

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZnO ESASLI KATALİZÖR ÜRETİMİ:
YAPI ŞEKİL VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN
FOTOKATALİTİK VERİM ÜZERİNE ETKİSİ

MEHMET KONYAR
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2017

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZnO ESASLI KATALİZÖR ÜRETİMİ:
YAPI ŞEKİL VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN
FOTOKATALİTİK VERİM ÜZERİNE
ETKİSİ**

MEHMET KONYAR
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. KORAY ÖZTÜRK
II. DANIŞMANI
DOÇ. DR. HÜSEYİN CENGİZ YATMAZ

GEBZE

2017

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

**ZnO BASED CATALYST PRODUCTION:
THE EFFECT OF STRUCTURE, SHAPE
AND SURFACE PROPERTIES ON THE
PHOTOCATALYTIC ACTIVITY**

MEHMET KONYAR
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
PHILOSOPHY OF DOCTORATE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. KORAY ÖZTÜRK
THESIS II. SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. HÜSEYİN CENGİZ YATMAZ

GEBZE

2017

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 31/05/2017 tarih ve 2017/29 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 8/12/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mehmet KONYAR'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK

ÜYE

: Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ

ÜYE

: Prof. Dr. Nihal BEKTAŞ

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Ramazan KIZIL

ÜYE

: Doç. Dr. Burç MISIRLIOĞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MÜHÜR



Doç. Dr. Arif Çağdaş AYDINOĞLU
Gebze Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlerden olan ZnO, toz formundan başlanarak iki farklı metod ile şekillendirilmiştir. Elde edilen plaka ve ağ yapılı ZnO'nun fotokatalitik aktiviteleri dört farklı kirletici molekülün parçalanmasıyla belirlenmiş ve katalizör şeklinin etkileri tartışılmıştır. İlk aşamada plaka şekilli katalizörler, şerit döküm yöntemiyle üretilmiştir. Saf ZnO'nun yanında, molce ZnO:TiO₂ oranı 1:1 olan kompozit plaka yapısı da kıyaslama amacıyla üretilmiştir. İkinci aşamada replika metoduyla ağ yapılı ZnO üretilmiş ve etkinliği plaka yapısıyla kıyaslanmıştır. Üçüncü aşamada, ağ yapılı ZnO katalizörlerin etkinliğinin daha da artırılması hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda önce yüzeyde hidroksil zenginleşmesi sağlanmıştır. Son olarak da, yüzeyde Ag₂O fazı büyütülerek fotokatalitik etkinliğinde meydana gelen değişime bakılmıştır. Üretilen plaka ve ağ yapılı katalizörlerin her biri için TG-DTA, XRD ve SEM teknikleri ile yapısal karakterizasyon uygulanmıştır.

Her bir ürün grubunun fotokatalitik verimlilikleri dört farklı kirletici molekül üzerinden tartışılmıştır. Remazol Red Brilliant F3B (RR 180), Acid Red 88 (AR88), 2,4-Diklorofenolik Asit (2,4-D) ve Enrofloksasin sulu çözeltileri hazırlanarak çözünmüş halde bulunan moleküllerin UVA veya görünür ışık altında parçalanma dereceleri tespit edilmiş ve ayrıca mineralizasyonu tartışılmıştır. Her bir kirletici kimyasal ve katalizöre göre uygun bir kinetik model yardımıyla bozunma hızları için kinetik hız sabitleri hesaplanmıştır.

Deneyler neticesinde kendi kendini destekleyen plaka ve ağ yapıları başarıyla üretilmiştir. Saf ZnO plakalara yapılan TiO₂ ilavesi ile verim artışı sinterleme sırasında ara faz oluşumu (spinel) olmasına rağmen TiO₂'nin görünür ışık bölgesindeki fotokatalitik etkinliği dolayısıyla artış sağlanmıştır. Ağ yapılı ZnO katalizörlerin yüzey alanı plakalara göre fazla olduğundan katalitik etkinlikleri de kullanılan tüm organik kirleticilerin parçalanmasında daha fazla olmuştur. Son aşamada, ağ yapılı katalizörlerin yüzeylerinde saf su içinde UV ışığı altında hidroksil zenginleşmesi elde edilmiştir. Dolayısıyla yüzeylerin daha etkin davranması sağlanarak fotokatalitik aktivite arttırılmıştır. Yüzeyde büyütülen Ag₂O fazı ise yapının duyarlılığını arttırarak ağ yapılı saf ZnO katalizörlerin etkinliklerini yapılan çalışma kapsamında en üst seviyeye çıkarmıştır.

Anahtar Kelimeler: ZnO, Şerit Döküm, Replika Metodu, Fotokataliz, UVA, Azo Boya, Pestisit, Antibiyotik.

SUMMARY

ZnO, one of the wide band-gap semiconductors, was fabricated by using two different methods starting from its powder. The photocatalytic activity of the plate and reticulated ZnO were performed by using four different pollutants and the effect of catalyst shape was discussed. ZnO plates were produced by tape casting method at the first step. Composite plates, at the molar ratios of 1:1 (ZnO:TiO₂), were produced in order to be compared by the pure ZnO catalysts. At the second stage, reticulated ZnO was produced by the replica method and its activity was compared by the plates. Surface functionalization of the reticulated ZnO catalysts was provided by hydroxyl enrichment and growing Ag₂O on the ZnO surface. The change in photocatalytic activities was detected for all of the samples and discussed. Structural characterization was performed by using TG-DTA, XRD and SEM techniques for each of the samples that were obtained during the production.

Photocatalytic efficiencies of the final samples were evaluated experimentally by the degradation of four different pollutant molecules. Aqueous solutions of the Remazol Red Brilliant F3B (RR180), Acid Red 88 (AR88), 2,4 Dichlorophenolic acid (2,4-D) and Enrofloxacin (ENR) were prepared and degrees of degradation and mineralization were detected under UVA or visible light. Kinetic constants were calculated by using the proper kinetic model for each catalyst and pollutant in order to discuss the degradation rates.

All types of self-supporting catalysts were produced successfully at the end of all experiments. Addition of TiO₂ yielded an increase in photocatalytic activity of the plate catalysts even to the formation of a binary spinel phase (Zn₂Ti₃O₈) due to the photocatalytic activity of TiO₂ under visible light. The production of reticulated ZnO catalysts provided an increased surface area. Therefore, an increase for the photocatalytic degradation of the all organic pollutant solutions was obtained for the reticulated catalysts when they were compared by the plates. Surface functionalization of the reticulated ZnO catalysts increased the decolorization rates by generating hydroxyl enrichment on the reticulated ZnO surfaces. Additionally, growing Ag₂O crystals on the reticulated ZnO surface increased the activity of the pure ZnO surface and hence yielded photocatalytic efficiency increased to the highest degree.

Keywords: ZnO, Tape Casting, Replica Method, Photocatalysis, Reticulated Structure, Plate, UVA, Azo Dye, Pesticide, Antibiotic.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma boyunca benden emeklerini ve değerli fikirlerini esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK ile eşdanışmanım Doç. Dr. H. Cengiz YATMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarım sırasında değerli fikirleriyle bana yön veren değerli hocalarım Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ ile Prof. Dr. Nihal BEKTAŞ'a ayrıca teşekkür ederim.

Bu tez değerli eşim Burcu ile sevgili aileme atfedilmiştir. Her gün sabır gösterip maddi ve manevi desteğini esirgemedikleri için her birine teşekkür ederim.

Bu tez çalışması süresince bana ikinci bir aile olan, iyi ve kötü günü benimle paylaşan, sevgili yol arkadaşlarım Ayşe BERKSOY YAVUZ, Mustafa Yunus KAYA, Ali Sabri BERKEM, Sinan DURSUN, Erdem AKÇA ve Ali ÖZER ile bugün laboratuvarlarda bulunan veya bulunmayan tüm çalışma arkadaşlarıma ayrı ayrı teşekkür ederim. Ayrıca bu deneysel çalışmalar sırasında analizlerde bana yardımcı olan Adem ŞEN ile Ahmet NAZİM'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, TÜBİTAK 2211-C "Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Burs Programı" kapsamında 1649B031402088 numaralı 2014/1 dönemi bursu olarak desteklenmiştir. Maddi ve manevi katkısından dolayı TÜBİTAK BİDEB'e teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
TABLolar DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. FOTOKATALİZÖR YARIİLETKEN SERAMİKLER	5
2.1. Fotoliz	5
2.2. Fotokataliz	7
2.3. Geniş Bant Aralığına Sahip Yarıiletkenler	12
2.3.1. TiO_2	12
2.3.2. ZnO	16
2.4. Katkılı ve Kombine Yarıiletken Yapılar	21
2.4.1. İkili Yarıiletken Yapılar	21
2.4.1.1. p-n Eklemleri	23
2.4.2. Metal/Yarıiletken Kombine Yapısı	24
2.4.3. Ametal Katkılama	25
2.4.4. Gümüş Oksit (Ag_2O)/Çinko Oksit (ZnO) Kombine Yapısı	28
3. DENEYSEL YÖNTEMLER	31
3.1. Kullanılan Hammaddeler	31
3.1.1. Tozlar, Kimyasallar ve Kirletici Moleküller	31
3.2. Katalizör Malzeme Üretimi	32
3.2.1. Şerit Döküm Metodu	32
3.2.2. Replika Metodu	35

3.2.3.	Katalizör Yüzeylerinin Temizlenmesi ve Yüzey Hidroksil Zenginleşmesi	39
3.2.4.	ZnO Yüzeyinde Ag ₂ O Büyütülmesi	40
3.3.	Katalizör Malzeme Karakterizasyonu	41
3.3.1.	Toz Boyutu	41
3.3.2.	Zeta Potansiyel (ζ) Ölçümü	42
3.3.3.	Isıl Ağırlık Kaybı ve Diferansiyel Isıl Analiz (TG/DTA)	42
3.3.4.	X-Işınları Karakterizasyonu (XRD)	42
3.3.5.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	42
3.3.6.	Ultraviyole Dağılımlı Yansıtıcı Spektroskopi (UVDRS)	43
3.4.	Katalizörlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin Belirlenmesi	43
3.4.1.	Reaktör Tasarımı	43
3.4.2.	Lamba Absorbans Ölçümü	45
3.4.3.	Kirletici Moleküllerin Giderimi	46
3.4.4.	Toplam Organik Karbon (TOK) İçeriği	46
3.4.5.	Kinetik Modelleme	47
4.	BULGULAR ve İRDELEME	48
4.1.	Plaka Şeklinde Katalizörler	48
4.2.	Ağ Yapılı Katalizörler	60
4.3.	Ağ Yapılı Katalizörlerde Fotokatalitik Aktivitenin Arttırılması	73
4.4.	Ağ Yapılı ZnO Katalizör Yüzeylerinde Ag ₂ O Kristallerinin Büyütülmesi	78
5.	SONUÇLAR	91
6.	GELECEĞE YÖNELİK ÖNERİLER	93
	KAYNAKLAR	95
	ÖZGEÇMİŞ	112

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
$\text{\AA}$	: Angstrom
A_s	: Spesifik alan
C	: Işık hızı
C_0	: Başlangıç konsantrasyonu
C_t	: t Anındaki konsantrasyon
d_s	: Dal çapı
E	: Enerji
ϵ	: Boşluk oranı (%)
H	: Planck sabiti
K	: Kinetik sabiti
Φ	: Φ_i (Ana hücre boyutu)
R^2	: Korelasyon sayısı
T	: Zaman
V_o	: Oksijen boşluğu
V_s	: Spesifik hacim
Zn_i	: Arayer konumundaki Çinko atomu
α	: Alfa (Ana pencere boyutu)
Θ	: Teta (Işın demeti geliş açısı)
λ	: Lambda (Işık dalgaboyu)
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
$^{\circ}$	: Derece
μm	: Mikrometre
cm	: Santimetre
cm^2	: Santimetrekare

Cp	: Santipoisse
Dak	: Dakika
dm ³	: Desimetre küp
eV	: Elektron volt
G	: Gram
L	: Litre
M	: Metre
M	: Mega
m ³	: Metreküp
Mg	: Miligram
mL	: Mililitre
Mm	: Milimetre
Mmol	: Milimol
MPa	: MegaPaskal
mV	: Milivolt
mW	: Miliwatt
Nm	: Nanometre
Pm	: Pikometre
Ppi	: Pores per Inches (İnç Başına Düşen Boşluk Sayısı)
Rpm	: Rounds per Minute (Dakika Başına Düşen Döngü Sayısı)
Sa	: Saat
Sn	: Saniye
V	: Volt
W	: Watt
(CH ₃) ₄ NOH	: TMAH – Tetra-metil Amonyum Hidroksit
(NH ₄) ₂ CO ₃	: Amonyum Karbonat
•OH	: Hidroksil Radikali
Ag	: Gümüş

Ag_2O	: Gümüş Oksit
AgNO_3	: Gümüş Nitrat
Al_2O_3	: Alümina
Au	: Altın
C	: Karbon
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	: Okzalik Asit
CdS	: Kadmiyum Sülfür
Cl	: Klor
CO_2	: Karbon Dioksit
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
e^-	: Elektron
EtOH	: Etanol
Fe	: Demir
Fe_2O_3	: Demir Oksit
FeSO_4	: Demir-(II) Sülfat
FeTiO_3	: Demir Titanat (İlmenit)
H	: Hidrojen
h^+	: Boşluk
H_2O	: Su
H_2O_2	: Hidrojen Peroksit
H_2SO_4	: Sülfürik Asit
HMT	: Hegza Metilen Tetra Amin
$\text{HO}_2^\bullet$	: Hidroperoksi Radikali
KOH	: Potasyum Hidroksit
MEK	: Metil-Etil-Keton
MoSi_2	: Molibden DiSilisit
N	: Azot

Na_2CO_3	: Sodyum Bikarbonat
NaCl	: Sodyum Klorür
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NH_3	: Amonyak
NH_4OH	: Amonyum Hidroksit
NH_4HCO_3	: Amonyum Bikarbonat
NO_3^-	: Nitrat
O	: Oksijen Atomu
O_2	: Oksijen Molekülü
O_2^-	: Süper Oksit Radikali
O^{2-}	: Oksijen İyonu
O_3	: Ozon Molekülü
OH^-	: Hidroksil İyonu
S	: Sülfür
Sn	: Kalay
SnO_2	: Kalay Oksit
Ti	: Titanyum
TiO_2	: Titanyum Dioksit
$\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$	: Karbon katkılı Titanyum Dioksit Bileşiği
$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$	: Azot katkılı Titanyum Dioksit Bileşiği
$\text{TiO}_{2-x}\text{S}_x$	: Sülfür katkılı Titanyum Dioksit Bileşiği
TiO_6	: Oktahedra konumundaki Ti – O bağları
TiOSO_4	: Titanyum Oksi-Sülfat
TiS_2	: Titanyum Sülfür
WO_3	: Tungsten Oksit
Zn	: Çinko Atomu
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	: Çinko Asetat
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	: Çinko Nitrat

Zn(OH)_3^-	: Zinkat iyonu
Zn(OH)_4^{2-}	: Tetrahidroksozinkat iyonu
$\text{Zn(SO}_4\text{)}$	: Çinko Sülfat
$\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$	: Yarı Kararlı Çinko Meta-Titanat
Zn_2TiO_4	: Çinko Orto-Titanat
ZnCl_2	: Çinko Klorür
ZnCO_3	: Çinko Karbonat
ZnO	: Çinko Oksit
$\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$	: Sülfür Katkılı Çinko Oksit
ZnS	: Çinko Sülfür
ZnTiO_3	: Çinko Meta-Titanat
2,4-D	: 2,4 Diklorofenolik Asit
AR88	: Acid Red 88 (Asidik Kırmızı 88)
ASTM	: American Standart Testing Method
BİDEB	: Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı
CBD	: Chemical Bath Deposition (Kimyasal Banyoyla Biriktirme)
ENR	: Enrofloksasin
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
HPLC	: High Pressure Liquid Chromatography
ICP	: Inductively Coupled Plasma
İOP	: İleri Oksidasyon Süreçleri (Advanced Oxidation Processes)
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KHM	: Kübik Hacim Merkezli
MEK	: Metil Etil Keton
NHE	: Normal Hidrojen Elektrodu
OES	: Optical Emission Spectroscopy
PMT	: Photo Multiplier Tube (Foto Çoklayıcı Tüp)

PU	: Poliüretan
PVB	: Poli-vinil-bütrol
RR180	: Remazol Red Brilliant F3B
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TBOT	: Tetra-butil Orto-Titanat ($C_{16}H_{36}O_4Ti$)
TEM	: Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TOK	: Toplam Organik Karbon (Total Organic Carbon)
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
UHV	: Ultra High Vacuum (Ultra Yüksek Vakum)
UV	: Ultraviolet (Mor ve Ötesi Işınım)
UVA	: Ultraviolet-A
UVB	: Ultraviolet-B
UVC	: Ultraviolet-C
UVDRS	: Ultra Violet Diffuse Reflectance Spectroscopy
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işınları Kırınımı)
YSZ	: Yttria Stabilized Zirconia (İttriya Dengeleyecili Zirkonya)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: İOP'lerin sınıflandırması.	5
2.2: 2,4-D'nin fotolizle bozunmasına ilişkin mekanizma.	7
2.3: Fotokatalitik mekanizma: Katalizör yüzeyine komşu su fazı içinde meydana gelen tepkimeler.	8
2.4: ZnO'nun pH'ya bağlı olarak çözünürlük grafiği.	11
2.5: TiO ₂ kristal yapıları: a) Anataz, b) Rutil ve c) Brokit.	12
2.6: Toz yapısına alternatif olarak üretilen a) plaka şeklindeki, b) ağ yapılı, c) Al ₂ O ₃ üzerine TiO ₂ kaplama ve d) karo yüzeyine TiO ₂ kaplama örneklerine ilişkin mikroyapı görüntüleri.	15
2.7: Çinko Oksit (ZnO) kristal yapıları: a) Kaya Tuzu, b) Çinko Sülfür (Zinc Blende) ve Wurtzite.	17
2.8: ZnO yapısına ilişkin fotokatalitik uygulama amacıyla a) nano boyutlardaki çubuk, b) karbon nanotüp yüzeyine kaplanmış, c) CD yüzeyinde çubuk şeklinde büyütülen ve d) toz ZnO yüzeyine uygulanan grafen yapılar.	19
2.9: İki fotokatalizör yarıiletkenin kombine a) p-n eklemi ve b) p-n eklemi olmayan yapısına ilişkin şematik gösterim.	22
2.10: Kombine yarıiletken ZnO/TiO ₂ kompozit yapısının temsili gösterimi.	23
2.11: Kombine ZnO/TiO ₂ yarıiletken yapısına ilişkin a) çekirdek/kabuk nano çubuk ve b) kompozit nano yapıya ilişkin TEM görüntüleri.	23
2.12: Güneş panelleri için kullanılan p-n ekleminin çalışma mekanizması.	24
2.13: Metal/yarıiletken kombine yapısına ilişkin temsili schottky bariyeri.	25
2.14: Azot katkılı a) ZnO ve b) TiO ₂ 'ye ilişkin enerji seviyeleri.	26
2.15: Sülfür katkılı TiO ₂ üretimine ilişkin: a) sülfür katkılı TiO _{2-x} S _x yapısı ve b) saf TiO ₂ yapısına ait durum yoğunluklarının enerji ile değişimi.	27
2.16: ZnO ve sülfür katkılı ZnO'ya ait durum yoğunluğunun enerjiye bağlı değişimi.	27
2.17: Sülfür katkılı ZnO'ya ilişkin a) gözenekli nano kemer yapısına ait STEM ve b) ZnO/ZnS nanohibrit yapısına ait SEM görüntüleri.	28

2.18:	Ag ₂ O/ZnO kombine yarıiletken yapısına ait bant yapısı şeması.	29
3.1:	Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde organik atık olarak kullanılan a) RR180, b) 2,4-D, c) enrofloksasin ve d) Asit Kırmızısı 88 molekülü.	32
3.2:	Şerit Döküm düzeneği.	33
3.3:	Şerit döküm yöntemiyle plaka üretimine ilişkin akış şeması.	34
3.4:	Şerit döküm metoduyla 600C’de sinterlenmiş bir ZnO plakaya ait fotoğraf.	34
3.5:	ZnO asıltısı kaplanmış poliüretan sünger yapısına uygulanan ısıt işlem süreci.	35
3.6:	Ağ yapılı ZnO üretimine ilişkin akış şeması.	36
3.7:	Ağ yapılı ZnO yüzeyine uygulanan ikinci seramik asıltı kaplamadan sonra uygulanan ısıt işlem süreci.	37
3.8:	Ağ yapılı ZnO yüzeyine uygulanan üçüncü seramik asıltı kaplamadan sonra uygulanan ısıt işlem süreci.	38
3.9:	Ağ yapılı ZnO fotokatalizör malzeme.	38
3.10:	Ag ₂ O’nun gün ışığı altında oluşturulmasına ait akış şeması.	41
3.11:	Deneylerde kullanılan fotokatalitik reaktör tasarımı: a) genel görünüm ve b) katalizörlerin ve kirletici içeren çözeltinin yer aldığı kuvarz tüp.	44
3.12:	Fotokatalizde kullanılan: a) UVA, b) UV-LED ve c) görünür ışık yayan lambalara ait dalgaboyu dağılım grafiği.	45
4.1:	Başlangıç tozu olarak kullanılan ZnO’ya ait XRD deseni.	48
4.2:	Başlangıç tozu olarak kullanılan TiO ₂ ’ye ait XRD deseni.	49
4.3:	a) ZnO ve b) TiO ₂ ’ye ait zeta potansiyel ölçümü grafikleri.	49
4.4:	Başlangıç tozlarına ait parça-boyut analizi grafiği.	50
4.5:	Saf ZnO plakalara ait XRD deseni.	50
4.6:	Kompozit plakalara ait XRD deseni.	51
4.7:	Şerit döküm yöntemiyle üretilen ve 600°C’de 1 saat sinterlenen saf ZnO’ya ait a) 50000x ve b) 20000x ile kompozit plakalara ait c) 50000x ve d) 20000x büyütmedeki SEM mikrografları.	52
4.8:	Saf ZnO ve ZnO/TiO ₂ kompozit plakalara ait fotokatalitik aktivite eğrileri.	52

4.9:	120 dakikalık deney sonunda elde edilen nihai verimlerin kıyaslanması.	53
4.10:	ZnO ile TiO ₂ 'nin UV dağılım spektroskopisi.	53
4.11:	2,4-D molekülünün UV-LED lambalar ile fotolizine ilişkin elde edilen HPLC grafiği.	54
4.12:	Enrofloksasin molekülünün UV-LED lambalar ile fotolizine ilişkin HPLC grafiği.	54
4.13:	RR180, 2,4-D ve Enrofloksasin moleküllerine ait fotoliz eğrileri.	55
4.14:	a) 600°C'de kompozit plakaların yapısında Ti ⁴⁺ difüzyonu sonucu Zn ₂ Ti ₃ O ₈ oluşumunu ve b) pH=7'de Zn ₂ Ti ₃ O ₈ fazının yokluğundaki elektron/boşluk transfer mekanizmasının etkin yük ayırımına yol açmasını gösteren şematik tasarımı.	56
4.15:	Plaka şeklindeki katalizörlere ait hesaplanmış kinetik sabitlerinin kıyaslanması.	57
4.16:	Saf ZnO katalizör yüzeyindeki RR180 kalıntısına ilişkin SEM mikrografı.	60
4.17:	Poliüretan süngere ait a) yüksek büyütmede ve b) düşük büyütmedeki optik görüntüsü.	60
4.18:	Poliüretan süngerlerin sıcaklığa bağlı ağırlık kaybı (TGA) analizi.	62
4.19:	a-f) Ağ yapılı ve g, h) plaka şeklindeki katalizörlere ilişkin SEM mikroagrafları.	63
4.20:	Plaka ve ağ yapılı katalizörlere ait XRD deseni.	64
4.21:	a) Altlık olarak kullanılan poliüretan sünger ile b) ağ yapılı ZnO katalizörün topografik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan parametreler.	66
4.22:	ZnO katalizöre ait absorpsiyon değerini dalga boyuna göre gösteren UVDRS grafiği.	66
4.23:	a) Ağ yapılı ve b) plaka şeklindeki katalizöre ait fotoğraflar.	67
4.24:	Ağ yapılı ve plaka şeklindeki katalizörlere ilişkin RR180'in UVA altındaki renk giderim yüzdeleri.	68
4.25:	Ağ yapılı ve plaka şeklindeki katalizörlere ilişkin RR180'in UVA, UV-LED ve görünür ışık altındaki renk giderimi verimleri.	69

4.26:	Ağ yapılı katalizörlerin çeşitli dalga boylarındaki ışık kaynaklarında kullanımları sonrası kinetik sabitleri ve TOK sonuçları.	70
4.27:	Ağ yapılı saf ZnO katalizörlerin enrofloksasin, 2,4-D ve RR180'in giderimi için elde edilen konsantrasyon giderim yüzdeleri.	71
4.28:	2,4-D molekülünün parçalanmasına ait HPLC grafiği.	71
4.29:	Enrofloksasin molekülünün parçalanmasına ait HPLC grafiği.	72
4.30:	AR88'in UVA altındaki renk giderimi.	73
4.31:	Çeşitli koşullarda hazırlanan ağ yapılı ZnO örneklerle ilişkin UVDRS eğrileri.	75
4.32:	Ağ yapılı ZnO katalizörler: a) taze hazırlanmış ve b) kullanılmış (5. deney sonu) örnekler.	76
4.33:	UVA altındaki renk giderimi yüzdelerine ait kinetik sabitleri.	76
4.34:	Ağ yapılı ZnO örneklerle ilişkin a) fotokimyasal tepkimeler öncesi ve b) sonrasına ilişkin fotoğraflar.	78
4.35:	ZnO/Ag ₂ O kombine yapısı.	78
4.36:	a) Ağ yapılı saf ZnO ile b) baz (x) ve (c) 5 kat yoğun konsantrasyonda (5x) çözelti kullanılarak hazırlanan katalizörlere ait SEM mikrografları.	79
4.37:	Yoğun konsantrasyondaki çözeltiyle (5x) üretilen katalizörlere ilişkin EDS analizi.	80
4.38:	Baz (x) ve 5 kat yoğun konsantrasyonda (5x) çözelti kullanılarak hazırlanan katalizörlere ait XRD desenleri.	81
4.39:	Ag ₂ O/ZnO ile ZnO katalizörlerin renk giderim yüzdeleri.	82
4.40:	20x ve 50x konsantrasyonlarıyla elde edilen katalizörlerin a) fotokatalitik aktiviteleri ve b) beklenen fotokatalitik aktiviteleri.	83
4.41:	a) 20 ve b) 50 kat oranında kullanılan çözeltiyle elde edilen katalizörlere ait SEM mikrografları.	85
4.42:	a) 20 ve b) 50 kat oranında kullanılan çözeltiyle üretilen katalizörlerin EDS analizleri.	86
4.43:	50 kat oranında çözelti uygulanan katalizöre ait a) SEM mikrografı ile b) EDS-Haritalama analizi.	86
4.44:	20x ve 50x konsantrasyonlarında hazırlanan kombine yapılı katalizörlere ait XRD desenleri.	87

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: TiO ₂ kaplama ve bütün yapı örnekleri/uygulamaları.	14
2.2: ZnO'nun laboratuvar ölçekli üretimine yönelik bazı örneklemeler.	20
2.3: Ag ₂ O yapısına ilişkin bilgiler.	29
3.1: ZnO yüzeyinde büyütülen Ag ₂ O kristalleri için kullanılan AgNO ₃ çözeltisi konsantrasyonu ve kodları.	41
4.1: Plaka şeklindeki katalizöre bağlı olarak bozunma hızlarını gösteren kinetik hız sabitleri.	57
4.2: 2,4-D, Enrofloksasin ve RR180 kirleticileri için başlıca ara ürünler.	58
4.3: Poliüretan süngerlerin topografik özellikleri.	61
4.4: Ağ yapılı ZnO'ya ait topografik özellikler.	64
4.5: UVA altında RR180'in giderim hızlarını gösteren kinetik sabitleri ve 120 dakika sonundaki TOK değerleri.	68
4.6: Ağ yapılı katalizörlerin RR180'in çeşitli dalga boylarında parçalanmasına ait TOK analiz sonuçları ile kinetik sabitleri.	70
4.7: Ağ yapılı katalizörler kullanılarak UVA ışıyımını altında organik kirleticilerin bozunma hızını gösteren kinetik sabitleri ve TOK giderim oranları.	72
4.8: 180 dakikalık deney sonunda elde edilen TOK giderim yüzdeleri.	76
4.9: İki farklı kaplama yoğunluğuna sahip katalizörlere ilişkin kinetik sabitleri ve TOK analizi sonuçları.	83
4.10: 120 dakikalık deney sonunda çözelti içerisindeki çözünmüş metal konsantrasyonları.	85
4.11: Çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltiyle elde edilen katalizörlere ilişkin kinetik sabitleri ve TOK analizi sonuçları.	88
4.12: Görünür Işık ve UVA Işıyım Altında Aktiviteleri Denenen Ag ₂ O/ZnO yapısı ile ZnO yapısının kinetik sabitleri ve TOK analiz sonuçları.	90

1. GİRİŞ

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Suda çözünmüş halde bulunan kirletici atıkların kontrolsüz alıcı ortamlara salınımı doğada büyük ölçekte zarara yol açmaktadır [1]. Önemli bir bölümü, yüksek molekül ağırlığına sahip organik maddeler olan bu kirleticilerin, sulu ortamda parçalanarak bertaraf edilmesine yönelik çalışmalarda İleri Oksidasyon Süreçlerinin (“Advanced Oxidation Processes”, İOP) oldukça etkili olduğu gözlenmiştir [2-4]. Sık kullanılan zirai ilaçlar, tıpta kullanılan antibiyotikler ve tekstil sektöründe renk verici olarak kullanılan boyar maddeler (önemli bölümü azo bağlar ($-N=N-$) içeren azo boyalar [5]) İOP alanında pek çok araştırmacının çalışma konusu olmuştur. İOP’lerden biri olan fotokatalitik parçalanma işlemi, atık sularda çözünmüş hâlde bulunan kirletici moleküllerin parçalanarak mineralize olmasında (CO_2 , H_2O ve çeşitli ara ürünlere dönüşmesinde) etkin bir şekilde kullanılmaktadır [6-8]. Bu tez çalışmasında, fotokatalitik parçalanma işleminde kullanılmak üzere seçilen ZnO ile ZnO/TiO_2 gibi geniş bant aralığına sahip katalizör malzemelerin işlenmesi, karakterizasyonu ve katalitik aktivitelerinin İOP kullanımlarının tayini amaçlanmıştır. Kirletici olarak reaktif kırmızı 180 (RR 180), asidik kırmızı 88 (AR88) azo boya ları, 2,4 diklorofenolik asit (2,4-D) pestisiti ve enrofloksasin antibiyotiği seçilmiş ve sulu çözeltileri hazırlanarak fotokatalitik parçalanma deneylerinde kullanılmışlardır.

TiO_2 ve ZnO gibi katalizörlerin etkisi toz formunda ve mikron altı veya nanometre boyutlarında kullanıldıklarında, yüzey alanlarındaki artış nedeniyle yüksek olur [9-13]. Kirletici molekülleri içeren sulu ortamda dağıtılıp ultraviyole (UV) ışınımı gibi yüksek enerjili dalgalarla uyarıldığında, geniş bant aralığı enerjisine (~ 3.0 eV) sahip bu yarıiletken seramikler oluşturdukları elektron-boşluk çiftleri vasıtasıyla katalizör görevi yaparlar. Bu etkileşim sonucu açığa çıkan elektronlar ve boşluklar daha sonra sulu ortamda son derece kararsız ve çok etkin nötr hidroksil ($\bullet OH$) gibi çeşitli radikallerin oluşmasına neden olurlar. Bu radikaller sayesinde kirletici moleküllerin etkin bir şekilde parçalanmaları sağlanır [14-16]. Bu nedenlerle, katalizör yüzeyi ile ışınım etkileşiminin fazla olduğu toz formu birçok çalışmada tercih edilmiştir. Ancak üretilen tozların kirletici moleküller içeren ortamın arıtılması sonucunda doğaya salınmadan önce geri kazanılmaları gerekmektedir. Geri kazanım

adımlarını elimine etmek amacıyla (toz formu yerine) katalizör malzemelerin bir altlık yüzeyine kaplanması [17] veya kendi kendini destekleyen yapı şeklinde üretim [18-22] yöntemleri denenmiştir. Yüksek fotokatalitik etkinlik için, fiber [23], [24] veya çeşitli geometrilere sahip [25-30] yapıların büyütülmesi yolları kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında, ZnO ve ZnO/TiO₂ karışımı şerit döküm yöntemiyle plaka şeklinde üretilmiştir. Ayrıca plaka şekline göre daha yüksek yüzey alanı sağlamak amacıyla, ZnO'nun ağ yapılı makro gözenekli katalizör formları da üretilmiştir. Ağ yapısını elde etmek için, polimer süngerin eskiz olarak tercih edildiği, replika yöntemi uygulanmıştır. Toz, plaka ve ağ yapıları üzerinden, katalizör yüzey alanının fotokatalitik parçalanma sürecindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca, katalizör yüzeylerinin suda ve UV ışınımı altında bekletilerek temizlenmesinin katalizör kullanım ömrünü arttırdığı tespit edilmiş ve bu davranış yüzey hidroksil zenginleşmesi mekanizmasıyla açıklanmıştır. Yüzeyde gerçekleşen hidroksil zenginleşmesi nedeniyle UV ışınımın tetiklediği atomsal hatalar ve dolaylı tepkimeleri bu çalışmada yorumlanmıştır. Son aşamada ağ yapılı katalizörleri daha etkin kılabilmek adına yüzeyde fotokimyasal tepkime ile Ag₂O kristalleri büyütülmüştür. Görece boşluklu olan ZnO yüzeyinde önce Ag⁺ tutundurulmuş ve daha sonra gün ışığı altında yüzeyde adsorbe edilen iyonlar Ag₂O kristallerine dönüştürülmüştür. Ağ yapılı ZnO yüzeyinde adacıklar olarak büyüyen faz, yapı ile kombine olarak fotokatalitik aktivitede artışa neden olmuştur.

Gün ışığı dağılımı incelendiğinde, UVA ve daha büyük dalga boylarına sahip ışınımın yer aldığı düşünülürse, fotokataliz amaçlı üretilen yapılarda gün ışığının kullanımı daha da önem kazanacaktır. Özellikle gün ışığı veya UVA dalga boylarına sahip ışınım kullanmanın enerji verimliliği açısından önemi büyüktür. Bu nedenle, UVC'ye göre daha büyük dalga boylarına sahip (veya daha düşük enerjili) ışınımın altında fotokatalitik parçalanma işlemi gerçekleştirebilmek amacıyla, ya daha dar bant aralığına (< 3.0 eV) sahip ya da katkı yapılmış (metal veya ametal iyonlarıyla) yarıiletken katalizör malzemeler kullanılmaktadır.

Çalışmanın ilk aşamasında üretilen plaka (ZnO ve ZnO/TiO₂ kompozit) ve ikinci aşamasında üretilen ağ yapılı (ZnO) katalizörlerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Her iki yapı için topografik özellikler belirlenmiştir. Yapısal faz tayini amacıyla X-Işınları Kırınımı (XRD), mikroyapısal gelişim için ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yöntemi kullanılmıştır. Üretim esnasında gerçekleşen tepkimeleri ve ısı rejimleri tespit edebilmek adına Isıl-Ağırlık/Diferansiyel-Isıl

Analizi (Thermo-Gravimetric/Differential-Thermal Analysis TG/DTA) uygulanmıştır. Fotokatalitik parçalanma deneyleri için UV lamba düzeneğinin olduğu laboratuvar ölçekli bir foto reaktör kullanılmıştır. Kirletici moleküllerin hangi derecede parçalanarak giderildiğini belirlemek amacıyla, spektrofotometre yardımıyla azo boyaların renk giderimleri ve HPLC (“High Pressure Liquid Chromatography”, Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografi) yardımıyla pestisit ve antibiyotiğin giderim oranları ölçülmüştür. Parçalanma sırasında büyük molekülün bozunarak küçük yan ürünlere ayrılması neticesinde ortamda karbon içeren ve hâlâ zararlı olabilecek kalıntılar bulunabilir. Bunların miktarını belirlemek amacıyla da, Toplam Organik Karbon (TOK) tayini yapılmış ve TOK giderim oranları deneyler sonucunda tespit edilmiştir.

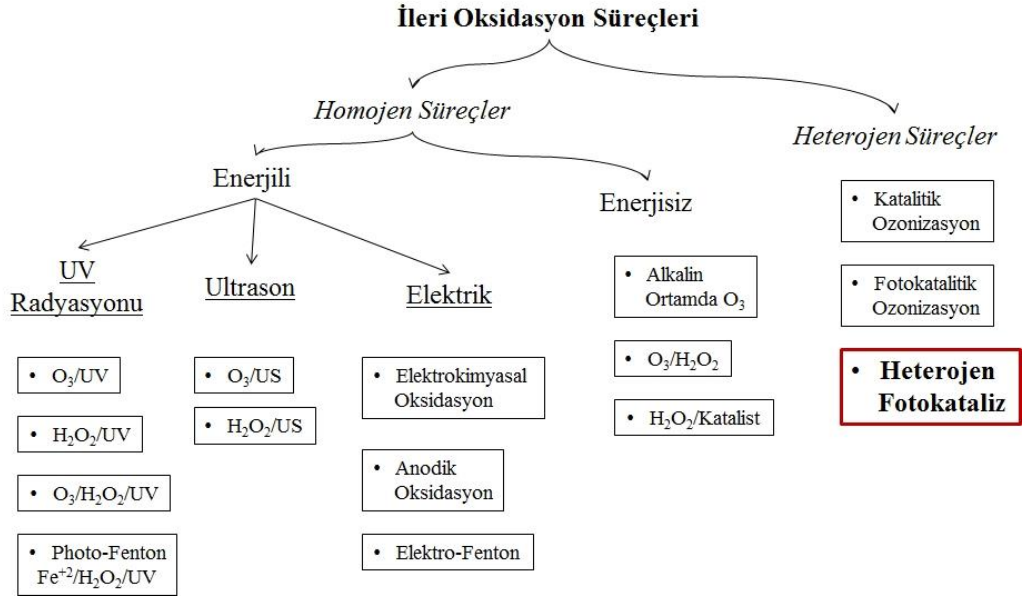
Disiplinlerarası bir çalışma olan bu tezde, seramik süreçleri kullanılarak sentezlenen veya şekillendirilen yarıiletken oksit malzemelerin çevre mühendisliği alanında bir uygulaması araştırılmıştır. Üretilen katalizörlerin değişik formlarda fotokatalitik parçalanma deneylerinde kullanılması ve bunların katalitik etkilerinin incelenmesi ile elde edilen araştırma sonuçları çeşitli bilimsel yayınlara dönüştürülmüştür. ZnO/ TiO₂ toz karışımı kullanılarak şerit döküm yöntemiyle plaka şeklinde katalizör üretilmiştir. Plakaların sinterlenmesi esnasında spinel yapıdaki ara fazlar oluşmuştur. Bu fazların oluşmasına rağmen fotokatalitik aktivite saf ZnO’ya göre olumlu yönde artış göstermiştir. Ancak bu ara faz oluşumu nedeniyle ZnO ve TiO₂’nin yüksek sıcaklıklarda ($T > 700^{\circ}\text{C}$) bir arada sinterlenmesi tercih edilmemelidir. Katalitik etkiyi azaltan bu davranış, spinel fazının ZnO ve TiO₂ bant enerji seviyeleri arasında elektron/boşluk akışını engellemesi mekanizmasıyla açıklanmıştır.

Polimer sünger replika tekniğiyle makro gözenekli ve ağ yapılı TiO₂, Al₂O₃ gibi seramikler literatürde başarıyla üretilmiştir. Aynı yöntemle, bu çalışmada ZnO’nun yüksek yüzey alanına sahip ağ yapılı şekli üretilmiştir. ZnO’nun bu şekilde olan üretimi fotokatalitik aktivitede artış sağlamıştır. Plaka şeklindeki ZnO ile olan karşılaştırmada, birim kütle başına düşen global yüzey alanları kıyaslanmıştır. Ağ yapılı katalizör ile aynı kütledeki plaka katalizörlere göre, yaklaşık iki kat daha fazla yüzey alanı elde edilmiştir. Dolayısıyla, iki farklı yapıdaki katalizör için, yapılan fotokatalitik giderim testlerinde (aynı kirletici ve konsantrasyon için), ağ yapılı katalizörler plaka şeklindekilere göre neredeyse iki kat (UVA için ~1.8) artış göstermiştir. Yüzey alanı arttırılmış bir yapının üretimi ve karakterizasyonu da araştırılmıştır.

Üçüncü aşamada ise, ağ yapısı sayesinde yüzey alanı arttırılmış ZnO'nun etkinliği, yüzeyde hidroksil zenginleşmesiyle ve Ag₂O kristalleri büyütülerek daha da fonksiyonel hâle getirilmiştir. UV ışınım altında ve sulu ortamda ZnO yüzeyinin hidrofobik karakterden hidrofilliğe geçtiği bilinmektedir. Yüzeydeki bu değişimden fayda sağlanarak yapının fotokatalitik aktivitesinde deneysel olarak artış sağlanmıştır. Bu anlamda, ağ yapılı katalizörler UV altında ve saf su içinde temizleme işlemine tabi tutulmuş ve ZnO yüzeylerindeki atomik düzen değiştirilmiştir. Düzen değişikliği neticesinde yüzeyde noktasal hataların (boşluk gibi) oluşması sağlanarak sudaki hidroksil iyonlarının yüzeye bağlanması gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, fotokatalitik aktivitedeki artış organik atıkların parçalanma oranındaki artışla tespit edilmiştir. Ağ yapılı ZnO yüzeyinde kimyasal banyo yöntemiyle (CBD) oda şartlarında Ag₂O kristalleri büyütülmüş ve UVA ile görünür ışık altında renk giderim testleri yapılmıştır. Böyle bir yapının hem aktif olarak çalışıp hem de ilave geri dönüşüm masraflarını ortadan kaldıracak olması ekonomik açıdan kazanç sağlamakta ve literatüre de İOP'ler için önemli bir katalizör üretim yöntemi kazandırmaktadır. Benzer çalışmalar literatürde toz formunda bulunsa da, uygulaması yapılan bu çalışma, görünür ışığa duyarlı kendi kendisini destekleyen bir yapının üretimi açısından önem arz etmektedir.

2. FOTOKATALİZÖR YARIİLETKEN SERAMİKLER

Atık suda bulunan organik kirletici maddelerin giderimi amacıyla İleri Oksidasyon Süreçleri (İOP) adı altında birçok arıtım süreci geliştirilmiş (Şekil 2.1) ve son yıllarda önemli aşamalar kaydedilmiştir [31]. Heterojen bir süreç olan fotokatalizde suda hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) oluşması sağlanarak kirletici molekülün elektronik dengesi bozulur ve yapısı kararsız hale gelir. Bu şekilde moleküler düzeyde bir parçalanma gerçekleşir ve kirletici molekülün önce ara ürünlerine, en sonda ise H_2O , CO_2 ve çeşitli mineral bileşiklere ayrışması sağlanır. Kirletici molekülün çözülmüş halde olduğu sulu ortamda bulunan yarıiletken katı bir faz olan katalizör malzemesi sayesinde arıtım gerçekleşir. Geniş bant aralığına sahip yarıiletken seramikler, bu süreçlerde sıkça tercih edilir ve yeterli enerjiye sahip bir ışınlama (UV veya görünür ışıkla) uyarılırlar.



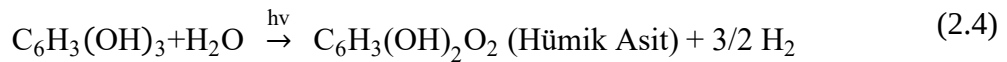
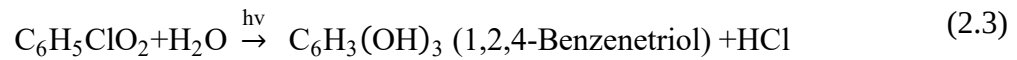
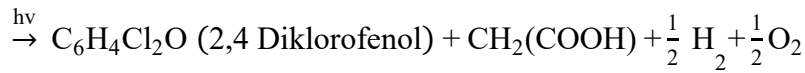
Şekil 2.1: İOP'lerin sınıflandırması.

2.1. Fotoliz

Kimyasal tepkimelerin veya fiziksel davranışın görünür ve/veya UV ışık ile etkileşerek gerçekleşmesine fotokimya adı verilir. Fotokimya'da iki temel yasa vardır [32-34]:

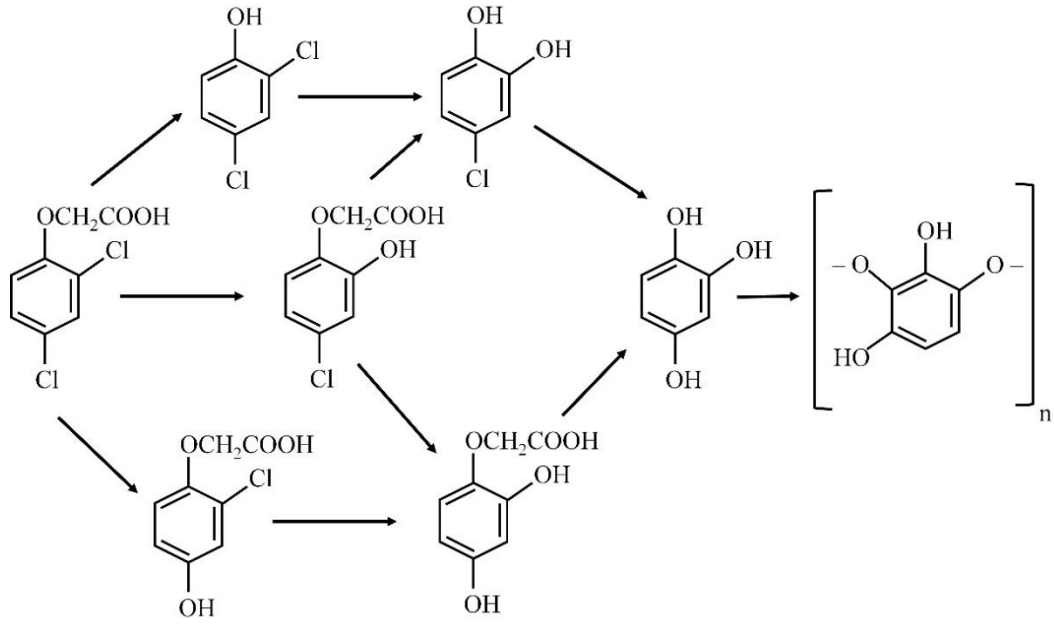
- Grotthuss – Draper Kanunu: Fotokimyasal bir tepkimenin gerçekleşebilmesi için ışığın bir bileşik tarafından absorbe edilmesi gerekmektedir.
- Stark – Einstein Kanunu: Kimyasal sistemde absorbe edilen ışığın her bir fotonu için ilerleyen tepkimelerde bir molekül aktive edilir.

Bu yasalardan yola çıkarak görünür ışık ve/veya UV ışınım altında bir organik molekül zaman içerisinde parçalanabilmektedir. Bu olaya ise fotoliz adı verilmektedir. Eğer bir molekülü oluşturan bağ kuvveti ışık dalgasının uyguladığı enerjiden düşük ise molekül parçalanmaya uğrayabilmektedir. Buna en uygun örneklerden biri de 2,4-diklorofenolik asitin (2,4-D) ışık altında parçalanmasıdır. 2,4-D molekülü UV ışınım altında önce ara moleküllerine daha sonra ise basit moleküllere dönüşmektedir [35], [36]. Fotoliz basitçe en zayıf bağın parçalanmasıyla başlamaktadır. 2,4-D molekülünün dört ara ürün neticesinde hümik asite parçalanması gerçekleşir. 2,4-D'nin ayrıca bilinen farklı ara ürünleri de olmakla birlikte literatürde yaygın olarak bilinen fotolizle parçalanma mekanizması aşağıdaki denklemlerce (Denklem 1-4) açıklanmıştır:



2,4-D'nin moleküler yapısı halkalı yapıya sahiptir ve gün ışığı altında önce benzen halkası dışındaki bağlarda bozulmalar başlar. Bu bozulma neticesinde 2,4-Diklorofenol oluşur (Denklem 2.1). İkinci aşamada yapı, klor bağlarından birini kaybederek klorohidrokiyonine dönüşmektedir (Denklem 2.2). Üçüncü aşamada ise klorohidrokiyonin yapısındaki ikinci kloru kaybeder ve 1,2,4-Benzenetriol yapısına dönüşür (Denklem 2.3). 2,4-D yapısı fotoliz ile başka diğer ara ürünler de

çıkarmaktadır ancak bu moleküllerin hepsi nihayetinde 1,2,4-Benzentriole dönüşürler [35]. Son aşamada ise tüm ürünlerin 1,2,4-Benzentriole dönüşmesi neticesinde, 1,2,4-Benzentriol okside olarak Hüyük Asit olan nihai ürüne dönüşmektedir (Denklem 2.4). Bu dönüşüm mekanizması Crosby ve arkadaşları tarafından [35] yapılan bir çalışma Şekil 2.2’deki gibi verilmiştir.

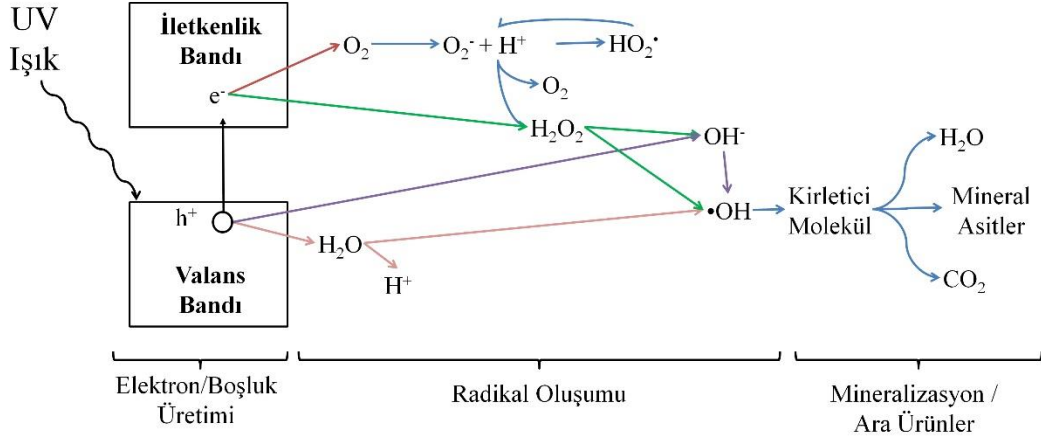


Şekil 2.2: 2,4-D’nin fotolizle bozunmasına ilişkin mekanizma.

2.2. Fotokataliz

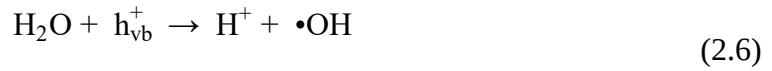
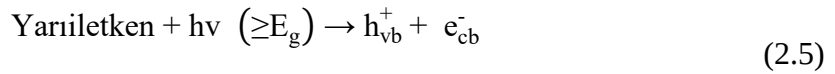
Sulu ortamlarda UV ışınım veya görünür ışık altında gerçekleşen parçalanma olaylarını hızlandırmak veya tepkimeleri güçlendirmek adına sisteme bazen katalizör de eklenmektedir. UV ışınım ve/veya görünür ışık altında bir katalizör yardımıyla gerçekleşen bu tip tepkimelere fotokataliz adı verilmektedir [9], [11], [13], [37-39]. İleri oksidasyon süreçleri arasında kullanılan fotokataliz süreci, ışık enerjisinin bir katalizörle etkileşimi sonucu hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) oluşmasıyla atık sularda çözünmüş haldeki organik içeriğin parçalanmasını içermektedir [13]. Süreçte bahsedilen katalizör görevini görmek üzere genellikle yarıiletken malzeme tercih edilmektedir. Belirli bir dalga boyundaki ışınım, yeterli enerjiye sahipse, yarıiletken ile etkileşime girerek elektronları valans bandından iletkenlik bandına taşır ve bu sayede elektron-boşluk çifti üretilir. Işınım sürekli olduğunda elektron-boşluk çifti üretimi de bir döngüye girer ve bir dizi indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerine yol

açarak önce ana moleküllü ara ürünlerine sonrasında ise nihai ürün olarak CO_2 , H_2O ile bir takım inorganik bileşenler (NO_3^- , diğer oksitler, veya fosfatlı bileşikler gibi) oluşturur [40]. Fotokatalitik mekanizmaya ait akış şeması Şekil 2.3'te verilmiştir [14], [41].



Şekil 2.3: Fotokatalitik mekanizma: Katalizör yüzeyine komşu sulu ortamda meydana gelen tepkimeler.

Yarıiletken içerisinde oluşan elektron-boşluk çifti ayrı ayrı tepkimeye girer (Denklem 2.5). Sulu ortamda gerçekleşen fotokataliz sürecinde boşluklar suyla (Denklem 2.6), elektronlar ise ortamdaki oksijenle (Denklem 2.7) tepkimeye girerek kararsız oksijen (süperoksit radikali olarak da bilinir) ve hidrojen iyonları oluştururlar. Daha sonra, süperoksit radikali (O_2^-) ve hidrojen iyonları hidroperoksi radikali ($\text{HO}_2^\bullet$) oluştururlar (Denklem 2.8).



Şekil 2.3'teki gibi belirtilen ifadede aynı renge sahip oklar gerçekleşen tepkimeleri göstermektedir. Buna göre, süperoksit (O_2^-) radikalleri ile hidroperoksi

radikali ($HO_2^\bullet$) birleşerek ara tepkimeler neticesinde hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşumuna neden olurlar (Denklem 2.9).



En son olarak oluşan hidrojen peroksit, elektronlarla etkileşir ve hidroksil iyonları ve hidroksil radikali oluşturur (Denklem 2.10). Oluşan hidroksil iyonları ise boşluklarla etkileşir ve hidroksil radikali oluştururlar (Denklem 2.11).

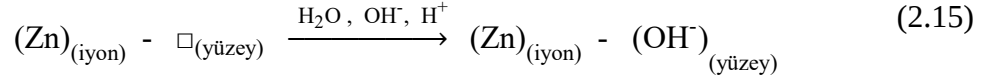
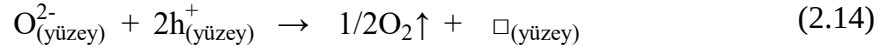


Ortamda kararsızlığa yol açan hidroksil radikalleri, nihayetinde kirletici molekülle etkileşime girerek ayrışmasına yol açarlar (Denklem 2.12). Bu bozunma olayı sonucunda karbondioksit (CO_2), su (H_2O) ve ara ürünler oluşur.



Daha önce de bahsedildiği üzere fotokatalitik süreçlerde bir yarıiletken yüzeyi giderim sürecinin gerçekleştiği bölge olarak kullanılmaktadır. Yüzey üzerinde gerçekleşen tepkimelerde yarıiletkenin bant aralığı enerjisinden yararlanılmakta ve bu enerji, elektron-boşluk çiftlerinin varlığını sürdürebilmek için kullanılmaktadır. Işık dalgasıyla etkileşime geçen yarıiletkende fotokatalitik sürecin varlığı, elektron-boşluk çiftlerinin ömürleriyle doğru orantılıdır [9]. Sulu ortamlarda bu elektron-boşluk çiftleri ZnO latis yüzeyinde oksijen (O^{2-}) veya çinko (Zn^{2+}) tarafından hapsolabilirler [42], [43]. Bunun sonucunda yüzeyde oluşan oksijen boşlukları, sulu ortamdaki hidroksil iyonlarını (OH^-) çeker. Oluşan bu hatalı yüzey yapısı sayesinde yüzey hidroksilce zenginleşir [44-46]. Bu gerçekleşen olaylar aşağıdaki tepkimelerle (Denklem 2.13-2.15) ifade edilmiştir:

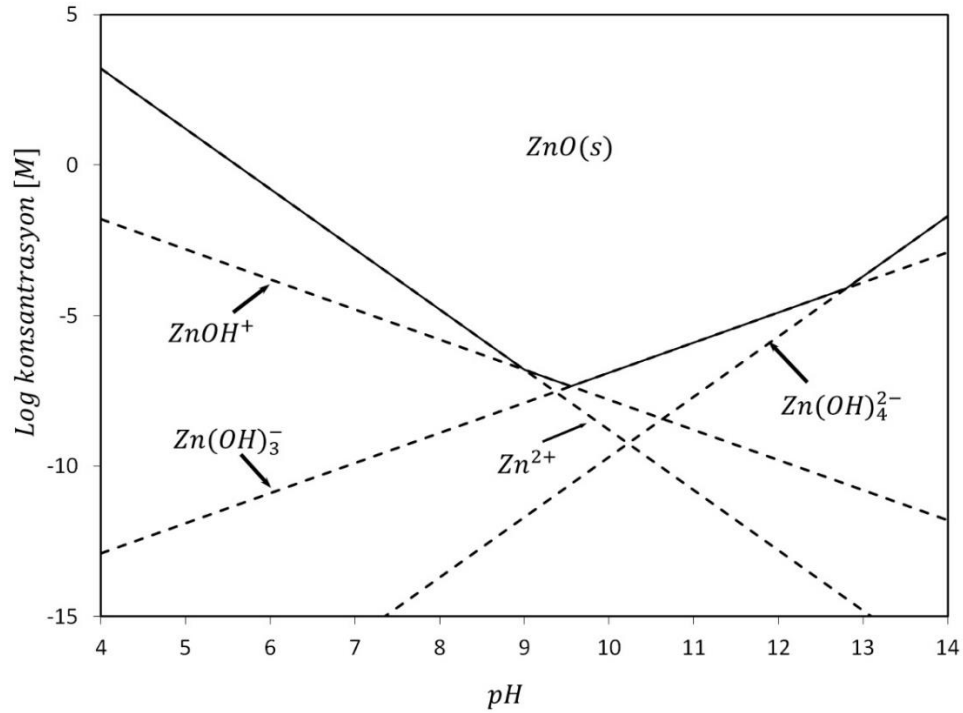




Buradaki $\square$ sembolü oksijen boşluklarını temsil etmektedir. Işıkla etkileşen ZnO yüzeyinde yukarıda ifade edilen tepkimeler yoluyla hatalar oluşmaktadır. Dolayısıyla yüzey aslında hidrofobik durumdan hidrofilik duruma geçer. Bu durumda da yüzey, oksijenden çok hidroksil iyonu çekmeye yatkındır. Ancak yüzeyde bağlı olan hidroksiller, hem geometrik hem de elektronik olarak eğilmeye sebep olurlar. Bu da, orijinal hidrofobik olan ZnO yüzeyine göre daha kararsız bir durum oluşturur. Yüzeyin bu halinin, oksijence daha zengin bir ortamla karşılaşması sonucunda yüzeyde adsorbe olmuş hidroksil iyonları zaman içerisinde oksijenle yer değiştirerek daha kararlı olan hidrofobik duruma dönüş sağlanır.

Sonuç olarak yüzeye bağlanmış olan hidroksiller tekrar ışıkla üretilen boşluklarla etkileşir ve fotokatalitik mekanizmada temel oluşturan hidroksil radikallerine ($\bullet OH$) dönüşürler (Denklem 11). Ne kadar çok elektron-boşluk çifti oluşursa, hidroksil radikali oluşumu artar ve buna bağlı olarak bozunma hızının da artması beklenmektedir. Gerçekleşen bu değişimler aynı zamanda sulu ortamdaki ZnO yüzeyinin de OH^- iyonlarını daha fazla adsorbe etmesini, yani hidrofobik durumdan hidrofilik duruma geçmesini, sağlar. Dolayısıyla UV ışınının yüzeyle etkileşimi, elektron-boşluk çiftlerinin üretimi ile beraber, ZnO yüzeyi ile su arasındaki etkileşimini de arttırmaktadır. Sonuç olarak hidrofilik yüzeye sahip ZnO, daha fazla kirletici molekülün parçalanmasına sebep olmaktadır.

ZnO/H₂O arayüzeyi ayrıca yapısal olarak pH'ya göre de değişkenlik göstermektedir [47] (Şekil 2.4). Düşük pH değerlerinde ($pH < 6$) ZnO(s) içeren sulu ortamda büyük oranda Zn^{2+} iyonları bulunmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise ($pH > 13$) $Zn(OH)_4^{2-}$ iyonları baskın duruma gelmektedir. Bu olaylardan ötürü ZnO, fotokatalitik tepkimelerde her ne kadar TiO₂ kadar aktiflik gösterse de, $pH > 7$ aralığında belirli bir çözünürlük olmaksızın çalışabilmektedir [48-50]. Yüzeyde gerçekleşecek tepkimeler için doğru aralık tercih edilmeli ve ZnO'nun çözünmesi engellenmelidir.



Şekil 2.4: ZnO'nun pH'ya bağlı olarak çözünürlük grafiği.

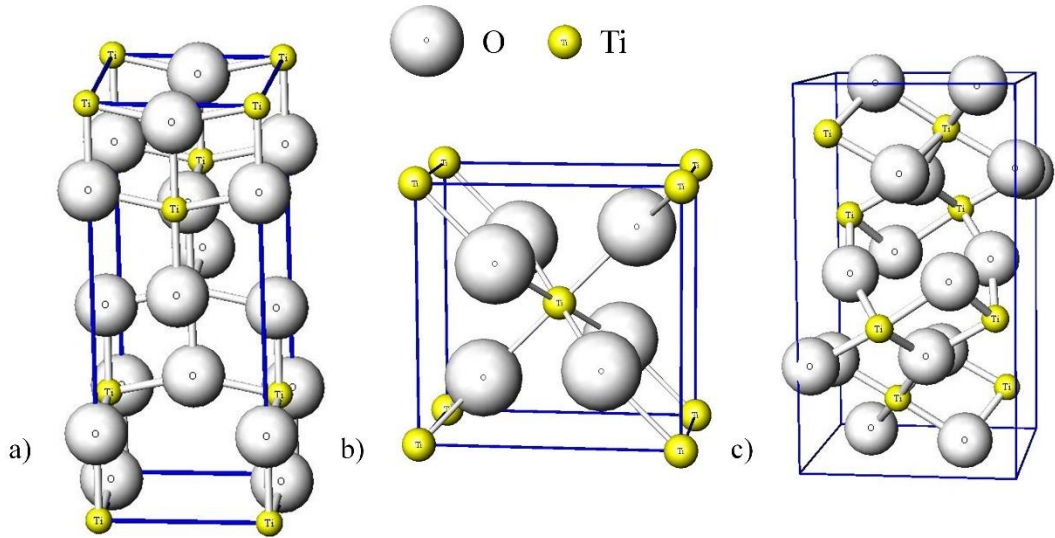
Pek çok araştırmacı, oldukça aktif olan [51], [52] titanyum dioksitin (TiO_2) tane boyutunu, kristal yapısını (anataz, rutil, brokit) kontrol etmeye çalışmıştır [53]. Fakat pek çok yarıiletkenin kıyaslandığı deneysel çalışmalarda TiO_2 kadar ZnO'nun aktivitesinin de yüksek olduğu görülmüştür [54], [55]. Özellikle boyar madde çözeltilerinin parçalanmasıyla ilgili tepkimelerde TiO_2 ile kıyaslanacak derecede başarılı olduğu bulunmuştur. Katalizör yarı-iletkenin etkinliğini arttırabilmek amacıyla, yapı içine metal veya ametal [56], [57] katkısı ya da yüzey üzerine metal nanoparçacıklar tutturulması [39], [58], [59] yollarına da gidilmiştir. Yapıdaki katkılamalar bant aralığında ara enerji seviyeleri yaratarak ışığın enerjisinden azami oranda faydalanmayı sağlamış ve elektron-boşluk çiftinin oluşumu ile sürekliliğini arttırmıştır. Bu, aynı zamanda bazı yapıların gün ışığına duyarlı olmasını sağlamıştır. Bazı araştırmacılar ise ana yarıiletken başka bir yarıiletken (CdS , ZnO , WO_3 gibi) [60] ilave ederek kombine çalışacak bir yapı tasarlamışlardır. Yapıya ikinci bir yarıiletkenin ilave edilmesiyle iki aktif yapı birbirini destekleyecek şekilde davranmaktadır. İki yapının bant aralığı enerji seviyeleri komşu olduklarında diğerine katkı seviyesi gibi davranıp oluşan elektron-boşluk çiftinin bu seviyelere aktarılmasını ve dolaylı olarak elektron-boşluk çiftinin ömür süresini arttırarak daha yüksek bir fotokatalitik aktivite sağlamaktadır [61].

2.3. Geniş Bant Aralığına Sahip Yarıiletkenler

2.3.1. Titanyum Dioksit (TiO_2)

Günümüzde, titanyum dioksit günlük yaşamımızda önemli yer tutmaktadır. Boya pigmenti, kozmetikte kalınlaştırıcı, güneş kremlerinde UV engelleyici ve teknolojik olarak fotokatalizör olarak kullanımı oldukça yaygındır [62-65].

Titanyum dioksit üç farklı faz yapısına sahiptir: anataz (tetragonal) [66], rutil (tetragonal) [67] ve brokit (ortorombik) [68]. Bu fazlara ait kristal yapıları Şekil 2.5'te verilmektedir [69]. Üç faz arasında tane boyutuna bağlı bir kararlılık mevcuttur. Anataz fazı görece mikron altı parçacık boyutlarında kararlı iken rutil fazı daha büyük toz boyutlarında kararlılık göstermektedir [70]. Doğada ise en kararlı olarak rutil fazı bulunmaktadır.



Şekil 2.5: TiO_2 kristal yapıları: a) Anataz, b) Rutil, c) Brokit.

Her üç yapıya da bakıldığında, farklı şekilde ancak TiO_6 oktahedrelerinden oluştukları görülmektedir. Rutil fazına sahip TiO_2 'de (Şekil 2.5-b), bu yapının $[001]$ yönünde ve doğrusal zincirler olarak köşelerinden paylaşıldığı görülmektedir. Anataz'da ise köşe paylaşımları yerine, 4 eksenli yapısından ötürü, kenarlarından paylaşım vardır. Bu oktahedreleri yapıda düşündüğümüzde, zig-zag bir zincir yapıda ve her kafesin kenarlarından paylaşılmaktadır. Brokit yapıda ise her iki yapıya benzer olarak oktahedreler, hem kenar hem de köşelerden paylaşarak ortorombik yapı

meydana getirmektedir. Ancak brokit, rutil ve anataz yapılarının polimorfudur ve çoğu zaman doğada rutil ile birlikte bulunur ya da suni yöntemlerle sentezlenerek elde edilir [71].

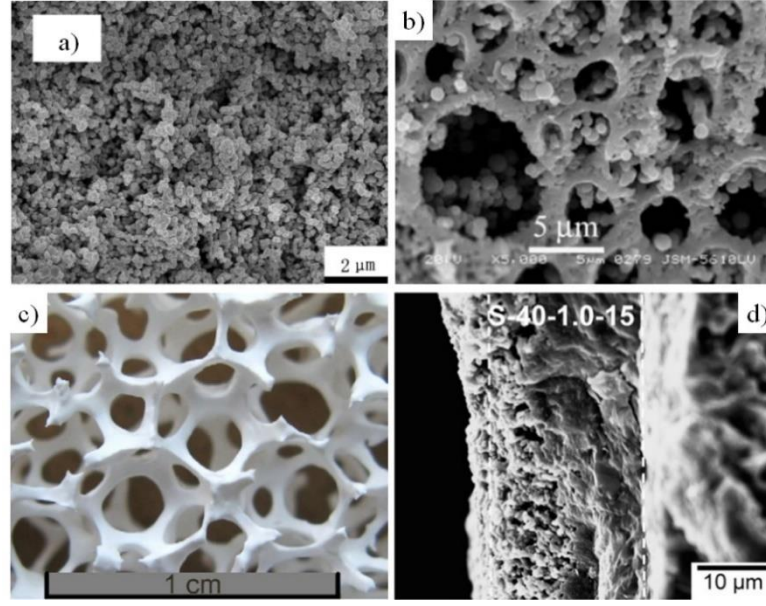
Brokit yapısı ısıtıldığında 750°C’de [71], anataz ise 1000°C civarında rutile dönüşmektedir [72]. Bu dönüşüm, yapılarındaki simetrisinin TiO_6 oktahedralarının düzen değiştirmesiyle gerçekleşmektedir. Bu mekanizma eski yapıdaki TiO_6 oktahedra zincirleri arasındaki Ti-O bağlarının kırılarak titanyumların daha kararlı alanlara geçmesiyle yeni bir düzen oluşturması, yani yeni bir TiO_6 oktahedrası oluşturmasıyla gerçekleşir [73]. Bu düzen aynı zamanda her bir yapı türünün birbirine kıyasla farklı elektronik düzenlerinin olmasını sağlar [74]. Her üç fazın da sahip olduğu farklı bant aralığı enerjileri (rutil için 3.0 eV, brokit için 3.13 eV ve anataz için 3.21 eV) ile buna bağlı olarak farklı fotokatalitik aktiviteye sahip olmalarını açıklamaktadır [75].

1972 yılında Akira Fujishima ve Kenichi Honda’nın TiO_2 ’nin fotokatalizi üzerine yaptığı çalışmayla birlikte TiO_2 ’nin fotokatalitik süreçlerde de kullanılabileceği ortaya çıkmıştır [76]. İlerleyen çalışmalar TiO_2 ’nin fazları üzerine yoğunlaşmış ve her üç faza ilişkin çeşitli sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan çalışmalara göre TiO_2 ’nin oldukça aktif olduğu ve mevcut yapılarından en aktifinin anataz yapısı olduğu anlaşılmıştır [77].

Fotokatalitik giderim uygulamalarında TiO_2 , oldukça geniş bir yer kaplamaktadır. Pek çok araştırmacı organik atıkların temizlenmesi amacıyla TiO_2 ’yi farklı üretim metodlarıyla azami derecede kullanışlı yapmak istemişlerdir. Bu nedenle toz olarak üretildiğinde, yüksek yüzey alanından ötürü, elde edilen aktivite değeri de azamidir. Ancak şüphesizdir ki toz kullanımı kendisiyle beraber ilave toz geri kazanım süreçleri de gerektirmektedir. Bu nedenle araştırmacılar toz üretim metodları haricinde fotokatalitik uygulamalarda kullanılmak üzere bir destek yüzeyine yapılan biriktirme veya kendi kendini destekleyen yapılar üretmişlerdir. TiO_2 ’nin toz ve toz yerine geçebilecek uygulamalarına ilişkin örnekler Tablo 2.1’de verilmiştir. Ayrıca bazı bilim araştırmacıları tarafından toz yerine geçebilecek kendi kendini destekleyen veya bir yüzeye tutturulmuş TiO_2 yapılarına örnekler Şekil 2.6’da verilmiştir [78-81].

Tablo 2.1: TiO₂ kaplama ve bütün yapı örnekleri/uygulamaları.

TiO ₂ Yapısı	Üretim Yöntemi	Fotokatalitik Uygulama	Kaynak
Plaka	Şerit Döküm	10 mg/L Metilen Turuncusu UVA (310 ~ 400 nm)	[78]
Ağ Yapılı	Hidrolize TBOT parçacık + Kalsinasyon	380 ppm Aseton UVA (310 ~ 400 nm)	[79]
Ağ yapılı Al ₂ O ₃ yüzeyine TiO ₂ kaplama	Schwartzwalder Metodu ile Al ₂ O ₃ üretimi + Dip Coating ile TiO ₂ kaplama	0.5 mmol/dm ³ Fenol Çözeltisi UVA (300 ~ 400 nm)	[80], [82]
Kaplama	Sol-Jel TiO ₂ Üretimi + Seramik Karo Yüzeyine Kaplama	10 mg/L Metilen Turuncusu UVA (310 ~ 400 nm)	[81]
Kaplama	Sol-Jel TiO ₂ Üretimi + Al ₂ O ₃ Yüzeyine Kaplama	5 mg/L Metilen Turuncusu UVA (360 ~ 415 nm)	[83]

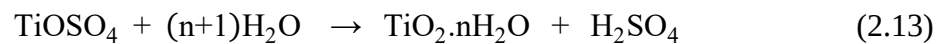


Şekil 2.6: Toz yapısına alternatif olarak üretilen a) plaka şeklindeki, b) ağ yapılı, c) Al₂O₃ üzerine TiO₂ kaplama ve d) karo yüzeyine TiO₂ kaplama örneklerine ilişkin mikroyapı görüntüleri.

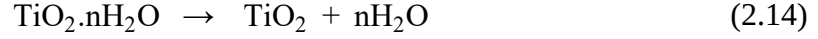
Tablo 2.1’de de verilen örnekler üzerine, TiO₂’nin üretimine ilişkin pek çok yöntem bulunmaktadır. Doğada TiO₂ mineral halinde rutil ve anataz formlarında bulunmasına karşın ilmenit (FeTiO₃) minerali bulunabilirlik bakımından daha fazladır ve bu nedenle ilmenitten üretimi görece daha ekonomiktir. Günlük kullanımdaki TiO₂ temel olarak “Sülfat” ve “Klorür” yöntemi olarak bilinen iki yöntemle üretilmektedir [84]. Sülfat yöntemi üç aşamalı bir süreçtir. İlk aşamada çıkarılan ilmenit minerali 100°C’de %60 konsantre sülfürik asit ile muamele görmektedir (Denklem 2.12):



İkinci aşamada atık olarak oluşan demir(II)sülfat temizlenir. FeSO₄ düşük sıcaklıklarda çözünür olmadığından ötürü mevcut çözelti 15°C’ye soğutulur ve FeSO₄ kristalize edilir. Daha sonra filtrasyon yöntemiyle FeSO₄ ayrıştırılır. Geriye kalan sulu ürünler titanyum oksijen sülfatın TiOSO₄ hidrolize olabilmesi amacıyla tekrar 110°C’ye ısıtılır. Bu tepkime sonrasında atık olarak sülfürik asit ile çökelti jel olarak sulu titanyum dioksit kalır (Denklem 2.13):



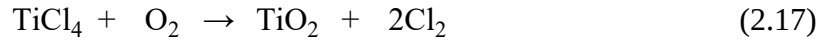
Son aşamada ise jel halindeki sulu titanyum dioksit büyük dönel fırınlarda ısıtılarak suyu uçurulur ve nihayetinde rutil veya anataz kristalleri elde edilir (Denklem 2.14):



TiO₂ üretmenin başka bir yolu da Klorür yöntemidir. Burada doğada içeriğinde en az %70 oranında rutil içeren cevher kullanılır. İki basamaklı bu üretim yönteminde ilk olarak elde edilen TiO₂ önce karbon (C) ile indirgenir, sonra klor (Cl) ile oksitlenir (Denklem 15, 16):



İkinci aşamada ise elde edilen sıvı TiCl₄ çok yüksek sıcaklıklarda (1200-1700°C) oksijen alevine maruz bırakılarak arada kullanılan klorürün büyük bir kısmı geri kazanılır:

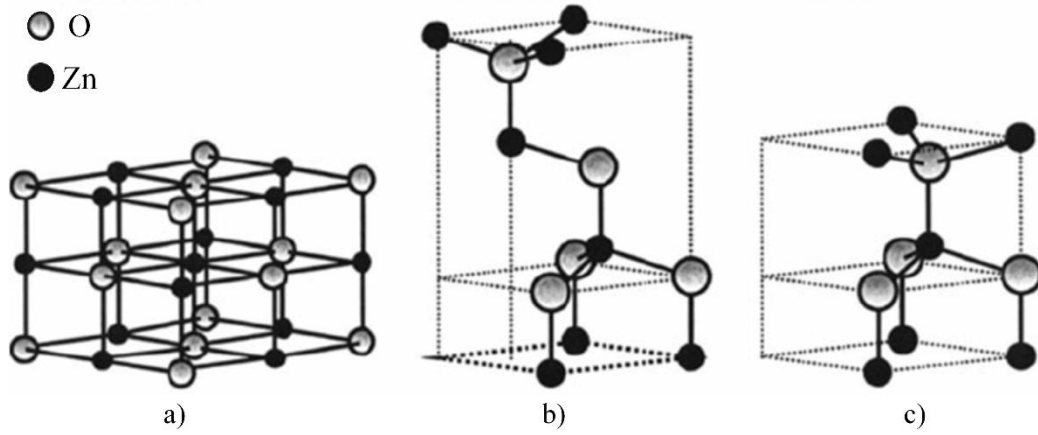


1990'ların başından itibaren kullanılan klorürleme yöntemi, çok büyük oranda zehirli kimyasal ve enerji tüketmektedir. Bu nedenle çevresel ve finansal olarak işlevselliği yüksek alanlarda üretim yapılmaktadır.

2.3.2. Çinko Oksit (ZnO)

Çinko oksit de (ZnO) TiO₂ gibi günümüzde pek çok alanda kullanılmaktadır. Fiziksel özellikleri açısından yüksek kırınım indisi [85], yüksek ısıl iletkenliği [86], antibakteriyel olması [87] ve özellikle de UV ışınlama ile olan etkileşimi [88], [89] oldukça önemlidir. Titanyum dioksitle benzer olarak seramiklerde sır olarak [90], pigment olarak [91] (özellikle de çin beyazı olarak bilinir [92]), yemeklerde katkı maddesi olarak ve tıp sektöründe kullanılmaktadır. Tıp sektöründe diş hekimleri çinko oksit mineralini protezlerde görsel malzeme olarak kullanmaktadır [93]. Bunlara ek olarak UV ışınlama ile etkileşiminden ötürü, UVA ve UVB dalgalarını engellemek üzere, güneş kremlerinde de kullanımı mevcuttur [94].

Çinko oksit, II-VI grubu n-tipi bir yarıiletkenidir. Geniş bant aralığı enerjisine (3.2 eV) sahip olan ZnO [95], doğada en kararlı olarak hegzagonal kristal yapısında bulunur ve wurtzite prototipi ile bilinir. Bu kafes yapısına ilaveten, çinko sülfür'ün oluşturduğu bir yapı olan kübik bir yapı da mevcuttur (Şekil 2.7b). Ancak bu yapı, sadece kübik yapılar üzerine yapılan büyütme süreçleriyle elde edilir ve ZnS'nin de yapısı olduğu "Zinc Blende" yapısında kristalleşmektedir [96]. ZnO'ya ait kristal yapılar Şekil 2.7'de verilmiştir [97], [98].



Şekil 2.7: Çinko Oksit (ZnO) kristal yapıları: a) Kaya Tuzu, b) Çinko Sülfür (Zinc Blende) ve c) Wurtzite.

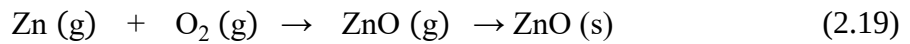
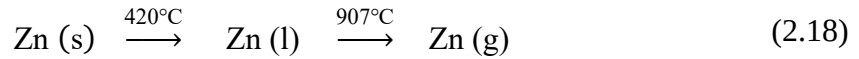
Çinko oksit yapısında titanyum dioksit'e benzer şekilde tipik sp^3 hibritleşmesi yapan kovalent tetrahedral bağlantılar, polar bir simetriye yol açmaktadır. Ancak IV-A grubu elementlerinin bu şekilde tamamen bir kovalent bağlanmaya sahip olmalarına karşın, bileşik şeklindeki bu yarıiletkenin bağ karakteri tamamen kovalent değildir, ZnO yapısında önemli derecede iyonik bağlanma vardır [99].

Eğer ZnO, tamamen hatasız olarak (noktasal hatalar, tane sınırları, safsızlıklar ve dislokasyonlar) üretilebilseydi, iletkenlik bandı bünyesinde birim m^3 başına sadece 4 elektronu bulunan yalıtkan bir yapı olması gerekirdi. Aksine yapısındaki sitokiyometri bozukluğundan ötürü n-tipi bir yarıiletkenidir. Bu bozukluğun sebebi ise yapıdaki oksijen boşlukları (V_o) ya da ara yer konumundaki çinko iyonlarıdır (Zn_i). Çinko atomları (139 pm) ile Lityum atomları (152 pm) benzer büyüklüktedir ve bundan ötürü aynı kafes yapısı içerisinde birbirlerinin yerine geçebilirler. Bu vesileyle ZnO içerisine Lityum katkılanırılarak çinko iyonlarının kafes yapısı içerisindeki yerlerine geçilebilirliğine bakılır ve bu şekilde ZnO yapısındaki boşluk oranı tespit edilebilir [43].

ZnO üretimi, çinko (Zn) metalinin oksitlenmesi veya çinko tuzlarının kimyasal tepkimeler sonucu ZnO elde edilmesi yöntemleriyle iki türde yapılmaktadır. Çinko doğada metal olarak bulunabilmektedir, ancak madenlerde konsantre edilerek cevher zenginleştirilmesi yapılır. Zenginleştirilen cevher sonucu elde edilen Zn, direkt (Amerikan) ya da direkt-olmayan (Fransız) yöntemlerle ZnO'ya dönüştürülür [100].

Direkt (Amerikan) yönteminde çinko cevheri antrasit olarak bilinen bir çeşit kömür ile ısıtılarak Zn buharı elde edilir. Bu buhar, havada oksitlenerek ZnO'ya dönüştürülür. Son olarak soğutma yapılarak nihai ZnO elde edilir. Ancak başlangıçtaki ürünün yeterli derecede saf olmamasından ötürü son ürünlerin saflık derecesi de iyi değildir.

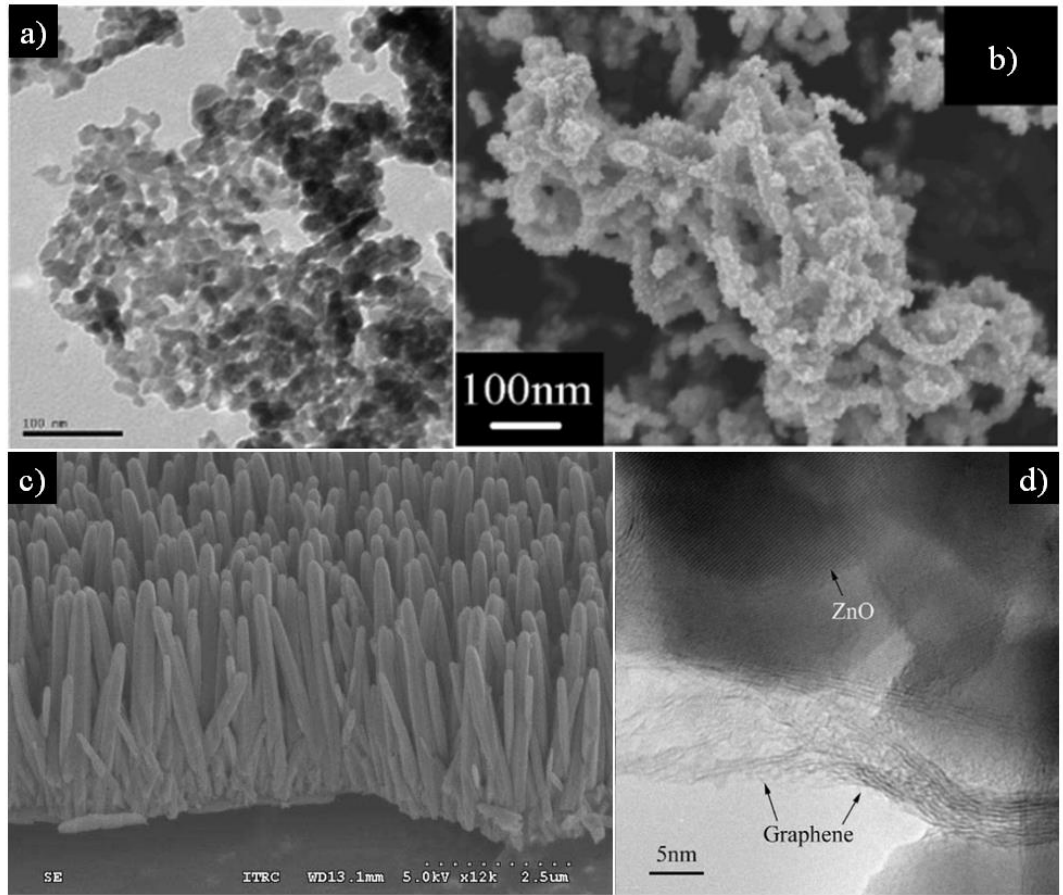
Direkt olmayan (Fransız) yöntemi aslında direkt yöntemle oldukça benzerdir. Ancak farklı olarak saf çinko metali grafit potalara dökülür ve 907°C üzerindeki sıcaklıklarda buharlaştırma yapılır. Bundan sonraki aşamalar direkt yöntemdeki gibi çinko buharının havada oksitlenerek ZnO oluşturmaya ve soğutularak geri kazanımından (Denklemler 18, 19) oluşmaktadır. Ancak Fransız yönteminde başlangıçta kullanılan metal saf olduğu için son ürünler de oldukça saftır ve birkaç mikrometre büyüklüğünde parçacık üretilmektedir. Ağırlıkça dünyadaki ZnO üretiminin çoğunluğu bu metodla yapılmaktadır.



ZnO üretiminin başka bir çeşidi ise sulu kimyasal yöntemdir. Doğada Zn cevheri olarak bulunan çinko tuzları (Çinko Karbonat – ZnCO₃, Çinko Hidroksit – Zn(OH)₂ vb.) su içerisinde çözülerek çöktürülür. Oluşan çökelti toplanarak kalsine edilir ve son ürün olarak ZnO elde edilir. Bahsedilen bu üretim yöntemleri haricinde ayrıca çeşitli yöntemlerle laboratuvar ölçekli ZnO üretimi de yapılmaktadır [101]. Bunlardan en çok bilinenleri mekanokimyasal süreç, kontrollü-çöktürme, sol-jel, solvotermal ve hidrotermal yöntemlerdir (Tablo 2.2).

Pek çok araştırmacı Tablo 2.2'deki yöntemleri kullanarak toz formunda ZnO elde etmeyi amaçlamıştır. Toz şeklindeki yapı şüphesiz ki en yüksek yüzey alanına sahiptir ve bu nedenle, yüzey alanı bakımından diğer yapılara kıyasla, en verimli

fotokatalitik aktiviteye yol açar. Ancak toz formunu kullanmanın bir dezavantajı da kullanılan tozu tekrar kullanmak amacıyla geri dönüşüm metodlarının bulunma mecburiyeti veya tozun tek kullanımlık olmasıdır. Bu da, kullanıcıya ilave maliyete yol açmaktadır. Bu sorunu aşmak üzere bazı araştırmacılar, toz formuyla benzer verimliliğe sahip olmasa da, plaka şeklinde yapılar veya bir altık üzerine büyütme yöntemine başvurmuşlardır. Şekil 2.8’de toz [102], [103] ve bir yüzey üzerinde biriktirme uygulanan [104], [105] yapılara ilişkin örneklemeler verilmiştir. Dolayısıyla yüzeyinde saf ZnO bulunan bu tip yapılar kendi yüzeylerini UV ışınım altında temizleyebilmektedir.



Şekil 2.8: ZnO yapısına ilişkin fotokatalitik uygulama amacıyla a) nano boyutlardaki çubuk, b) karbon nanotüp yüzeyine kaplanmış, c) CD yüzeyinde çubuk şeklinde büyütülen ve d) toz ZnO yüzeyine uygulanan grafen yapılar.

Tablo 2.2: ZnO'nun laboratuvar ölçekli üretimine yönelik bazı örneklemeler.

Yöntem	Başlangıç Malzemeleri	Sentezleme Koşulları	Kaynak
Mekanokimyasal	ZnCl ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaCl	> 300°C'de kalsinasyon	[106-109]
Çöktürme	Zn(CH ₃ COO) ₂ / Zn(NO ₃) ₂ / Zn(SO ₄) + KOH/(NH ₄) ₂ CO ₃ / NaOH / NH ₄ HCO ₃ / NH ₄ OH / NH ₃	20-80°C'de tepkime + > 300°C'de kalsinasyon	[110-114]
Sol-Jel	Zn(CH ₃ COO) ₂ / Çinko 2-etilhegzanat + Okzalik Asit (C ₂ H ₂ O ₄) / TMAH ((CH ₃) ₄ NOH) + Etanol / Metanol / İzopropanol / Dietanolamin	25-60°C'de tepkime + ~80°C'de kurutma + 500-600°C'de kalsinasyon	[115-118]
Hidrotermal	ZnCl ₂ / Zn(CH ₃ COO) ₂ / Çinko 2-etilhegzanat + NaOH / NH ₃ / TMAH + Etanol / İzopropanol	2-72 saat otoklav + 100-220°C	[119], [120]
Solvotermal	Zn(NO ₃) ₂ / Zn(CH ₃ COO) ₂ + HMT / NaOH	50-200°C'de 5-10 sa. tepkime + 70-80°C'de kurutma	[121], [122]

Fotokatalitik aktiviteyi arttırmanın başka bir yolu da yüzey alanını arttırarak birim kütle başına düşen ışık-yüzey temas oranını yükseltebilmektir. Literatürde bu

amaca yönelik olarak yapılan çalışmalardan biri de gözenekli yapı üretimidir. Farklı tip süreçlerle kontrollü olarak makro gözenekli yapıya sahip seramiklerin üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Açık gözenekli hücreli veya ağ yapılı seramikler seramikleri basit ve etkin bir şekilde üretmenin bir yolu da polimer sünger replika metodudur [123-127]. Replika metodu, ağ yapılı seramikleri iyi kontrol edilmiş bir gözenekliliğe sahip mimaride üretmeyi mümkün kılmaktadır. Bu tip malzemeler %40 ilâ %95 açık gözenekliliğe sahipken, gözenek boyutları ise genellikle 200 ile 3000 µm arasında olabilmektedir [128-130]. Gözeneklilik oranının fazla olması aynı zamanda yüksek bir yüzey alanı da sağlayacağından, katalitik tepkimelerin verimine de katkı sağlamaktadır. Geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlerden olan ZnO [131] replika metodu ile üretilmiş ve görece yüksek oranda gözeneklilik ve yüzey alanı sağlaması amacıyla ötürü bu tez çalışmasının bir parçası olmuştur.

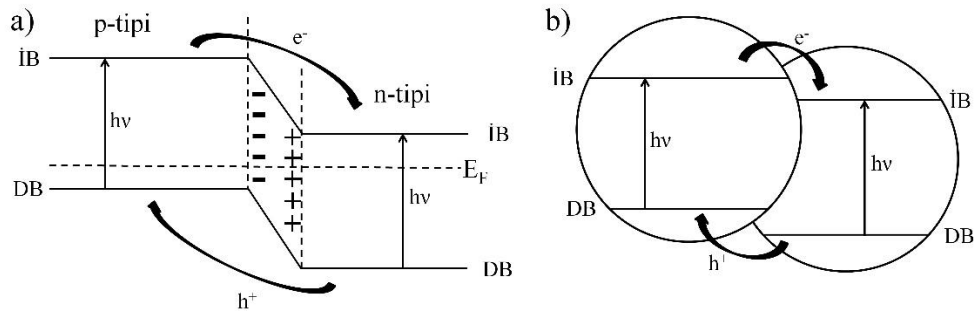
2.4. Katkılı ve Kombine Yarıiletken Yapılar

Fotokatalitik uygulamaların yer aldığı çalışmalarda, pek çok araştırmacı günümüze kadar TiO_2 ve TiO_2 bazlı katalizör sentezleme üzerine yoğunlaşmıştır. Ancak fotokatalitik aktiviteye sahip olarak bilinen bu yarıiletken yapılar geniş bant aralığına (> 3.0 eV) sahiptir ve organik molekülleri parçalayabilmek için gün ışığından daha yüksek enerjili UV ışınlarına ihtiyaç duymaktadır. Ancak UV ışınım fotokatalitik uygulamalarda özel bir lamba tertibatı gerektirmekte ve bu da ilave maliyet sorunlarını ortaya çıkarmaktadır. Yakın bir geçmişte başlatılarak yürütülen çalışmalarda bu sorunları ortadan kaldırmak ve gün ışığından yararlanabilmek adına çalışmalar yürütülmüştür. Bu amaç doğrultusunda geniş bant enerjisine sahip yarıiletken yapılarda ara enerji seviyeleri oluşacak şekilde ametal ve metal atomları veya iki yarıiletken malzemenin birlikte çalışacağı kombine yapılar üzerine araştırmalar yapılmıştır.

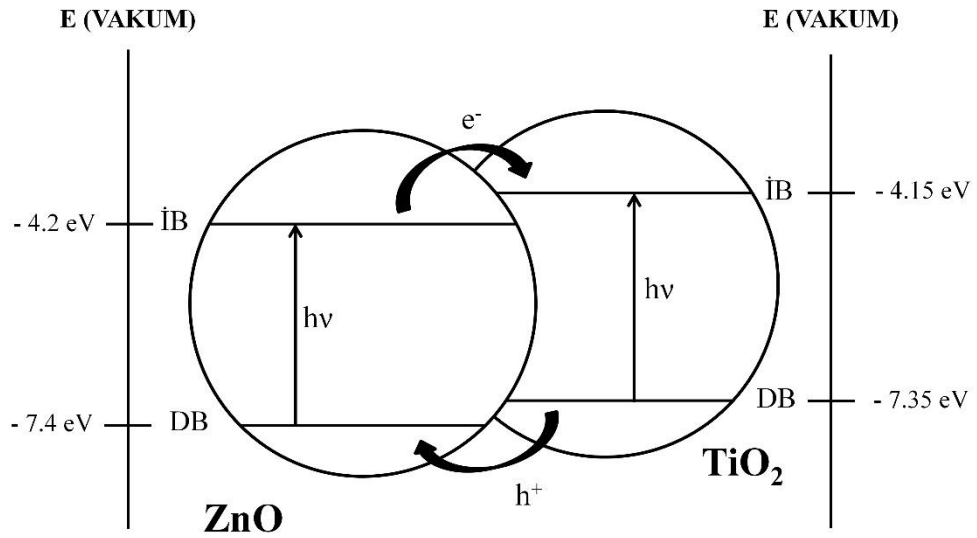
2.4.1. İkili Yarıilekten Yapılar

Birçok çalışmada tek bir yarıiletken kullanmak yerine, bu yapıya ikinci bir yarıilekten ekleyerek foto oluşturulmuş elektron/boşluk ömrü arttırılmış ve dolayısıyla fotokatalitik aktivite geliştirilmiştir. Hetero-eklem (hetero-junction) olarak bilinene bu

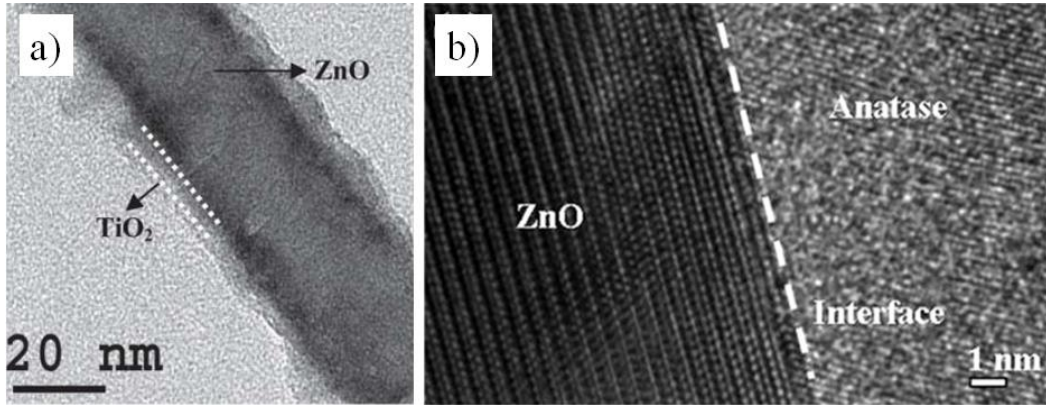
yapılar fotokatalizde çok yaygın olan TiO_2 ve ZnO için de kullanılmıştır. Hetero-eklem yapılar iki grupta toplanır: p-n eklemi ve p-n olmayan eklemeler [132]. Eklemdeki p-n yapılar bir p-tipi (yapısında boşluk oranı elektronlara göre daha fazla olan yapı) yarıiletken ile n-tipi (yapısında elektron oranı boşluklara göre daha fazla olan yapı) yarıiletken yapı arasındaki elektron/boşluk transferinin daha uzun süreli gerçekleşmesini sağlar (Şekil 2.9). Eklem yapısı eğer p-n tipi değilse bu defa yapıdaki iki yarıiletkenin bant aralığını oluşturan iletkenlik ve valans bandının konumları önem kazanır. Burada oluşan elektron/boşluk çiftleri, normal bir yapıda tekrar birleşmeleri gerekirken, yüksek enerjideki bir konumdan daha düşük enerjili olan konuma iner veya daha az enerji harcayarak bir üst enerji konumuna çıkar. Dolayısıyla, elektron/boşluk çiftlerinin yaşam ömrü görece daha uzun olabilmektedir. Oluşan elektron/boşluk çiftlerinin bir arada geçirdikleri zaman dilimi aktiviteyi önemli derecede etkilemektedir. Dolayısıyla, elektron/boşluk çiftlerinin tekrar bir araya gelip nötr bir yapı oluşturmaktan geçirdikleri zaman dilimi ne kadar fazla olursa fotokatalitik aktivite buna oranla artış göstermektedir. İki yarıiletkenin birlikte kullanım fikrinden yola çıkılarak bu çalışmada ZnO/TiO_2 kompozit yapısının üretimi düşünülmüş ve buna yönelik olarak deneysel çalışma yürütülmüştür (Şekil 2.10). ZnO/TiO_2 yapısında ZnO oksijen boşluklarından ötürü n-tipi bir yarıiletkenidir [98]. TiO_2 de ZnO gibi yapısında oksijen boşlukları vardır ve n-tipi bir yarıiletken yapıya sahiptir [133]. İkisi de 3.2 eV bant aralığı enerjisine sahiptir. Birbirlerine bu kadar benzer olmalarından ötürü tasarlanan kompozit yapılarda Şekil 2.10'daki gibi bir yapı ve buna bağlı olarak gelişen bir elektron/boşluk çifti döngüsü düşünülmektedir [134]. ZnO/TiO_2 yapısına ilişkin pek çok araştırmacı kombine yapının avantajlarını kullanan çalışmalarda bulunmuştur. Bu çalışmalara ilişkin örnek görüntüler [135], [136] Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.9: İki fotokatalizör yarıiletkenin kombine a) p-n eklemi ve b) p-n eklemi olmayan yapısına ilişkin şematik gösterim.



Şekil 2.10: Kombine yarıiletken ZnO/TiO₂ kompozit yapısının temsili gösterimi.

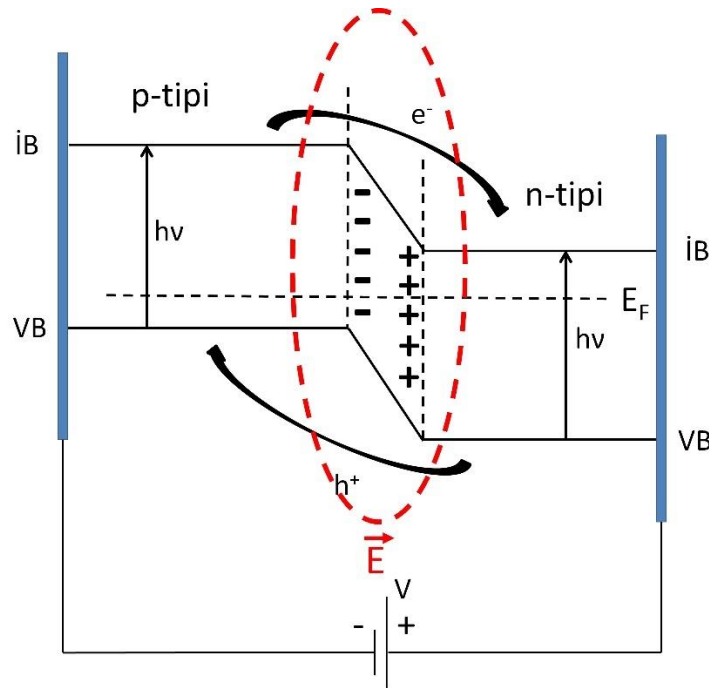


Şekil 2.11: Kombine ZnO/TiO₂ yarıiletken yapısına ilişkin a) çekirdek/kabuk nano çubuk ve b) kompozit nano yapıya ilişkin TEM görüntüleri.

2.4.1.1. p-n Eklemleri

Güneşin etkili olduğu sistemlerde görece etkili yapılardan biri de p ve n tipi yarıiletkenlerin bir arada kullanıldıkları eklemlerdir. Bu tür yapılar özellikle güneş panellerinde tercih edilmektedir. Bu tip yapıların her iki tarafına metal elektrot bağlanır. Gün ışığının yapıyı indüklemesi sonucu ara bölgede (depletion layer) bir elektrik alan oluşur ve dolaylı olarak akım elde edilir (Şekil 2.12). Ancak fotokatalitik yapılarda elektrik alanın üretiminden çok iki yarıiletkenin bir araya gelmesiyle elde edilecek elektron ve boşluklar daha ilgi çekicidir. Fotokatalitik bozunma süreçlerinde en önemli parametre, bir yarıiletkenin ışık ile etkileşimi ile oluşturulan elektron ve boşlukların organik atık çözeltilerine saldırması neticesinde bu moleküllerin

parçalanmalarına yardımcı olmalarıdır. Oluşturulabilecek bir p-n eklemde de boşluk bakımından zengin bir p-tipi yarıiletken ile elektron bakımından zengin n-tipi bir yarıiletken bir araya getirilir. Bu açıdan her iki yarıiletkenin bir diğerinin eksikliğini tamamlayacağı bir eklem yapısı elde edilmiş olur. Eklem yapısının ışık ile etkileşmesi sonucu elektron/boşluk çiftlerinin üretimi ve üretilen bu elektron/boşluk çiftlerinin iki yarıiletken arasında sürekli bir döngü oluşturarak organik atıklara saldırmasıyla etkin bir fotokatalitik mekanizma elde edilmesi mümkündür. Böyle bir p-n eklemiyle tek başına kullanılabilecek bir n veya p-tipi yarıiletkenin fotokatalitik etkisi daha da artırılarak kirletici moleküllerin bozunma oranlarında artış gerçekleşecek ve dolaylı olarak doğanın temizlenmesi ışığın kaynak olarak kullanıldığı bir arıtım süreciyle daha kolay olacaktır. Mevcut çalışmamızda da Ag_2O p-tipi, ZnO ise n-tipi bir yarıiletkenidir [137-139]. $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$ kombine yapısı bu anlamda potansiyel bir p-n hetero-eklemidir.

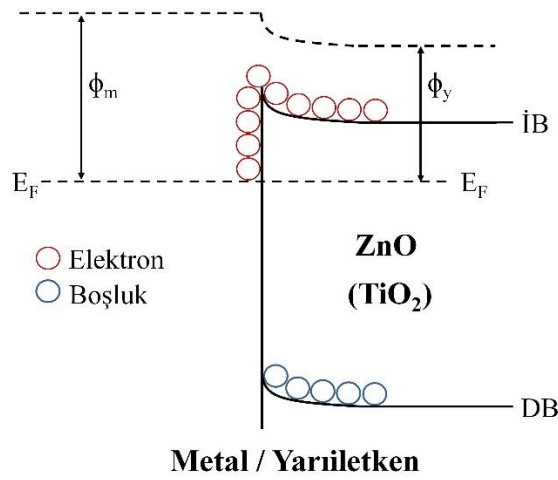


Şekil 2.12: Güneş panelleri için kullanılan p-n eklemnin çalışma mekanizması.

2.4.2. Metal/Yarıiletken Kombine Yapısı

Fotokatalitik aktiviteyi artırmanın bir başka yolu da yarıiletken yapı ile metali bir araya getirerek kombine bir yapı oluşturmaktır. Fotokatalitik aktivitesi yüksek bir yarıiletken (ZnO veya TiO_2) ile bir metalin aralarında elektron alışverişi yapabilmek ve bu taşıyıcı ömrünü uzun tutabilmek amacıyla kombine bir yapı oluştururlar. Şekil

2.13'te de ifade edildiği üzere, metalin iş fonksiyonu (work function, Φ) fotokatalitik yarıiletkeninkinden daha yüksektir. Dolayısıyla, kombine yapıda bir schottky bariyeri oluşur ve n-tipi yarıiletkende fazladan pozitif yüklerin oluşmasına, metalde ise fazladan negatif yüklerin oluşmasına neden olur. Sonuç olarak, n-tipi yarıiletkenden metalin fermi enerji seviyesine doğru bir elektron akışına sebep olur. Schottky bariyerinin oluşması, saf fotokatalitik yarıiletken yapıya göre bir elektron tuzağının oluşmasına neden olur ve dolaylı olarak sonuçta kombine yapının daha yüksek bir fotokatalitik aktiviteye sahip olmasını sağlar. Bu şekilde üretilmiş en aktif yapılara örnek olarak Ag, Cr, Sn, ile Cu katkılama verilebilir.

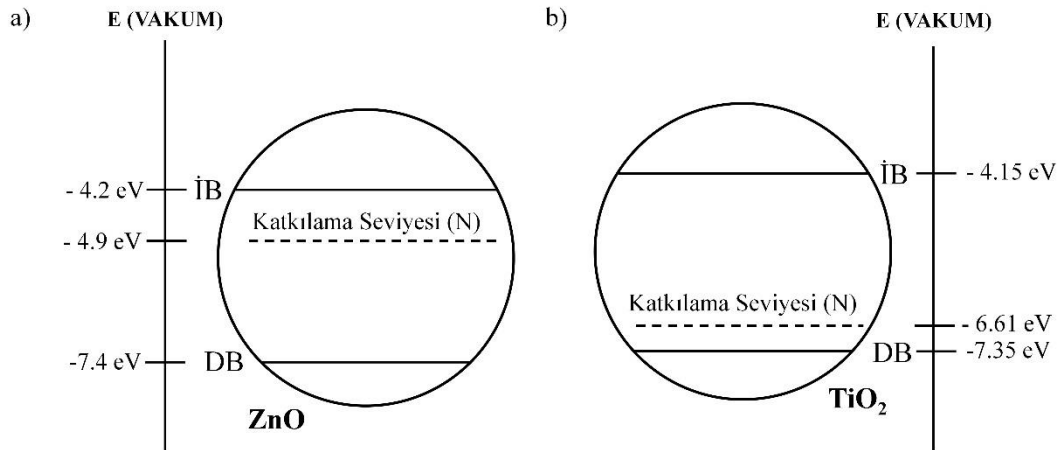


Şekil 2.13: Metal/yarıiletken kombine yapısına ilişkin temsili schottky bariyeri.

2.4.3. Ametal Katkılama

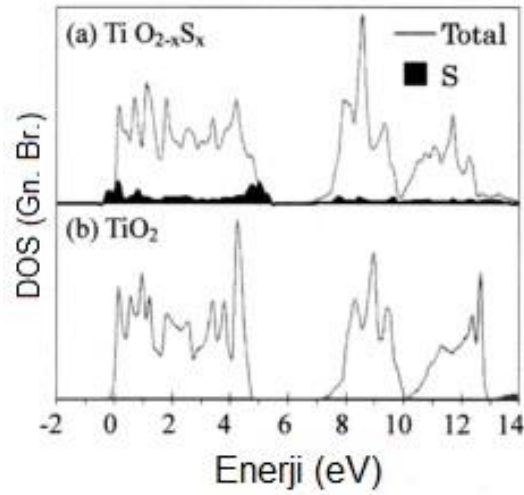
Ametal katkılanan bir yarıiletken yapıda (ZnO ve TiO_2 için), karbon (C), Sülfür (S) ve Azot (N) gibi atomların kafes yapı içerisinde ara yer ya da yer alan konumlarına yerleşerek elektronik yapıda ara enerji seviyeleri oluştururlar. Karbon katkılı TiO_2 için C, hem oksijen (O^{2-}) konumlarında hem de titanyum (Ti^{4+}) konumlarına yerleşerek, sırasıyla anyonik ve katyonik olarak katkılanmış olur [140]. Bu şekilde katkılanmış olan yapının kimyasal formülü ise $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ olarak ifade edilir. ZnO içerisinde ise karbon katkılama p-tipi bir katkılamaya sebep olmaktadır. Karbon katkılama yapıda oksijenlerle yer değiştirerek Zn-C bağlarının oluşmasına sebep olur. Elektronik yapıda ise bant aralığında ilave enerji seviyelerinin oluşmasına sebep olarak TiO_2 gibi gün ışığına duyarlı bir yapı ortaya çıkmasına sebep olmaktadır [141].

Gün ışığına duyarlı yapı üretmenin başka bir yolu da TiO_2 veya ZnO yapısını azot (N) ile katkılamaktır. N-katkılı TiO_2 yapılarda, karbon katkılamada olduğu gibi, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ yapısı elde edilir ve yapı p-tipi bir yarıiletken'e dönüşür [142]. N atomları, uygulanan katkılama sürecine bağlı olarak yer alan, ara yer veya oksijen boşlukları konumlarına yerleşebilmektedir. Sulu proseslerde (Sol-jel ya da hidrotermal gibi) yer alan konumlarındayken, kuru proseslerde (gaz altında kalsinasyon gibi) ara yer konumlarına yerleşmektedir [142]. ZnO da TiO_2 gibi N ile katkıldığında p-tipi bir yarıiletken'e dönüşür [143]. Azot atomları yapıdaki oksijenle yer değiştirerek ZnO 'nun optik absorpsiyon özelliklerini değiştirir. Ancak azot ile oksijen farklı valans değerliğine sahip olduğundan yapıda yine de oksijen boşlukları kalır. Dolayısıyla yapıda hem oksijen boşlukları hem de elektronik yapısının değişmesinden ötürü fotokatalitik aktivite artış göstermektedir. Azot ile katkılamanın oluşturduğu değişim ZnO ve TiO_2 yapıları için sırasıyla Şekil 2.14a [144] ve Şekil 2.14b'de [145] ifade edilmiştir.



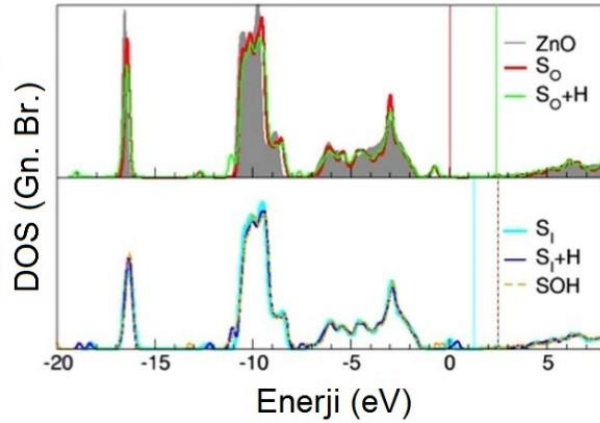
Şekil 2.14: Azot katkılı a) ZnO ve b) TiO_2 'ye ilişkin enerji seviyeleri.

TiS_2 veya ZnS yapısı atmosfer koşulları altında oksitlenerek yapıdaki sülfür miktarı azaltılmaktadır [146-148]. Dönüşüm sırasında, aralarındaki atom çaplarının farklarına rağmen, kristal yapı şekillerinin değişmeden sülfür atomları oksijen atomları ile yapı içerisinde yer değiştirmektedir. TiO_2 için kafes yapısı ölçüleri değişmeden S^{4+} iyonları yapıda yer alırlar [149]. Elde edilen hatalı yapıdaki ($\text{TiO}_{2-x}\text{S}_x$, $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ gibi) oksijen boşlukları ve elektronik yapıdaki yeni enerji seviyeleri gün ışığında aktifleşme sağlayarak fotokatalitik verimliliği arttırmaktadır.



Şekil 2.15: Sülfür katkılı TiO_2 üretimine ilişkin: a) sülfür katkılı $\text{TiO}_{2-x}\text{S}_x$ yapısı ve b) saf TiO_2 yapısına ait durum yoğunluklarının enerji ile etkileşimi.

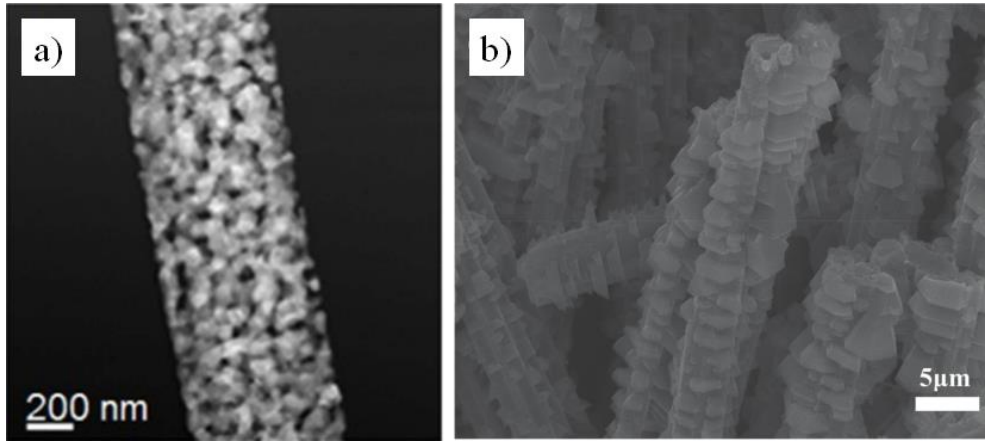
Saf TiO_2 bilindiği üzere 3.2 eV bant aralığı enerjisine sahiptir. Literatürden elde edilen verilere göre sülfür ile yapılan katkılama sonucunda yapıda ilave enerji seviyeleri oluşmaktadır. Şekil 2.15'te de verildiği üzere $\text{TiO}_{2-x}\text{S}_x$ yapısı 1.4 eV bant aralığı enerjisine sahiptir [149]. TiS_2 yapısının oksitlenmesi sonucunda sülfür atomları yer alan konumlarına yerleşmekte ve valans bandındaki enerji seviyelerinde kayma gerçekleşerek valans bandının genişlemesine yol açmaktadır.



Şekil 2.16: ZnO ve sülfür katkılı ZnO'ya ait durum yoğunluğunun enerjiye bağlı değişimi.

TiO_2 'ye benzer olarak enerji seviyeleri ölçümü ZnO için de yapılmıştır. Şekil 2.16'daki verilere göre gri alanlar ZnO'ya, kırmızı/açık mavi çizgi sülfür katkılı ZnO'ya aittir [150]. Çalışmada ayrıca hidrojen safsızlıkları da yeşil çizgiyle ifade edilmiştir. Grafiğe göre 0 eV saf ZnO yapısının Fermi seviyesini, kırmızı ve açık mavi

dikey çizgiler ise sülfür katkılı yapıları göstermektedir. Sülfür atomları yapıda oksijen atomları ile yer değiştirirler ve bu değişim esnasında yarıçap farklılıkları dolayısıyla ($r_s/r_o = 1.5$) bağlarda gerilim oluşur. Yapıda oluşan bu bozukluk yükler tarafından dengelenmeye çalışır ve sonuç olarak valans bandı üstüne doğru 0.8 ilâ 1.0 eV arasında kayma oluşur. Sülfür atomlarının yapıdaki varlığı, oksijen atomlarına göre, daha düşük enerjili konumları tetikler ve valans bandı üzerinde sülfür atomlarınca oluşturulmuş bir enerji konumu oluşturarak saf ZnO'ya göre daha düşük enerjili bir bant aralığı oluşmasına sebep olmaktadır. Bu avantajdan yararlanan araştırmacılar ZnO'yu sülfür ile katkılanmış veya ZnO/ZnS hibrit yapısını kullanarak nano veya mikronaltı boyutlarda yapılar geliştirerek foto aktivitelerini tartışmışlardır. Bu çalışmalardan alınan örnek görüntüler [150], [151] Şekil 2.17'de verilmiştir.



Şekil 2.17: Sülfür katkılı ZnO'ya ilişkin a) gözenekli nano kemer yapısına ait STEM ve b) ZnO/ZnS nanohibrit yapısına ait SEM görüntüleri.

2.4.4. Gümüş Oksit (Ag_2O) / Çinko Oksit (ZnO) Kombine Yapısı

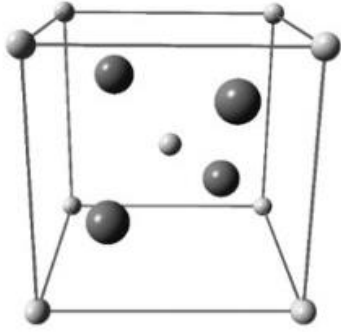
Yapılan tez çalışmasında ağ yapılı ZnO yüzeyinde Ag_2O kristalleri büyütülerek gün ışığına duyarlı bir yarıiletken yapı oluşturulmuştur. Oldukça basit olan bu üretim süreci ile iki yapının birlikte kullanımları tartışılmış ve gün ışığına duyarlı bir yapı elde edilmiştir.

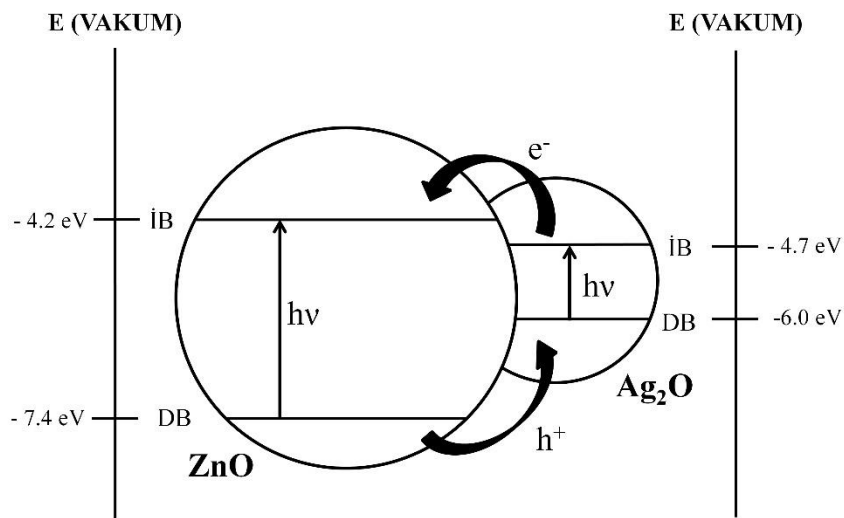
Ag_2O , görünür ışığa duyarlı p-tipi bir yarıiletken olup, pek çok araştırmada bant aralığı enerjisi ~ 1.30 eV olarak (Vakum seviyesine göre) hesaplanmıştır [152-154]. “Cuprite” olarak bilinen kübik kristal yapısına sahiptir. Her bir birim hücresinde 6 atomu bulunan Ag_2O 'da gümüşlerle tetrahedral bağ oluşturan oksijen atomları kübik hacim merkezli (KHM) bir düzen oluşturmaktadır [155]. Gümüş ile oksijen atomları

arasında iyonik bir bağ gerçekleşmektedir. Ag_2O yapısına ait bilgiler Tablo 2.3'te verilmiştir [154], [156]. Tabloda verilen kafes yapısında KHM yapısını oluşturan ve açık gri ile gösterilen atomlar oksijeni, koyu gri büyük atomlar ise gümüşü ifade etmektedir.

Ag_2O , gümüşün oksitlenmesiyle elde edilebileceği gibi, tersinir olarak gümüşe de dönüşebildiği bilinmektedir. Bu nedenle organik kirleticilerin foto-oksidasyonunda kararsızdır [157]. Ancak bu çalışmadaki gibi, ZnO ile Ag_2O 'nun bir arada kullanımı hem daha kararlı bir yapı oluşturacak hem de p ve n-tipi iki aktif yarıiletkeni bir araya getirerek kombine çalışacak bir p-n eklemi ortaya çıkaracaktır. Bu iki yarıiletkenin beraber çalışmasına yönelik tasarım Şekil 2.18'de verilmiştir [158], [159]. ZnO 'ya Ag_2O ilave edilmesiyle oluşturulacak yeni yapıda görünür ışıığa duyarlılık ve UVA altındaki aktivitede artış hedeflenmiştir.

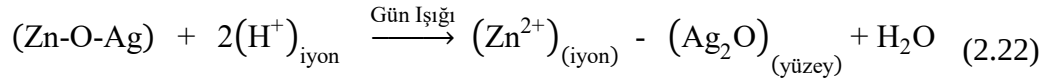
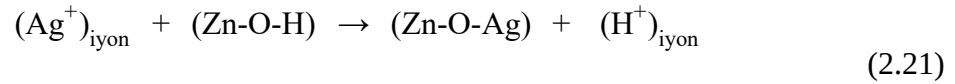
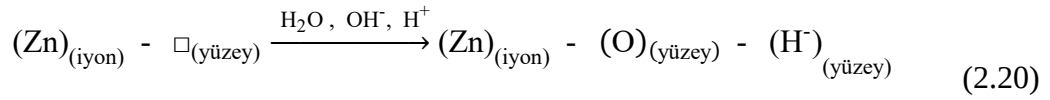
Tablo 2.3: Ag_2O yapısına ilişkin bilgiler.

 Pn$\bar{3}$m	Latis Değişkenleri (Å)
	a : 4.74
	Ag – O : 2.05
	Ag – Ag : 3.34
	O – O : 4.10



Şekil 2.18: $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$ kombine yarıiletken yapısına ait bant yapısı şeması.

ZnO yüzeyinde Ag₂O, karanlık ortamda öncelikle hatalı yüzey üzerinde Ag iyonlarının adsorbe olmasıyla başlamaktadır. Çözelti içerisindeki ZnO yüzeyi hidroksil bakımından zenginleşir ve yüzeyde görece hatalarla dolu bir yapı oluşturur (2.20). Yüzeydeki bu hatalı noktalar tercihli büyüme noktası olarak kullanılır (Denklem 2.21). Burada oksijen kaynağı olarak yüzeyden ayrılan oksijenler veya çözeltide çözünmüş olarak bulunan oksijen miktarı gösterilebilir. Oksijen bir elektron tuzağı olarak davranır ve çözeltide Ag iyonlarını oluşturur. Gün ışığının etkisiyle, bileşik oluşturarak Ag₂O kristallerinin elde edilmesini sağlar (Denklem 2.22). Gün ışığı indükleyici enerji kaynağı olarak davranmaktadır.



3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1. Kullanılan Hammaddeler

Yürütülen deneysel çalışma üç aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada plaka şeklinde ZnO ve ZnO/TiO₂ kompozit yapısı, ikinci aşamada ağ yapılı ZnO ve üçüncü aşamada da yüzeyin fonksiyonelleştirilmesi amacıyla hidroksil zenginleşmesi sağlanmış ve yüzeyde gümüş oksit (Ag₂O) kristalleri büyütülerek fotokatalitik aktivitede artış hedeflenmiştir. Üretimi yapılan katalizörlerin fotokatalitik etkinliği sulu azo boyar madde (Remazol Red Brilliant F3B ile Acid Red 88), pestisit (2,4-D) ve antibiyotik (enrofloksasin) çözeltilerinin konsantrasyon azalmasına bağlı olarak tespit edilmiştir.

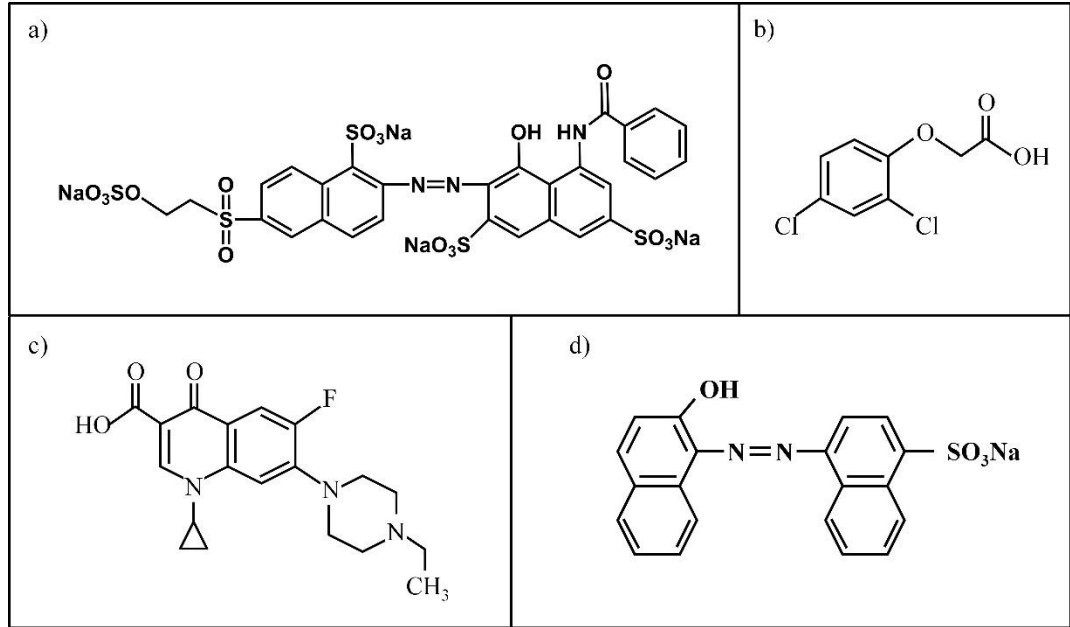
3.1.1. Tozlar, Kimyasallar ve Kirletici Moleküller

Deneysel çalışma esnasında numune üretebilmek adına ZnO ve TiO₂ tozları üç farklı üretim yönteminde çeşitli amaçlarla kullanılmıştır. Plaka şeklinde katalizör üretebilmek amacıyla wurtzite-ZnO (Sigma Aldrich, %99.0 saflıkta) ve anataz-TiO₂ (Sachtleben Chemie, Hombikat UV 100 %99.0 saflıkta) tozları temin edilmiştir. Ayrıca plaka üretiminde kullanılmak üzere analitik derecede etanol ve metil-etil-keton (Merck Millipore) ağırlıkça 35/65 oranında karıştırılarak çözücü olarak kullanılmıştır. Ayrıca poli-vinil-bütral (PVB) bazlı bir bağlayıcı MSE teknoloji ltd. şti.'den hazır olarak temin edilmiştir.

Ağ yapılı katalizör üretiminde ise yine wurtzite-ZnO (Sigma Aldrich, % 99.0 saflıkta) tozu kullanılmıştır. Ağ yapılı ürünlere şeklini vermek üzere 20 ppi gözenek boyutuna sahip poliüretan sünger (Recticel Türkiye) eskiz olarak kullanılmıştır. Poliüretan süngerini kaplamak üzere ZnO asıltısı hazırlanmıştır. Bu asıltıdaki tozların homojen olabilmesi için dağıtıcı (Darvan 821A) ve bağlayıcı olarak Gum Arabic (Merck, spray dried %99.0 saflıkta) kullanılmıştır. Ayrıca plastikleştirici amacıyla gliserol (Merck) eklenmiştir. Oluşan asıltıda köpük oluşumunu engellemek amacıyla da köpük giderici (Air Products, Envirogem AD01) son olarak eklenmiştir.

Ağ yapılı ZnO yüzeylerinde Ag₂O kristallerinin büyütülerek yüzeylerin daha fonksiyonel olarak kullanımıyla ilgili yürütülen iki metod için AgNO₃ (Merck, ekstra saflıkta) kaynak olarak kullanılmıştır. Metotlardan birinde indirgeme amaçlı olarak üç-sodyum sitrat iki-hidrat (Tri-sodium citrate di-hydrate, Merck, analitik saflıkta) kullanılmıştır.

Üretilen katalizörlerin, azo boyar madde (Remazol Red Brilliant F3B - RR 180, Dystar ve Asit Kırmızısı 88, TCI Ltd.), pestisit (2,4-D, Sigma Aldrich %99.0 saflıkta) ve antibiyotiğin (enrofloksasin, Sigma Aldrich %99.0 saflıkta) saf suda belirli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak fotokatalitik etkinliği tartışılmıştır. Kullanılan kirletici moleküllerin yapısı Şekil 3.1'deki gibidir.



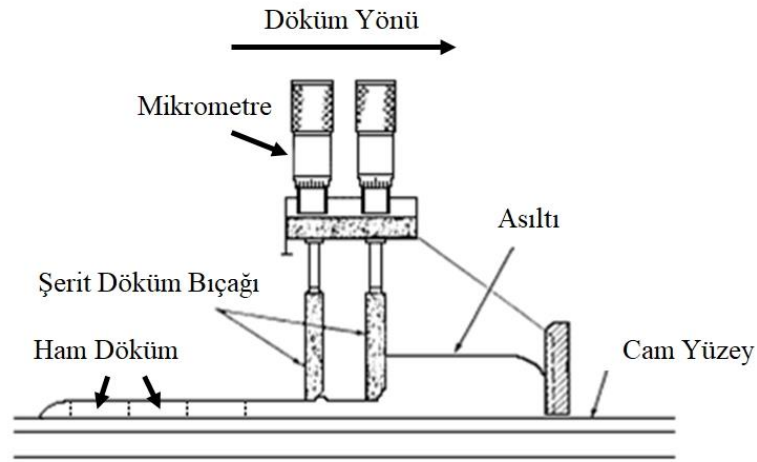
Şekil 3.1: Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde organik atık olarak kullanılan a) RR180, b) 2,4-D, c) enrofloksasin ve d) Asit Kırmızısı 88 molekülü.

3.2. Katalizör Malzeme Üretimi

3.2.1. Şerit Döküm Metodu

Şerit döküm metodunda, önce plastikimsi (pseudo-plastic) seramik toz asıltısı oluşturulur. Bu deneysel çalışmada, saf ZnO ve ZnO/TiO₂ kompozit yapısı üretilmiştir. Kompozit yapıları elde etmek amacıyla ZnO ve TiO₂ tozları molce 1:1

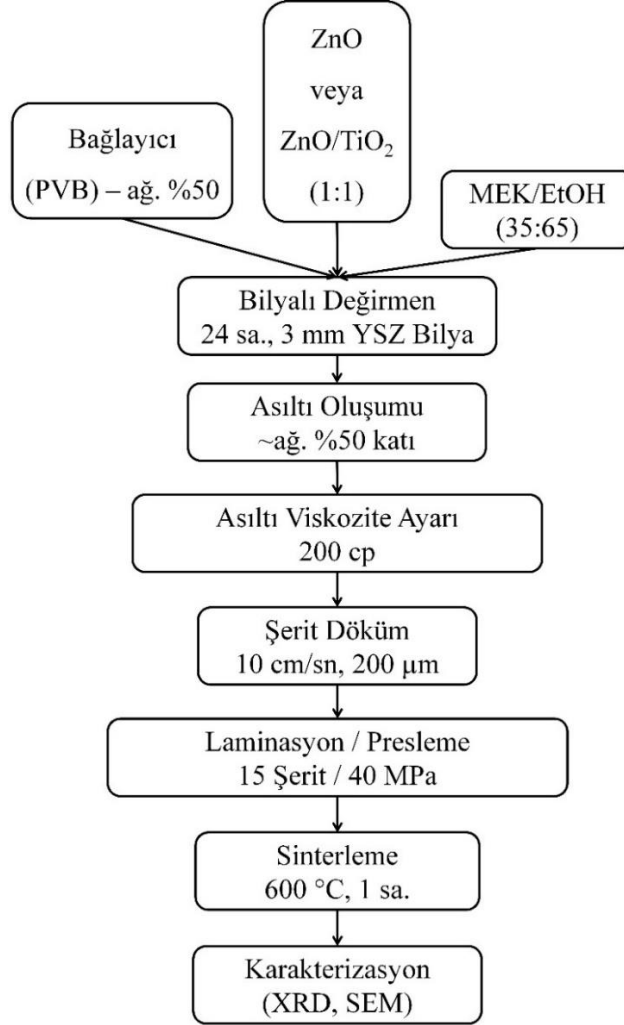
oranında karıştırılmıştır. Asıltıdaki katı fazı oluşturan seramik tozla aynı ağırlıkta (ağırlıkça 1:1 oranında) bağlayıcı ilave edilmiştir. Asıltı ortamını oluşturmak amacıyla çözücü olarak Metil-Etil-Keton ve Etanol (MEK/EtOH) karışımı (ağırlıkça 1:2) eklenerek 3 mm çapında zirkonya (Yttria Stabilized Zirconia – YSZ) bilyalar içeren değirmene konularak 24 saat boyunca karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen homojen asıltı bal kıvamına gelinceye (~200 centipoise) kadar bir manyetik karıştırıcı üzerinde (sıcaklık uygulanmaksızın) ve beher içinde kıvama gelmesi beklenmiştir. Uygun viskozitedeki asıltı, düz bir cam yüzey üzerine mikrometre düzenekli bir şerit döküm bıçağı (doctor blade) haznesine dökülerek, 10 cm/sn hızla ve 200 µm kalınlığında dökülmüştür (Şekil 3.2). Daha sonra asıltının cam yüzey üzerinde kuruması amacıyla, kapalı bir ortamda ve atmosfer şartlarında kurumaya bırakılmıştır. Cam yüzeyinde kuruyan asıltı, bu aşamada elastik bir yapıya sahiptir. Kuruyan şeritten nihai boyutları 40 mm x 95 mm olacak şekilde parçalar kesilmiştir. Bu parçalardan 15 adedi üst üste dizilmiş ve 40 MPa basınç altında preslenerek ham numune elde edilmiştir. Tüm bu üretim sürecine ilişkin akış şeması Şekil 3.3'te verilmiştir.



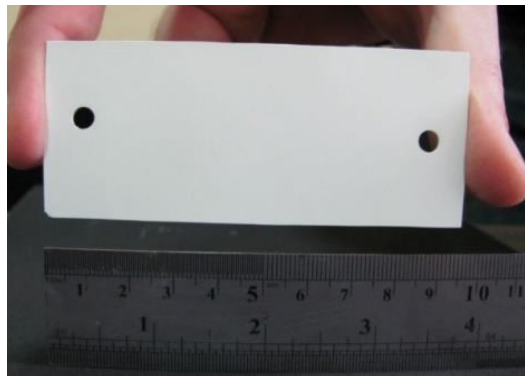
Şekil 3.2: Şerit döküm düzeneği.

Ham numuneler son olarak üç aşamalı bir ısıtılardan geçerek nihai ürünleri oluşturmuşlardır. Numuneler sırasıyla 50°C/saat hızla 200°C'ye, sonrasında 25°C/saat hızla 400°C'ye ve son olarak 60°C/saat hızla 600°C'ye MoSi₂ ısıtıcı elementlere sahip kutu bir fırın içerisinde (Nabertherm P320) ısıtılmışlardır. Her bir adım arasında numuneler 1 saat boyunca bekletilmişlerdir. Isıl işlem rejimi, ham numunelere sıcaklığa bağlı ağırlık kaybı (Thermo-Gravimetric Analysis – TGA) ve diferansiyel ısıtıl analizi (Differential Thermal Analysis – DTA) uygulanarak belirlenmiştir.

Buradaki amaç, yapıdaki bağlayıcının kontrollü olarak uçurulması ve ısıl işlem sırasında gerçekleşen sinterlemenin kontrollü gerçekleştirilebilmesidir. Nihai ürünler Şekil 3.4'te gösterildiği gibi bütün bir yapı halinde elde edilmişlerdir.



Şekil 3.3: Şerit döküm yöntemiyle plaka üretimine ilişkin akış şeması.

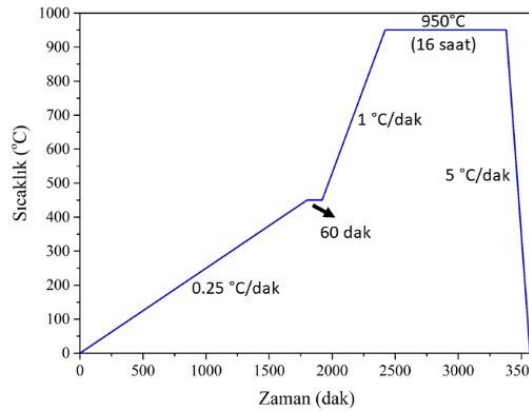


Şekil 3.4: Şerit döküm metoduyla 600 °C'de sinterlenmiş bir ZnO plakaya ait fotoğraf.

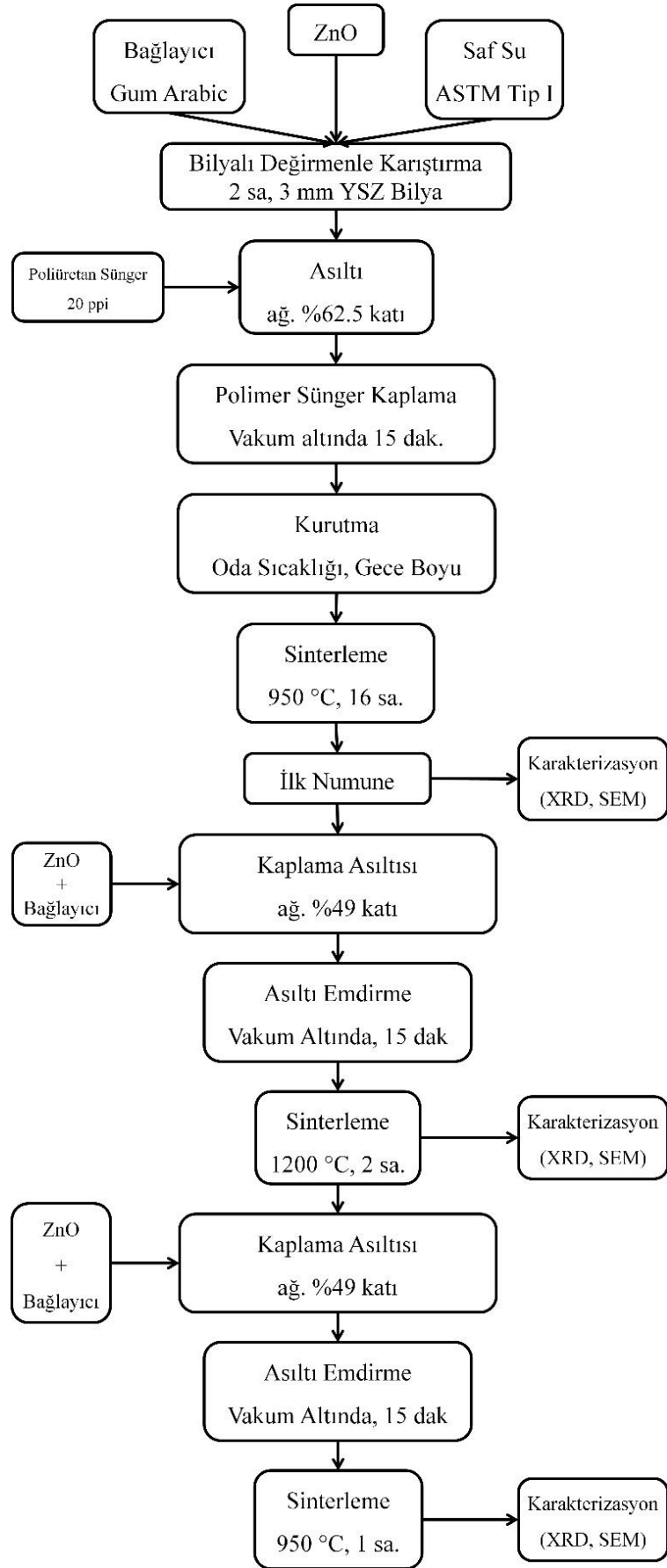
3.2.2. Replika Metodu

Replika metodu basitçe, istenilen şekle sahip nihai ürünün, aynı şekle sahip bir altlığın yüzeyine kaplanması ve sonrasında bu altlığın sıcaklığın etkisiyle uçurularak seramik yapının bu şekli korumasıyla elde edilir. Yürütülen deneysel çalışmalarda da bu metod kullanılarak ağ yapılı ZnO üretimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6).

Üretilcek ağ yapılı ZnO için altlık olarak 20 ppi gözenekliliğe sahip 1 cm kalınlığında poliüretan sünger tercih edilmiştir. Saf su bazlı olan, bağlayıcı (Gum Arabic) ve köpük giderici içeren ZnO asıltısı hazırlanarak poliüretan sünger yüzeyine kaplanmıştır. Asıltıyı hazırlamak üzere 50 g ZnO tozu ($d_{50} = 225$ nm), 10 g bağlayıcı ile karıştırılmıştır. Bu karışıma 0.05 g köpük giderici ilave edilmiş ve elde edilen karışım deiyonize su ile (ASTM Tip II) 2 saat boyunca 3 mm çapında YSZ bilyalara sahip değirmende karıştırılmıştır. Değirmenden alınan asıltı, şerit döküm yöntemine benzer şekilde, suyu uçurularak viskozite ayarı (~ 200 cp) yapılmıştır. Elde edilen bu asıltının katı/sıvı oranı ağırlıkça % 62.5 olarak ayarlanmıştır. Uygun vizkozitedeki asıltı poliüretan sünger yüzeyine kaplanarak yaş numune elde edilmiştir. Ham numune yavaş ve uzun süren bir ısıtılma işlemi ile 950°C 'ye kadar ısıtılarak yapıdan poliüretanın uçması ve aynı zamanda kısmi olarak yapının yoğunlaşması sağlanmıştır. Ham numune ilk olarak 400°C 'ye $0.25^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ hızla ısıtılmış ve 1 saat beklenmiştir. Daha sonra, $1^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ hızla 950°C 'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta yapının yoğunlaşması amacıyla 16 saat boyunca MoSi_2 ısıtıcı elementlere sahip kutu bir fırın içerisinde (Nabertherm P320) sinterlenmiştir. Isıl işlem sonrası fırın $2^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ hızla kontrollü soğutma yapılmıştır. Bu aşamaya ait, ısıtma ve soğutma rejimi Şekil 3.5'teki gibidir.

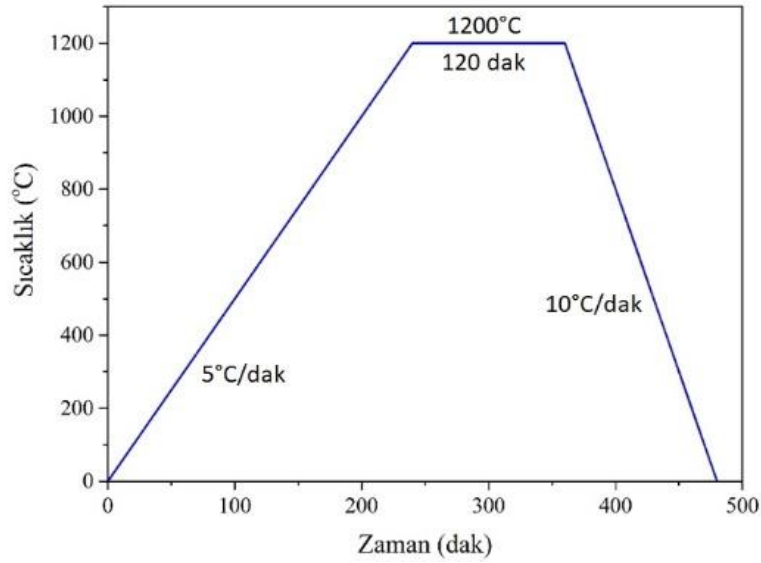


Şekil 3.5: ZnO asıltısı kaplanmış poliüretan sünger yapısına uygulanan ısıl işlem süreci.



Şekil 3.6: Ağ yapılı ZnO üretimine ilişkin akış şeması.

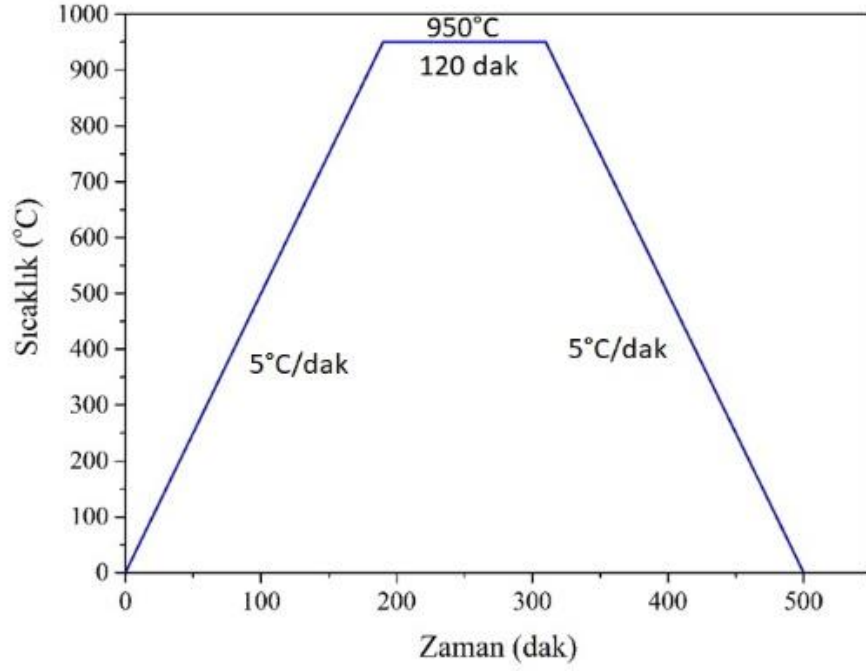
Ham numunelerin 950°C’de sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneler yapısal mukavemet bakımından beklenilenden oldukça uzaktır. Karakterizasyon bulgularından da (Bknz. Bölüm 4.2) açıkça yapısal kusurlar belirgindir. Bu nedenle yapı ikinci ve üçüncü defa daha akışkan bir asıltıyla kaplanmıştır. Kaplama asıltısında 50 g ZnO tozu ve 1.8 g bağlayıcı aynı bilyalı değirmende saf su ile 2 saat karıştırılmıştır. Asıltının katı oranı ağırlıkça % 49 olarak ayarlanarak değirmenden alındığı gibi kullanılmıştır. İlk sinterlemeden elde edilen örnekler bu asıltı içerisine daldırılarak 15 dakika boyunca desikatör içerisinde, yapı kusurlarının olabildiğince kapanması amacıyla, vakum altında bırakılmışlardır. İkinci defa kaplanan örnekler, yatay tüp fırın içerisinde (Carbolite, CTF 17/75/300) 5°C/dak hızla 1200°C’ye ısıtılarak yapının yoğunlaşması sağlanmıştır. Bu amaçla ikinci defa kaplanan yapılar, 1200°C’de 2 saat boyunca bekletilmişlerdir. Kontrollü soğutma amacıyla fırın 10°C/dak hızla soğutulmuştur. Bu aşamaya ait ısıtma ve soğutma rejimi Şekil 3.7’deki gibidir.



Şekil 3.7: Ağ yapılı ZnO yüzeyine uygulanan ikinci seramik asıltı kaplamadan sonra uygulanan ısıtma ve soğutma süreci.

Yapısal bütünlüğü korumak ve kusurların tamamen ortadan kalkması amacıyla ikinci kaplama sonrasında elde edilen numuneler üçüncü defa kaplanmışlardır. İkinci defa kaplama yapılırken kullanılan asıltı reçetesine uygun olarak yeniden asıltı hazırlanmış ve desikatör içerisinde vakum altında kaplama uygulanmıştır. Bu defa uygulanan kaplamanın yapısal bütünlüğü korumaktan öte ikinci bir amacı da yüzey

alanını arttırabilmektedir. Bu nedenle üçüncü defa uygulanan kaplamanın numuneleri görece daha düşük bir sıcaklıkta, 950°C’de 1 saat süreyle, sinterlenmişlerdir. Kutu fırın içerisinde (Nabertherm P350) 5°C/dak hızla ısıtma yapılmış ve 10°C/dak hızla kontrollü soğutma rejimi uygulanmıştır. Isıtma ve soğutma rejimi Şekil 3.8’deki gibidir. Nihai ağ yapılı ZnO fotokatalizöre ilişkin görüntü Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.8: Ağ yapılı ZnO yüzeyine uygulanan üçüncü seramik asıltı kaplamadan sonra uygulanan ısıl işlem süreci.



Şekil 3.9: Ağ yapılı ZnO fotokatalizör malzeme.

3.2.3. Katalizör Yüzeylerinin Temizlenmesi ve Yüzey Hidroksil Zenginleşmesi

Ağ yapılı fotokatalizörler UVA altında Asit Kırmızısı 88 boyası ile fotokatalitik parçalanma deneylerine tabi tutulmuşlardır. Asit Kırmızısı 88 boyasının stok çözeltisi hazırlanmış ve her bir deney için 50 mg/L konsantrasyonuna saf su (de-iyonize, ASTM Tip II) ile seyreltilerek kullanılmıştır. Tüm parçalanma deneylerinin başlangıç konsantrasyonu bu değer olarak ayarlanmıştır. 500 mL hacmindeki boya çözeltisi kuvartz tüp içerisine boşaltılarak içerisine 20 g ağırlığında ağ yapılı katalizör daldırılmıştır. Parçalanma deneyleri sırasında her 15 dakikada bir numune alınarak renk giderim değerleri ölçülmüştür. Ayrıca numune alım periyotlarında pH ve sıcaklık değerleri de bir pH-metre (VWR Multi 340i) ile takip edilmiştir. Çözeltide bulunan katalizörlerin, UV ışınının etkisiyle çözünebilme ve çözeltide ilave Zn^{2+} bulundurabilme ihtimallerine karşın, UVA altında 360 dakikalık uzatılmış bir deney yapılarak literatürdeki mevcut limitler ile kıyaslanmıştır. İyon konsantrasyonu ölçümleri, oda sıcaklığında, optik emisyon spektrometreli (Optic Emission Spectrometer, OES) bir Plazma yöntemiyle (Inductively Coupled Plasma, ICP) (Perkin Elmer Optima 7000 DV ICP) gerçekleştirilmiştir. Her bir katalizör seti 5 defalık art arda yapılan UVA altındaki fotokatalitik parçalanma deneyleriyle test edilmiştir. Parçalanma deneyleri arasında her bir set UVA ışınım altında gece boyu saf suda bekletilerek katalizör yüzeylerinin temizlenmesi amaçlanmıştır. Bu temizlik sürecinin ve katalizör yüzeylerindeki kirlenmenin verimler üzerine olan etkisini inceleyebilmek adına UV-görünür spektroskopisi (UV-visible diffuse reflectance spectroscopy, UV-DRS) ile beş farklı numune üzerine 200 ilâ 1000 nm aralığında ölçüm (Shimadzu UV-2600) gerçekleştirilmiştir. Bunlardan üçü, hava ortamında 950°C’de sinterlenmiş ZnO tozudur. Üç numuneden birinin direkt olarak UVDRS ölçümü alınmıştır. Diğer ikisi ise UVA ya da karanlıkta gece boyu bekletilerek 95°C’de kurutulmuştur. Toplam beş numuneden geriye kalan ikisinden biri referans olarak kullanılan Asidik Kırmızı 88 boya tozu, diğeri de 5. Deney sonunda 95°C’de kurutulup öğütülen ZnO katalizöre ait parçalardır.

3.2.4. ZnO Yüzeyinde Ag₂O Büyütülmesi

Önceki bölümlerde üretim yöntemi detaylı olarak anlatılmış olan ağ yapılı ZnO yüzeylerinde Ag₂O kristalleri düşük sıcaklıkta yapılan bir kimyasal metod ile büyütülmüştür. Ag₂O/ZnO kombine yapısı literatürde toz yapısı için daha önce çalışılmış olup, bu tez çalışmasında Ag₂O fazı ağ yapısı yüzeylerinde oluşturulmuştur. Bu sayede, saf ZnO'ya göre, görünür ışığa da duyarlı bir katalizör elde edilmesi hedeflenmiştir.

Ag₂O kristallerinin ZnO yapısı üzerine büyütülmesinde literatürde daha önce ZnO/Ag₂O yapısının toz formunda çalışıldığı bir yöntemden esinlenilmiştir [138]. Üretim yöntemine ilişkin akış şeması Şekil 3.10'da verilmiştir. Ag₂O büyütülebilmesi için kaynak olarak AgNO₃ kullanılmıştır. AgNO₃ kristalleri ASTM I standardındaki saf su içerisinde 180 mg/L konsantrasyonunda olacak şekilde çözülmüştür. Bu konsantrasyon baz olarak kabul edilmiştir. Denemeler esnasında bu oranın 5, 20 ve 50 katları olacak şekilde ayarlama yapıp yüzeylerde büyüyen kristaller ve oluşan bu yapının fotokatalitik aktiviteye olan etkisi incelenmiştir. Tüm bu süreçler esnasında çözelti karanlık ortamdadır. En son olarak, çözelti laboratuvar ortamındaki görünür ışığa açılmış ve yüzeydeki muhtemel adsorbe olmuş Ag iyonlarının Ag₂O'ya dönüşmesi sağlanmıştır. Kaplamaların incelenebilmesi adına fotokatalitik aktivite testlerinin hepsi RR180 ile gerçekleştirilmiştir. 11.0 gr ağırlığında hazırlanan numune setleri daha önce Alphan Kocakuşakoğlu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [22] yer alan saf ZnO yapılar ile eşdeğer ağırlıkta olacak şekilde hazırlanmıştır. Azo boya çözeltisi de yine karşılaştırma amaçlı olarak 50 mg/L konsantrasyonunda hazırlanmış ve deney süresi 120 dakika olacak şekilde ayarlanmıştır.

Gümüş kaynağı olarak kullanılan AgNO₃, çeşitli oranlarda suda çözdürülerek, gümüş iyonları içeren sulu çözeltiler elde edilmiştir. Aşağıdaki Tablo 3.1'de kullanılan AgNO₃ miktarına bağlı olarak elde edilen ve Ag⁺ iyonları içeren sulu çözeltiler için kullanılan kodlar verilmiştir. Hazırlanan çözelti içerisine ağ yapılı ZnO daldırılarak gece boyu çözelti içerisinde bekletilmiş ve ZnO yüzeyinde Ag iyonlarının (Ag⁺) adsorbe olması sağlanmıştır. Bu işlem sırasında çözelti tamamen karanlık ortamdadır. Elde edilen ağ yapılı örnekler gün ışığı altında ve laboratuvar ortamında çözeltide bekletilmeye bırakılmıştır. Sonuç olarak yüzeyde adsorbe olmuş Ag iyonları ışık altında fotokimyasal bir tepkime sonucu oksitlenerek Ag₂O kristallerine dönüşürler.



Şekil 3.10: Ag₂O'nun gün ışığı altında oluşturulmasına ait akış şeması.

Tablo 3.1: ZnO yüzeyinde büyütülen Ag₂O kristalleri için kullanılan AgNO₃ çözeltisi konsantrasyonu ve kodları.

AgNO ₃ (mg/L)	Çözelti Kodu	Ag ⁺ [M]
180	x	1.06 x 10 ⁻³
900	5x	5.3 x 10 ⁻³
3600	20x	21.2 x 10 ⁻³
9000	50x	52.98 x 10 ⁻³

3.3. Katalizör Malzeme Karakterizasyonu

3.2.1. Toz Boyutu

Tez çalışmasında yürütülen tüm deneylerde kullanılan başlangıç tozlarının tane boyutları nano boyutta ölçüm alabilen cihaz (Malvern Instruments, Zeta Sizer Nano-ZS) ile incelenmiştir. Başlangıç tozları ve üretim süreci boyunca elde edilen tüm toz yapısındaki örnekler saf suda bulutumsu asıltı hazırlanarak ölçülmüşlerdir. Ölçüm öncesinde ayrıca zeta potansiyel eğrilerine göre tozların azami oranda dağılımını sağlamak üzere pH ayarlaması yapılmıştır. Bu ayarlama sonrasında asıltı ultrasonik uç ile dağıtılarak tozların azami oranda homojen olarak dağılması amaçlanmıştır. ZnO ve TiO₂ için bazik ortam (pH = 11.5) tercih edilmiştir.

3.2.2. Zeta Potansiyel (ζ) Ölçümü

Ölçümler Malvern Instruments’a ait Zeta Sizer Nano-ZS model cihaz ile yapılmıştır. Asidik ve bazik ortamda iki ayrı çözelti olarak ZnO ile TiO₂ asıtları hazırlanmış ve pH değerleri adım adım değiştirilerek (2 – 12) parçacığın yüzeyindeki elektriksel yük ölçülmüştür.

3.2.3. Isıl Ağırlık Kaybı ve Diferansiyel Isıl Analizi (TG/DTA)

Deneyisel çalışmalar sırasında nihai ürünlerin sinterlenme koşullarını belirleyebilmek, ısıtma işlemi sırasında oluşan veya oluşabilecek muhtemel tepkimeleri ve faz değişimlerini önceden bilmek adına sıcaklığa bağlı ağırlık kaybı ve diferansiyel analiz yapılmıştır. Tüm ölçümler Netsch STA 449 FJ Jupiter model TG/DTA cihazıyla atmosfer ortamında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm hassas terazi birimi barındıran cihazda eşdeğer ağırlıkta alümina (Al₂O₃) toz referans alınarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. X-Işınları Karakterizasyonu (XRD)

Deneylerde kullanılan başlangıç seramik tozları ve sinterleme neticesinde elde edilen fotokatalizör yapıları Cu-K α ışınımı ile X-Işınları kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD, Rigaku Dmax 200) yöntemiyle analiz edilmiştir. Sinterlenmiş seramik katalizörler öğütülmüş ve analizde toz olarak kullanılmışlardır. Analiz işlemleri 20° – 90° aralığında 2°/dak hız ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Deneyisel çalışmalardaki ürünlerin mikroyapısal gelişimini incelemek üzere Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM, Philips XL30SFEG) ile elde edilen örneklerin yüzeyleri incelenmiştir. İnceleme öncesinde numune yüzeyleri altın ile kaplanarak iletkenlik sağlanmıştır. Hazırlanan numuneler cihaz içerisinde ultra vakum seviyesine (UHV) getirilerek inceleme çeşitli büyütme oranlarında gerçekleştirilmiştir.

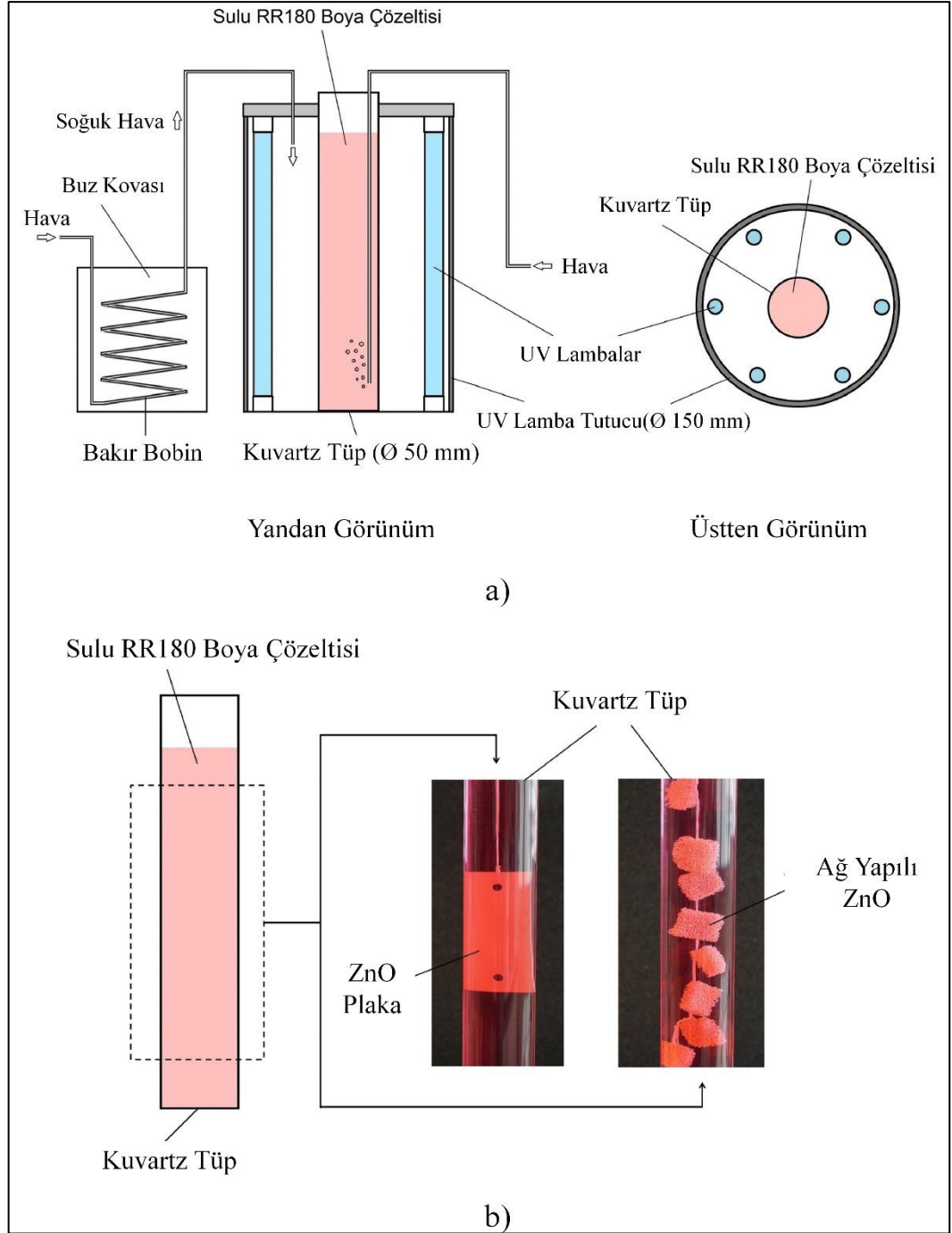
3.2.6. Ultraviyole Dağılımlı Yansıtıcı Spektroskopi (UVDRS)

Deneyler sonucunda üretilen nihai ürünler ışığın dalga boyuna göre yüzeyde ışıkla değişen enerjiye (absorbans) bağlı olarak ölçüm alınmıştır. Ölçümler Shimadzu UV-2600 model cihaz ile tüm numunelerin toz haline getirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonucunda örneklerin elektronik yapısına (bant aralığı enerjisi, ışık dalga boyuna duyarlılık gibi) ilişkin bilgi edinilmiştir. Buna göre malzemenin UV aralığında veya görünür ışığa duyarlı olup olmadığı tespit edilmiştir.

3.3. Katalizörlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin Belirlenmesi

3.3.1. Reaktör Tasarımı

Deneysel çalışmalar süresince üretilen katalizörlerin fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla laboratuvar ölçekli bir reaktör kullanılmıştır. Reaktör basitçe silindirik bir yapıya sahiptir (Şekil 3.11). Silindir çerçeve içerisine hegzagonal konumlarda yerleştirilmiş 6 adet lamba bulunmaktadır. Lambalar ölçüm yapılacak dalga boyuna göre (Görünür Işık veya UVA) değiştirilebilmektedir. Lambaların ışık şiddeti, bir ışık ölçer yardımıyla UVA (Philips Actinic BL 8W) için 2100 Lux ve görünür ışık için 35700 Lux (Philips TL 8W) olarak ölçülmüştür. UV-LED reaktör ise 9 adet LED birimin (EDISON 1W) bir levhaya dizilmesi ve bu levhalardan 5 adedinin silindir reaktör içerisine beşgen oluşturacak şekilde yerleştirilmesiyle elde edilmiştir. UV-LED reaktör için ışık şiddeti 44000 Lux olarak ölçülmüştür. Reaktörün ortasına ise kuvarz malzemeden yapılmış ve 5 cm çapında, 40 cm uzunluğunda silindirik tüp oturmaktadır. Kuvarz tüp içerisine 500 mL kirletici molekül içeren çözelti konularak ölçümler gerçekleştirilmektedir. Reaktör manyetik bir karıştırıcı üzerine oturtularak çalıştırılmıştır. Deney süresince sıcaklık uygulanmazken, sadece toz katalizörlerle yapılan deneylerde manyetik karıştırıcı 800 rpm hızda tüp içerisindeki bir manyetik çubuğa dönme sağlayarak tozun çözelti içerisinde karışmasına yardımcı olmuştur.

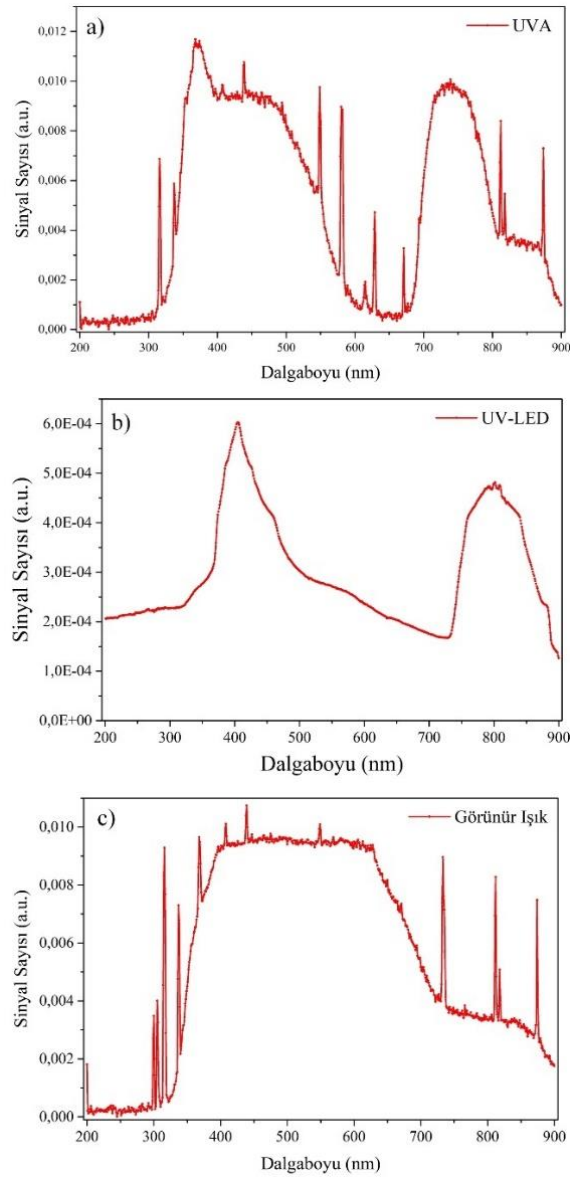


Şekil 3.11: Deneylerde kullanılan fotokatalitik reaktör tasarımı: a) genel görünüm ve b) katalizörlerin ve kirletici içeren çözeltinin yer aldığı kuvartz tüp.

Deneyler sırasında, çözelti içerisine tepkimeleri beslemek amacıyla kuru hava üflenmektedir. Ayrıca tepkimelerin 25°C civarında kontrol altında tutulabilmesi için, kuru havanın bir buz kovalarından geçirilmesi yardımıyla elde edilen soğuk hava, kuvartz tüp ile reaktör arasına üflenmektedir. Fotokataliz deneyleri süresince 15 dakikalık periyotlarda çözeltinin pH değerleri takip edilmiş ve çözeltiden örnek alınmıştır.

3.3.2. Lamba Absorbans Ölçümü

Fotokataliz deneylerinde kullanılan lambaların, 200 – 900 nm aralığındaki ışık dalgaboyu dağılımı belirlenmiştir. Bu deney, özel bir düzenek ile ışık kaynağının spektrometre (Jobin Yvon Triax 550) ile PMT (Jobin Yvon 1424M, Photo Multiplier Tube) arasına yerleştirilmesi ve gerilim uygulanmasıyla elde edilmiştir. Uygulanan gerilim 900 V'dur. PMT'nin öbür ucuna ise bir elektrometre (Keithley 6517A) bağlanarak çıkış gerilimi okunmuştur. Yapılan ölçüme ait grafikler Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.12: Fotokatalizde kullanılan: a) UVA, b) UV-LED ve c) görünür ışık yayan lambalara ait dalgaboyu dağılım grafiği.

3.3.3. Kirletici Moleküllerin Giderimi

Renk giderimi ölçümleri Beer-Lambert kanunu temel alınarak hesaplanmıştır. Fotokatalitik aktivite testleri, tüm deneyler için 500 mL hacimde ve 50 mg/L konsantrasyonda ilgili organik kirleticinin sulu çözeltisi hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. Deney süresince çözeltiden her 15 dakikada bir örnek alınarak renkli çözeltiler için spektrofotometrede (Hach-Lange DR-3800) 1 mm genişliğindeki kuvarz hücreler ile absorbans ölçümü yapılarak ($\lambda=540$ nm) elde edilen değerlerin başlangıç değerine oranlanması ve bunun yüzde (%) olarak ifade edilmesiyle renk giderim verimi elde edilmiştir.

Renksiz çözeltiler için UV dedektörlü (Shimadzu SPD-20A) HPLC (Shimadzu LC-20AD) tercih edilmiştir. Deneyler sırasında her 30 dakikada bir numune alınarak analiz yapılmıştır. 2,4-D ve enrofloksasin çözeltileri cihaza önceden tanımlanmış ve bu organik kirleticiler için renk giderimi verimi elde edilen grafiklerdeki pik alanı değişimlerinin oranlanıp yüzde olarak (%) ifade edilmesiyle elde edilmiştir. Analiz sırasında HPLC kullanılırken kolon tercihi reverse tip C18 kolon (250x4) olarak yapılmıştır. Mobil faz, saf asetronitril ile %2 sulu asetik asitin 1:1 oranında karışımı olarak hazırlanmış ve 2,4-D için izokratik mod tercih edilmiştir. Enrofloksasin için ise gradyent mod kullanılmıştır, Gradyent modda A çözeltisi için saf asetronitril, B çözeltisi için %2'lik asetik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Pompa modu 4:1 (A:B) oranında, hız 1.5 mL/dak ve numune hacmi 20 μ L olacak şekilde analiz yapılmıştır. Dedektör dalga boyu ise her iki kirletici için 280 nm olacak şekilde ayarlanmıştır.

3.3.4. Toplam Organik Karbon (TOK) İçeriği

Fotokatalitik deneyler sırasında, organik moleküller bozunmaya uğramaktadır. Bozunma olayları en zayıf bağlardan başlayarak en güçlüünün dağılmasına kadar devam eder. Bu sırada organik molekül önce ara ürünlerine, sonrasında da basit moleküllere ayrılmaktadır. Bu olaylar sırasında da gerçekleşen renk değişimi aslında ara ürünlerin oluşma aşamasında, renk veren grupların dağılması esnasında, gerçekleşir. Dolayısıyla fotokatalitik aktiviteyi belirlerken sadece renk değişimini değil aynı zamanda oluşan ara ürünleri de takip etmek gerekir. Ortamda bulunan ve karbon içeren ara ürünlerin tespiti Toplam Organik Karbon (Total Organic Carbon,

TOK) analiziyle yapılmaktadır. Bu analiz de bir Hach-Lange TOC IL 550 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.5. Kinetik Modelleme

Fotokatalitik deneyler sırasında elde edilen renk değişimi eğrileri bir kinetik modele göre kıyaslanmıştır. Elde edilen değerler birbiri arasında kıyaslanarak fotokataliz verim hızları belirlenmiştir. Birinci derece kinetik model kullanılarak hız sabitleri hesaplanmıştır. Buna göre;

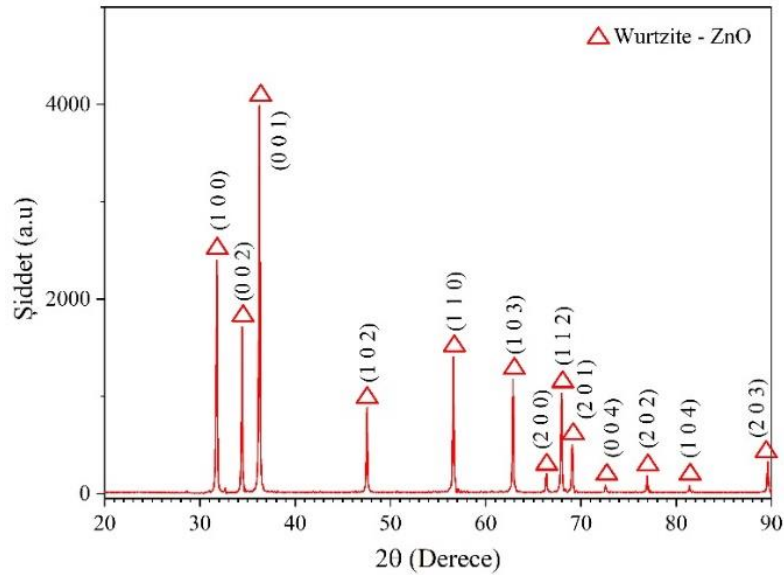
$$-\frac{dC}{dt} = kC \Rightarrow \ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (3.1)$$

buradaki C_0 ve C_t başlangıçtaki ile t anındaki konsantrasyonu (mg/L), k kinetik sabiti (dak^{-1}) ve t zamanı (dak) ifade etmektedir.

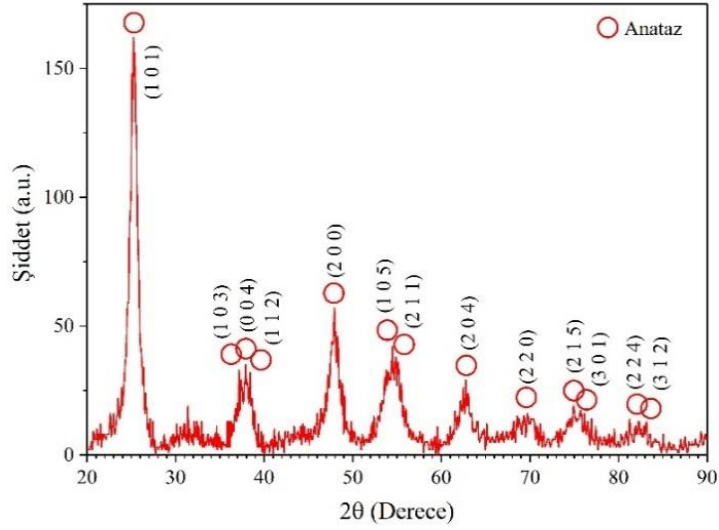
4. BULGULAR VE İRDELEME

4.1. Plaka Şeklindeki Katalizörler

Şerit döküm metoduyla üretimi yapılan plaka şeklindeki katalizörler öncelikli olarak ZnO'nun saf olarak veya ZnO ile TiO₂'nin karıştırılması sonucu elde edilmişlerdir. Üretime başlamadan önce ZnO ve TiO₂ tozları başlangıçta XRD (Şekil 4.1 ve 4.2) ve parça-boyut analiziyle karakterize edilmişlerdir. XRD sonucuna göre desendeki tüm pikler 00-036-1451 numaralı JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) dosyasında belirtilen düzlemler ile eşleşmiştir (Şekil 4.1). Analizler neticesinde ZnO'nun wurtzite yapısında olduğu anlaşılmıştır. TiO₂'nin ise analiz sonucunda 00-021-1272 numaralı JCPDS dosyası ile desenden elde edilen pikleri yapı düzlemleriyle eşleşmiştir (Şekil 4.2). Analiz sonucunda TiO₂ tozlarının anataz yapısında olduğu anlaşılmıştır.

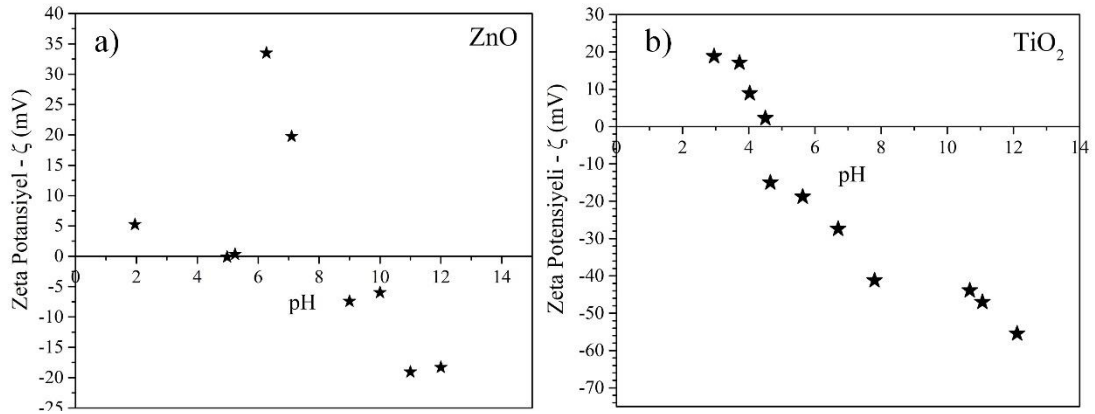


Şekil 4.1: Başlangıç tozu olarak kullanılan ZnO'ya ait XRD deseni.

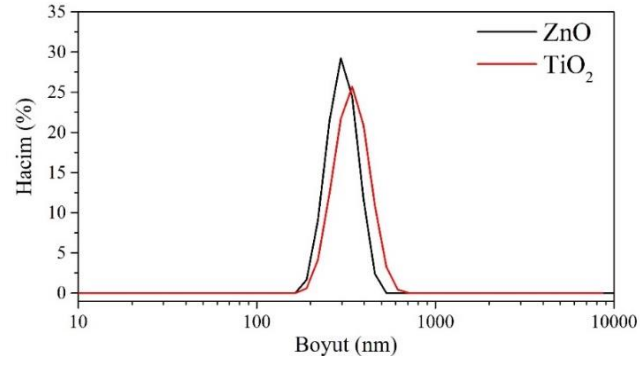


Şekil 4.2: Başlangıç tozu olarak kullanılan TiO_2 'ye ait XRD deseni.

Başlangıç tozlarına ikinci aşamada Zeta Potansiyel ve buna bağlı olarak elde edilen eğride azami dağılımı sağlayan pH değeri için parça-boyut analizi yapılmıştır. ZnO ve TiO_2 için değişen pH değerlerinde (2-12) cihazda uygulanan elektrik alan altındaki parçacığın sürüklenme hızı okunarak Şekil 4.3'te verilen grafikler elde edilmiştir. Buna göre azami yük dağılımı için ≤ -25 mV değerinin sağlandığı ZnO ve TiO_2 için 11.5 pH değerlerinde önce ultrasonik banyo sonrasında ise ultrasonik uç ile tozların saf su içerisinde dağıtılması ile bulutumsu asıltı elde edilmiştir. Bu çözeltilerden alınan numunelerle parça-boyut analizi yapılmış ve ZnO ile TiO_2 için tane boyutu dağılımı elde edilmiştir. Yapılan ölçümlerde toz boyut dağılımının tekdüze olduğu ve boyut değerlerinin ZnO için ortalama (d_{50}) 298 nm, TiO_2 için ise ortalama (d_{50}) 306 nm olduğu görülmüştür (Şekil 4.4).

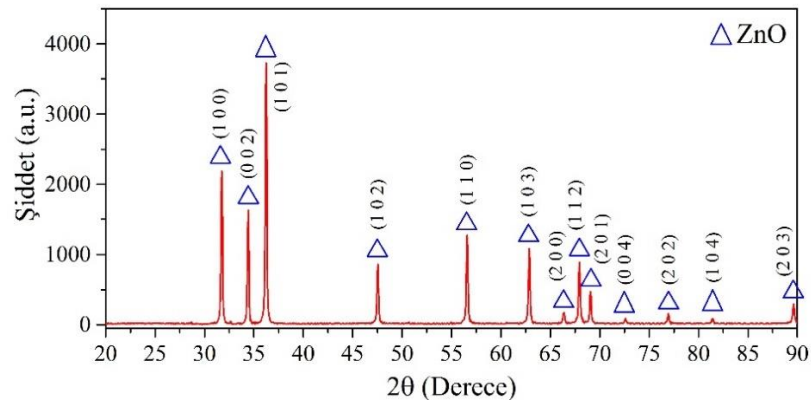


Şekil 4.3: a) ZnO ve b) TiO_2 'ye ait zeta potansiyel ölçümü grafikleri.

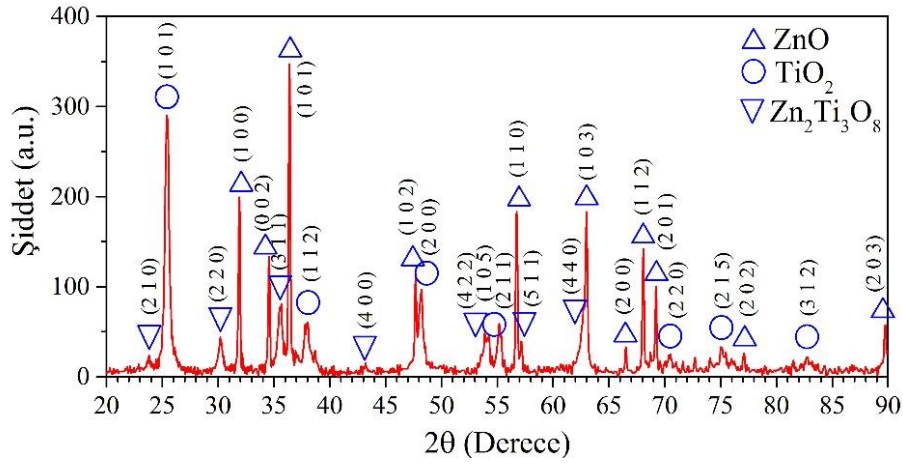


Şekil 4.4: Başlangıç tozlarına ait parça-boyut analizi grafiği.

Başlangıç tozlarının molar olarak 1:1 oranında karıştırılması neticesinde kompozit plakanın üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Plakaların üretimi neticesinde XRD analizi yapılarak faz tayini belirlenmiştir. Üretilen saf ZnO plakaların yapısında ilave herhangi bir faza rastlanmazken XRD deseni Wurtzite-ZnO fazının 00-036-1451 numaralı JCPDS dosyası ile eşleşmiştir (Şekil 4.5). Kompozit plakalarda ise ZnO ile TiO₂'nin karıştırılması neticesinde yapıda Wurtzite-ZnO (00-036-1451 numaralı JCPDS) ve Anataz-TiO₂ (00-021-1272 numaralı JCPDS) fazlarının yanısıra ikili bileşikler olan Zn₂Ti₃O₈ fazı (01-87-1781 numaralı JCPDS) da elde edilmiştir (Şekil 4.6). ZnO ile TiO₂'nin oluşturduğu en kararlı ikili bileşik spinel yapıdaki Zn₂TiO₄ fazıdır. Plakaların yapısında oluşan Zn₂Ti₃O₈ fazı ise Zn₂TiO₄ fazına dönüşüm esnasında oluşan bir hatalı spinel yapıdır [20]. Bu yapı, anataz-TiO₂'nin varlığında oluşurken rutile-TiO₂ varlığında bu yapı ZnTiO₃ olarak oluşabilmektedir [160]. Kompozit plakaların üretiminde de başlangıçta anataz-TiO₂ kullanılmıştır. Bu nedenle kompozit plakaların yapısında da ZnO ve TiO₂'nin bahsedilen dönüşüm fazı olan Zn₂Ti₃O₈ elde edilmiştir.



Şekil 4.5: Saf ZnO plakalara ait XRD deseni.

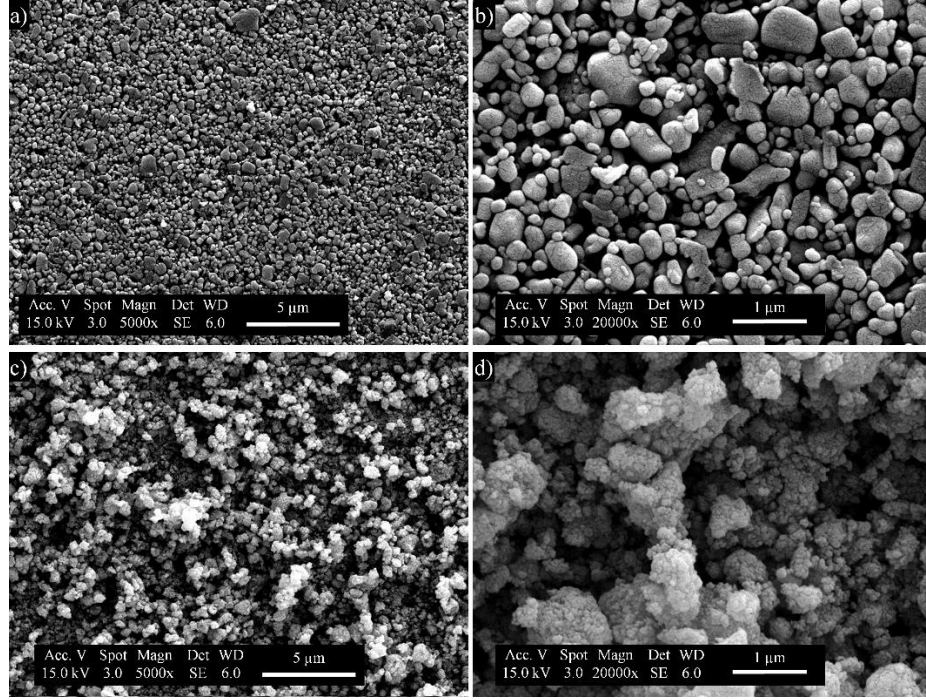


Şekil 4.6: Kompozit plakalara ait XRD deseni.

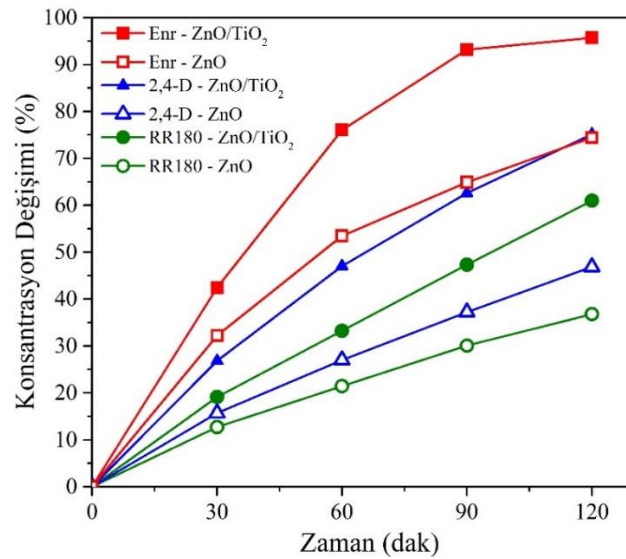
Üretilen saf ve kompozit yapıların ayrıca mikroyapıları da SEM analizi ile incelenmiştir (Şekil 4.7). Her iki kompozisyon için verilen iki farklı büyütmedeki mikrograflarda tanelerin olabildiğince homojen dağıldığı gözlenmektedir. Saf ZnO plaka için başlangıçta kullanılan ZnO'nun boyutu 300 nm civarındadır. Bu boyut ile kıyaslandığında tanelerin görece büyüdüğü anlaşılmaktadır (Şekil 4.7b). Sinterleme esnasında yapının enerjisini düşürmek adına yoğunlaşmaya gitmesinden dolayı tanelerde büyüme gerçekleşmiştir. Kompozit plakaların mikroyapılarına bakıldığında ise büyümenin görece daha düşük kalmıştır. Buna sebep olarak ise ZnO ile TiO₂'den oluşan ara fazın (Zn₂Ti₃O₈) varlığı düşünülebilir. Sinterleme esnasında sıcaklıkla yayılan atomlar, taneleri büyütmek yerine bu ara fazı oluşturmaları boyutların görece sabit kalmasını açıklayabilir. Sistem enerjisini düşürmek adına yoğunlaşmaya gitmek yerine yeni bir faz oluşturmayı tercih etmiştir [20].

Üretilen plakaların görünür ışığa yakın dalga boylarındaki aktivitelerini incelemek adına UV-LED lambalar ile RR180, 2,4-D ve enrofloksasin kirleticileri için fotokatalitik giderim eğrileri Şekil 4.8'de verilmiştir. Kirletici moleküllerin bozunma oranlarının zamana bağlı olarak yavaşlama gösterdikleri anlaşılmaktadır. 120 dakikalık deney sonunda renk giderim verimleri asgari % 38 (saf ZnO plakaların RR180 giderimi için) ile azami % 95 (kompozit plakaların enrofloksasin giderimi için) arasında değişiklik göstermektedir. UV-LED lambalar hem UV bölgede hem de görünür ışık bölgesinde 390 ile 410 nm arasında ışınım yaymaktadırlar (Şekil 3.12). Saf ZnO ile kompozit yapı birbiri arasında kıyaslandığında kompozit plakaların renk giderim yüzdeleri görece daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4.9'da saf ZnO ile TiO₂ katkısının fotokatalitik aktiviteler üzerine etkisi daha belirgin olarak ifade

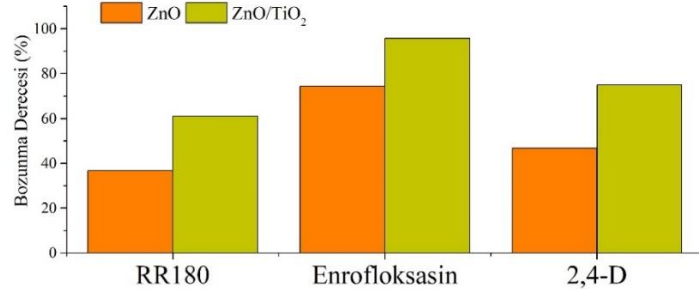
edilmiştir. Bu, TiO_2 'nin ZnO 'ya göre görünür ışıktaki daha aktif olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.10'da verilen UV dağılım spektroskopisine göre TiO_2 , görünür bölgeye doğru bir kayma (red shift) göstermektedir ve bu, yapılarda bulunan az miktardaki anataz fazının, saf ZnO yapısına göre olan, aktivite artışını açıklamaktadır.



Şekil 4.7: Şerit döküm yöntemiyle üretilen ve 600°C 'de 1 saat sinterlenen saf ZnO 'ya ait a) 50000x ve b) 20000x ile kompozit plakalara ait c) 50000x ve d) 20000x büyütmedeki SEM mikrografları.

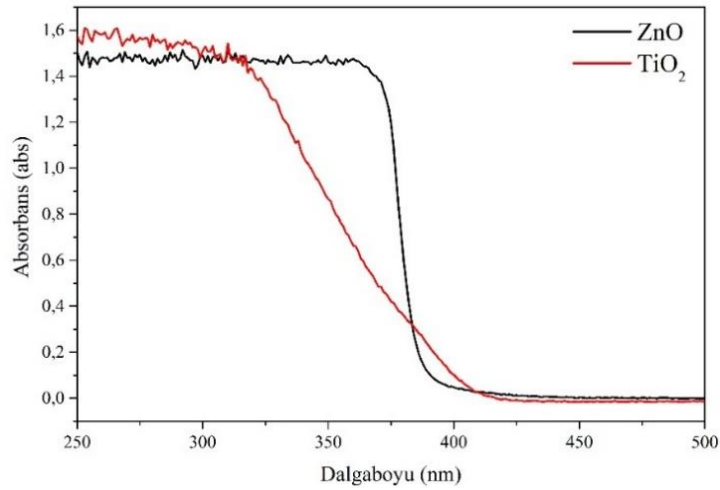


Şekil 4.8: Saf ZnO ve ZnO/TiO_2 kompozit plakalara ait fotokatalitik aktivite eğrileri.

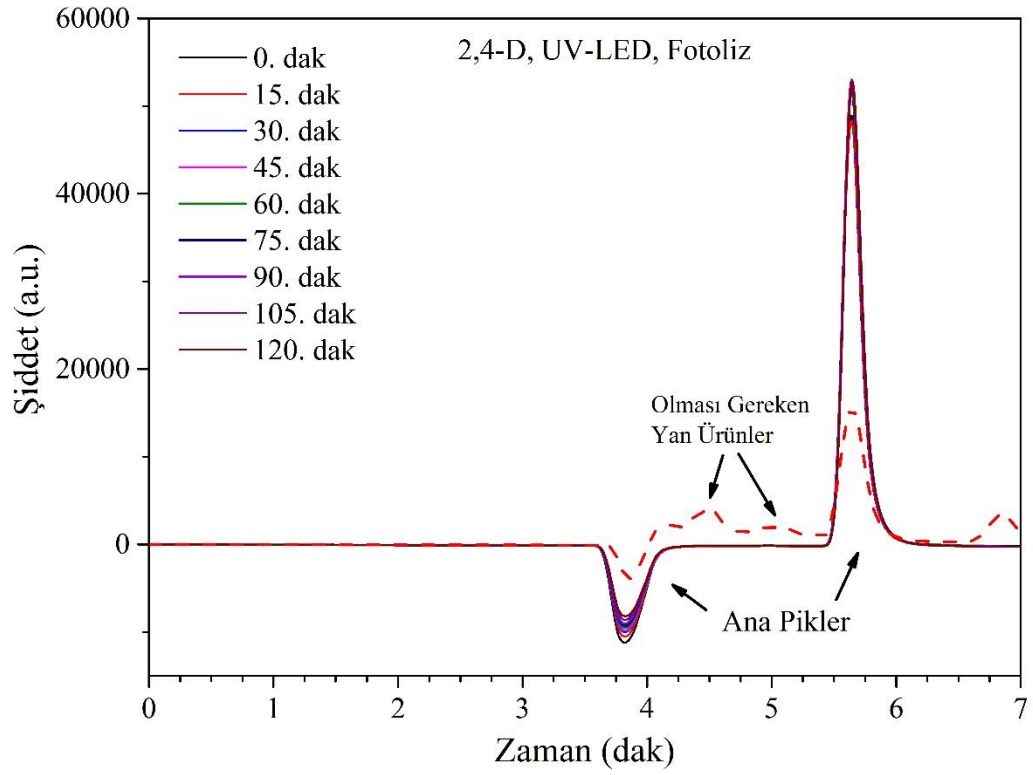


Şekil 4.9: 120 dakikalık deney sonunda elde edilen nihai verimlerin kıyaslanması.

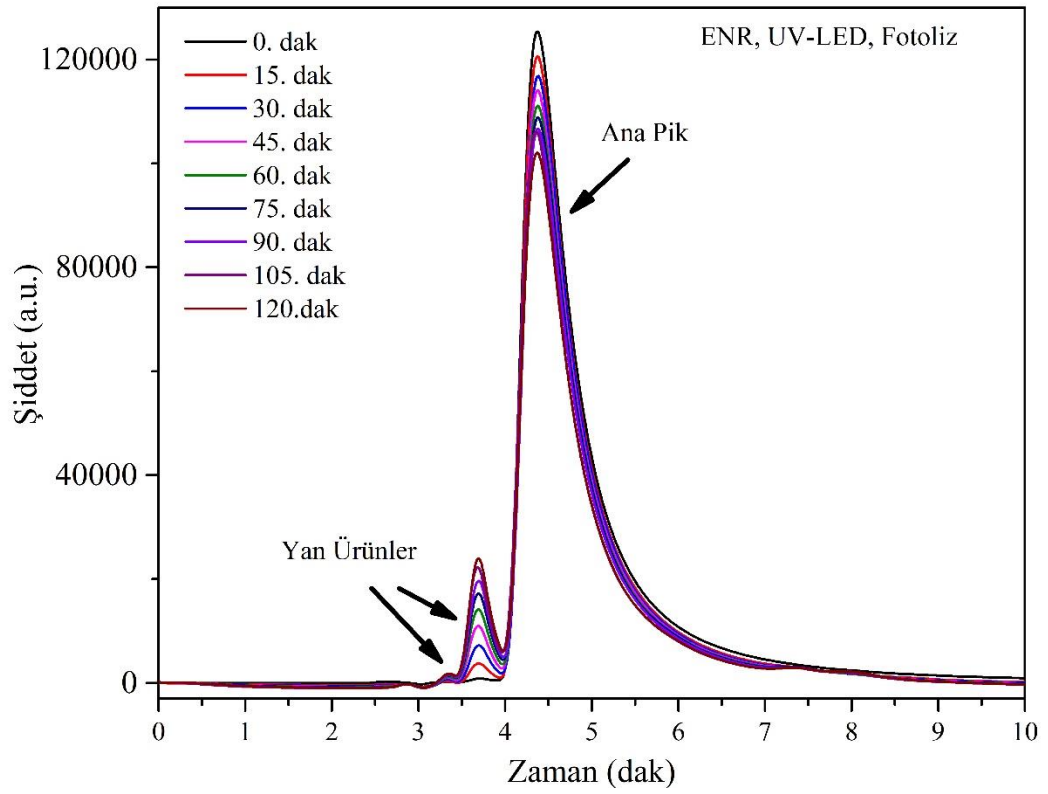
Üç kirletici molekül incelendiğinde, direkt UV fotoliz mekanizması yoluyla muhtemelen en çok parçalanan, molekül içi bağ yapılarından ötürü (bkz. Şekil 3.1c) enrofloksasin olmalıdır. Her ne kadar 2,4-D molekülü enrofloksasin yapısına göre daha basit görünse de bağ yapıları incelendiğinde, fotolitik tepkimeler neticesinde aromatik halkaya ulaşana kadar kırılacak zayıf bağ sayısı enrofloksasinde daha fazladır ve bu nedenle enrofloksasin molekülünün ara ürünlerine ayrışması 2,4-D molekülüne göre nispeten daha kolaydır. Bu nedenle hem fotoliz hem de fotokataliz verimleri enrofloksasin için daha yüksektir. Bu, her iki molekül için yapılan HPLC analiziyle de doğrulanmıştır. 2,4-D molekülünün fotolizi sırasında hiç yan ürün çıkışı olmamış, ana pikinde ise çok az bir düşüş olmuştur (Şekil 4.11). Enrofloksasin molekülü ise yan ürünlerine ayrılmış ve ana pikinde az da olsa bir düşüş yaşanmıştır (Şekil 4.12). Ana pikin değişen alanından toplam fotoliz verimi UV-LED lambalar altında % 25 olarak gerçekleşmiştir. Molekülün parçalanma yüzdesi, kompozit plakalar için % 95 iken, bu değer katalizör olmaksızın yapılan fotoliz deneyinde % 48'e ulaşmıştır.



Şekil 4.10: ZnO ile TiO₂'nin UV dağılım spektroskopisi.

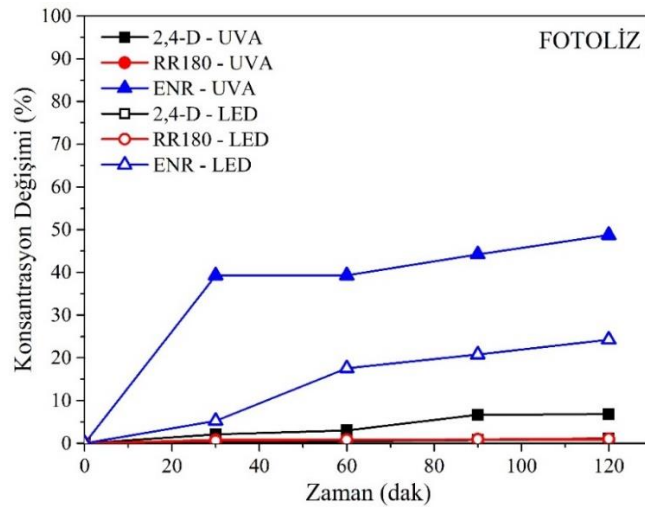


Şekil 4.11: 2,4-D molekülünün UV-LED lambalar ile fotolizine ilişkin elde edilen HPLC grafiği.



Şekil 4.12: Enrofloksasin molekülünün UV-LED lambalar ile fotolizine ilişkin HPLC grafiği.

Literatürde 2,4-D ile enrofloksasinin seyreltilmiş sulu çözeltilerinin foto-bozunma mekanizmalarıyla ilgili çalışmalar mevcuttur [35], [36]. Bu etki ayrıca, RR180 ile kıyaslandığında, bu moleküllerin yapılarındaki aromatik halkalar ile bağ kuvvetleri ve görece daha az karışık moleküler yapısına da bağlanabilir. Bu etkiye bağlı olarak Şekil 4.13'te UV-LED ile gerçekleştirilen fotoliz sonuçları verilmiştir. Bu veriler fotokataliz sonuçlarıyla da birleştirildiğinde UV-LED altında en kolay bozunabilir olan molekülün enrofloksasin olduğu anlaşılmaktadır. Bu, her ne kadar 2,4-D molekülünün (bkz. Şekil 3.1b) basit bir yapıya sahip olması düşünülse de, aslında moleküler yapı içerisindeki bağ kuvvetlerinin enrofloksasin için daha zayıf olduğunu ve UVA ışınım altında enrofloksasinin çok daha kolay bozunabilir olduğunu göstermektedir. 2,4-D ve enrofloksasin molekülleri kıyaslandığında, enrofloksasin en küçük aromatik halkaya ayrışana kadar pek çok ara ürüne ayrılmakta ve bu da bozunabilirlik oranını arttırmaktadır. 2,4-D molekülünün ise mevcut enerjiyle bozundurabildiği bağ sayısı sınırlıdır. Bu da, 2,4-D molekülünün, katalizör olmaksızın, ara ürünlerine sınırlı derecede bozunabildiğini göstermektedir.

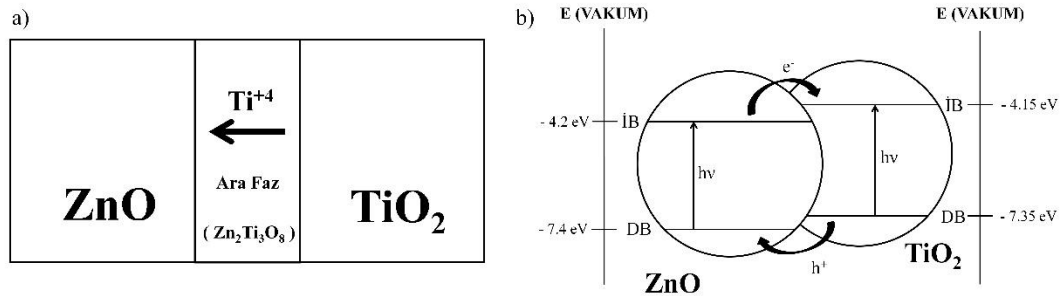


Şekil 4.13: RR180, 2,4-D ve Enrofloksasin moleküllerine ait fotoliz eğrileri.

Pek çok kombine yarıiletken sistem için (örn. CdS/TiO₂ [161], SnO₂/ZnO [162], ZnO/Fe₂O₃ [163] ve ZnO/TiO₂ [164]) elektron/boşluk çifti döngüsünün azaltılmasından ötürü artırılmış fotokatalitik aktiviteyle ilgili çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada da ZnO ile TiO₂ tozlarının karışımından oluşturularak üretilen seramik plakalar saf ZnO kullanılarak üretilen yapılara göre aktivitede artış göstermişlerdir. Şekil 4.8 bu konuda açık olarak saf ZnO ile kompozit plakalar arasındaki fotokatalitik

performansı ortaya koymaktadır (en çok 2,4-D için ~% 29 fark gözlemlenmiştir). Bu fark, muhtemelen hem UV hem de görünür bölgede çalışan UV-LED lambalar altında TiO_2 'nin görece daha aktif çalışmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.14 sinterlenmiş ZnO/TiO_2 plakaların kompozit yapısını şematik olarak ifade etmektedir. 600°C 'de yapılan sinterleme sırasında oluşan serbest enerjiyi düşürmek için üçüncü bir faz oluşabilir (örn. $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$) ve bunun etkisiyle ZnO/TiO_2 ara yüzeyinde UV ışınıyla uyarılan elektron ve boşlukların etkin ayrımı, iletkenlik ve değerlik bandı seviyeleri arasındaki tek yönlü yük transfer mekanizması, engellenebilir [134] (Şekil 4.14b). ZnO ile TiO_2 'nin vakum altındaki bant enerjisi seviyeleri Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadan alıntılanmıştır [158]. Ancak, sinterleme esnasında ZnO ile TiO_2 'nin tepkimeleri sonucu oluşan spinel fazın, fotonlarla üretilen elektron ve boşlukların yaşam döngülerini engellese bile, kompozit yapının fotokatalitik aktivitesinin çok etkilenmediği anlaşılmaktadır.

İki kompozisyondaki yapının fotokatalitik aktivitesini daha iyi anlayabilmek adına birinci dereceden kinetik model kullanılarak kinetik hız sabiti (k) değerleri elde edilerek Tablo 4.1'de verilmiş ve Şekil 4.15'te karşılaştırılmıştır. Hesaplanan k değerleri bozunma hızının bir göstergesidir. Fotoliz de k değeri üzerine etki etmektedir. Enrofloksasinin parçalanmasında, k değerlerinin diğer moleküllerin yaklaşık 2 katına çıkması buna bir kanıt olarak gösterilebilir. 1. Dereceden kinetik modele göre hesaplanan hız sabitleri (k) ve bunlara ait R^2 değerleri, kullanılan modelin deney sonuçlarıyla uyumlu olduğunu göstermektedir (Tablo 4.1). Saf ZnO plakaların 2,4-D'nin parçalanma tepkimeleri için bu değer azamiye ulaşarak 0.999 olarak elde edilmiştir.

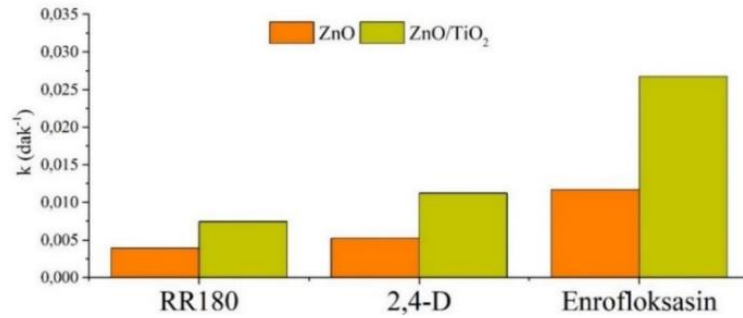


Şekil 4.14: a) 600°C 'de kompozit plakaların yapısında Ti^{4+} difüzyonu sonucu $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ oluşumunu ve b) $\text{pH}=7$ 'de $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ fazının yokluğundaki elektron/boşluk transfer mekanizmasının etkin yük ayrımına yol açmasını gösteren şematik tasarımı.

Tablo 4.1: Plaka şeklindeki katalizöre bağlı olarak bozunma hızlarını gösteren kinetik hız sabitleri.

	Kinetik Sabitleri, k (dak ⁻¹)*	
	Saf ZnO	ZnO/TiO ₂ Kompozit
RR180	3.92×10^{-3} (0.998)*	7.45×10^{-3} (0.996)*
2,4-D	5.25×10^{-3} (0.999)*	11.22×10^{-3} (0.998)*
Enrofloksasin	11.68×10^{-3} (0.998)*	26.72×10^{-3} (0.989)*

* Korelasyon katsayıları (R^2) parantez içerisinde verilmiştir.

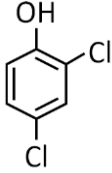
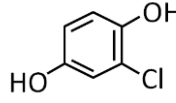
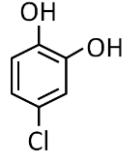
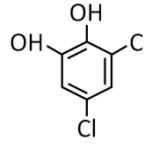
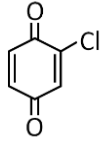
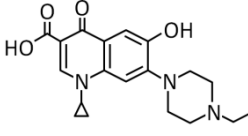


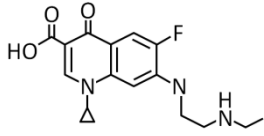
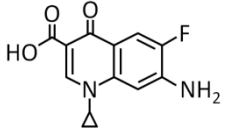
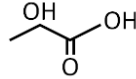
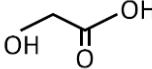
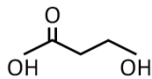
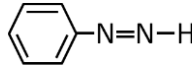
Şekil 4.15: Plaka şeklindeki katalizörlere ait hesaplanmış kinetik sabitlerinin kıyaslanması.

Enrofloksasin, RR180 ve 2,4-D moleküllerinin fotokatalitik süreçlerle parçalanmalarına ilişkin detaylı mekanizma literatürde verilmiştir [165-169]. Büyük moleküllerin daha küçüklerine ayrışması genellikle birden fazla basamakta gerçekleşmektedir. Buna göre kirletici moleküllerin parçalanmaları sırasında açığa çıkan ara ürünlerin başlıcaları Tablo 4.2’de listelenmiştir. Kimyasal yapı, UV-ışınım, katalizör tipi gibi süreç koşullarına bağlı olarak organik kirleticiler için pek çok parçalanma mekanizması vardır. Ancak, fotokatalitik parçalanma tepkimelerinde ana mekanizma fotonlarla üretilmiş $\bullet\text{OH}$ ile kirletici moleküllerin çözelti içerisindeki etkileşimidir. Buna örnek olarak azo boya moleküllerinin $\bullet\text{OH}$ ortamındaki parçalanma tepkimesi verilebilir. OH radikalleri ilk önce azot kromofor gruplarına saldırarak [168] önce renk giderimine sonrasında ise fenil-diazen radikali oluşuma yol açar (Tablo 4.2). $\bullet\text{OH}$ radikalının saldırma mekanizmasıyla kıyaslandığında, daha az etkili bir yöntem olsa da, fotoliz de parçalanma konusunda etkilidir. Daha önce de bahsedildiği üzere, fotoliz özellikle enrofloksasin ve 2,4-D moleküllerinin parçalanması açısından oldukça etkilidir. Literatürdeki çalışmalarda özel konumlardaki C-Cl bağlarının yüksek enerjili fotonlar tarafından kırılmasının

muhtemel olduğu ve bu olayın klorsuz ara ürünlere yol açabileceği belirtilmiştir [166]. Ancak, fotokatalitik süreçlerin asıl amacı, tepkimeler sırasında oluşan bazı ara ürünlerin potansiyel olarak zararlı olmalarından ötürü, ana molekülü nihai ürünleri olan CO₂, H₂O ve bir takım mineral asitlere ayırmaktır. Bu nedenle, 2,4-D, enrofloksasin ve RR180 kirleticilerinin mineralizasyon verimliliği derecesini bu çalışmada belirleyebilmek çevresel açıdan önem arz etmektedir.

Tablo 4.2: 2,4-D, Enrofloksasin ve RR180 kirleticileri için başlıca ara ürünler.

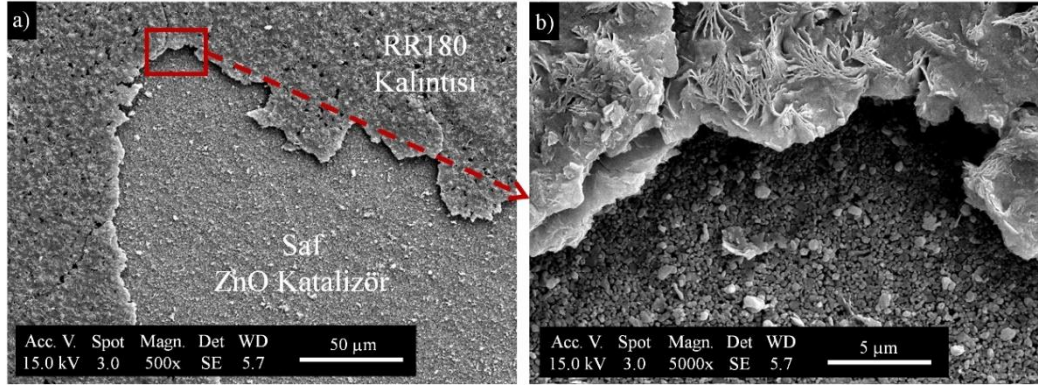
Ana Molekül	Ara Ürünler	Molekül Yapıları	Tokisite Bilgisi*
2,4-D	2,4-Diklorofenol		Akut Toksisite Metallere Karşı Korozif Sulu ortamlarda Zehirleyici
	Klorohidrokiyonin		Akut Toksisite
	4-kloropirosatekol		Metallere Karşı Korozif
	2,4-dikloropirosatekol		Akut Toksisite Sulu Ortamlarda Zehirleyici
	Klorobenzokiyonon		Akut Toksisite
Enrofloksasin	1-Siklopropil-7-(4-etil-1-piperazinil)-1,4dihidro-6-hidroksi-4-okso-3-kinolinekarboksilik asit		--

	1-Siklopropil-7- ([2-(etilamin)etil]amin) 6-floro-1,4dihidro-4-okso-3-kinolinkarboksilik asit		--
	7-amino-1-siklopropil-6-floro-1,4-dihidro-4okso-3-kinolinkarboksilik asit		--
	2-Hidroksipropanoyik Asit		Metallere Karşı Korozif
	2-Hidroksiasetik Asit		Akut Toksikite Metallere Karşı Korozif
	3-Hidroksipropanoik Asit		Akut Toksikite Metallere Karşı Korozif
RR 180	Fenil Diazen		Solunum için Zararlı
	Benzen		Oksitleyici Akut Toksikite Solunum için Zararlı

*Kimyasallara ilişkin toksik içeriği bilgileri ilgili güvenlik kataloglarından temin edilmiştir.

Deneyler neticesinde katalizör yüzeylerinde renk değişikliğinin olduğu görülmüştür. Bu değişimin fotokatalitik deneyler esnasında parçalanarak organik molekülün katalizör yüzeyinde kalmasıyla açıklanabilir. Önceki çalışmalarda, fotokatalitik süreçlerden sonra katalizör yüzeyinde yapılan pek çok inceleme neticesinde artık karbon kaldığı görülmüştür [46], [170]. Yüzeyde kalan bu artık molekülleri temizlemek üzere pek çok girişimde bulunulsa da, aslında yüzeyin ilk haline hiçbir zaman ulaşamamıştır [46], [171], [172]. Mevcut çalışmadaki kullanılmış katalizörlerin yüzeyleri de SEM analiziyle incelenmiş ve yüzeylerin kısmi olarak artık moleküllerle kaplı oldukları görülmüştür (Şekil 4.16). Yüzeydeki bu artık moleküller çeşitli temizleme metodlarıyla temizlenebilirler ve bu da arka arkaya yapılan fotokataliz süreçlerinde verim düşüşlerine neden olabilir. Ancak, bu temizleme süreçleri yüzeylerde OH⁻ birikimini arttırmaktadır. Sulu ortamda UV ile

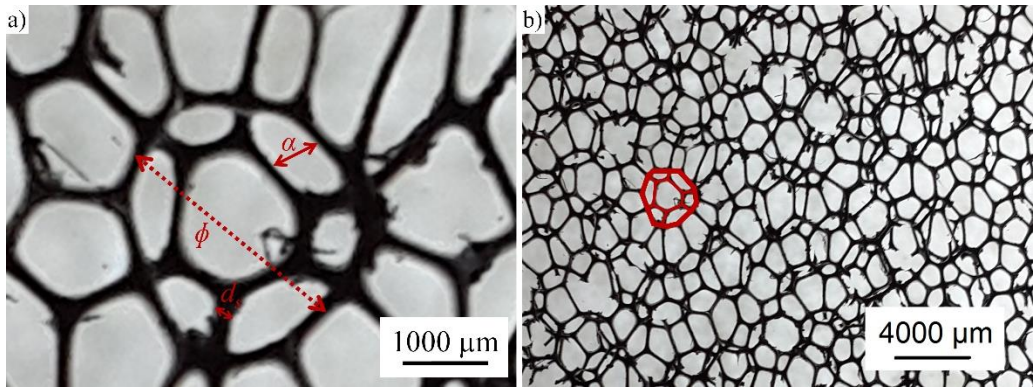
etkinleştirilmiş boşluklar latis oksijen iyonlarıyla etkileşerek oksijen boşluklarını oluşturur ve buna bağlı olarak hidroksil iyonunca zengin yüzeyler elde edilebilir [46].



Şekil 4.16: Saf ZnO katalizör yüzeyindeki RR180 kalıntısına ilişkin SEM mikrofrafı.

4.2. Ağ Yapılı Katalizörler

Tez çalışmasının ikinci aşamasında üretilmiş olan plakaların yüzey alanlarının artırılması ve buna bağlı olarak fotokatalitik aktivitenin de artış göstermesi hedeflenmiştir. Bu nedenle saf ZnO plakalar ile kıyaslanmak üzere ağ yapılı saf ZnO katalizör üretilmiştir. Ağ yapılı katalizörlerin şeklini vermek üzere kullanılan poliüretan süngerlere ilişkin optik görüntüler Şekil 4.17’de verilmiştir. Görüntülere ilişkin topografik bilgiler ise Tablo 4.3’te verilmiştir. Kullanılan PU altlıklar oldukça esnek ve yüksek oranda boşluklu olan üç boyutlu açık gözenekleri olan bir iskelet yapıya sahiptir. Görece düşük PPI sayısı, yeterli UV ışığın ağ yapılı katalizörle etkileşimi ve dolaylı olarak fotokatalitik aktivitenin artması açısından tercih edilmiştir.



Şekil 4.17: Poliüretan süngere ait (a) yüksek büyütmede ve (b) düşük büyütmedeki optik görüntüsü.

Tablo 4.3: Poliüretan süngerlerin topografik özellikleri.

Ana Hücre Boyutu* (Φ , μm)	2800 ± 40
Ana Pencere Boyutu* (α , μm)	800 ± 80
Dal Çapı* (d_s , μm)	181 ± 10
PPI (inç başına düşen boşluk-pores per linear inch) Sayısı	24

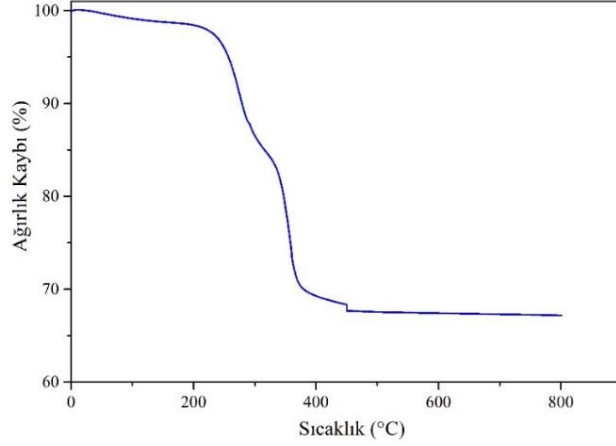
* 10 ölçüme bağlı olarak elde edilen aritmetik ortalama ve standart sapma.

Ağ yapılı ZnO katalizörlerin üretim sürecinde de başlangıç malzemesi olarak kullanılan ZnO tozu, plakaların üretiminde kullanılan ZnO ile aynıdır. Önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere, mikronaltı boyutlardaki toz ortalama 298 nm boyuta sahiptir. Dar bir boyut dağılım grafiğine sahip olduğundan (parça boyutunda ortalamadan çok sapma göstermeyen bir dağılım olması gibi), sinterleme sırasında mikroyapısal gelişimi etkileyen önemli bir değişken konumundadır. Bu nedenle, çamurda iyi dağıtılmış ZnO tozunun, sünger yakma sürecinde yoğunlaşmadan önce olabildiğince benzer düzene sahip bir mikroyapı oluşturacağı ve dolayısıyla seramik yapıların oluşturulmasında yapısal bir bütünlük sağladığı düşünülmektedir.

ZnO–emdirilmiş PU süngerlerin hava ortamındaki ısıtma işlem davranışı 450°C 'de uçucu fazların (PU altlık, bağlayıcı ve köpük giderici vb.) tamamen yapıdan giderildiğini göstermiştir (Şekil 4.18). Polimer iki aşamalı olarak önce 250°C 'ye kadar yavaş, $250 - 400^\circ\text{C}$ aralığında ise yapıdan daha hızlı bir uzaklaşma gerçekleşmiştir. Elde edilen bu bulgu, üretim sırasında kullanılan Gum Arabic ile polyester bazlı poliüretanların literatürde verilen piroliz davranışlarıyla uyumludur [173], [174]. Isıtma işleminin ilk aşamadasında gerçekleşen poliüretanın yapıdan uzaklaşması sonucunda iskelet yapısının dalları içerisinde hücresel boşluklar içeren kısmen sinterlenmiş ağ yapılı ZnO elde edilmiştir. Bu aşamadaki seramikler iskelet yapıyı sağlamalarına rağmen aşırı kırılgandır. Bu nedenle, ZnO–emdirilmiş poliüretan sünger çekme nedeniyle oluşabilecek çatlakları asgariye indirmek amacıyla 450°C 'ye oldukça yavaş bir hızda ($0.25^\circ\text{C}/\text{dak}$) ısıtılmıştır ve polimerin yanması kontrollü bir şekilde sağlanmıştır.

Yavaş uygulanan ısıtma hızına ilaveten, daha kalın dallara sahip ağ yapılı seramik yapının elde edilmesinde üretim aşamasının ilk aşamasında kullanılan yüksek katı oranlı (ağ. %62.5) asıltının yardımcı olduğu görülmüştür. Bu ayrıca, takip eden kaplama süreçlerinde seramik yapıların uygulanan işçiliğe kırılmadan dayanabilmeleri

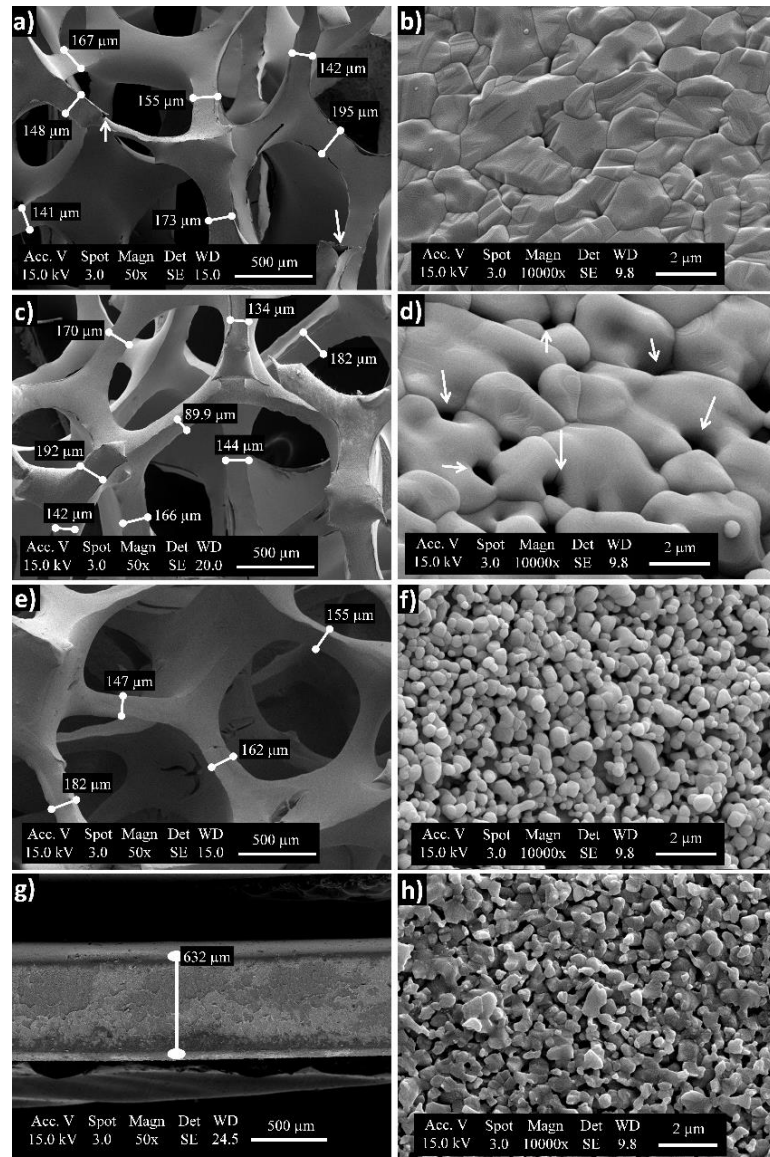
açısından da kısmen gereklidir. Mukavemeti koruyabilmek adına ağ yapılı katalizörler plakalardan farklı olarak 600°C yerine 950°C’de sinterlenmiştir. Saf ZnO plaka da yine kıyaslama amacıyla 950°C’de sinterlenmiş ve karakterize edilmiştir.



Şekil 4.18: Poliüretan süngerlerin sıcaklığa bağlı ağırlık kaybı (TGA) analizi.

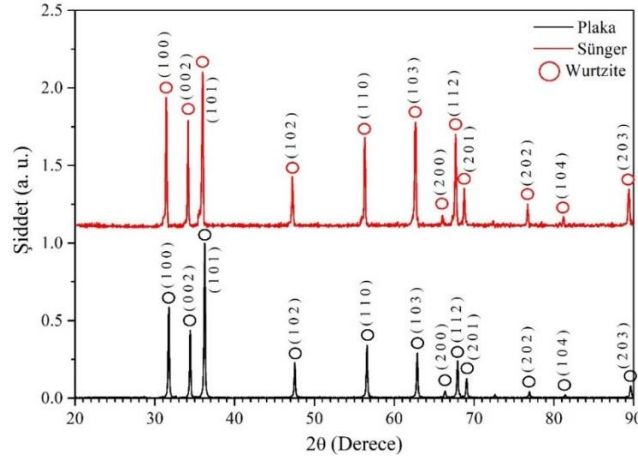
Şekil 4.19’da ağ yapılı ve plaka şeklindeki ZnO katalizörler ile buna karşılık gelen mikroyapıları verilmiştir. Kollar içinde kalan tipik üçgensel boşluklar Şekil 4.19a’da beyaz okla gösterilmiştir. Ayrıca sinterleme sırasında oluşması muhtemel olan boyuna çatlaklar kollar yüzeyinde görülmektedir (Şekil 4.19a). Sonrasında ise bu hatalar takip eden kaplama süreçleriyle elimine edilmişlerdir (Şekil 4.19c ve e). Bu kaplama süreçlerine rağmen ortalama kol kalınlıkları ise neredeyse sabit kalmıştır (160 μm). Bunun muhtemelen kaplama süreçleri sonrasında yapılan sinterleme esnasında yapının yoğunlaşması neticesinde gerçekleştiği düşünülmektedir. Her bir kaplama süreci sonrasında elde edilen mikroyapılar ise Şekil 4.19b, d ve f’de verilmiştir. İlk başta, katı hal sinterlemeyi ve 950°C’de yoğunlaşmayı sağlamak üzere görece uzun bir bekleme süresi (16 saat) tercih edilmiştir. İlk aşama sonunda elde edilen mikroyapının tek örnek ve düzensiz şekilli ZnO tanelerinden oluştuğu görülmektedir. İkinci kaplama sonunda ise 1200°C’de yapılan sinterleme sonucu ortalama tane boyutu arttığı görülmektedir. Buna rağmen, Şekil 4.19d’de oklarla da gösterildiği üzere, mikroyapı geniş boşluklar içermektedir. Bu da, önceki yüzey üzerine uygulanan kaplamanın orijinal kaplamayla beraber sinterlenirken düzlemsel olarak zoraki çekmenin gerçekleşmesi olarak yorumlanabilir. Üçüncü ve son aşamada ise sinterleme süresi 2 saate ve 950°C’de yapılarak tane büyümesi ve yoğunlaşma sonucunda ana gövdeye oldukça bağlı ve boşlukluklu bir yüzey elde edilmesi hedeflenmiştir. Şekil

4.19f’de ağ yapılı ZnO’ya ait nihai mikroyapı görülmektedir. Bu şekilde bir boşluklu yapının yüksek yüzey alanı sağlamasından ötürü fotokatalitik süreçlerde avantaj sağladığı bilinmektedir [18]. Ayrıca, bu katalizörlerin dış tabakaları eş boyutlara sahip ZnO tanelerine ve görece boşluklu bir yapıya sahiptir (Şekil 4.19f). Tipik olarak bu yapı, daha önceki kısımda da belirtildiği üzere, düşük sıcaklıkta yapılan ısıtıl işlem sonucu elde edilebilmektedir. Ağ yapılı gövde, boşluklu ve ince taneli mikroyapısıyla [18] arttırılmış verimler açısından oldukça yüksek bir yüzey alanı sağlamaktadır. Şekil 4.19g ve f’de ise plaka şeklindeki ZnO katalizörün kenardan görünümü ile kırık yüzeyine ait SEM mikrografları bulunmaktadır.



Şekil 4.19: a-f) Ağ yapılı ve g, h) plaka şeklindeki katalizörlere ilişkin SEM mikrografları: a, b) 950°C’de 16 saat boyunca, c, d) 1200°C’de 2 saat, e, f) 950°C’de 2 saat ve g, h) 950°C’de sinterlenen plaka katalizör ile mikroyapısı.

Sinterlenmiş numunelerin faz analizleri XRD desenlerinin standart JCPDS veritabanıyla kıyaslanması neticesinde yapılmıştır. Buna göre ZnO katalizörlere ait XRD deseninin hegzagonal wurtzit yapısında olduğu (JCPDS 00-036-1451) açıkça görülmüştür (Şekil 4.20).



Şekil 4.20: Plaka ve ağ yapılı katalizörlere ait XRD deseni.

Tablo 4.4: Ağ yapılı ZnO'ya ait topografik özellikler.

Ana Hücre Boyutu [†] (Φ , μm)	2261 ± 440
Ana Pencere Boyutu [†] (α , μm)	903 ± 25
Dal Çapı [†] (d_s , μm)	160 ± 12
PPI (inç başına boşluk - pores per linear inch) Sayısı	36
Boşluk ^{*,††} (ϵ , %)	91.5 ± 0.02
Spesifik Hacim ^{††} (V_s , mm^3/g)	2278 ± 440
Spesifik Yüzey Alanı ^{**,††} (A_s , mm^2/mm^3)	0.59 ± 0.04

[†] 100 ölçüme dayalı olarak elde edilen aritmetik ortalama ve standart sapma.

^{††} 20 ölçüme dayalı olarak elde edilen aritmetik ortalama ve standart sapma.

* Arşimet metodu kullanılarak elde edilen ortalama katı ZnO hacminin, boşluklar dahil hesap edilen dikdörtgen prizma hacmine oranlanması ve bu oranın 1'den çıkarılarak hesap edilmesiyle elde edilmiştir.

** Inayat ve arkadaşları [175] tarafından yapılan çalışmada verilen formüle göre tetrakahidekohedron yapı kolları içindeki boşlukların içbükey üçgensel geometriye sahip oldukları kabulüne göre yapılan hesaplamadır.

Ağ yapılı katalizöre ait topografik özellikler Tablo 4.4'te verilmiştir. SEM mikrografları ve literatürde [175] ağ yapılı seramiklerin yüzey alanları için verilen eşitlikler kullanılarak ağ yapılı katalizörlerin topografik özellikleri hesaplanmıştır. SEM mikrograflarından katalizörlerle ilgili ana hücre boyutu (Φ), ana pencere boyutu (α) ile dal çapı (d_s) değerleri okunmuştur (Şekil 4.21). Bu değerler katalizörlerin farklı noktalarından alınan mikrograflar üzerinden okunan 100 değerlerin ortalamasıdır. Mikrograf görüntülerine göre makro gözenekli katalizör yapımız tetrakaidekahedron türü, dal ve dalın içerisindeki boşluğun geometrisi ise iç bükey üçgendir. Boşluk oranı, spesifik hacim ve spesifik yüzey alanı değerleri 20 ağ yapılı örnekten elde edilen verilere göre hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar için, önce bir numunenin global hacmi dış boyutlarına göre ölçülür. İkinci olarak, ağırlıkları hassas tartı ile belirlenir. Üçüncü ve en son olarak ise, Arşimet metoduyla katı hacimleri hassas olarak tespit edilir. Bu değerler kullanılarak önce boşluk oranı (ε) aşağıdaki eşitlikteki gibi hesaplanır (Denklem 4.1):

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

İkinci aşamada, literatürden [175] edinilen formülasyona göre ve tetrakaidekahedron tipi içbükey üçgensel geometriye sahip dal boşlukları olduğu kabullenilerek spesifik yüzey alanı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır (Denklem 4.2):

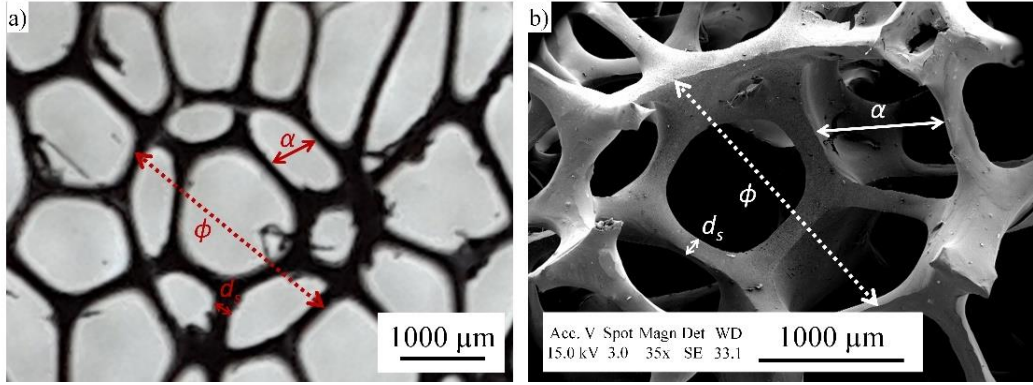
$$A_s = 6.49 \frac{[1 - 0.971(1 - \varepsilon)^{0.5}]}{\Phi(1 - \varepsilon)^{0.5}} (1 - \varepsilon) \quad (4.2)$$

Numunelerin spesifik hacim değerleri (V_s) ise global numune hacminin, numune ağırlığına oranıdır (Denklem 4.3):

$$V_s = \frac{\text{Global Numune Hacmi}}{\text{Numune Ağırlığı}} \quad (4.3)$$

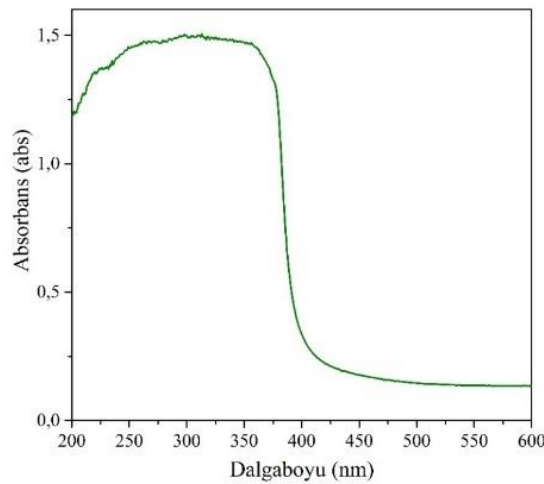
Elde edilen ZnO ağ yapılı katalizörlerin ortalama topografik özellikleri (Tablo 4.4) ile başlangıçta kullanılan polimerik süngere ait özellikler (Tablo 4.3) kıyaslandığında, sinterleme sonucunda ortalama hücre boyutunun 2800 μm 'den 2261

μm 'ye düştüğü ve paralel olarak ppi sayısının 24'ten 36'ya çıktığı görülmüştür. Şekil 4.21'de poliüretan sünger ve ZnO'ya ait ağ yapılarının görüntüleri kıyaslama amacıyla verilmiştir. Sinterleme işlemi neticesinde büyük oranda çekme meydana gelmiştir. Polimer yanarak bünyeden tamamen uzaklaşmış ve ZnO tozları boyun oluşturma ve tane büyümesi neticesinde (Şekil 4.19) daha az hacim kaplar hale gelmiştir.



Şekil 4.21: a) Altlık olarak kullanılan poliüretan sünger ile b) ağ yapılı ZnO katalizörün topografik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan parametreler.

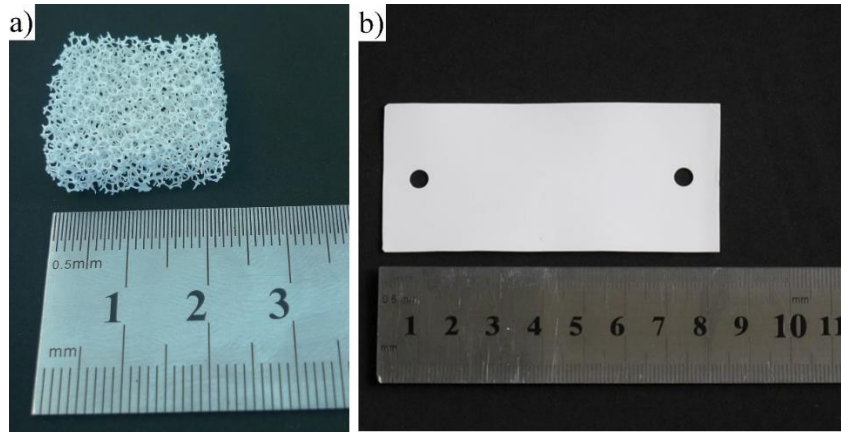
Üretilen ağ yapılı katalizörler ayrıca ışığın dalga boyuna göre hassasiyetlerinin anlaşılması için UVDRS analizine tabi tutulmuşlardır. Örneklerden biri öğütülerek spektrofotometreye yerleştirilmiş ve ışığın dalga boyuna göre absorbands grafiği elde edilmiştir (Şekil 4.22). Bu grafikte absorbands değerinin keskin düşüş gösterdiği dalgaboyu ($\sim 400\text{ nm}$) baz alındığında yapıya ait bant aralığı enerjisi eşitlik (Denklem 4.4) yardımıyla yaklaşık olarak 3.1 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.22: ZnO katalizöre ait absorbands değerini dalgaboyuna göre gösteren UVDRS grafiği.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.4)$$

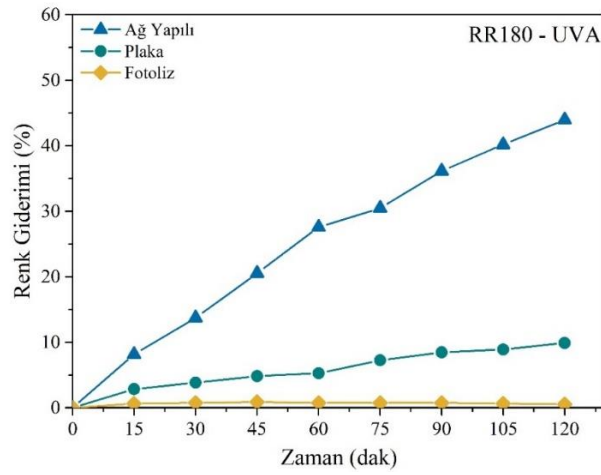
RR180 moleküllerinin fotokatalitik olarak parçalanmasında kullanılan ağ yapılı ve plaka şeklindeki ZnO katalizörler numunelerin fotoğrafları Şekil 4.23'te verilmiştir. Katalizör şekli ile, UVA, UV-LED ve görünür ışığa göre RR180, Enrofloksasin ve 2,4-D moleküllerinin parçalanmasına ilişkin değerler ölçülmüştür. Bu değerlerden RR180 için olanlar, molekülün 540 nm dalga boyundaki absorbans ölçümlerinden hesaplanmış renk giderim yüzdesi değerleridir. Enrofloksasin ve 2,4-D molekülü için ölçülmüş değerler ise, HPLC'de elde edilen piklerin alanlarının en yüksek değere (başlangıç pik alanına) oranlanmasıyla elde edilmiş bozunma yüzdesi değerleridir. Her bir deney için kinetik sabitleri (k) birinci dereceden hesaplanmış ve ayrıca bu deneyler esnasında moleküllerin mineralizasyonu TOK değerleri ile tespit edilmiştir.



Şekil 4.23: a) Ağ yapılı ve b) plaka şeklindeki katalizöre ait fotoğraflar.

Ağ yapısı ve plaka şeklindeki katalizörlerin fotokatalitik verimlerinin RR180 molekülü üzerinden kıyaslandığı grafik Şekil 4.24'te verilmiştir. Buradaki tüm renk giderim yüzdesi değerleri UVA ışınım altında elde edilen değerlerdir. Bu veriler ortak bir çalışma kapsamında elde edilmiş ve Alphan Kocakuşakoğlu ve arkadaşlarının yayımladığı makalede yer almıştır [22]. Deneyler için kullanılan plaka katalizör ~11.0 g ağırlığındadır. Katalizör şeklinin etkisini ortaya koyabilmek adına, eş değer ağırlıktaki ağ yapılı katalizörlerin oluşturduğu bir set (11 g), aynı konsantrasyondaki (50 mg/L) RR180 çözeltisinin fotokatalitik gideriminde kullanılmıştır. 120 dakikalık deney sonunda plaka katalizörün % 9.9 oranında renk giderimine yol açtığı, ancak ağ yapılı katalizörlerin aynı koşullarda % 44 oranında renk giderimi sağladığı

görülmüştür. Değerlerin bu kadar yüksek çıkması, ağ yapılı katalizörlerin yüzey alanlarının ($\sim 14,894 \text{ mm}^2$) plaka şeklindeki katalizörlerinkine göre ($\sim 6183 \text{ mm}^2$) daha yüksek olması ve dolayısıyla, daha fazla UV ışınım – yarıiletken yüzeyi etkileşimine bağlanabilir. UVA ışınımı altında RR180 kirletici moleküllerinin parçalanması bir fotoliz mekanizmasından çok, ışıkla etkinleştirilmiş $\bullet\text{OH}$ radikallerinin saldırma mekanizmasıyla gerçekleşmektedir. Bu sonuç, UVA ışınım altında yapılan 120 dakikalık fotoliz deneyi sonucunda renk giderim veriminin sıfıra yakın bir eğri çıkarmasıyla da doğrulanmaktadır (Şekil 4.24).



Şekil 4.24: Ağ yapılı ve plaka şeklindeki katalizörlere ilişkin RR180’in UVA altındaki renk giderim yüzdeleri.

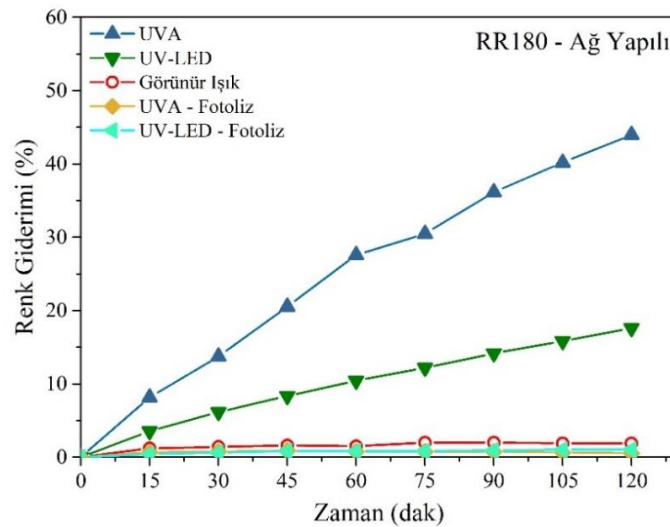
Renk giderim hızlarını gösteren kinetik sabitleri hesaplanmış ve Tablo 4.5’te verilmiştir. Hem renk giderim hızları hem de TOK giderim oranları, ağ yapılı katalizörler için daha yüksektir. Bu beklenen sonuç, katalizör şeklinin plakadan ağ yapısına değiştirilmesiyle elde edilen daha yüksek yüzey alanından kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.5: UVA altında RR180’in giderim hızlarını gösteren kinetik sabitleri ve 120 dakika sonundaki TOK değerleri.

Katalizör Şekli	Kinetik Sabitleri, k (dak^{-1})	TOK (%)
Ağ Yapılı	4.93×10^{-3} (0.999)*	9.6
Plaka	9.364×10^{-4} (0.985)*	3.9

* Parantez içerisindeki değerler korelasyon sabitlerini (R^2) ifade etmektedir.

Ağ yapılı katalizörler ayrıca gün ışığına duyarlılıklarının tespiti amacıyla UVA dalga boyunun yanı sıra, görünür ışık sınırında ışınım yapan UV-LED ve ayrıca görünür ışıktaki lambalarla RR180'in fotokatalitik parçalanmasında test edilmişlerdir (Şekil 4.25). Sonuçlara göre, en yüksek verim en yüksek enerjili UVA ışınımı altında elde edilmiştir. Bu deneylerde sadece ağ yapılı saf ZnO katalizörler kullanıldığından, etkili tek parametre ışığın dalga boyudur. Kullanılan lambalar arasında en düşük dalga boyuna UVA (365 nm) ışınımı sahiptir. Ayrıca ağ yapılı ZnO'nun UVDRS sonucuna bakıldığında (Şekil 4.22), yapının görünür ışıktan çok UV bölgede daha aktif çalıştığı anlaşılmaktadır. Buna göre UVA dalga boyunda ağ yapılı katalizörlerin daha aktif çalışması ve daha yüksek verim göstermesi beklenen bir sonuçtur. Dolayısıyla, ağ yapılı ZnO katalizörlerin UV-LED lambalar altındaki verimi de UVA'ya göre daha düşüktür. Önceki bölümde açıklandığı üzere (Bknz. Şekil 3.12), UV-LED lambalar görünür ışık bölgesinin sınırında bir ışınım yaymaktadır. ZnO yapısı, bu bölgedeki dalgaboyuna sahip ışının çoğunu absorbe edemez ve görece daha düşük bir kinetik etki gösterir. Bu deneyler sonucunda, 120 dakikadaki TOK giderim oranları ve renk giderim hızları ölçülerek hesaplanmış ve Tablo 4.6'da verilmiştir. Renk giderim hızlarındaki değişimi vurgulayabilmek için, farklı dalgaboyları için hesaplanan kinetik sabitler Şekil 4.26'da verilmiştir. UVA altında en yüksek oranda bozunma gerçekleşirken, görünür ışık altında en düşüktür. Sonuç olarak ağ yapılı saf ZnO katalizörlerin UV bölgede daha iyi çalıştığı, görünür bölgede yeterli aktivite göstermedikleri görülmüştür.

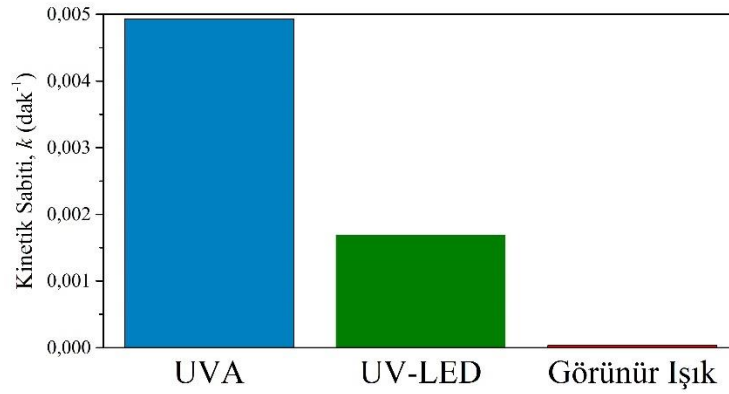


Şekil 4.25: Ağ yapılı ve plaka şeklindeki katalizörlere ilişkin RR180'in UVA, UV-LED ve görünür ışık altındaki renk giderimi verimleri.

Tablo 4.6: Ağ yapılı katalizörlerin RR180'in çeşitli dalga boylarında parçalanmasına ait TOK analizi sonuçları ile kinetik sabitleri.

Işık Kaynağı	UVA	UV-LED	Görünür Işık
TOK Giderimi (%)	9.6	6.7	0.2
Kinetik Sabitleri, k (dak ⁻¹)	4.93×10^{-3} (0.999)*	1.69×10^{-3} (0.995)*	7.443×10^{-5} (0.977)*

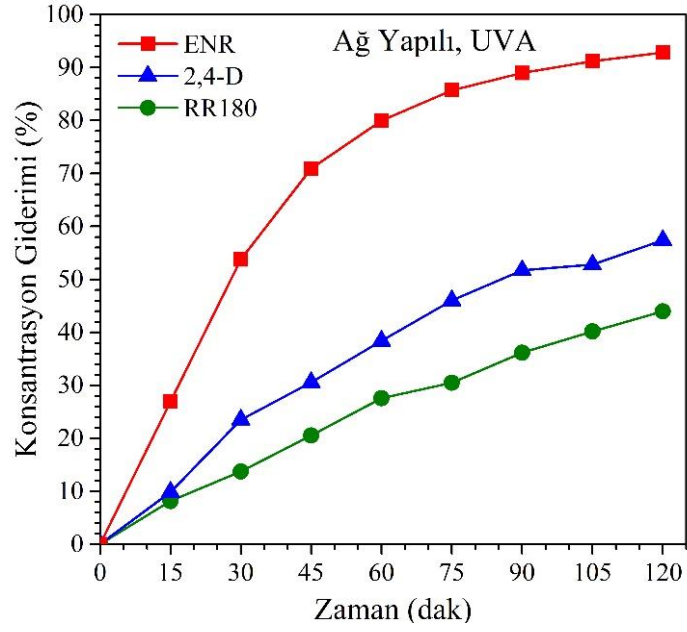
* Parantez içerisindeki değerler korelasyon sabitlerini (R^2) ifade etmektedir.



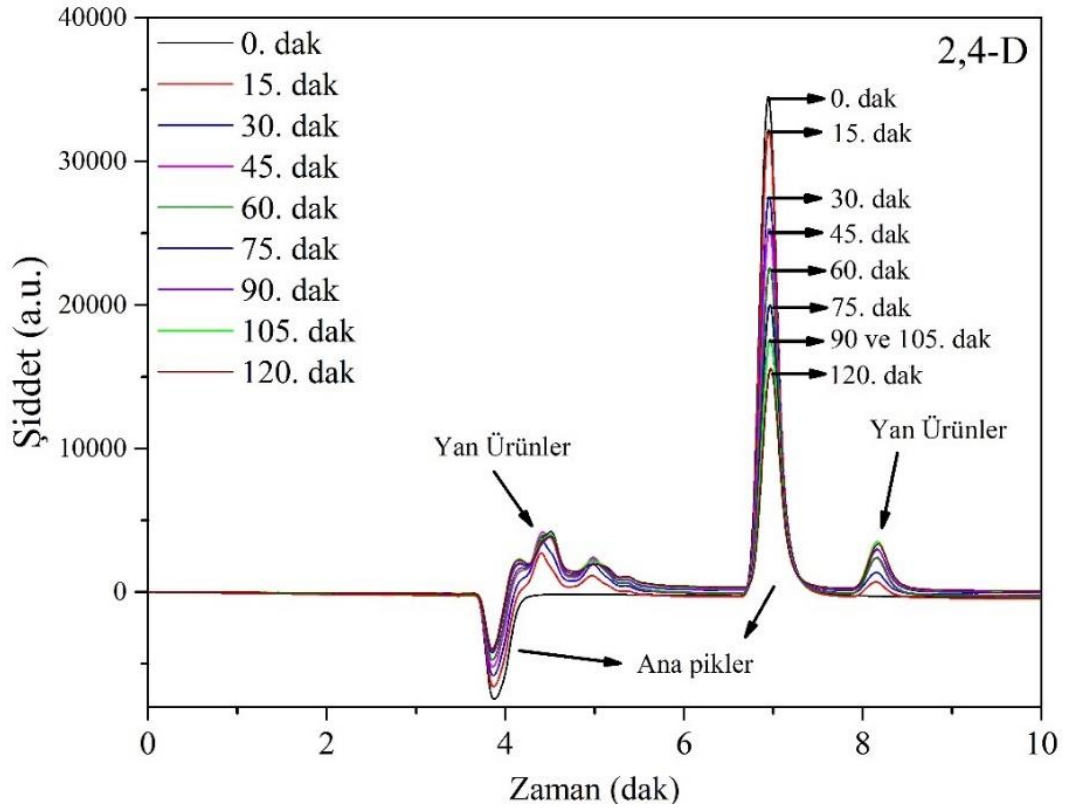
Şekil 4.26: Ağ yapılı katalizörlerin çeşitli dalga boylarındaki ışık kaynaklarında kullanımları sonrası kinetik sabitleri ve TOK sonuçları.

Ağ yapılı katalizörlerin etkinlikleri ayrıca iki farklı kirletici molekülün daha UVA altında parçalanmasıyla test edilmiştir (Şekil 4.27). RR180'in gideriminde kullanılan numunelerin eş değer ağırlığındaki (11 g) iki set, enrofloksasin ve 2,4-D moleküllerinin fotokatalitik bozunma deneyinde kullanılmıştır. Fotokataliz neticesinde hem 2,4-D hem de enrofloksasin moleküllerinin parçalanmaya başladıkları HPLC grafiklerinden anlaşılmaktadır (Şekil 4.28 ve 4.29). Her iki molekül için kabul edilen karakteristik ana pikler haricinde yan ürünlere ait pikler elde edildiği ve bu piklerin zamana bağlı olarak alanlarında artış olduğu ölçülmüştür. Deneyler neticesinde, en hızlı enrofloksasin molekülü bozunurken, RR180 için bu sonuç en yavaştır. Enrofloksasin molekül yapısındaki bağlar, RR180 ile 2,4-D yapısına göre, fotolizle bozunmaya daha müsaittir (Bknz Bölüm 4.1). Bu nedenle en hızlı parçalanma, plakalarda da gerçekleştiği gibi, 120 dakika sonunda % 92.8 ile enrofloksasine aittir. Hesaplanan kinetik sabitleri ve ölçülen TOK giderim oranları

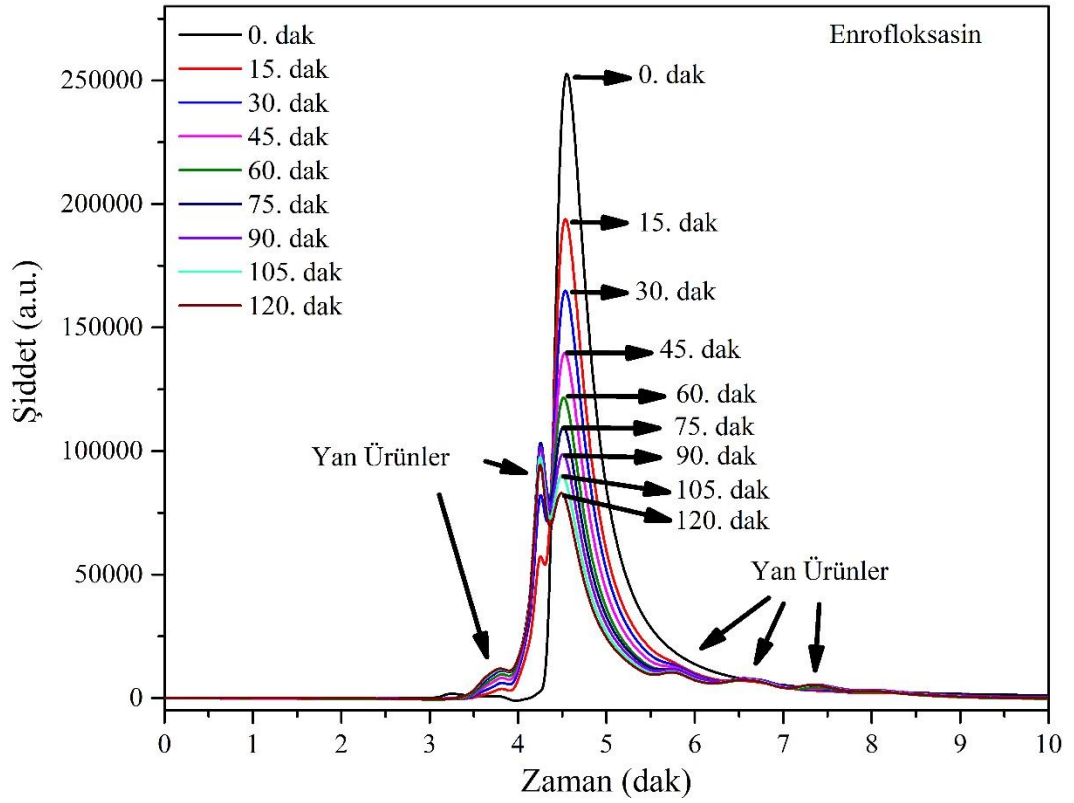
Tablo 4.7’de verilmiştir. En yüksek TOKgiderim verimi enrofloksasin için, en düşük değer ise RR180 için (Tablo 4.6) ölçülmüştür.



Şekil 4.27: Ağ yapılı saf ZnO katalizörlerin enrofloksasin, 2,4-D ve RR180’in giderimi için elde edilen konsantrasyon giderim yüzdeleri.



Şekil 4.28: 2,4-D molekülünün parçalanmasına ait HPLC grafiği.



Şekil 4.29: Enrofloksasin molekülünün parçalanmasına ait HPLC grafiği.

Tablo 4.7: Ağ yapılı katalizörler kullanılarak UVA ışınımı altında organik kirleticilerin bozunma hızını gösteren kinetik sabitleri ve TOK giderim oranları.

	Kinetik Sabitleri, k (dak ⁻¹)	TOK (%)
Enrofloksasin	92.08×10^{-3} (0.955)*	87.8
2,4-D	7.58×10^{-3} (0.995)*	15.1

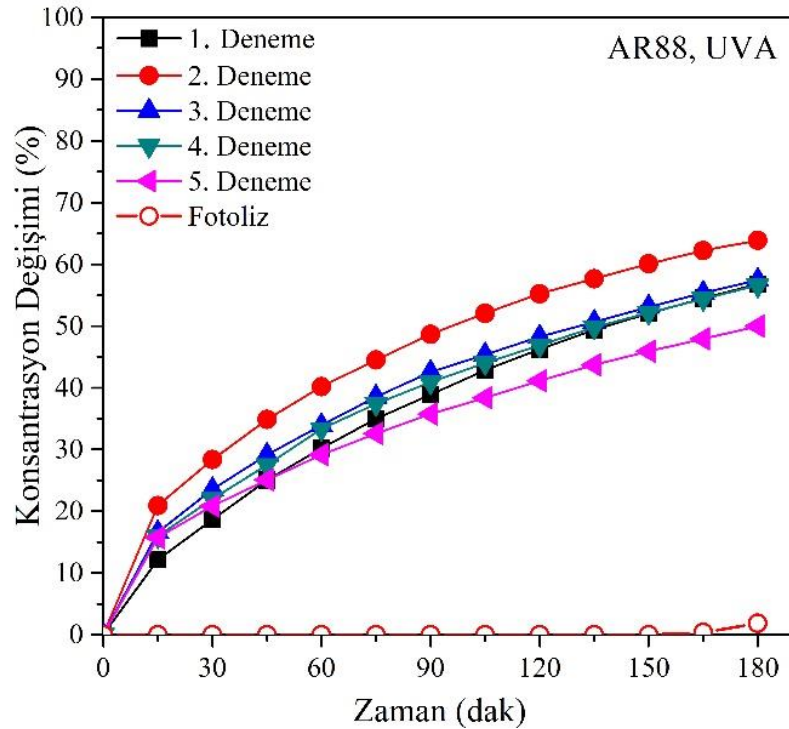
* Parantez içerisindeki değerler korelasyon sabitlerini (R^2) ifade etmektedir.

4.3. Ağ Yapılı Katalizörlerde Fotokatalitik Aktivitenin Arttırılması

Çalışmalar kapsamında, öncekilerden farklı olarak, 20 g. ağırlığında ağ yapılı ZnO katalizör kullanılmıştır ve bunların yüzey alanı yaklaşık olarak 26900 mm²'dir. Ağ yapılı katalizörler asidik bir azo boyar madde olan Asit Kırmızısı 88 moleküllerinin fotokatalitik oksidasyonunda kullanılmışlardır.

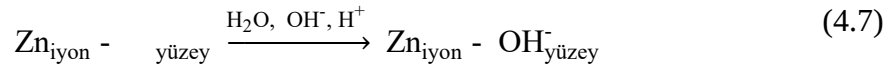
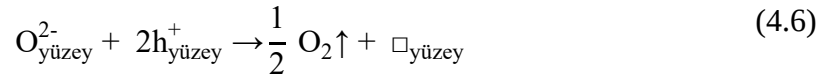
Katalizörlerin farklı dalga boylarındaki renk giderimi etkisi ve tekrar kullanılabilirlikleri Şekil 4.31'de gösterilmiştir. Sonuçlara göre azami değerler ikinci

defa yapılan deneylerde elde edilmiştir. En yüksek değer, %63.8 olarak ölçülmüştür. Boya çözeltisinin (ZnO katalizör olmaksızın) başlangıçtaki pH değeri 6.8 olarak ölçülmüştür. ZnO katalizörlerin boya çözeltisine daldırılmalarını takiben pH değeri önce ~ 6.2'ye, 180 dakikalık deney sonunda ise ~ 7.12'ye çıkmıştır. Deneysel olarak ölçülen bu azami ve asgari değerlerin her ikisi de ZnO'nun "sıfır noktası yükünün" altında kalmıştır (pH = 9) [176], [177]. Bundan dolayı, mevcut deneysel koşullar gözetildiğinde, $ZnOH^+$, $ZnOH_3^-$, $ZnOH_4^{2-}$ gibi Zn^{2+} türevi iyonların sulu AR88 çözeltisi içerisinde baskın oranda olması beklenir. ZnO'nun çözünübilirlik verilerine göre dengedeki Zn^{2+} iyon konsantrasyonunun pH=7 ve 25°C koşullarındaki değeri $\sim 10^{-3}$ M'dır [178]. Bu değer, mevcut çalışma sırasında yapılan ICP/OES ölçümleri ile elde edilen 1.85×10^{-4} M değerine (30.08 mg/L) göre ~ 5 kat daha yüksektir. İki verinin kıyaslanması sonucunda, denge değerine göre daha düşük bir değer elde edilmesi, UV ışınımın pozitif yüklü ZnO yüzeyinde çözünme yerine hidroksil bakımından zenginleşebileceğini göstermektedir. İlk denemenin arkasından yapılan temizlik sürecinin sonrasında elde edilen verim artışı da yüzeylerin hidroksil bakımından zenginleşmesiyle bağdaştırılabilir. Literatürde de bahsedildiği üzere, sinterlenmiş ZnO numunelerin yüzeyleri temizlik süreci sırasında UV ışınımına maruz kaldığında sulu ortamda gerçekleşen pek çok tepkime sonucu değişime uğramıştır [42-46].



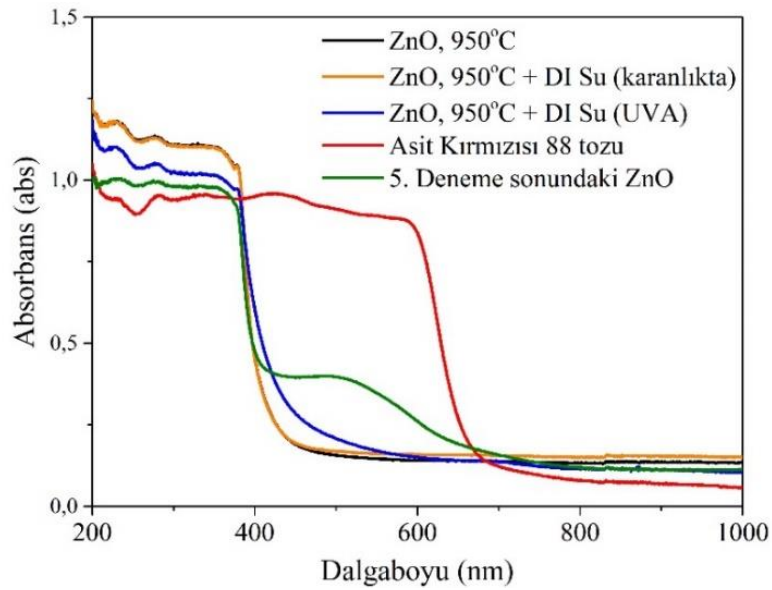
Şekil 4.30: AR88'in UVA altındaki renk giderimi.

UV ışınım enerjisi neticesinde valans bandında elektronların valans bandından uyarılması sonucu elektron/boşluk çiftlerinin üretimi bilinmektedir. Işık etkileşimiyle oluşan elektron ve boşluk çiftleri sırasıyla yüzeyde oksijen (O^{2-}) ve çinko (Zn^{2+}) iyonları tarafından ZnO kafesinde hapsedilirler [42], [43]. Sonuç olarak, yüzeyde oksijen boşlukları oluşarak sulu ortamda hidroksil iyonlarını (OH^-) çekerler. ZnO yüzeyinin bu davranışı, yüzeyin yüksek enerjili fotonlarla kuru N_2 atmosferinde etkileşimi sonucunda yüzeyin hemen hidroksil bakımından zenginleşmesi literatürde yapılan Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR) ile analitik olarak yorumlanmıştır [179]. Bu davranış, Zn – O bağlarının kopması sonucu oluşan oksijen boşluklarının yüzeyde fotonlarla etkileşerek noktasal hatalar oluşturması ve su molekülleri ile tepkime vermesiyle açıklanabilir [179]. Dolayısıyla yüzeydeki hatalı bölgelerin hidroksil bakımından zenginleşmeyi arttırdığı söylenebilir [44-46]. Oksijen boşluklarının üretimi ve buna bağlı olarak gerçekleşen ZnO yüzeyindeki bağlayıcı OH^- bölgeleri aşağıdaki tepkimelerle ifade edilmiştir (Denklem 4.5 – 4.7):



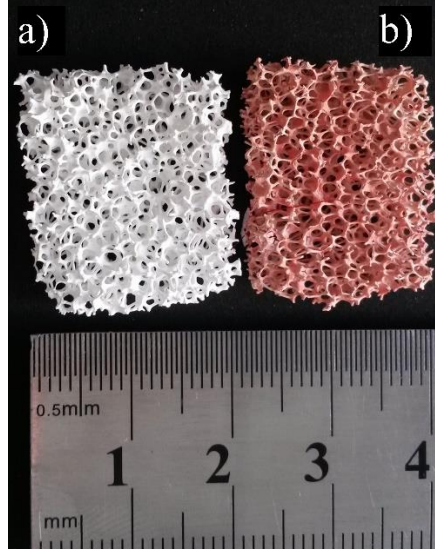
Denklem 4.6 ve 4.7'deki $\square$ simgesi ise oksijen boşluğunu ifade etmektedir. Sonuç olarak, yüzeylere bağlanmış hidroksiller fotonlarla üretilen boşluklarla tepkimeye girer ve parçalanma sürecinde temel rol oynayan hidroksil radikali ($\bullet OH$) dönüşürler. Bu nedenle yüzeyler, sinterlenmiş orijinal yüzeylere göre daha aktif duruma gelirler. Bu sonuç aynı zamanda UV altında saf su içerisinde bekletilen ZnO tozunun 400 nm'den 430 nm olan görünür bölgeye doğru kırmızı kayma gösterdiği UVDRS sonuçlarından da anlaşılmaktadır (Şekil 4.31). UVDRS eğrilerinde, hem sinterlenmiş hem de karanlıkta suda bekletilmiş (1 gün boyunca karanlıkta ve saf suda bekletilmiştir) örnekler görünür bölgeye doğru herhangi bir kayma göstermezken 400 nm'de sert bir absorpsiyon düşüşü göstermektedirler. Kırmızı bölgeye doğru olan

kayma, literatürde de bahsedildiği üzere, UV ışınım altında oluşan oksijen boşluklarının bant aralığı enerjisini düşürmesiyle açıklanabilir [180-182]. Bu nedenle, UV ışığı altında yapılan saf suda temizleme sürecinin gece boyu uygulanması parçalanma oranlarını arttırmıştır. Yapılan 5. deney sonunda sinterlenmiş numunelerin verim değerleri düşüş göstererek (1. Denemelere göre) %50'ye gerilemiştir. Bu davranış, katalizör yüzeyinin boya artıkları tarafından kirletilmesiyle açıklanabilir. 5. deney sonrasında uygulanan UV ışınımlı temizleme sürecinin yüzeylerdeki boya kalıntılarını kaldırmakta yetersiz kaldığı anlaşılmaktadır. ZnO yüzeyinde absorbe edilen bu moleküllere ait UVDRS eğrisi fırından direkt çıkarılmış temiz ZnO ile kıyaslandığında, çıkarım olarak kırmızı bir kaymaya yorumlanmaktadır. UVDRS eğrilerinde de görüleceği üzere, kirlenmiş numuneye ait eğri 400 nm'den Asit Kırmızısı 88'e ait olan absorpsiyon dikmesinin kesiştiği 650 nm'ye kadar kayma göstermiştir (Şekil 4.31).



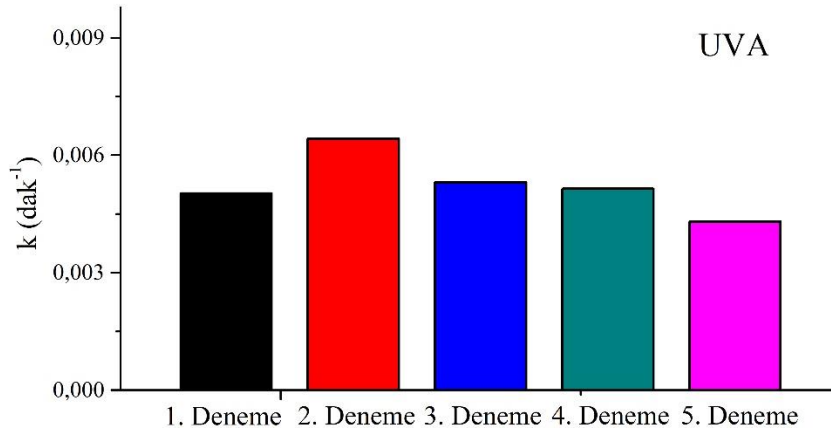
Şekil 4.31: Çeşitli koşullarda hazırlanan ağ yapılı ZnO örneklerle ilişkin UVDRS eğrileri.

Şekil 4.32'de, taze hazırlanmış ve en son kullanımda yüzeyleri kirlenmiş ve renk değiştirmiş katalizörlere ait görüntüler verilmiştir. Bu bulguya paralel olarak Sun ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada [46] UV ışığın uzun süreli kullanımlarda absorbe edilen karbonlu bileşiklerin temizlenmesinde yetersiz kaldığını göstermiştir.



Şekil 4.32: Ağ yapılı ZnO katalizörler: a) taze hazırlanmış ve b) kullanılmış (5. deney sonu) örnekler.

UVA altında yapılan parçalanma tepkimeleri için birinci dereceden kinetik modelleme kullanılarak hesaplanan kinetik sabitleri Şekil 4.33’te gösterilmiştir. Renk giderim eğrilerine göre kıyaslandığında paralel olarak en yüksek kinetik sabiti ikinci kullanımda elde edilmiştir.



Şekil 4.33: UVA altındaki renk giderimi yüzdelere ait kinetik sabitleri.

Tablo 4.8: 180 dakikalık deney sonunda elde edilen TOK giderim yüzdeleri.

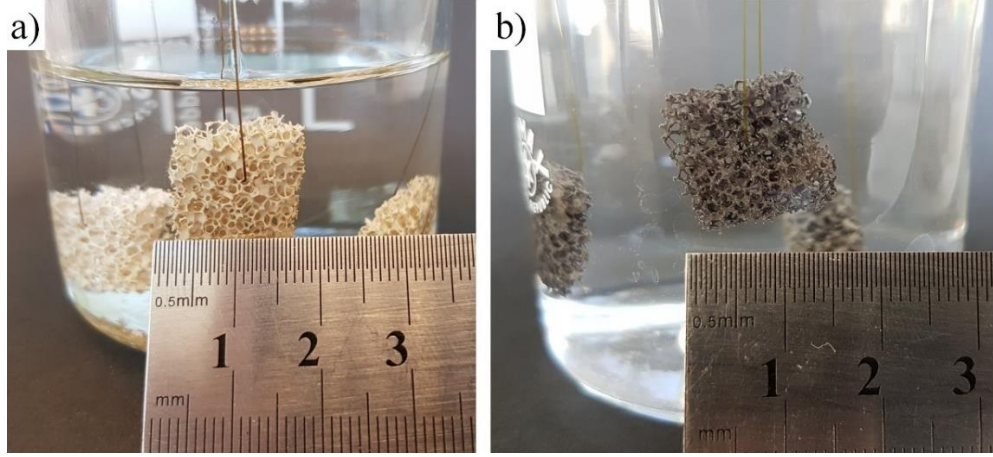
	TOK Giderimi (%)
UVA	11.2

Tablo 4.8, 5. deneyin başında ve sonunda alınan örneklerdeki organik içeriğe göre elde edilen TOK değerlerini göstermektedir. Bu değerler, 180 dakika boyunca yapılan fotokataliz süresince elde edilen muhtemel en düşük TOK değerleridir. Sonuçlar, Asit Kırmızı 88 moleküllerinin ve ara ürünlerinin tamamlanmamış bir mineralizasyona sahip olduğunu göstermektedir. Esasında, deneyin 360 dakikaya uzatıldığında TOK giderim değerinin % 46.4'e çıktığı görülmüştür. Bu değer, en düşük muhtemel değerdir. Sonuçlar bu deney periyodunda gerekli tam bir TOK gideriminin gerçekleşmesi için UVA ışınımının tek başına yetersiz kaldığını ortaya koymaktadır. Literatüre göre, elektron transfer mekanizmasıyla ilk olarak Asit Kırmızı 88 molekülünün azo bağları ($-N=N-$) kırılmaktadır. Sonrasında ise ilk mekanizmanın üstüne hidroksil radikali mekanizmasının eklenmesiyle molekül 4-aminofitalan sülfonik asit gibi ara ürünlere ayrışır. Buna rağmen, daha yüksek TOK değerlerine ulaşmak için, mevcut koşullarda daha uzun parçalanma zamanına sahip süreçler, UVC ışınım veya daha fazla katalizör miktarı gereklidir.

4.4. Ağ Yapılı ZnO Katalizör Yüzeylerinde Ag₂O Kristallerinin Büyütülmesi

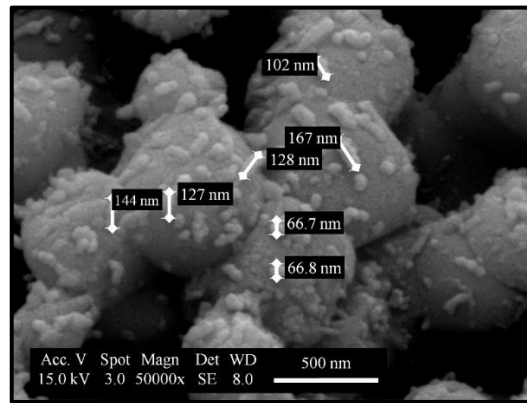
Çalışmanın son aşamasında ağ yapılı ZnO katalizörlerin daha kullanışlı hâle getirilmeleri ve dolayısıyla görünür ışığa duyarlı bir yapı oluşturulması hedeflenmiştir. Ag₂O kristallerinin büyütülmesi, Ag₂O/ZnO kombine yapısı elde etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Ağ yapılı saf ZnO katalizörlerle kıyaslanmak üzere, Ag₂O/ZnO kombine yapısı RR180 moleküllerinin fotokatalitik parçalanmasında kullanılmışlardır. Bu şekilde ZnO yüzeyine eklenen ikinci bir fazın fotokatalitik etkinliğe katkısı, RR180'in parçalanması üzerinden tartışılmıştır.

Yüzeyde Ag₂O oluşturmak amacıyla, ZnO katalizörler Şekil 4.34'te görüldüğü gibi Ag⁺ içeren çözeltiye daldırılmıştır. Kaplama öncesinde saf ZnO yüzeyleri beyaz tonlardayken, yüzeylerine Ag⁺ adsorbe olmuş örnekler sarı tonlara sahiptir. Bu örneklerin gün ışığı altında oksitlenmeleri neticesinde yüzeyler, kaplama çözeltisi konsantrasyonuna bağlı olarak, açık – koyu gri tonlarına bürünmektedir (Şekil 4.34).

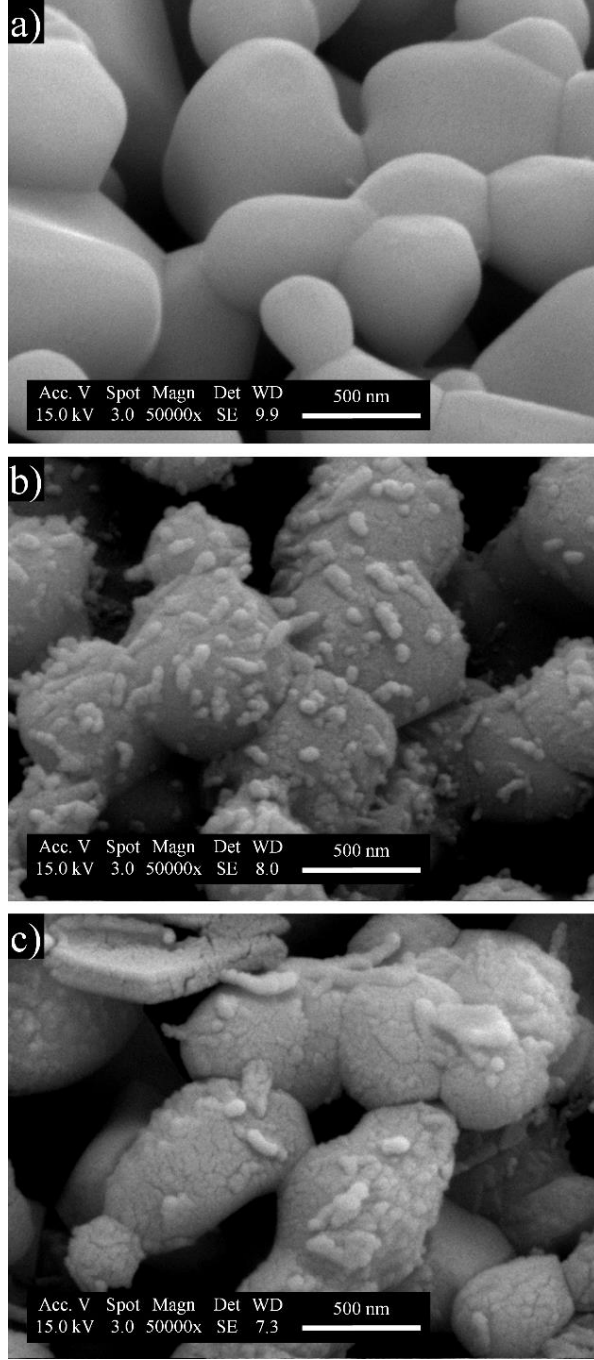


Şekil 4.34: Ağ yapılı ZnO örneklerle ilişkin a) fotokimyasal tepkimeler öncesi ve b) sonrasına ilişkin fotoğraflar.

Ag^+ adsorbsiyonu yapılan katalizörler yüzeylerinde meydana gelen mikroyapı değişimini incelemek amacıyla öncelikli olarak SEM analizi yapılmıştır. Baz konsantrasyonun (x) kullanıldığı ağ yapılı örneklerde, ZnO taneleri yüzeyinde ortalama 100 nm civarında yapılaşmaların olduğu ölçülmüştür (Şekil 4.35). Elde edilen oluşum; ağ yapılı saf ZnO ve 5 kat yoğun konsantrasyonla hazırlanmış ağ yapılı katalizörlerin yüzeyindeki oluşumların yüksek büyütmedeki (50000x) mikrografları karşılaştırılmıştır (Şekil 4.36). ZnO yüzeyinin tamamen beyaz ve herhangi bir oluşumdan uzak olduğu görülmektedir (Şekil 4.36a). 950°C’de yapılan sinterleme sonucunda taneler arası boyun oluşumlarının gerçekleştiği ve yüzeyin görece boşluklu bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Baz konsantrasyonun uygulandığı katalizör yüzeylerinde ise (Şekil 4.36b) homojen olarak dağılmış adacıklara benzer yapılaşmalar görülmektedir. Daha yoğun konsantrasyonla (5x) üretilen katalizör yüzeylerinde oluşan adacıkların genişlemiş ve ZnO yüzeyi daha fazla kaplanmıştır (Şekil 4.36c).

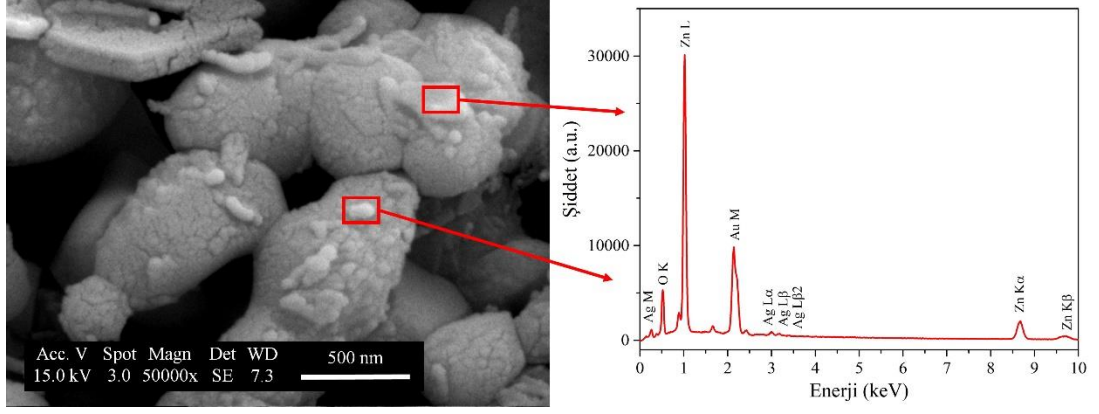


Şekil 4.35: ZnO/Ag₂O kombine yapısı.



Şekil 4.36: a) Ağ yapılı ZnO ile b) baz (x) ve c) 5 kat yoğun konsantrasyonda (5x) çözelti kullanılarak hazırlanan katalizörlere ait SEM mikroagrafları.

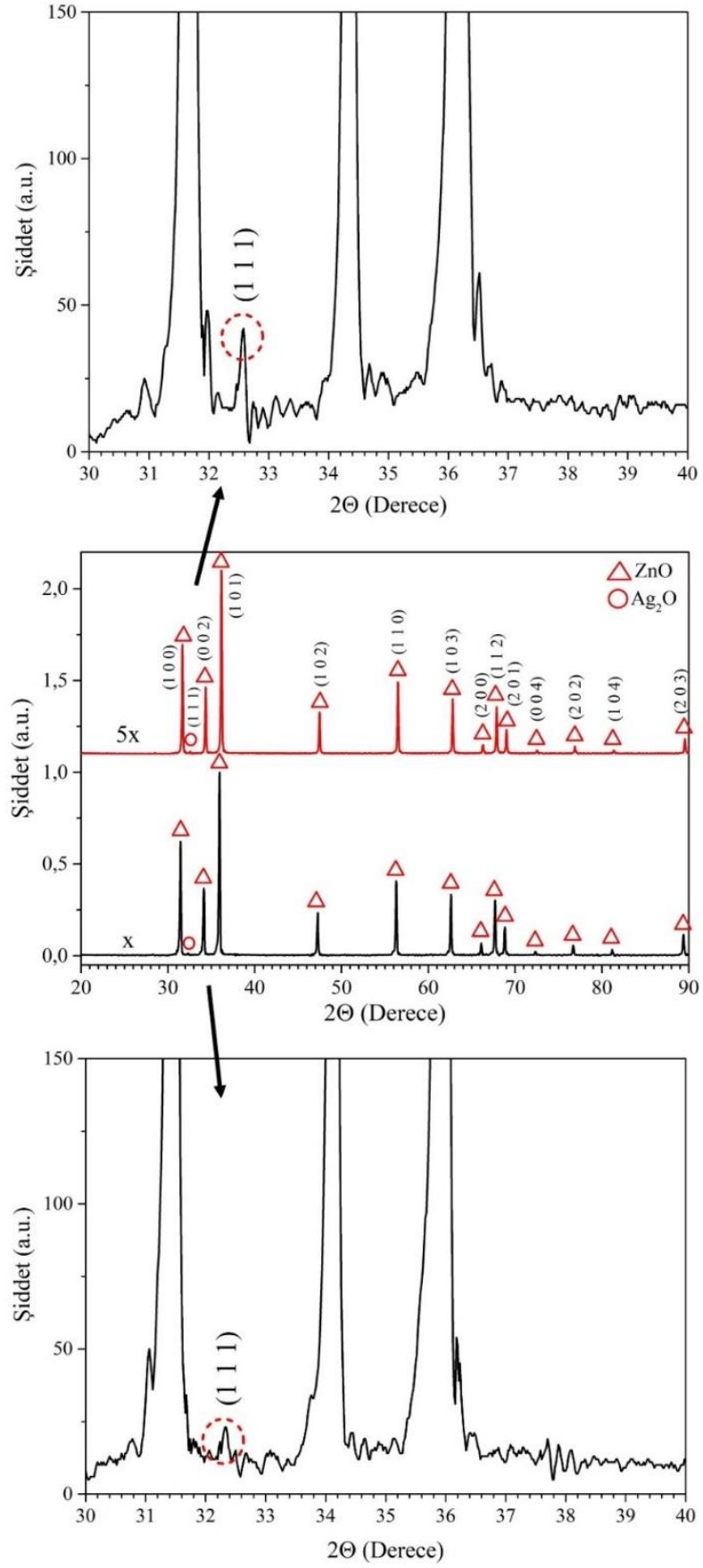
ZnO yüzeyinde adacıklar şeklinde oluşan yapıların elementel içeriğini daha iyi anlayabilmek adına bu adacıklara noktasal EDS analizi yapılmıştır (Şekil 4.37). Analiz bulgularına göre bu adacıklardan alınan sinyaller sonucunda Zn, Ag ve O elementleri içerdiği görülmüştür. Yapıların iletkenliğinin artırılması amacıyla kullanılan altın kaplama neticesinde de ayrıca Au sinyalleri de alınmıştır. Analiz neticesinde adacık ve çevresi Ag bakımından zengindir.



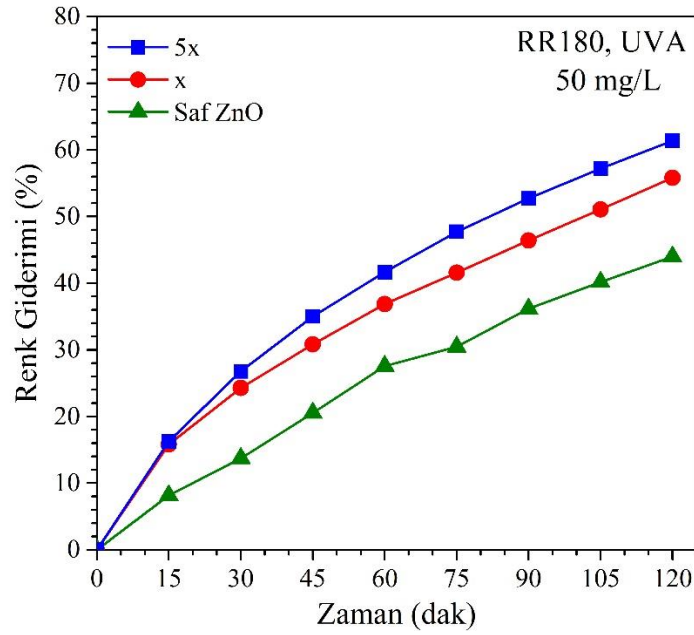
Şekil 4.37: Yoğun konsantrasyondaki çözeltiyle (5x) üretilen katalizörlere ilişkin EDS analizi.

ZnO yüzeyindeki adacık oluşumlarını daha net anlamak ve yapıların faz dağılımını netleştirmek adına XRD analizi yapılmıştır (Şekil 4.38). Yoğun konsantrasyonda kullanılan çözeltiyle (5x) elde edilen katalizörlerin faz dağılımını daha iyi anlayabilmek adına ayrıca $30^\circ - 40^\circ$ aralığı büyütülerek detaylı olarak incelenmiştir. XRD desenlerindeki pikler her iki kompozisyon için wurtzite-ZnO (JCPDS #00-036-1451) ile kübik-Ag₂O (JCPDS #00-041-1104) fazlarıyla eşleşmiştir. Düşük şiddette elde edilen Ag₂O piki, analiz sonucunda (111) düzlemiyle eşleşmiştir. Daha yoğun konsantrasyonun kullanılmasıyla pik şiddetinde görece artış olduğu ve bu da yüzeydeki Ag₂O yapısının görece daha büyük boyutlara sahip olduğunu doğrulamaktadır.

Ag₂O/ZnO kombine yapısı ile saf ZnO'nun fotokatalitik aktiviteleri RR180'in parçalanması esas alınarak kıyaslanmıştır (Şekil 4.39). 120 dakikalık fotokataliz sonucunda ZnO tek başına % 44, kombine yapı ise çok daha aktif davranarak % 55 renk giderimine ulaşmıştır. Daha yoğun kaplamaya sahip katalizörlerin (5x) fotokatalitik aktiviteleri ise, herhangi bir parametrede (toplam katalizör ağırlığı, boya konsantrasyonu, deney süresi vb.) değişiklik yapılmaksızın, baz konsantrasyonla elde edilen katalizörlere göre daha da yüksek verime (% 61) ulaşmıştır. Fotokataliz verilerinden kombine yapının RR180'in parçalanmasında kararlı bir durum sergilediği ve saf ZnO'ya göre daha aktif çalıştığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.38: Baz (x) ve 5 kat yoğun konsantrasyonda (5x) çözelti kullanılarak hazırlanan katalizörlere ait XRD desenleri.



Şekil 4.39: $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$ ile ZnO katalizörlerin renk giderim yüzdeleri.

Sonuç olarak, analiz bulguları birleştirildiğinde SEM mikrograflarında ZnO yüzeyinde görülen adacıkların Ag_2O fazına ait olduğu anlaşılmıştır. Daha yoğun konsantrasyondaki (5x) çözeltinin kaplama amacıyla kullanılması, Ag_2O tanelerinin görece büyümesine ya da yüzeyde düzlemsel şekiller halinde birikmesine yol açmıştır. Bu da baz konsantrasyon (x) ile elde edilen katalizörlere göre çok daha yüksek yüzey alanlı bir Ag_2O kaplamasının elde edilmesini sağlamıştır. Dolaylı olarak $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$ etkileşim oranının artmasıyla elektron/boşluk döngüsü ömrü arttırılarak fotokatalitik aktivitede de artış sağlanmıştır. Paralel bulgular ilgili verim değerleri için kinetik sabitlerinin birinci dereceden hesaplanmasıyla da bulunmuştur (Tablo 4.9). Baz konsantrasyonla (x) elde edilen katalizörler daha düşük bir hıza sahipken, yoğun konsantrasyona (5x) sahip katalizörler için daha yüksek kinetik sabitleri hesaplanmıştır. Benzer şekilde yoğun konsantrasyonla hazırlanan katalizörler boyanın parçalanmasında da daha yüksek mineralizasyon değerleri sağlamıştır.

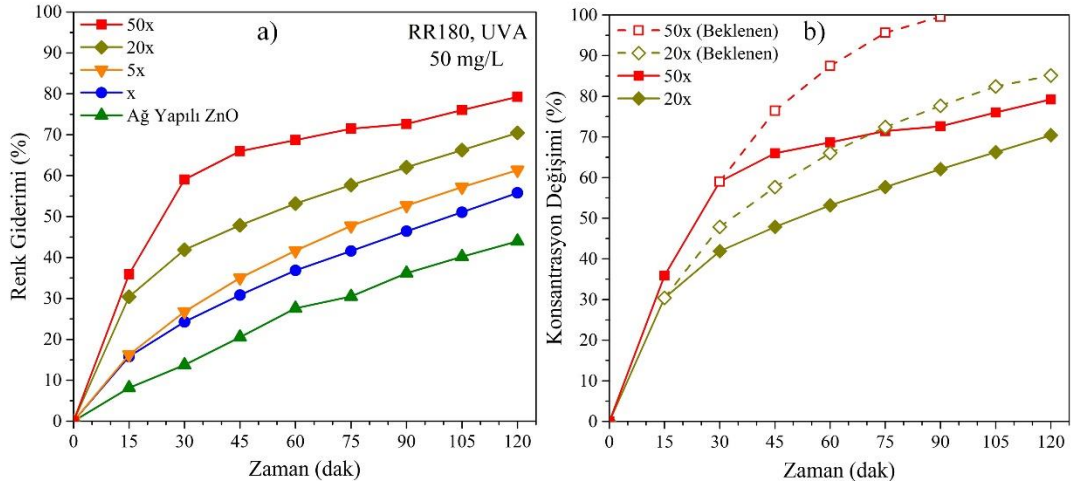
Ag_2O yapısının ZnO ile oluşturduğu kombine yapı fotokatalitik aktivitede saf ZnO yapıya göre önemli bir artış sağlamıştır. Denenen parametrelere ilaveten çözelti konsantrasyonu arttırılmış ve oluşturulacak yapının etkisi ortaya çıkarılmıştır. Bunun için çözelti konsantrasyonu önceki parametrelere ek olarak 20 (20x) ve 50 (50x) kat oranında ayarlanarak kullanılmıştır. Yüzeyde elde edilen Ag_2O morfolojisinin tartışılabilmesi için olası diğer tüm parametreler sabit tutulmuştur. Fotokataliz deneyleri neticesinde uygulanan çözelti konsantrasyonunun artmasına paralel olarak

aktivitelerde de artış görülmüştür (Şekil 4.40a). Konsantrasyonun 50 kat oranında ayarlandığı katalizörde en yüksek renk giderim yüzdesi (% 79.3) ölçülmüştür.

Tablo 4.9: İki farklı kaplama yoğunluğuna sahip katalizörlere ilişkin kinetik sabitleri ve TOK analizi sonuçları.

	Kinetik Sabiti, k (dak ⁻¹)	TOK (%)
Saf ZnO	4.93×10^{-3} (0.999)*	9.6
x	7.07×10^{-3} (0.993)*	14.7
5x	8.34×10^{-3} (0.995)*	18.6

* Parantez içerisindeki değerler korelasyon sabitlerini (R^2) ifade etmektedir.



Şekil 4.40: 20x ve 50x konsantrasyonlarıyla elde edilen katalizörlerin a) fotokatalitik aktiviteleri ve b) beklenen fotokatalitik aktiviteleri.

Fotokataliz deneylerinde rastlanan önemli bir durum 20 ve 50 kat konsantrasyonla elde edilen katalizörlerin deneylerindeki kararsızlıktır. Renk giderimi eğrilerine dikkat edildiğinde, başlangıçta çok aktif davranan yapıların zaman içerisinde (özellikle 30 dakika sonrasında) hızlarının yavaşladığı ve neredeyse hiç verim artışı gösteremediği gözlenmiştir. Bu duruma göre çözeltinin 20 ve 50 kat oranındaki konsantrasyonlarda uygulanması neticesinde esas beklenen renk giderim değişimleri Şekil 4.40b’de gösterilmiştir. Fotokataliz deneyleri sonunda, renk gideriminin artmasına bağlı olarak, RR180 çözeltisi molekülü içindeki önce kromofor gruplarının daha sonrasında ise tam bir parçalanma neticesinde kırmızı tonlardan şeffafa döner.

Ancak, özellikle 50 kat oranında uygulanan çözelti için (50x) deney sonunda çözeltinin gri tonlara dönüştüğü gözlenmiştir. Bu değişim, yüzeydeki Ag_2O 'ya ait yapıların dökülmesi kaynaklıdır. RR180 çözeltisine geçen parçacıklar, çözeltinin berraklığını yitirmesine ve spektrofotometre içerisinde hücreden geçen ışık şiddetinin azalmasına sebep olur. Sonuç olarak cihaz tarafından okunması gereken esas absorbans değeri yanlış okunur ve sanki çözeltinin konsantrasyonunun artıyormuş gibi görünür. Bu durumu daha netleştirmek adına deney sonunda RR180 çözeltisinden numune alınıp ICP/OES analizi yapılmıştır (Tablo 4.10). 120 dakikalık deney sonunda baz çözelti (x) ile kaplanan numuneler RR180 çözeltisine önemsenmeyecek derecede çözünmüş metal bırakırken 50 kat oranındaki (50x) katalizörler çözeltiye yüksek miktarda Ag bırakmışlardır. Yüzeydeki Ag_2O , ZnO ile hidrojen bağları kurarak zayıf bir bağlanma yöntemi tercih etmektedir. Ag_2O kristalleri, gerçekleşen deney esnasında bu zayıf bağların kopması sonucu çözeltiye metal olarak geçebilirler. 50 kat oranında çözeltinin (50x) kullanılmasıyla yüzeyde oluşan kristaller görece daha büyük olduklarından dolayı yüzeyden daha kolay ayrılmışlardır. Bu nedenle RR180 çözeltisi içerisindeki Ag metali yoğunluğu 50 katlık (50x) katalizörlerde baz konsantrasyona (x) göre fazladır. Ayrıca aynı örnek için çözeltideki Zn konsantrasyonunda da önemli bir düşüş elde edilmiştir. Normal koşullarda deney esnasında saf ZnO yüzeyinden bir miktar çözünme gerçekleşmesi beklenen bir durumdur (Bknz. Bölüm 4.3). Ancak bu durumda öncelikli olarak yüzeydeki Ag_2O fazı dökülmüş ve ZnO yüzeyinden çözünme çok az bir oranda gerçekleşmiştir. Bu durum, renk giderim eğrilerindeki kararsızlığa yol açmıştır.

Fotokataliz deneylerinde oluşan kararsızlığı araştırmak amacıyla katalizörler SEM ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.41). Uygulanan çözelti konsantrasyonu arttıkça, adsorbe olan $AgNO_3$ 'lerin önce tabakasal yapıya, sonrasında ise boyutları ortalama 10 μm olan kristallere dönüştüğü gözlenmektedir. Nihai yapılar oktahedron morfolojiye sahiptir. Bu yapılar Ag_2O 'nun derişik $AgNO_3$ çözeltisi kullanıldığında elde edilen morfolojiyle örtüşmektedir. Kristal büyütme süreçlerinde Ag kaynağı olarak kullanılan $AgNO_3$ konsantrasyonu arttırıldığında, kübik yapıdaki Ag_2O 'nun oktahedron morfolojisinde elde edilebilmesi mümkündür [183-185]. Ag_2O parçacıkları eşeksenli morfolojiye sahiptirler ve kübik yapıdadırlar. Bu şekilde tabakasal morfolojide büyüme gerçekleşebilmiştir. Ağ yapılı ZnO örnekleri yüzeylerinde gerçekleşen tüm bu oluşumların sebebi görece birbirine göre farklı hızlarda büyüme gerçekleşen yönlerdir. Düşük $AgNO_3$ konsantrasyonuna sahip

Tablo 4.10: 120 dakikalık renk giderimi sonunda RR180 çözeltisi içeriğindeki çözülmüş metal konsantrasyonları.

a)

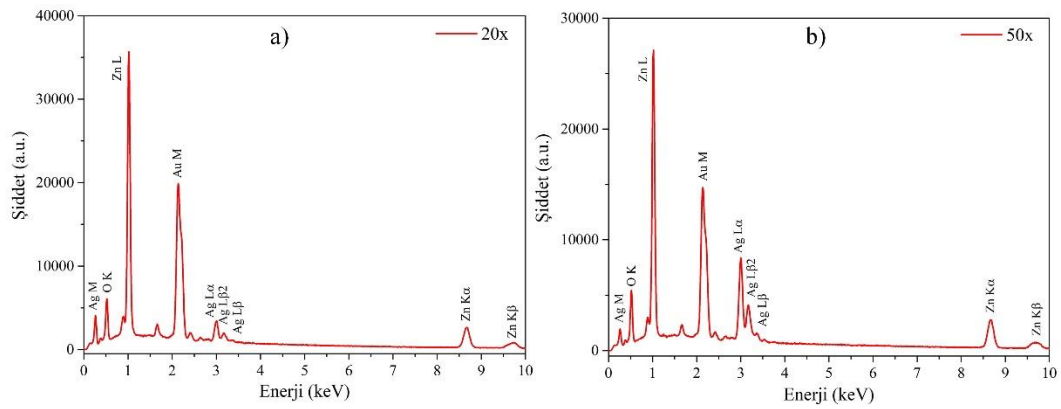
Acc. V	Spot	Magn	Det	WD	10 µm
15.0 kV	3.0	2000x	SE	8.2	

b)

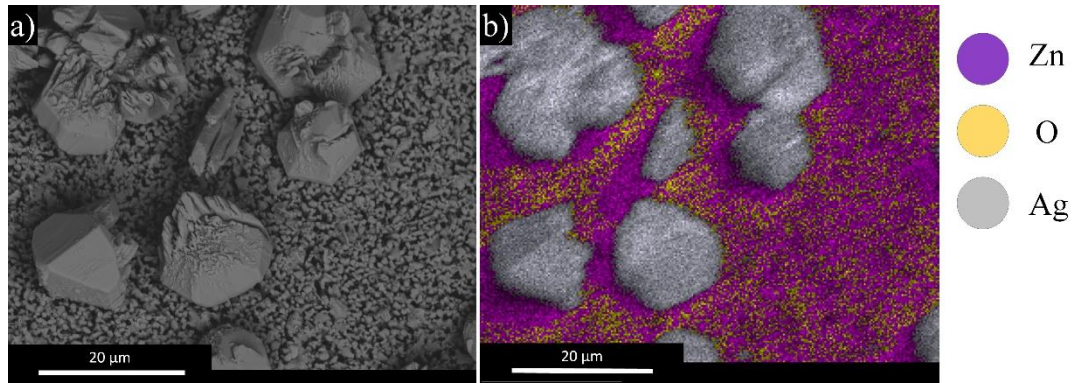
Acc. V	Spot	Magn	Det	WD	10 µm
15.0 kV	3.0	2000x	SE	8.4	

85

ZnO yüzeyinde oluşan yapıları daha net anlamak amacıyla SEM mikrograflarının genelinde EDS analizi yapılmıştır (Şekil 4.42). Analiz sonucunda yapıların Ag, O ve Zn elementlerinden oluştukları görülmüştür. Önceki SEM bulguları doğrultusunda (Bknz. Şekil 4.19) saf ZnO yüzeyinde oluşan ikinci bir fazın varlığının mevcudiyeti görülmektedir. EDS bulgularıyla birleştirildiğinde, ikinci fazın Ag içerikli olduğu anlaşılmaktadır. Bu yapıları daha iyi anlamak adına özellikle 50 kat oranındaki çözelti (50x) adsorbe edilen katalizörlere haritalama metodu kullanılarak yüzeydeki elementel dağılım daha net sunulmuştur (Şekil 4.43). Elementel dağılımda, pembe Zn, sarı O, beyazlar ise Ag'yi temsil etmektedir.



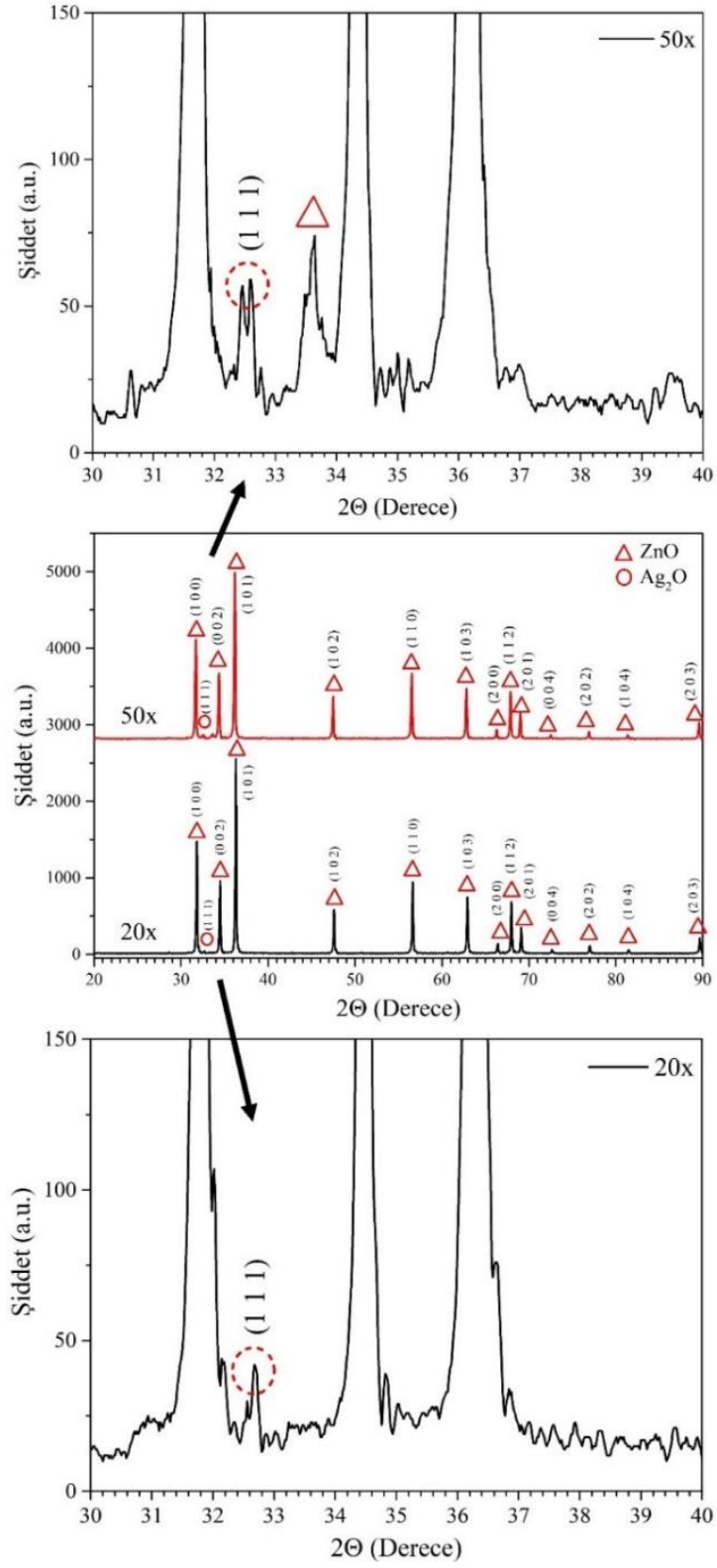
Şekil 4.42: a) 20 ve b) 50 kat oranında kullanılan çözeltiyle üretilen katalizörlerin EDS analizleri.



Şekil 4.43: 50 kat oranında çözelti uygulanan katalizöre ait a) SEM mikrografı ile b) EDS-Haritalama analizi.

Yüzeydeki oluşumların faz yapısı hakkında daha detaylı bilgi edinebilmek adına örnekler XRD analizi yapılmıştır (Şekil 4.44). Tüm örneklerdeki pikler wurtzite-ZnO (JCPDS #00-036-1451) ve kübik-Ag₂O fazı (JCPDS #00-041-1104) ile eşleşmiştir.

ZnO'ya ait piklerin baskın çıkması nedeniyle yakınlaştırma yapılarak desenler daha detaylı incelenmiştir.



Şekil 4.44: 20x ve 50x konsantrasyonlarında hazırlanan kombine yapılı katalizörlere ait XRD desenleri.

Analizler neticesinde elde edilen bulgular birleştirildiğinde ZnO yüzeyinde oluşturulan yapıların x ve 5x kodlu katalizörlerin devamı olduğu ve Ag₂O'ya ait olduğu anlaşılmaktadır. AgNO₃ konsantrasyonu arttırıldıkça yüzeydeki kaplama yoğunluğu artmış ve son olarak görece iri yapıları olarak adlandırılabilir kristaller elde edilmiştir. Yüzeydeki bu oluşumlar yapıya pozitif bir katkı sağlayarak renk giderim yüzdelерinin önemli oranlarda artmasına yol açmıştır. Yüzeydeki görünür ışığa duyarlı olan Ag₂O yapısı aktif davranarak elektron/boşluk döngüsünün ömrünü arttırarak ZnO'ya aktarmıştır. Ag₂O'nun yüzeyde belirli bölgeler halinde veya adacıklar şeklinde kalıp ZnO ile etkileşmesi özellikle UV bölgede etkin çalışan bir mekanizma oluşturmuştur. Dolayısıyla, fotokatalitik olarak daha aktif çalışan bir kombine yapı elde edilmiştir. Çözelti konsantrasyonunu 20'den 50'ye çıkarılması neticesinde yapı en aktif halini almış, ancak yüzeyde oluşan kristallerin oluşturdukları zayıf bağlar fotokataliz sırasında yeterli kuvveti bulamayıp kristallerin yüzeyden ayrılmasına yol açmıştır. Bu nedenle 5 kat üzerindeki konsantrasyonlar görece daha kararsız yapılar elde edilmesine yol açmıştır.

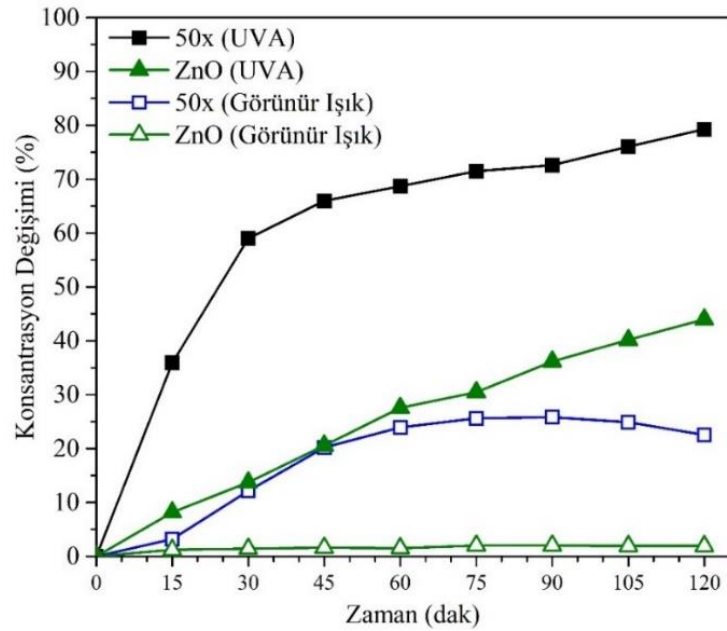
Fotokataliz neticesinde, kompozisyonlara ait kinetik sabitleri hesaplanmış ve 120 dakika sonundaki mineralizasyon TOK analiziyle bulunmuştur (Tablo 4.11). Kinetik sabitlerine göre, en hızlı tepkime 50 kat oranındaki (50x) katalizörler için hesaplanırken, en yavaş kinetik sabiti 1/5 oranındaki katalizörler (x/5) için hesaplanmıştır. Ancak renk giderimlerindeki kararsızlık neticesinde korelasyon sayılarında (özellikle 50x için) 1'den uzaklaşma mevcuttur. Aynı konsantrasyondaki RR180 çözeltisinin tüm katalizörler için kullanıldığı düşünüldüğünde, kaplama yoğunluğunun artması ve buna bağlı olarak Ag₂O ile ZnO'nun etkileşim yüzeylerinin artıyor olması mineralizasyonda ve kinetik sabitlerinde artışa neden olmuştur

Tablo 4.11: Çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltiyle elde edilen katalizörlere ilişkin kinetik sabitleri ve TOK analizi sonuçları.

	Kinetik Sabiti, k (dak ⁻¹)	TOK (%)
20x	11.08×10^{-3} (0.974)*	27.1
50x	15.27×10^{-3} (0.944)*	52.9

* Parantez içerisindeki değerler korelasyon sabitlerini (R^2) ifade etmektedir.

Ağ yapılı saf ZnO örnekler ile kombine ağ yapılı ($\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$) katalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri ayrıca görünür ışık altında, eş değer ağırlıktaki setler için (11.0 g), karşılaştırılmıştır (Şekil 4.45). 120 dakikalık deney sonunda saf ZnO katalizörlerin kullanımında renk değişimi elde edilemezken, kombine yapı % 30 renk giderimi sağlamıştır. Önceki bulgular değerlendirildiğinde kombine yapılı katalizörün ZnO yüzeyinde homojen olarak dağılan Ag_2O fazının elektron/boşluk üretimi ve ömründe iki yarıiletken bir arada etkin çalışmaktadır. Görünür ışıkta aktif olan Ag_2O , elektron/boşluk döngü sayısının artmasını sağlayarak yüksek yüzey alanına sahip ZnO'ya aktarmakta ve bu da dolaylı olarak aktif olarak kombine çalışan bir yapı ortaya çıkarmaktadır. Ancak önceki bulgulara da belirtildiği üzere, 50 kat oranında çözelti kullanılarak elde edilen katalizörler görünür ışık altında da kararsız bir davranış göstermiş ve 90 dakika sonrasında boya çözeltisine geçen Ag_2O sonucunda spektrofotometre hatalı değerler okumuştur.



Şekil 4.45: Görünür ve UVA ışınım altındaki fotokataliz eğrileri.

Ağ yapılı kombine ($\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$) katalizör ile ağ yapılı saf ZnO için fotokataliz sonrasında kinetik sabitleri ile mineralizasyon yüzdesi hesaplanmıştır (Tablo 4.12). Elde edilen değerlere göre en hızlı deney kombine yapı için gerçekleşirken en yavaş tepkime hızı saf ZnO'nun görünür ışık altındaki deneyi için olmuştur. Deney esnasında kullanılan lambalar (Bknz Şekil 3.12) 400 ile 600 nm dalgaboyu aralığında ışınım yapmaktadır. Önceki bulgulara elde edilen UVDRS eğrilerine göre ZnO görünür ışık

bölgesinde (> 400 nm) duyarlı değildir (Bknz. Şekil 4.10) ve bu dalgaboyu aralığında çalışan lambalar etkisiyle oluşan elektron/boşluk çiftlerinin oluşması için gerekli enerji elde edilememiştir. Dolayısıyla, hem renk giderimi elde edilememiş, hem de RR180 molekülleri mineralize olmamıştır. Kombine yapıda ise Ag_2O 'nun düşük bant aralığı enerjisi (1.3 eV) görünür ışık bölgesinde elektron/boşluk çifti üretmeye yeterli olmuş ve ZnO 'nun aktifliği sayesinde bu döngü ömrü arttırılarak hem %30 aktivite hem de TOK değerlerinde de %10.2 mineralizasyon elde edilmiştir.

Tablo 4.12: Görünür Işık ve UVA Işınım Altında Aktiviteleri Denenen $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$ yapısı ile ZnO yapısının kinetik sabitleri ve TOK analizi sonuçları.

	Kinetik Sabiti, k	TOK
50x (UVA)	$15.27 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ (0.944)*	52.9
ZnO (UVA)	$4.93 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ (0.999)*	9.6
50x (Görünür Işık)	$3.06 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ (0.913)*	10.2
ZnO (Görünür Işık)	$7.443 \times 10^{-5} \text{ dak}^{-1}$ (0.977)*	0.8

* Parantez içerisindeki değerler korelasyon sabitlerini (R^2) ifade etmektedir.

5. SONUÇLAR

Tez çalışması üç aşamada başarıyla tamamlanmıştır. Saf ZnO ile kompozit ZnO/TiO₂ yapısı plaka şeklinde üretilmiş ve kompozit yapının istenmeyen fazların oluşumuna rağmen daha başarılı olduğu görülmüştür. Literatürdeki bulguların tersini göstermesine karşın bu çalışmada kullanılan UV-LED lambalar TiO₂'nin kompozit yapının kısmen görünür ışık bölgesinde çalışan lambalar (390 – 410 nm) altında görece daha aktif olmasını sağlamışlardır. Mevcut çalışmada üretilmiş olan iki kompozisyondaki katalizör plakaların kirletici moleküllerin foto-parçalanmasında etkili olduğu anlaşılmaktadır. Sinterleme esnasında Zn₂Ti₃O₈ fazı oluşmuş ve bu faza rağmen kompozit plakalar etkin bir fotonlarla aktifleştirilmiş elektron/boşluk çifti döngüsü elde edebilmeyi sürdürmüşlerdir. Plakalar üç farklı kirletici molekülün parçalanmasında kullanılmış ve hepsinde de fotokatalitik giderimde başarılı olmuşlardır. Sonuç olarak moleküler yapının parçalanma tepkimelerinde çok önemli olduğu vurgulanmıştır. Kullanılan UV-LED lambalar, plakaların fotokatalitik tepkimelerde kısmen görünür ışığın da etkili olabileceğini ortaya koymuşlardır.

Tez çalışmasının ikinci kısmı olarak yürütülen çalışmalarda oldukça yüksek verime sahip olan ağ yapılı ZnO katalizörler replika metoduyla üretilmiş ve RR180, 2,4-D ile enrofloksasinin UVA altındaki fotokatalitik parçalanmasında kullanılmışlardır. Ağ yapı, plaka şeklindeki yapının dış yüzeyine göre 2.4 kat daha fazla alan sağlayarak katalizör yüzeyleriyle ışığın etkileşiminde daha fazla etkinlik sağlamıştır. Yüzey alanının artmasına benzer bir davranış da renk giderim yüzdeleri açısından (örn. UVA için plaka katalizörlere göre ~3.2) gerçekleşmiştir. Sonuç olarak, ağ yapılı ZnO, birim başına düşen ZnO kütlesinin görece arttırılmış yüzey alanı dolayısıyla, fazlaşmıştır.

Üçüncü aşamada ise üretilen ağ yapılı ZnO katalizörün yüzeyinin fonksiyonelleştirilmesi hedeflenmiştir. Bunun için önce UV ışık altında özel bir temizleme süreci ile görece daha aktif bir yüzey elde edilerek organik atıkların parçalanmasında başarı göstermiştir. UV ışınım yüzeyde hidroksil zenginleşmesi sağlayarak fotokataliz tepkimelerinde aktivite artışı sağlamış ve tekrar kullanım oranlarında daha başarılı bir yapı sunmuştur.

En son olarak ise yüzeyde Ag₂O kristalleri büyütülerek kombine bir yapı üretilmiştir. Görünür ışık altında duyarlı olan Ag₂O, fotokataliz açısından kararlı bir

yapı olan ZnO ile birleştirilerek hem yüzey alanı yüksek hem de aktif bir ikili yapı elde edilmiştir. Yüzeyde büyütülen Ag₂O kristallerinin yerleşme biçimi oldukça önemlidir. Yüzeyin çoğunu kaplayan ikinci bir faz yerine adacıklar şeklinde bölgesel büyümeler kombine yapının çok daha aktif çalışmasını sağlayarak yüksek fotokatalitik verimler sağlamıştır. UV ve görünür bölgede gerçekleştirilen fotokataliz deneyleri neticesinde, kombine yapı aktif olarak saf ZnO'dan daha yüksek renk giderimi sağlamıştır. Bu, her iki yapının bir arada kullanımları neticesinde artan elektron/boşluk döngüsü ömrü dolayısıyladır. Ag₂O/ZnO kombine yapısının kendi kendisini destekleyen ve yüzey alanı yüksek bir yapı olarak üretimi günlük hayattaki kullanılabilirlik açısından önem arz etmektedir.

Sonuçlar çeşitli dalgaboyunda kullanılan lambalar altında gerçekleştirilen deneylerin, hem renk giderimi hem de TOK değerleri açısından, dalgaboyuna önemli derecede bağımlı olduğunu göstermiştir. Kullanılan lambalardan UVA en yüksek değerleri sağlarken bu, düşük dalgaboyu neticesinde sisteme verilen enerji dolayısıyla olmuştur. Ancak hem uygulanabilirlik hem de ekonomik açıdan değerlendirildiğinde, görünür ışık bölgesinin sınırında ışıyım yayan UV-LED lambaların da etkisi önemlidir.

Disiplinlerarası bir çalışma olarak yürütülen bu tez, Çevre Mühendisliği ile Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bilim dallarının bir araya gelerek oluşan fikirler sonrasında doğmuştur. Yapılan deneyler neticesinde Malzeme Bilimi konusunda üretilen bir yapının Çevre Bilimi konularındaki kullanılabilirliği tartışılmış ve elde edilen bulgular sunulmuştur.

6. GELECEĞE YÖNELİK ÖNERİLER

Tezde yürütülen çalışma bir katalizör yüzey alanını veya yüzey özellikleri ile oynayarak fotokatalitik etkinliğinin artırılmasını hedeflemektedir. Çalışma öncesinde ve devam ettiği süre boyunca literatür takip edilmiştir. Pek çok araştırma yüzey özelliklerini değiştirmekten başka yapısal değişikliklerin de yapılmasıyla yapıyı gün ışığına duyarlı hale getirerek daha atık suların temizlenmesinde daha ekonomik bir malzeme üretmeye yönelmiştir. Bu fikirden yola çıkılarak bu katalizörler malzeme dünyasına yeni bir bakış katmıştır. Bu malzemelerin gün ışığına duyarlı kendi kendini destekleyen yapılar olması da bunu bir nokta daha ileriye taşıyacaktır.

Üretilen kombine yapılar ($\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$) her ne kadar başarıya ulaşmış olsalar da, yapıların üretim koşulları hakkında denenebilecek parametreler hala mevcuttur. Bunlarda en önemlisi 50 kat yoğunluğunda uygulanan çözeltinin yapı yüzeyindeki kararlılığı ve mukavemetinin sağlanmasıdır. Ag_2O 'nun ergime sıcaklığı 200°C 'nin altındadır. Yapıdaki Ag_2O kristallerine mukavemet kazandırabilmek adına görece düşük kalsinasyon sıcaklıkları ($\leq 150^\circ\text{C}$) denenebilir. Kalsinasyon sırasında ilaveten atmosfer kontrolünün yapılması (Örn. N_2 veya Ar atmosferi) yapı hakkında farklı sonuçlar elde edilmesini sağlayabilir. Bu şekilde fotokataliz deneylerinden de daha net sonuçlar alınabilecektir. Ayrıca literatürde Ag_2O 'nun farklı kristal geometrilerinden bahsedilmiştir. Bu açıdan irdelendiğinde özellikle 8-pod yapısının yüksek yüzey alanı bakımından daha aktif bir yapı sağlaması olasıdır.

$\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$ kombine yapısına ileri karakterizasyon teknikleri kullanılarak (Örn. XPS ve Fotolüminisans Ölçümü (PL) gibi) üretilen örnekler hakkında daha detaylı bilgi edilebilir. Özellikle yüzeydeki kristal oluşumları FE-SEM ya da TEM ile daha detaylandırılarak incelenebilir. Ag_2O kararsız bir yapı olarak bilindiğinden, detaylı karakterizasyon çok daha kararlı yapıların elde edilmesini sağlayabilir.

Fotokataliz deneyleri sırasında kirletici moleküllerin parçalanması sonucunda oluşan ara ve son ürünler (özellikle RR180 ve AR88 için) detaylı bir şekilde kütle spektroskopisi dedektörlü bir HPLC ya da gaz kromatografi kullanılarak tespit edilebilir. Aynı zamanda bu ürünlerin parçalanma esnasındaki toksisite analizleri de gerçekleştirilerek oluşan ara ürünlerin bozunma esnasındaki zararları tartışılabilir. Sonuç olarak, başlangıçtan son ürüne kadar gerçekleşen süreçteki bozunma mekanizması ara ürünlerin tespitiyle beraber tüm detaylarıyla haritalandırılabilir.

Literatürden edinilen bilgiler ile fotokataliz sırasında ortamda oluşan hidrojen değerlendirilerek enerji çevrim süreçlerinde kullanılabilir. Tezdeki çalışmalar neticesinde üretilen malzemeler günümüzde giderek daha çok kirli atığın doğaya bırakıldığı bir dünyada, suni bir doğal geri dönüşüm sürecini böylece enerji olarak geri kazandırabilir. Sadece çevresel konularda değil, enerji sektöründe de literatüre yeni bir bakış kazandırılmış olunur.

KAYNAKLAR

- [1] Ren X., (2000), "Development of environmental performance indicators for textile process and product", *Journal of Cleaner Production*, 8 (6), 473-481.
- [2] Parsons S., *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA, London, UK, 2004.
- [3] Oppenlander T., *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*, WILEY-VCH, Verlag, 2007.
- [4] Das R. C. D. B., *Sustainable Water Engineering: Theory and Practice*, Wiley, 2014.
- [5] Reife A., Freeman H. S., *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*, in, Wiley, 1996.
- [6] Homem V., Santos L., (2011), "Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review", *Journal of Environmental Management*, 92 (10), 2304-2347.
- [7] Gogate P. R., Pandit A. B., (2004), "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions", *Advances in Environmental Research*, 8 (3–4), 501-551.
- [8] Kestioğlu K., Yonar T., Azbar N., (2005), "Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME)", *Process Biochemistry*, 40 (7), 2409-2416.
- [9] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W., (1995), "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews*, 95 (1), 69-96.
- [10] Janaki V., Oh B. T., Shanthi K., Lee K. J., Ramasamy A. K., Kamala-Kannan S., (2012), "Efficiency of various semiconductor catalysts for photodegradation of Safranin-T", *Research on Chemical Intermediates*, 38 (7), 1431-1442.
- [11] Mills A., Davies R. H., Worsley D., (1993), "Water purification by semiconductor photocatalysis", *Chemical Society Reviews*, 22 (6), 417-425.
- [12] Qu Y., Duan X., (2013), "Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts", *Chemical Society Reviews*, 42 (7), 2568-2580.

- [13] Fox M. A., Dulay M. T., (1993), "Heterogeneous Photocatalysis", *Chemical Reviews*, 93 (1), 341-357.
- [14] Yatmaz H. C., Akyol A., Bayramoglu M., (2004), "Kinetics of the photocatalytic decolorization of an Azo reactive dye in aqueous ZnO suspensions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (19), 6035-6039.
- [15] Konstantinou I. K., Albanis T. A., (2004), "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (1), 1-14.
- [16] Augugliaro V., Bellardita M., Loddo V., Palmisano G., Palmisano L., Yurdakal S., (2012), "Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13 (3), 224-245.
- [17] Rego E., Marto J., Marcos P. S., Labrincha J. A., (2009), "Decolouration of Orange II solutions by TiO₂ and ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles under sunlight irradiation", *Applied Catalysis A: General*, 355 (1-2), 109-114.
- [18] Yassitepe E., Yatmaz H. C., Öztürk 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), 1-6.
- [19] Konyar M., Ovali D., Yatmaz H. C., Duran C., Öztürk K., (2010), "Photocatalytic Efficiency of ZnO/TiO₂ Composite Plates in Degradation of RR180 Dye Solutions", *Advances in Science and Technology*, 65 244-250.
- [20] 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.
- [21] 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 (0), 6-11.
- [22] Kocakuşakoğlu A., Dağlar M., Konyar M., Yatmaz H. C., Öztürk K., (2015), "Photocatalytic activity of reticulated ZnO porous ceramics in degradation of azo dye molecules", *Journal of the European Ceramic Society*, 35 (10), 2845-2853.
- [23] Daniele S., Ghazzal M. N., Hubert-Pfalzgraf L. G., Duchamp C., Guillard C., Ledoux G., (2006), "Preparations of nano-particles, nano-composites and fibers of ZnO from an amide precursor: Photocatalytic decomposition of

(CH₃)₂S₂ in a continuous flow reactor”, *Materials Research Bulletin*, 41 (12), 2210-2218.

- [24] Zhang X., Wang D. K., Lopez D. R. S., Diniz da Costa J. C., (2014), “Fabrication of nanostructured TiO₂ hollow fiber photocatalytic membrane and application for wastewater treatment”, *Chemical Engineering Journal*, 236 (0), 314-322.
- [25] Wang Z., Wang M., Lin Z., Xue Y., Huang G., Yao X., (2009), “Growth and interconversion of ZnO nanostructure films on different substrates”, *Applied Surface Science*, 255 (9), 4705-4710.
- [26] Pawar R. C., Kim H.-s., Lee C. S., (2013), “Improved field emission and photocatalysis properties of cacti-like zinc oxide nanostructures”, *Scripta Materialia*, 68 (2), 142-145.
- [27] Kumar P. S., Paik P., Raj A. D., Mangalaraj D., Nataraj D., Gedanken A., Ramakrishna S., (2012), “Biodegradability study and pH influence on growth and orientation of ZnO nanorods via aqueous solution process”, *Applied Surface Science*, 258 (18), 6765-6771.
- [28] More A. M., Gujar T. P., Gunjekar J. L., Lokhande C. D., Joo O.-S., (2008), “Growth of TiO₂ nanorods by chemical bath deposition method”, *Applied Surface Science*, 255 (5, Part 2), 2682-2687.
- [29] Bouvy C., Marine W., Sporken R., Su B. L., (2007), “Nanosized ZnO confined inside a Faujasite X zeolite matrix: Characterization and optical properties”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 300 (1–2), 145-149.
- [30] Paramasivam I., Avhale A., Inayat A., Bösmann A., Schmuki P., Schwieger W., (2009), “MFI-type (ZSM-5) zeolite-filled TiO₂ nanotubes for enhanced photocatalytic activity”, *Nanotechnology*, 20 (22),
- [31] Deng Y., Zhao R., (2015), “Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment”, *Current Pollution Reports*, 1 (3), 167-176.
- [32] Houston P. L., *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, Springer & Anamaya, New York & New Delhi, 2006.
- [33] T.J.D. G., (1819), “Über die Chemische Wirksamkeit des Lichts und der Electricität, und der Einen Merkwürdigen Neuen Gegensatz, in der Ersten, je Nachdem das Licht aus nicht Oxydierenden oder aus Oxydierenden Mitteln Unmittelbar in Gewisse Substanzen, oder aus ihnen in jene Eindringt”, *Gilbert Annal*, 61 50-64.

- [34] Einstein A., (1913), "Thermodynamic Deduction of the Law of Photochemical Equivalence", *Journal de Physique*, 5 (3), 277-282.
- [35] Crosby D. G., Tutass H. O., (1966), "Photodecomposition of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 14 (6), 596-599.
- [36] Gilliard M. B., Martín C. A., Cassano A. E., Lovato M. E., (2013), "Reaction Kinetic Model for 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Decomposition in Aqueous Media Including Direct Photolysis, Direct Ozonation, Ultraviolet C, and pH Enhancement", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (39), 14034-14048.
- [37] Patterson C. F., *Industrial Wastewater Control*, Academic Press, New York, USA, 1991.
- [38] Legrini O., Oliveros E., Braun A. M., (1993), "Photochemical processes for water treatment", *Chemical Reviews*, 93 (2), 671-698.
- [39] Wold A., (1993), "Photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO₂)", *Chemistry of Materials*, 5 (3), 280-283.
- [40] Styliidi M., Kondarides D. I., Verykios X. E., (2003), "Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions", *Applied Catalysis B: Environmental*, 40 (4), 271-286.
- [41] Gaya U. I., Abdullah A. H., (2008), "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (1), 1-12.
- [42] Bonasewicz P., Hirschwald W., Neumann G., (1986), "Influence of Surface Processes on Electrical, Photochemical, and Thermodynamical Properties of Zinc Oxide Films", *Journal of The Electrochemical Society*, 133 (11), 2270-2278.
- [43] Hirschwald W. H., (1985), "Zinc oxide: an outstanding example of a binary compound semiconductor", *Accounts of Chemical Research*, 18 (8), 228-234.
- [44] 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(0 0 0 1) surface", *Surface Science*, 486 (3), L502-L506.
- [45] Hu H., Ji H.-F., Sun Y., (2013), "The effect of oxygen vacancies on water wettability of a ZnO surface", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (39), 16557-16565.

- [46] 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 (10), 1984-1990.
- [47] David C. A., Galceran J., Rey-Castro C., Puy J., Companys E., Salvador J., Monné J., Wallace R., Vakourov A., (2012), "Dissolution Kinetics and Solubility of ZnO Nanoparticles Followed by AGNES", *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (21), 11758-11767.
- [48] Yamabi S., Imai H., (2002), "Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions", *Journal of Materials Chemistry*, 12 (12), 3773-3778.
- [49] Reichle R. A., McCurdy K. G., Hepler L. G., (1975), "Zinc Hydroxide: Solubility Product and Hydroxy-complex Stability Constants from 12.5–75 °C", *Canadian Journal of Chemistry*, 53 (24), 3841-3845.
- [50] Zhang X. G., *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, in, Springer US, New York, 1996.
- [51] A S., A D., (2001), "Water purification by photocatalysis on semiconductors", *Polish Journal of Environmental Studies*, 10 (4), 195-205.
- [52] Hernandez-Alonso, Fresno M. D., Suarez F., Coronado S., M. J., (2009), "Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities", *Energy & Environmental Science*, 2 (12), 1231-1257.
- [53] van der Meulen T., Mattson A., Österlund L., (2007), "A comparative study of the photocatalytic oxidation of propane on anatase, rutile, and mixed-phase anatase-rutile TiO₂ nanoparticles: Role of surface intermediates", *Journal of Catalysis*, 251 (1), 131-144.
- [54] 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 (3), 581-590.
- [55] Akyol A., Bayramoglu M., (2008), "The degradation of an azo dye in a batch slurry photocatalytic reactor", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47 (12), 2150-2156.
- [56] Li G., Chen L., Dimitrijevic N. M., Gray K. A., (2008), "Visible light photocatalytic properties of anion-doped TiO₂ materials prepared from a molecular titanium precursor", *Chemical Physics Letters*, 451 (1-3), 75-79.
- [57] Liu Y., Wang H.-q., Wu Z.-b., (2007), "Characterization of metal doped-titanium dioxide and behaviors on photocatalytic oxidation of nitrogen oxides", *Journal of Environmental Sciences*, 19 (12), 1505-1509.

- [58] Ko S., Banerjee C. K., Sankar J., (2011), "Photochemical synthesis and photocatalytic activity in simulated solar light of nanosized Ag doped TiO₂ nanoparticle composite", *Composites Part B: Engineering*, 42 (3), 579-583.
- [59] Dong F., Wang H., Sen G., Wu Z., Lee S. C., (2011), "Enhanced visible light photocatalytic activity of novel Pt/C-doped TiO₂/PtCl₄ three-component nanojunction system for degradation of toluene in air", *Journal of Hazardous Materials*, 187 (1-3), 509-516.
- [60] Li D., Haneda H., (2003), "Photocatalysis of sprayed nitrogen-containing Fe₂O₃-ZnO and WO₃-ZnO composite powders in gas-phase acetaldehyde decomposition", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 160 (3), 203-212.
- [61] Chen X., Shen S., Guo L., Mao S. S., (2010), "Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation", *Chem. Rev.*, 110 (11), 6503-6570.
- [62] Teixeira S., Bernardin A. M., (2009), "Development of TiO₂ white glazes for ceramic tiles", *Dyes and Pigments*, 80 (3), 292-296.
- [63] Phillips L. G., Barbano D. M., (1997), "The Influence of Fat Substitutes Based on Protein and Titanium Dioxide on the Sensory Properties of Lowfat Milks¹", *Journal of dairy science*, 80 (11), 2726-2731.
- [64] Yao K. S., Wang D. Y., Chang C. Y., Weng K. W., Yang L. Y., Lee S. J., Cheng T. C., Hwang C. C., (2007), "Photocatalytic disinfection of phytopathogenic bacteria by dye-sensitized TiO₂ thin film activated by visible light", *Surface and Coatings Technology*, 202 (4-7), 1329-1332.
- [65] Zhu H. L., Chen K. F., Qi D. W., Optimization of optical properties of polycrystalline TiO₂ nanoparticles, China Light Industry Press, Beijing, 2008.
- [66] Horn M., Shwerdtfeger C. F., Meagher E. P., (1972), "Refinement of the Structure of Anatase at Several Temperatures", *Zeitschrift für Kristallographie*, 136 273-281.
- [67] Swope R. J., Smyth J. R., (1995), "H in rutile-type compounds: I. Single crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile", *American Mineralogist*, 80 448-453.
- [68] Meagher E. P., Lager G. A., (1979), "Polyhedral Thermal Expansion in the TiO₂ Polymorphs: Refinement of the Crystal Structures of Rutile and Brookite at High Temperature", *The Canadian Mineralogist*, 17 77-85.
- [69] Ohba T., Morito S., OHBA's Laboratory, Crystal Structures, in, 2000.

- [70] 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 (15), 3481-3487.
- [71] Li J.-G., Ishigaki T., (2004), "Brookite --> rutile phase transformation of TiO₂ studied with monodispersed particles", *Acta Materialia*, 52 (17), 5143-5150.
- [72] Gouma P. I., Mills M. J., (2001), "Anatase-to-Rutile Transformation in Titania Powders", *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (3), 619-622.
- [73] Shannon R. D., Pask J. A., (1964), "Topotaxy in the Anatase-Rutile Transformation", *The American Mineralogist*, 49 (November-December), 1707-1717.
- [74] Reyes-Coronado D., Rodriguez-Gattorno G., Espinosa-Pesqueira M. E., Cab C., Coss R. d., Oskam G., (2008), "Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile", *Nanotechnology*, 19 (14), 145605.
- [75] Li J.-G., Ishigaki T., Sun X., (2007), "Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties", *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (13), 4969-4976.
- [76] Fujishima A., Honda K., (1972), "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, 238 (5358), 37-38.
- [77] Rao M. V., Rajeshwar K., Verneker V. R. P., DuBow J., (1980), "Photosynthetic production of hydrogen and hydrogen peroxide on semiconducting oxide grains in aqueous solutions", *The Journal of Physical Chemistry*, 84 (15), 1987-1991.
- [78] Ren L., Zeng Y. P., Jiang D., (2008), "Preparation of Porous TiO₂ Sheets by Aqueous Tape Casting and their Photocatalytic Activation", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 5 (5), 505-512.
- [79] Yu J. G., Su Y. R., Cheng B., (2007), "Template-Free Fabrication and Enhanced Photocatalytic Activity of Hierarchical Macro-/Mesoporous Titania", *Advanced Functional Materials*, 17 (12), 1984-1990.
- [80] Vargová M., Plesch G., Vogt U. F., Zahoran M., Gorbár M., Jesenák K., (2011), "TiO₂ thick films supported on reticulated macroporous Al₂O₃ foams and their photoactivity in phenol mineralization", *Applied Surface Science*, 257 (10), 4678-4684.

- [81] Santacruz I., Cabeza A., Ibeh P., Losilla E. R., De la Torre Á. G., Aranda M. A. G., (2012), "Preparation of photocatalytic TiO₂ coatings by gel-dipping with polysaccharides", *Ceramics International*, 38 (8), 6531-6540.
- [82] Plesch G., Gorbár M., Vogt U. F., Jesenák K., Vargová M., (2009), "Reticulated macroporous ceramic foam supported TiO₂ for photocatalytic applications", *Materials Letters*, 63 (3–4), 461-463.
- [83] Alem A., Sarpoolaky H., Keshmiri M., (2009), "Titania ultrafiltration membrane: Preparation, characterization and photocatalytic activity", *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (4), 629-635.
- [84] Winkler J., *Titanium Dioxide: Production, Properties and Effective Usage*, Vincentz Network GmbH & C, Hannover, 2013.
- [85] Park Y. S., Schneider J. R., (1968), "Index of Refraction of ZnO", *Journal of Applied Physics*, 39 (7), 3049-3052.
- [86] Özgür Ü., Gu X., Chevtchenko S., Spradlin J., Cho S., Morkoç H., Pollak F., Everitt H., Nemeth B., Nause J., (2006), "Thermal conductivity of bulk ZnO after different thermal treatments", *Journal of Electronic Materials*, 35 (4), 550-555.
- [87] Zhang L., Jiang Y., Ding Y., Povey M., York D., (2007), "Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids)", *Journal of Nanoparticle Research*, 9 (3), 479-489.
- [88] Jing L., Xu Z., Sun X., Shang J., Cai W., (2001), "The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles", *Applied Surface Science*, 180 (3-4), 308-314.
- [89] Zheng Y., Chen C., Zhan Y., Lin X., Zheng Q., Wei K., Zhu J., Zhu Y., (2007), "Luminescence and Photocatalytic Activity of ZnO Nanocrystals: Correlation between Structure and Property", *Inorganic Chemistry*, 46 (16), 6675-6682.
- [90] Yekta B. E., Alizadeh P., Rezazadeh L., (2006), "Floor tile glass-ceramic glaze for improvement of glaze surface properties", *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (16), 3809-3812.
- [91] Webb J. A., *Stabilized Zinc Oxide Coating Composition*, in: U.S.P. Office (Ed.), USA, 1971.
- [92] Daniels V., (1990), "Discoloration of Paper Induced by Pigments Containing Zinc", *Restaurator*, 11 (4), 236-243.

- [93] Lee S. Y., Wang C. C., Chen D. C., Lai Y. L., (2000), “Retentive and compressive strengths of modified zinc oxide-eugenol cements”, *Journal of Dentistry*, 28 (1), 69-75.
- [94] Mitchnick M. A., Fairhurst D., Pinnell S. R., (1999), “Microfine zinc oxide (Z-Cote) as a photostable UVA/UVB sunblock agent”, *Journal of the American Academy of Dermatology*, 40 (1), 85-90.
- [95] Zhang H., Chen G., Bahnemann D. W., (2009), “Photoelectrocatalytic materials for environmental applications”, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (29), 5089-5121.
- [96] Jagadish C., Pearton S., *Zinc Oxide; Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*, in, Elsevier Publications, Hong Kong, PRC, 2006.
- [97] Kisi E. H., Elcombe M. M., (1989), “u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction”, *Acta Crystallographica Section C*, 45 (12), 1867-1870.
- [98] Özgür Ü., Alivov Y. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H., (2005), “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *Journal of Applied Physics*, 98 (4), 041301.
- [99] Klingshirn C., (2007), “ZnO: Material, Physics and Applications”, *ChemPhysChem*, 8 782-803.
- [100] Moezzi A., McDonagh A. M., Cortie M. B., (2012), “Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications”, *Chemical Engineering Journal*, 185–186 1-22.
- [101] Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., (2014), “Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review”, *Materials*, 7 (4), 2833.
- [102] Zhu L.-P., Liao G.-H., Huang W.-Y., Ma L.-L., Yang Y., Yu Y., Fu S.-Y., (2009), “Preparation, characterization and photocatalytic properties of ZnO-coated multi-walled carbon nanotubes”, *Materials Science and Engineering: B*, 163 (3), 194-198.
- [103] Xu T., Zhang L., Cheng H., Zhu Y., (2011), “Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (3–4), 382-387.
- [104] Chen Y. L., Kuo L.-C., Tseng M. L., Chen H. M., Chen C.-K., Huang H. J., Liu R.-S., Tsai D. P., (2013), “ZnO nanorod optical disk photocatalytic reactor for photodegradation of methyl orange”, *Optics Express*, 21 (6), 7240-7249.

- [105] Zhang X., Qin J., Xue Y., Yu P., Zhang B., Wang L., Liu R., (2014), "Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods", *Scientific Reports*, 4 4596.
- [106] Ao W., Li J., Yang H., Zeng X., Ma X., (2006), "Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline", *Powder Technology*, 168 (3), 148-151.
- [107] Stanković A., Veselinović L., Škapin S. D., Marković S., Uskoković D., (2011), "Controlled mechanochemically assisted synthesis of ZnO nanopowders in the presence of oxalic acid", *Journal of Materials Science*, 46 (11), 3716-3724.
- [108] Aghababazadeh R., Mazinani B., Mirhabibi A., Tamizifar M., (2006), "ZnO Nanoparticles Synthesised by mechanochemical processing", *Journal of Physics: Conference Series*, 26 (1), 312.
- [109] Moballegh A., Shahverdi H. R., Aghababazadeh R., Mirhabibi A. R., (2007), "ZnO nanoparticles obtained by mechanochemical technique and the optical properties", *Surface Science*, 601 (13), 2850-2854.
- [110] Kolodziejczak-Radzimska; A., Jesionowski; T., Krysztafkiewicz A., (2010), "Obtaining zinc oxide from aqueous solutions of KOH and $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 44 (1), 93-102.
- [111] Hong R., Pan T., Qian J., Li H., (2006), "Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles", *Chemical Engineering Journal*, 119 (2–3), 71-81.
- [112] Lanje A. S., Sharma S. J., Ningthoujam R. S., Ahn J. S., Pode R. B., (2013), "Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method", *Advanced Powder Technology*, 24 (1), 331-335.
- [113] Wang Y., Zhang C., Bi S., Luo G., "Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor", *Powder Technology*, 202 (1–3), 130-136.
- [114] Cao Z., Zhang Z., Wang F., Wang G., (2009), "Synthesis and UV shielding properties of zinc oxide ultrafine particles modified with silica and trimethyl siloxane", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 340 (1–3), 161-167.
- [115] Mahato T. H., Prasad G. K., Singh B., Acharya J., Srivastava A. R., Vijayaraghavan R., (2009), "Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin", *Journal of Hazardous Materials*, 165 (1–3), 928-932.
- [116] Benhebal H., Chaib M., Salmon T., Geens J., Leonard A., Lambert S. D., Crine M., Heinrichs B., (2013), "Photocatalytic degradation of phenol and benzoic

acid using zinc oxide powders prepared by the sol–gel process”, Alexandria Engineering Journal, 52 (3), 517-523.

- [117] Ristić M., Musić S., Ivanda M., Popović S., (2005), “Sol–gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders”, Journal of Alloys and Compounds, 397 (1–2), L1-L4.
- [118] Yue S., Yan Z., Shi Y., Ran G., (2013), “Synthesis of zinc oxide nanotubes within ultrathin anodic aluminum oxide membrane by sol–gel method”, Materials Letters, 98 246-249.
- [119] Chen D., Jiao X., Cheng G., (1999), “Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies”, Solid State Communications, 113 (6), 363-366.
- [120] Ismail A. A., El-Midany A., Abdel-Aal E. A., El-Shall H., (2005), “Application of statistical design to optimize the preparation of ZnO nanoparticles via hydrothermal technique”, Materials Letters, 59 (14–15), 1924-1928.
- [121] Musić S., Dragčević Đ., Popović S., Ivanda M., (2005), “Precipitation of ZnO particles and their properties”, Materials Letters, 59 (19–20), 2388-2393.
- [122] Chen S.-J., Li L.-H., Chen X.-T., Xue Z., Hong J.-M., You X.-Z., (2003), “Preparation and characterization of nanocrystalline zinc oxide by a novel solvothermal oxidation route”, Journal of Crystal Growth, 252 (1–3), 184-189.
- [123] Colombo P., (2006), “Conventional and novel processing methods for cellular ceramics”, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 364 (1838), 109-124.
- [124] Luyten J., Mullens S., Cooymans J., De Wilde A. M., Thijs I., Kemps R., (2009), “Different methods to synthesize ceramic foams”, Journal of the European Ceramic Society, 29 (5), 829-832.
- [125] Colombo M. S. P., Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [126] Innocentini M. D. M., Sepulveda P., Salvini V. R., Pandolfelli V. C., Coury J. R., (1998), “Permeability and Structure of Cellular Ceramics: A Comparison between Two Preparation Techniques”, Journal of the American Ceramic Society, 81 (12), 3349-3352.
- [127] Da-li; C., Jing-yi; Z., Yong-ming; J., Lei; M., Zhong-ning; S., Zhao-wen W., (2007), “Effects of SiC and MgO on alumina based ceramic foams filters”, China Foundry, 4 (4), 292-295.

- [128] Colombo P., Griffoni M., Modesti M., (1998), "Ceramic Foams from a Pre ceramic Polymer and Polyurethanes: Preparation and Morphological Investigations", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 13 (1-3), 195-199.
- [129] Studart A. R., Gonzenbach U. T., Tervoort E., Gauckler L. J., (2006), "Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review", *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (6), 1771-1789.
- [130] Gomez S. Y., Alvarez O. A., Escobar J. A., Rodrigues Neto J. B., Rambo C. R., Hotza D., (2012), "Relationship between Rheological Behaviour and Final Structure of Al_2O_3 and YSZ Foams Produced by Replica ", *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012 9.
- [131] Kumar S. G., Rao K. S. R. K., (2015), "Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications", *RSC Advances*, 5 (5), 3306-3351.
- [132] Wang H., Zhang L., Chen Z., Hu J., Li S., Wang Z., Liu J., Wang X., (2014), "Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances", *Chemical Society Reviews*, 43 (15), 5234-5244.
- [133] Anitha V. C., Banerjee A. N., Joo S. W., (2015), "Recent developments in TiO_2 as n- and p-type transparent semiconductors: synthesis, modification, properties, and energy-related applications", *Journal of Materials Science*, 50 (23), 7495-7536.
- [134] Serpone N., Maruthamuthu P., Pichat P., Pelizzetti E., Hidaka H., (1995), "Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 85 (3), 247-255.
- [135] Cheng C., Amini A., Zhu C., Xu Z., Song H., Wang N., (2014), "Enhanced photocatalytic performance of TiO_2 -ZnO hybrid nanostructures", *Scientific Reports*, 4 4181.
- [136] Panigrahi S., Basak D., (2011), "Core-shell TiO_2 @ZnO nanorods for efficient ultraviolet photodetection", *Nanoscale*, 3 (5), 2336-2341.
- [137] Abdullah H., Kuo D.-H., Kuo Y.-R., Yu F.-A., Cheng K.-B., (2016), "Facile Synthesis and Recyclability of Thin Nylon Film-Supported n-Type ZnO/p-Type Ag_2O Nano Composite for Visible Light Photocatalytic Degradation of Organic Dye", *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (13), 7144-7154.
- [138] Ma S., Xue J., Zhou Y., Zhang Z., (2014), "Photochemical synthesis of ZnO/ Ag_2O heterostructures with enhanced ultraviolet and visible photocatalytic activity", *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (20), 7272-7280.

- [139] Xu L., Wei B., Liu W., Zhang H., Su C., Che J., (2013), “Flower-like ZnO-Ag₂O composites: precipitation synthesis and photocatalytic activity”, *Nanoscale Research Letters*, 8 (1), 536.
- [140] Palanivelu; K., Im; J. S., Lee Y.-S., (2007), “Carbon Doping of TiO₂ for Visible Light Photo Catalysis - A review”, *Carbon Letters*, 8 (3), 214-224.
- [141] Zhang X., Qin J., Hao R., Wang L., Shen X., Yu R., Limpanart S., Ma M., Liu R., (2015), “Carbon-Doped ZnO Nanostructures: Facile Synthesis and Visible Light Photocatalytic Applications”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (35), 20544-20554.
- [142] Asahi R., Morikawa T., Irie H., Ohwaki T., (2014), “Nitrogen-Doped Titanium Dioxide as Visible-Light-Sensitive Photocatalyst: Designs, Developments, and Prospects”, *Chemical Reviews*, 114 (19), 9824-9852.
- [143] Kawazoe H., Yanagi H., Ueda K., Hosono H., (2000), “Transparent p-Type Conducting Oxides: Design and Fabrication of p-n Heterojunctions”, *MRS Bulletin*, 25 (8), 28-36.
- [144] Li D., Haneda H., (2003), “Synthesis of nitrogen-containing ZnO powders by spray pyrolysis and their visible-light photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155 (1–3), 171-178.
- [145] Di Valentin C., Pacchioni G., Selloni A., Livraghi S., Giamello E., (2005), “Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO₂ Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (23), 11414-11419.
- [146] Umebayashi T., Yamaki T., Itoh H., Asai K., (2002), “Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping”, *Applied Physics Letters*, 81 (3), 454-456.
- [147] Prabhu G. M., Ulrichson D. L., Pulsifer A. H., (1984), “Kinetics of the oxidation of zinc sulfide”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 23 (3), 271-273.
- [148] Schultze D., Steinike U., Kussin J., Kretzschmar U., (1995), “Thermal Oxidation of ZnS Modifications Sphalerite and Wurtzite”, *Crystal Research and Technology*, 30 (4), 553-558.
- [149] Ohno T., Akiyoshi M., Umebayashi T., Asai K., Mitsui T., Matsumura M., (2004), “Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light”, *Applied Catalysis A: General*, 265 (1), 115-121.

- [150] Fabbri F., Nasi L., Fedeli P., Ferro P., Salviati G., Mosca R., Calzolari A., Catellani A., (2016), “S-induced modifications of the optoelectronic properties of ZnO mesoporous nanobelts”, *Scientific Reports*, 6 27948.
- [151] Zhang S., Yin B., Jiang H., Qu F., Umar A., Wu X., (2015), “Hybrid ZnO/ZnS nanoforests as the electrode materials for high performance supercapacitor application”, *Dalton Transactions*, 44 (5), 2409-2415.
- [152] Xu Y., Schoonen M. A. A., (2000), “The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals”, *American Mineralogist*, 85 (3-4), 543.
- [153] Gordienko A. B., Zhuravlev Y. N., Fedorov D. G., (2007), “Band structure and chemical bonding in Cu₂O and Ag₂O oxides”, *Physics of the Solid State*, 49 (2), 223-228.
- [154] Allen J. P., Scanlon D. O., Watson G. W., (2011), “Electronic structures of silver oxides”, *Physical Review B*, 84 (11), 115141.
- [155] Biemann M., Schwaller P., Ruffieux P., Gröning O., Schlapbach L., Gröning P., (2002), “AgO investigated by photoelectron spectroscopy: Evidence for mixed valence”, *Physical Review B*, 65 (23), 235431.
- [156] Tjeng L. H., Meinders M. B. J., van Elp J., Ghijsen J., Sawatzky G. A., Johnson R. L., (1990), “Electronic structure of Ag₂O”, *Physical Review B*, 41 (5), 3190-3199.
- [157] Wang X., Li S., Yu H., Yu J., Liu S., (2011), “Ag₂O as a New Visible-Light Photocatalyst: Self-Stability and High Photocatalytic Activity”, *Chemistry – A European Journal*, 17 (28), 7777-7780.
- [158] Wang R., Tan H., Zhao Z., Zhang G., Song L., Dong W., Sun Z., (2014), “Stable ZnO@TiO₂ core/shell nanorod arrays with exposed high energy facets for self-cleaning coatings with anti-reflective properties”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (20), 7313-7318.
- [159] Liu C.-M., Liu J.-W., Zhang G.-Y., Zhang J.-B., Wu Q.-S., Xu Y.-Y., Sun Y.-Q., (2015), “Facile room-temperature precipitation strategy for Ag₂O/Bi₂WO₆ heterojunction with high simulated sunlight photocatalytic performance via bi-directed electron migration mechanism”, *RSC Advances*, 5 (41), 32333-32342.
- [160] Liu Z., Zhou D., Gong S., Li H., (2009), “Studies on a basic question of zinc titanates”, *Journal of Alloys and Compounds*, 475 (1-2), 840-845.
- [161] Wei Z., Li Y., Luo S., Liu C., Meng D., Ding M., Zeng G., (2014), “Hierarchical heterostructure of CdS nanoparticles sensitized electrospun TiO₂

nanofibers with enhanced photocatalytic activity”, *Separation and Purification Technology*, 122 (0), 60-66.

- [162] Torres Martínez D. Y., Castanedo Pérez R., Torres Delgado G., Zelaya Ángel O., (2012), “Structural, morphological, optical and photocatalytic characterization of ZnO–SnO₂ thin films prepared by the sol–gel technique”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 235 (0), 49-55.
- [163] Yan W., Fan H., Yang C., (2011), “Ultra-fast synthesis and enhanced photocatalytic properties of alpha-Fe₂O₃/ZnO core-shell structure”, *Materials Letters*, 65 (11), 1595-1597.
- [164] Guo S., Han S., Mao H., Dong S., Wu C., Jia L., Chi B., Pu J., Li J., (2014), “Structurally controlled ZnO/TiO₂ heterostructures as efficient photocatalysts for hydrogen generation from water without noble metals: The role of microporous amorphous/crystalline composite structure”, *Journal of Power Sources*, 245 (0), 979-985.
- [165] Trillas M., Peral J., Domènech X., (1995), “Redox photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 5 (4), 377-387.
- [166] Czaplicka M., (2006), “Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution”, *Journal of Hazardous materials*, 134 (1–3), 45-59.
- [167] Sturini M., Speltini A., Maraschi F., Profumo A., Pretali L., Fasani E., Albini A., (2010), “Photochemical Degradation of Marbofloxacin and Enrofloxacin in Natural Waters”, *Environmental Science & Technology*, 44 (12), 4564-4569.
- [168] Spadaro J. T., Isabelle L., Renganathan V., (1994), “Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation”, *Environmental Science & Technology*, 28 (7), 1389-1393.
- [169] Wen X.-J., Niu C.-G., Zhang L., Liang C., Zeng G.-M., (2018), “A novel Ag₂O/CeO₂ heterojunction photocatalysts for photocatalytic degradation of enrofloxacin: possible degradation pathways, mineralization activity and an in depth mechanism insight”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 221 (Supplement C), 701-714.
- [170] Uddin M. J., Cesano F., Scarano D., Bonino F., Agostini G., Spoto G., Bordiga S., Zecchina A., (2008), “Cotton textile fibres coated by Au/TiO₂ films: Synthesis, characterization and self cleaning properties”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 199 (1), 64-72.

- [171] Guan K., (2005), "Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ films", *Surface and Coatings Technology*, 191 (2–3), 155-160.
- [172] Natarajan T. S., Natarajan K., Bajaj H. C., Tayade R. J., (2011), "Energy Efficient UV-LED Source and TiO_2 Nanotube Array-Based Reactor for Photocatalytic Application", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (13), 7753-7762.
- [173] Zohuriaan M. J., Shokrolahi F., (2004), "Thermal studies on natural and modified gums", *Polymer Testing*, 23 (5), 575-579.
- [174] Zhu X., Jiang D., Tan S., Zhang Z., (2001), "Improvement in the Strut Thickness of Reticulated Porous Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (7), 1654-1656.
- [175] Inayat A., Freund H., Zeiser T., Schwieger W., (2011), "Determining the specific surface area of ceramic foams: The tetrakaidehedra model revisited", *Chemical Engineering Science*, 66 (6), 1179-1188.
- [176] Parks G. A., (1965), "The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems", *Chemical Reviews*, 65 (2), 177-198.
- [177] Kosmulski M., (2009), "pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach", *Journal of Colloid and Interface Science*, 337 (2), 439-448.
- [178] Skompska M., Zarębska K., (2014), "Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates—a Review", *Electrochimica Acta*, 127 467-488.
- [179] Asakuma N., Fukui T., Toki M., Awazu K., Imai H., (2003), "Photoinduced hydroxylation at ZnO surface", *Thin Solid Films*, 445 (2), 284-287.
- [180] Lv Y., Yao W., Ma X., Pan C., Zong R., Zhu Y., (2013), "The surface oxygen vacancy induced visible activity and enhanced UV activity of a ZnO_{1-x} photocatalyst", *Catalysis Science & Technology*, 3 (12), 3136-3146.
- [181] Wang J., Wang Z., Huang B., Ma Y., Liu Y., Qin X., Zhang X., Dai Y., (2012), "Oxygen Vacancy Induced Band-Gap Narrowing and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (8), 4024-4030.
- [182] Janotti A., Van de Walle C. G., (2007), "Native point defects in ZnO", *Physical Review B*, 76 (16), 165202.

- [183] Kim M.-J., Cho Y.-S., Park S.-H., Huh Y.-D., (2012), “Facile Synthesis and Fine Morphological Tuning of Ag₂O”, *Crystal Growth & Design*, 12 (8), 4180-4185.
- [184] Wang X., Wu H.-F., Kuang Q., Huang R.-B., Xie Z.-X., Zheng L.-S., (2010), “Shape-Dependent Antibacterial Activities of Ag₂O Polyhedral Particles”, *Langmuir*, 26 (4), 2774-2778.
- [185] Lyu L.-M., Wang W.-C., Huang M. H., (2010), “Synthesis of Ag₂O Nanocrystals with Systematic Shape Evolution from Cubic to Hexapod Structures and Their Surface Properties”, *Chemistry – A European Journal*, 16 (47), 14167-14174.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Konyar, 27 Mayıs 1985 tarihinde İstanbul Bakırköy’de doğdu. 2003’te Üsküdar Fen Lisesi’nden mezun oldu. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi’nde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nü kazandı. Lisans öğrenimi sonrasında yüksek lisans derecesini tamamlayarak 2011’de Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği anabilim dalından mezun oldu ve yine aynı dalda doktorasına başladı. Uzmanlığını ileri teknoloji seramiklerin üretimi ve karakterizasyonu üzerine yaptı. Esas konu olarak geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlerin üretimi ve fotokatalitik uygulamaları üzerine çalıştı. Bu tez ile doktora çalışmalarını nihayete erdirmiştir.