

Siefering K.L, Griffin G.L., (1990), “Growth kinetics of CVD TiO_2 : influence of carrier gas”, *Journal of The Electrochemical Society*, 137(4), 1206–1208.

Skoog D.A., West D.M., (1980), "Principles of Instrumental Analysis", 2nd Edition, Saunders College.

Spagni A., Grilli S., Casu S., Mattioli D., (2010), "Treatment of a simulated textile wastewater containing the azo-dye reactive orange 16 in an anaerobic-biofilm anoxic-aerobic membrane bioreactor", *Int. Biodeterior Biodegradation*, 64, 676–681.

Springer S., (2004), "Free Carriers in Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films", Doctor of Philosophy Thesis, Federal Institute of Technology in Lausanne.

Steiner T., (2004), "Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications", 1st Edition, Artech House Inc.

Sun R.D., Nakajima A., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K., (2001), "Photoinduced Surface Wettability Conversion of ZnO and TiO₂ Thin Films", *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 1984-1990.

Tang H., Prasad K., Sanjinés R., Lévy F., (1995), "TiO₂ anatase thin films as gas sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 26(1–3), 71–75.

Tang H., Prasad K., Sanjines R., Schmid P.E., Levy F., (1994), "Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films", *Journal of Applied Physics*, 75, 2042-2047.

Thelen A.J., (1989), "Design of Optical Interference Coatings", 1st Edition, McGraw Hill.

Tizaoui C, Grima N, (2011), "Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, 173(3), 463-473.

Topkaya E., Konyar M., Yatmaz H.C., Öztürk K., (2014), "Pure ZnO and Composite ZnO/TiO₂ Catalyst Plates: A Comparative Study for the Degradation of Azo Dye, Pesticide and Antibiotic in Aqueous Solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 6-11.

vanLoon G.W., Duffy S.J., (2010), "Environmental Chemistry", 3th Edition, A Global Perspective, Oxford University Press.

Vinu R., Madras G., (2010), "Environmental remediation by photocatalysis", *Journal of the Indian Institute of Science*, 90(2), 189-230.

Walker G.M., Hansen L., Hanna J.A., Allen S.J., (2003), "Kinetics of reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents", *Water Research*, 37, 2081-2089.

Wang M., Iocozia J., Sun L., Lin C., Lin Z., (2014), "Inorganic-modified semiconductor TiO₂ nanotube arrays for photocatalysis", *Energy and Environmental Science*, 7(7), 2182-2202.

Wold A., (1993), "Photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO₂), Chemistry of Materials, 5(3), 280-283.

Yassitepe E., Yatmaz H.C., Öztürk K., Duran C., (2008), "Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of azo dye solutions", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 198, 1-6.

Zee F.P.V.D., Villaverde S., (2005), "Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes-A short review of bioreactor studies", Water Research, 39, 1425–1440.

Zhang H., Banfield J.F., (2000), "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂", The Journal of Physical Chemistry B, 104, 3481-3487.

Zhang H., Chen G., Bahnemann D. W., (2009), "Photoelectrocatalytic materials for environmental applications", Journal of Material Chemistry, 19(29), 5089-5121.

Zhu L., Wei B., Xu L., Lü Z., Zhang H., Gao H., Che J., (2012), "Ag₂O-Bi₂O₃ composites: Synthesis, characterization and high efficient photocatalytic activities", CrystEngComm, 14(18), 5705-5709.

ÖZGEÇMİŞ

Tuba YILDIZ, 1992 yılında İstanbul, Üsküdar ilçesinde doğdu. Lise öğrenimini İstanbul'da Ataşehir Mevlana Lisesinde 2010 yılında tamamladı ve aynı yıl başladığı Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilim ve Mühendisliği Bölümünü 2015 yılında dereceyle bitirip aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisansına başladı.