

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜRFAKTAN YARDIMIYLA MEZOGÖZENEKLİ TiO₂
SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİĞİ

ZEHRA KAZAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2014

Tezin Başlığı : Sürfaktan Yardımıyla Mezogözenekli TiO₂ Sentezi ve Fotokatalitik Etkinliği

Tezi Hazırlayan : Zehra KAZAN

Sınav Tarihi : 26 Haziran 2014

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Tez Danışmanı :**Prof. Dr. Şadiye ŞENER**

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet METE

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU

İnönü Üniversitesi

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “ Sürfaktan yardımıyla mezogözenekli TiO₂ sentezi ve fotokatalitik etkinliği ” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Zehra KAZAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SÜRFAKTAN YARDIMIYLA MEZOGÖZENEKLİ TiO₂ SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİĞİ

Zehra KAZAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

62 + xi

2014

Danışman: Prof. Dr. Şadiye ŞENER

Bu tez çalışmasında, TiO₂'nin yapısal, yüzeysel ve fotokatalitik özelliklerine sürfaktan varlığı, miktarı ve kalsinasyon sıcaklıklarının etkileri araştırıldı. TiO₂ katalizörlerinin sentezi için çıkış maddesi olarak titanyum (IV) n-bütoksit kullanıldı. Katalizörler, başlatıcı materyal titanyum (IV) n-bütoksit ve gözenek oluşturucu olarak kullanılan Tween 80 sürfaktanını içeren tepkime karışımından çıkılarak, önce sol-jel prosesi ve ardından hidrotermal işlemin uygulanması ile sentezlendi. Beş farklı sıcaklıkta kalsinasyon yapılarak, yapıdan sürfaktanın uzaklaştırılması sonucu farklı gözenek boyutlarına sahip TiO₂ nanoparçacıkları elde edildi. Karşılaştırma amacıyla, tüm proses sürfaktan kullanmadan tekrarlandı. Sentezlenen katalizörlerin yapısal, yüzeysel ve optik özellikleri XRD, BET, FTIR, SEM, zeta potansiyeli ve ışık absorplama ölçümleri yapılarak belirlendi.

Deney sonuçları, kalsinasyon sıcaklığı arttıkça katalizörlerin kristal boyutları ve ortalama gözenek boyutlarının arttığını, BET yüzey alanları ve toplam gözenek hacimlerinin azaldığını göstermiştir. Diğer yandan, 600°C'nin altındaki sıcaklıklarda kalsine edilerek sentezlenmiş katalizörler sadece anataz fazı içerirken, 600°C ve 700°C'de kalsine edilmiş katalizörler anataz/rutil karışık fazı içermektedirler.

Sürfaktan kullanılması TiO₂'nin kristal fazını değiştirmedeği gibi, kristal gelişimini de engellememiştir. Katalizörlerdeki sürfaktan varlığı, BET yüzey alanlarının artmasına ve ortalama gözenek boyutlarının azalmasına yol açmıştır.

Katalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri, UV ışınması altında sulu çözeltideki Rodamin B'nin (RhB) parçalanmasında incelendi. Kalsine edilmemiş katalizörler arasında; 0.02S+TiO₂ katalizörünün 2 saat UV ışınlamasından sonra yüksek fotokatalitik aktivite göstermesi onun büyük yüzey alanına sahip olmasıyla açıklanabilir. Diğer yandan, 600°C ve özellikle 700°C'de kalsine edilerek sentezlenmiş katalizörlerin aktivitelerinin yüksek olması ise ikili faz yapısının yarattığı sinerjik etkiye bağlanabilir.

Anahtar Kelimeler: Fotokataliz, Rodamin B, mezogözenekli TiO₂, şablonlama metodu

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SURFACTANT-ASSISTED MESOPOROUS TiO₂ SYNTHESIS AND ITS PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

Zehra KAZAN

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

62 + xi

2014

Supervisor: Prof. Dr. Şadiye ŞENER

In this thesis work, the effects of the presence and the amount of a surfactant and calcination temperatures on the structural, surface and photocatalytic properties of TiO₂ were investigated. Titanium (IV) n-butoxide was utilized as a precursor for the synthesis of TiO₂ catalysts. Starting with a reaction mixture containing titanium (IV) n-butoxide and Tween 80 surfactant as a pore promoter, the catalysts were synthesized by a sol-gel process followed by a hydrothermal treatment. TiO₂ nanoparticles with different pore size were obtained by expelling the surfactant from the structure by means of calcinations at five different temperatures. For a comparison the entire process was repeated without using a surfactant. Structural, surface and optical properties of the prepared catalysts were determined by XRD, BET, FTIR, SEM, zeta potential and light absorption measurements.

The results showed that BET surface areas and total pore volumes decrease while crystallite sizes and average pore sizes of the catalysts increase, upon increasing the calcination temperatures. On the other hand, catalysts calcinated at 600°C and 700°C contain anatase/rutile mixed phase whereas those calcinated below 600°C consist merely of an anatase phase.

It was observed that the use of surfactant neither changed the crystallite phase nor prevented crystal growth. The presence of the surfactant also gives rise to increases in BET surface areas and to decreases in the average pore sizes.

Photocatalytic activities of the catalysts were studied for degradation of aqueous Rhodamine B (RhB) under UV irradiation. Among uncalcinated catalysts, high catalytic activities of 0.02S+TiO₂ upon UV irradiation for 2 hours can be attributed to its greater surface area. High activities of the catalysts calcinated at 600°C and 700°C, on the other hand, can be ascribed to the synergetic effect developed by the dual-phased structure.

Key Words: Photocatalysis, Rhodamine B, mesoporous TiO₂, templating method

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının konusunu öneren, çalışmanın her aşamasında benden desteğini ve güler yüzünü esirgemeyen, çalıőmamı tamamlamamı sağlayan ve beni gönülden destekleyen danışman hocam Prof. Dr. şadiye şENER'e

Çalıőmalarım sırasında bilgi ve tecrübesiyle destek sağlayan, değerli zamanımı, düşünce ve desteklerini esirgemeyen, Prof. Dr. Engin şener'e

Çalıőmalarım sırasında bilgi ve tecrübesiyle destek sağlayan Doç. Dr. Meltem Asiltürk'e

Tüm hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen Canım Ailem'e

Çalıőmalarımıza 2009/50 numaralı proje ile maddi destek sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araőtırmalar Projeler Birimi'ne

Teőekkkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Tez Çalışmasının Amacı.....	2
1.2. Kapsam ve Yöntem.....	3
1.3. Literatür Özeti.....	4
2. KURAMSAL TEMELLER.....	7
2.1. Heterojen Fotokataliz.....	7
2.2. Fotokatalizin Temel Prensipleri.....	8
2.3. Fotokatalizörler.....	9
2.3.1. TiO ₂ fotokatalizörünün yapısal özellikleri.....	10
2.3.2. TiO ₂ fotokatalizörlerinin sentez yöntemleri.....	12
2.4. Sürfaktanlar.....	12
2.4.1. Sürfaktanların sınıflandırılması.....	13
2.4.2. Tween 80 ile ilgili genel bilgiler.....	15
2.5. Boyarmaddeler.....	16
2.5.1. Rodamin B.....	18
2.5.2. Boyarmaddelerin toksik etkileri ve giderim yöntemleri.....	18
2.6. Adsorpsiyon.....	19
2.6.1. Adsorpsiyon İzotermleri.....	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1. Materyal.....	22
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	22
3.1.2. Kullanılan cihazlar ve yardımcı gereçler.....	22
3.2. Yöntem.....	23
3.2.1. TiO ₂ fotokatalizörlerinin sentezi.....	24
3.2.2. Sürfaktan içeren TiO ₂ fotokatalizörlerinin sentezi.....	25

3.2.3. RhB'nin fotokatalitik olarak parçalanmasında kullanılan katalizörlerin aktivitelerinin belirlenmesi	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	27
4.1. TiO ₂ Fotokatalizörlerinin Sentezi	27
4.2. TiO ₂ Fotokatalizörlerinin Karakterizasyonu	27
4.2.1. XRD analiz sonuçları	27
4.2.2. BET analiz sonuçları	33
4.2.3. FTIR analiz sonuçları	38
4.2.4. SEM analiz sonuçları	40
4.2.5. Zeta potansiyeli ölçüm sonuçları	42
4.2.6. UV/vis/NIR analiz sonuçları	44
4.2.7. Rodamin B'nin fotokatalitik parçalanması	47
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	51
6. KAYNAKLAR	54
Özgeçmiş	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı.....	8
Şekil 2.2.	Bazı yarıiletkenlerin VB ve CB konumları, bant boşlukları.....	9
Şekil 2.3.	Rutil, anataz ve brokit oluşum mekanizmaları.....	11
Şekil 2.4.	Sürfaktanların a) baş-kuyruk gösterimi b) yağ-su arayüzeyinde ve c) su-hava arayüzeyinde önlenmeleri.....	12
Şekil 2.5.	Sulu çözeltide oluşan normal ve ters misel yapısının şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.6.	Sürfaktanların sınıflandırılması	14
Şekil 2.7.	Adsorpsiyon ve absorpsiyon	19
Şekil 2.8.	Fiziksel adsorpsiyon.....	19
Şekil 2.9.	Kimyasal adsorpsiyon.....	20
Şekil 2.10.	IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izoterm tipleri	20
Şekil 2.11.	a) Monomoleküler b) multimoleküler adsorpsiyon	21
Şekil 3.1.	Hidrotermal Ünite.....	24
Şekil 3.2.	Hidrotermal yöntem ile TiO ₂ taneciklerinin sentezinin basit olarak şematik gösterimi.....	25
Şekil 3.3.	Işınlandırma Ünitesi.....	26
Şekil 4.1.	Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve sürfaktan içermeyen TiO ₂ katalizörlerine ait XRD spektrumları.....	28
Şekil 4.2.	Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş 0.01S + TiO ₂ katalizörlerine ait XRD spektrumları	29
Şekil 4.3.	Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş 0.02S + TiO ₂ katalizörlerine ait XRD spektrumları	30
Şekil 4.4.	(a) Kalsine edilmemiş ile (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C ve (f) 700°C'de kalsine edilmiş TiO ₂ katalizörlerinin adsorpsiyon izotermi.....	36
Şekil 4.5.	(a) Kalsine edilmemiş ve (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C, (f) 700°C'de kalsine edilmiş 0.01S + TiO ₂ katalizörlerinin adsorpsiyon izotermi.....	37

Şekil 4.6.	(a) Kalsine edilmemiş ve (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C, (f) 700°C’de kalsine edilmiş 0.02S + TiO ₂ katalizörlerinin adsorpsiyon izotermeleri.....	38
Şekil 4.7.	Seçilmiş bazı katalizörlerin FTIR spektrumları.....	39
Şekil 4.8.	Kalsine edilmemiş ve iki farklı sıcaklıkta kalsine edilmiş TiO ₂ katalizörlerinin SEM fotoğrafları.....	40
Şekil 4.9.	Kalsine edilmemiş ve iki farklı sıcaklıkta kalsine edilmiş 0.02S + TiO ₂ katalizörlerinin SEM fotoğrafları.....	41
Şekil 4.10.	Kalsine edilmemiş ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş TiO ₂ katalizörlerinin UV/vis difüz yansıma spektrumları.....	44
Şekil 4.11.	Kalsine edilmemiş ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş 0.01S + TiO ₂ katalizörlerinin UV/vis difüz yansıma spektrumları.....	44
Şekil 4.12.	Kalsine edilmemiş ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş 0.02S + TiO ₂ katalizörlerinin UV/vis difüz yansıma spektrumları.....	45
Şekil 5.1.	TiO ₂ ’nin faz yapıları ve bileşimlerinin sıcaklıkla değişimi.....	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Literatür Özeti.....	5
Çizelge 2.1.	Rutil, anataz ve brokit kristallerindeki Ti-O ve O-O bağ uzunlukları.....	11
Çizelge 2.2.	Süpfaktanların sınıflandırılması için örnekler.....	15
Çizelge 2.3.	Tween 80'in özellikleri.....	15
Çizelge 2.4.	Boyarmaddelerin yapısında bulunan bazı kromofor ve oksokrom grupların formülleri ve adları.....	16
Çizelge 2.5.	Boyarmaddelerin sınıfları, içerdikleri gruplar ve kimyasal özellikleri.....	17
Çizelge 2.6.	Tekstil endüstrisinde kullanılan bazı boyarmaddeler.....	17
Çizelge 2.7.	RhB'nin özellikleri.....	18
Çizelge 3.1.	Kullanılan kimyasal maddeler.....	22
Çizelge 3.2.	Kullanılan cihaz ve yardımcı gereçlerin özellikleri	22
Çizelge 4.1.	Sentezlenen katalizörlere ait anataz-rutil oranları ve kristal boyutları.....	32
Çizelge 4.2.	Sentezlenen katalizörlere ait BET yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve ortalama gözenek boyutları.....	34
Çizelge 4.3.	Sentezlenen TiO ₂ katalizörlerinin 0.1 M KCl çözeltisi içinde disperse edilerek ölçülen pH ve zeta potansiyel değerleri.....	42
Çizelge 4.4.	Sentezlenen katalizörlerin soğurum sınır dalga boyları ve bant boşluk enerjileri.....	46
Çizelge 4.5.	%RhB parçalanma değerleri.....	48

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Anataz
BDDT	Brunauer, Deming, Deming, Teller
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CB	İletkenlik Bandı
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
DRS	Difüz Yansıma Spektrometrisi
EDX	Enerji Dispersif X-ray Spektrokopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
LAHC	Laurilamin hidroklorür
PEG	Polietilen glikol
R	Rutil
RhB	Rodamin B
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV/vis/NIR	Ultraviyole/ Görünür Işık/Yakın Kızıl Ötesi
VB	Valens Bandı
XRD	X-Işınları Kırınımı

1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı, endüstrileşme, plansız kentleşme ve doğal kaynakların bilinçsiz kullanımı gibi birçok faaliyetler doğal denge üzerinde olumsuz etkiler yapmakta ve buna bağlı olarak çevre kirliliği ortaya çıkmaktadır.

Su kaynakları evsel, endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerden olumsuz yönde etkilenmektedir. Özellikle endüstriyel ve evsel atıkların doğrudan veya dolaylı olarak akarsu, göl ve denizlere boşaltılmasıyla bu suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri değişerek insan ve diğer canlıların yaşamını tehdit eder bir ortam oluşmaktadır.

Boyarmaddeler genel olarak iki ana bileşenden oluşmaktadır: boyanın rengini veren kromofor ile rengin oluşmasında yardımcı rol üstlenen ve boyayı liflere bağlayan oksokrom. Boyarmaddeler kimyasal yapılarına (nitro, nitrozo, azo, difenilmetan, trifenilmetan, ksanten, heterosiklik, antrakinin, sülfür, ftalosiyanın boyarmaddeleri) ve kullanım yerlerine (asidik, bazik, direkt, dispers, reaktif, mordan, vat boyarmaddeleri) göre sınıflandırılabilir [1].

Sentetik boyalar tekstil, gıda, kâğıt, kozmetik, deri, ilaç ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yıllık üretiminin 7.10^5 ton olduğu tahmin edilmektedir [2]. Böyle büyük boyuttaki üretim sırasında çevreye salınan boya miktarı üzerine tam bir veri mevcut olmamakla birlikte kullanılan boyaların % 10–15 kadarının çevreye atıklar yoluyla girdiğini rapor eden kaynaklara rastlanmaktadır [3]. Boya atık suyunda organik boyaların küçük miktarlarının meydana getirdiği renklenme bile önemlidir. Endüstriyel atıklardan biri olan boyalar, toksik ve kanserojenik etkilerinden dolayı ekolojik ve insan sağlığı açısından potansiyel tehdit oluşturur ve bu yüzden de dikkate alınması gereken önemli bir endüstriyel atık sınıfıdır. Suyu karışmış boyalar, güneş ışığının geçişini engelleyip biyolojik metabolizma proseslerin dengesini bozarak bu ortamda yaşayan canlılara ciddi zarar vermektedirler. Ayrıca, suya insan gözü ile bile fark edilebilen bir renk kattıklarından estetik olmayan bir görüntü oluşmasına neden olurlar [4–7]. Bu durum, gerek üretim, gerekse kullanım sırasında çevreye salınan renkli atıksuların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeğini ortaya koyduğundan bu tip atıksuların temizlenmesine yönelik çalışmalara artan bir ilgi vardır [8-12].

Atıksulardan renk giderimi için çeşitli fiziksel (adsorpsiyon, membran filtrasyonu, iyon değişimi) kimyasal (ileri oksidasyon yöntemleri, flokülasyon, kimyasal çöktürme) ve biyolojik (aerobik, anaerobik, biyosorpsiyon) yöntemlerden yararlanılmaktadır [13-21]. Biyolojik yöntemlerin uygulanması ucuz ve basittir. Ancak, boyalar kompleks yapıya sahip olduklarından boyalı atıksular büyük oranda giderilmemektedir [22]. Aktif karbonla adsorpsiyon, renkli su kirliliği uygulamalarında yaygın olarak kullanılan bir yöntem olmakla birlikte periyodik olarak rejenere edilmesi gerekliliği, bertaraf edilmesi gereken atık problemi ve dispers, direkt, vat boyalarına karşı daha az etkin olması gibi dezavantajlara sahiptir [23-24].

İleri oksidasyon yöntemlerinin esası hidroksil radikalleri gibi çok reaktif türlerin oluşumuna dayalıdır. Bu reaktif türler seçici olmayıp çok geniş aralıktaki kirlilikleri hızlıca yükseltmektedirler. Genel olarak maliyetin yüksek oluşu gibi dezavantaja sahip olmalarıyla birlikte, pek çok organik bileşiği su ve karbondioksit kadar yükseltgenmelerine mümkün kılmaları, klasik yöntemlerin çoğunda karşılaşılan aktif çamur oluşturmamaları, radikallerle kirlilik arasındaki tepkimelerin hızlı olmasından dolayı kirletici gideriminin daha kısa sürede gerçekleşmesi gibi üstünlüklere sahiptirler. İleri oksidasyon yöntemlerinden biri olan ve yarıiletken oksitlerin özellikle titanyum dioksitin ışıkla birlikte kullanıldığı fotokataliz prosesi, günümüzde sudan boya kirliliklerini uzaklaştırılmada çok etkili bir prosestir [25–29].

Yarıiletken fotokataliz tepkimeleri, yarıiletken materyallerin foto uyarılması ile oluşan kimyasal tepkimelerdir. En önemli fotokatalizörlerden biri olan titanyum dioksit (TiO_2), laboratuvarlarda ve birçok üretici tarafından farklı şekillerde, farklı özelliklerde ve farklı fotokatalitik aktivitelere hazırlanmıştır. Yarıiletken fotokatalizörlerin tasarımı ve hazırlanmasıyla ilgili araştırmaların asıl amacı, daha yüksek etkinlikle ışık enerjisinden yararlanmak için daha aktif olanı yapmaktır.

1.1. Tez Çalışmasının Amacı

Foto etkinliği yüksek bir katalizör elde etmek için sıcaklık, kimyasal türlerin derişimi, çözelti derişimi, pH gibi çeşitli parametreler değiştirilerek farklı yapı morfolojisine ve faz bileşimine sahip fotokatalizörler elde edilebilmektedir. TiO_2 'nin partikül büyüklüğü, parçacık boyut dağılımı, faz bileşimi ve yüzey özelliklerinin yanı sıra gözenek çaplarının farklılıkları ve dağılımları da fotokatalitik etkinliği büyük ölçüde etkilemektedir.

Küçük gözenekler adsorplanmış moleküller ile aktif konumlar arasındaki kuvvetli etkileşime olanak sağlayan yüzey alanının büyümesine katkıda bulunurken büyük gözenekler iç tabakalarda kirlilik molekülleri ile aktif katalitik siteler arasındaki kütle transferini kolaylaştırır. Bu nedenle heterojen kataliz alanında belirgin özellikte gözenekli yapıya sahip fotokatalizörlerin tasarlandığı çalışmalar yer almaktadır. Bu amaçla ilgili literatürde görülen son bir yaklaşım, hazırlama prosesi sırasında çeşitli prosesler yoluyla ortama sürfaktan eklemek olmuştur. Son yıllarda, sürfaktanların uygulamaları çözünürleştirme ve temizleme gibi klasik alanlardan nano veya mezo yapıları malzemelerin sentezinde güçlü araçlar olma yönünde genişlemiştir. Gözenek oluşturma amacıyla kullanılan sürfaktanın termal işleme veya ekstraksiyonla uzaklaştırılması sonucu büyük yüzey alanlı ve gözenek hacimli mezo gözenekli materyaller elde edilebilmektedir. Birçok durumda amorf TiO_2 'nin kristalizasyonunun geliştirilmesi ve gözenek oluşturuju ajanların sentez sonunda yapıdan uzaklaştırılması için yapılan kalsinasyon işlemi mezo gözenekli iskelet yapısının çökmesine neden olabileceği de dikkate alınmalıdır [30-35]. Bu bilgiler ışığında, sürfaktan içermeyen duruma göre; sürfaktan içeren fotokatalizörlerin fotoaktifliklerinin daha etkili olması beklentisi ile bu tez çalışması planlanmıştır. Bu bakış açısından yapılan tez çalışmasının amacı, sürfaktan katılmasının TiO_2 'nin yapısında ve yüzeyinde ne gibi değişiklikler yaratacağını ve fotokatalitik özelliklerini nasıl değiştireceğini ortaya koymaktır.

1.2. Kapsam ve Yöntem

Tez çalışması kapsamında yürütölen deneysel çalışmalar; fotokatalizörlerin sentezi (hidrotermal ve şablonlama yöntemi), yapılarının karakterizasyonu ve elde edilen katalizörlerin sulu çözeltideki Rodamin B'nin parçalanmasındaki etkinliğinin belirlenmesi şeklinde gruplandırılabilir. Bu çalışmada sentez çalışmaları:

1. Metal alkoksitten çıkılarak saf TiO_2 fotokatalizörünün sentezi
2. Metal alkoksitten çıkılarak hazırlanan TiO_2 solüne farklı miktarlarda sürfaktan eklenerek ürünlerin sentezi
3. Sentezlenen ürünlerin farklı sıcaklarda kalsine edilmesiyle gözenek boyutları farklı olan TiO_2 temelli fotokatalizörlerin sentezi şeklinde sunulmuştur.

Sentezlenen fotokatalizörler çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle test edilmiş, yüzey ve yapısal özellikleri en uygun yöntemle belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca bunların fotokatalitik etkinlikleri, seçilmiş bir organik kirlilik olan Rodamin B'ye karşı araştırılmış ve fotokatalitik etkinliklerinin tayini ise UV/vis spektrometresi kullanılarak yapılmıştır.

1.3. Literatür Özeti

Sümfaktan yardımı ile TiO₂ hazırlanmasına ilişkin daha önceki yıllarda yapılan çalışmalardan örnekler aşağıda ve Çizelge 1.1'de verilmiştir.

R. Rahimi ve çalışma arkadaşları, sol-jel metodu ile mezogözenekli ve vanadyum katkılı titanyum (V-TiO₂) fotokatalizörlerini farklı sümfaktanlar kullanarak sentezlemişlerdir. Yapılan çalışmada sümfaktanların fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisi araştırılmıştır. V-TiO₂ sentezinde sümfaktan olarak Gemini, Pluronik F127, Pluronik P123, CTAB, Heksadesilamin ve PEG-6000 kullanılmıştır. Katalizörler FT-IR, XRD, SEM, EDX, BET ve DRS ölçümleri yapılarak karakterize edilmiştir. Metil Oranj boyasının fotokatalitik parçalanmasında en yüksek aktiviteyi Gemini sümfaktanının kullanıldığı V-TiO₂ katalizörü göstermiştir. Sümfaktanların fotokatalitik aktivite ve yapı üzerinde önemli bir rol oynadığı görülmüştür [36].

Diğer bir çalışmada; N. Wetchakun ve çalışma arkadaşları, sol-jel metodu ile TiO₂ nanopartiküllerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerin optik özellikleri UV/vis spektrofotometresi ile karakterizasyonu ise XRD, TEM ve BET ile incelenmiştir. TiO₂ nanopartikülleri 3 saat 400°C de kalsinasyonunda en yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir (97 m²g⁻¹). Anataz-rutil faz değişiminin 500 ve 600°C arasında olduğu bulunmuş ve 600°C'de tamamen rutil fazına dönüşmüştür. 400°C ve 600°C arasındaki kalsinasyon sıcaklığında nanopartiküllerin ortalama partikül boyutu 10-50 nm arasında değişmektedir. Sonuç olarak kalsinasyon sıcaklığının artması ile aglomerasyon ile partikül boyutlarının büyüdüğü ve spesifik yüzey alanının azaldığı görülmektedir [37].

Çizelge 1.1. Literatür Özeti

Katalizör	Katalizör Hazırlama Yöntemi	Sümfaktan	Organik Kirlilik	Kalsinasyon süresi ve sıcaklığı (°C)	Ortalama Gözenek Boyutu (nm)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Kaynak Numarası
TiO ₂	Hidrotermal	CTAB/Üre (1.5g/0.1g)	Metilen Mavisi	-	13.84	0.35	38
Vanadyum katkılı TiO ₂	Sol-Jel	Gemini			5.1	0.19	36
		Pluronik F127			7.3	0.17	
		Pluronik P123	Metil	5 saat / 400	7.8	0.16	
		CTAB	Oranj		8.6	0.15	
		Heksadesilamin PEG 6000			8.9	0.14	
TiO ₂	Sol-Jel	Pluronik P123	Metil	4 saat / 400	12.4	0.33	39
		Polietilenimin	Oranj		11.3	0.17	
TiO ₂	Hidrotermal	CTAB	Metilen Mavisi	4 saat / 500	5.32	0.24	40
Azot-Lantan katkılı TiO ₂	Sol - Jel	Brij 98 / CTAB	-	4 saat / 400	7.00	2.10	30
TiO ₂	Sol – Jel	Tween 20	Keratin	500	5.20	0.16	41
TiO ₂ – P25	Sol – Jel	Tween 20	Keratin	15 dk / 500	12.2	0.11	32
TiO ₂	Sol – Jel	Tween 20	4-klorfenol	1 saat / 500	-	0.18	42
Platin katkılı TiO ₂	Sol – Jel	LAHC	-	4 saat / 500	5.06	0.16	35
TiO ₂	Sol – Jel	CTAB	-	1 saat / 550	400	-	43

Çizelge 1.1.'in devamı

Katalizör	Katalizör Hazırlama Yöntemi	Süfaktan	Organik Kirlilik	Kalsinasyon süresi ve sıcaklığı (°C)	Ortalama Gözenek Boyutu (nm)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Kaynak Numarası
TiO ₂	Hidrotermal	Lutensol-AT18	-	400 – 600	5.1 – 9.2	-	44
TiO ₂	Sol – Jel	TX-100	Metil Oranj	350 – 450	4.9 – 6.6	0.36 – 0.34	31
TiO ₂	Sol – Jel	Tween 80	4-klorfenol	1 saat / 250 1 saat / 800	5.8 44.6	0.51 0.05	45
TiO ₂	Sol – Jel	CTAB	-	5 saat / 550	12.6	0.19	46
TiO ₂	Hidrotermal	CTAB	RhB	6 saat / 400 6 saat / 600	2.5 2.8	2.10 0.56	47
TiO ₂	Sol – Jel	Pluronic P123	Metilen Mavisi	6 saat / 500	4.2	0.33	48
TiO ₂	Sol – Jel	LAHC		1 saat / 700 24 saat / 700	6.76 12.24	0.09 0.02	49
TiO ₂	Sol – Jel	Oktadesilamin	Fenol	-	1.5	0.23	50
TiO ₂	Hidrotermal	Polietilen glikol	-	-	6.63	0.09	51
TiO ₂	Sol – Jel	CTAB	-	4 saat / 350	3.08	0.25	52
TiO ₂	Hidrotermal	Desilamin	-	-	2.32	-	53

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Heterojen Fotokataliz

Yükseltgenme, dehidrojenleme, hidrojen transferi, metal birikimi, su detoksifikasyonu, döteryum-alkan izotopik yer değiştirmesi gibi çok çeşitli tepkimeleri içine alan heterojen fotokataliz; katalizör varlığında foto reaksiyonun hızlandırılması olarak tanımlanır. Bu proses gaz fazı, sıvı faz ve sulu çözelti gibi çeşitli ortamlarda uygulanabilir. Bir heterojen fotokataliz tepkimesi, aşağıdaki kademeler üzerinden yürümektedir:

1. Reaktiflerin akışkan ortamından katalizör dış yüzeyine transferi,
2. Tepkimeye giren reaktiflerin tümünün ya da bir kısmının katalizör üzerinde adsorplanması,
3. Adsorplanmış fazda a) Katı tarafından fotonun adsorplanması b) Elektron ve boşlukların oluşması c) Elektron transferi tepkimeleri,
4. Katalizörün dış yüzeyinden ürünlerin desorpsiyonu,
5. Son ürünlerin akışkan ortamına transferi

Fotokatalitik tepkime adsorplanmış fazda gerçekleşir. Bilinen kataliz tepkimelerinden farkı, aktivasyonun termal yolla değil de fotonik yolla yapıyor olmasıdır [54,55] .

Fotokatalizör kullanmaksızın uygulanan fotoliz tepkimesi, fotokatalizör varlığındaki fotoliz tepkimesine göre daha düşük etkinlikte yürüdüğünü gösteren çok sayıda çalışma literatürde yer almaktadır. Örneğin sulu TiO₂ süspansiyonu içinde 2-klorfenol ve 3-klorfenolün foto bozunması katalizör yokken yapılan fotolitik tepkimeninkine göre daha hızlı gerçekleşmiştir [56]. Benzer şekilde sulu TiO₂ süspansiyonunda 1,10-diklordekan'ın direk fotolize göre daha etkin bir şekilde foto bozunmaya uğradığı görülmektedir [57].

Fotokatalitik prosesin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür:

1. Bu proses, yenilenebilir ve kirlilik içermeyen güneş enerjisini kullanma kapasitesi ile enerji-yoğun alışılmış işlem yöntemlerine bir alternatif olarak sunulabilir.
2. Tepkime koşulları ılımlıdır ve daha az kimyasal girdiye ihtiyaç duyulur.
3. İkincil atık oluşumu minimal düzeydedir.
4. Bu proses farklı atık su akıntılarında çeşitli tehlikeli bileşiklerin yok edilmesinde kullanılabilir [58].

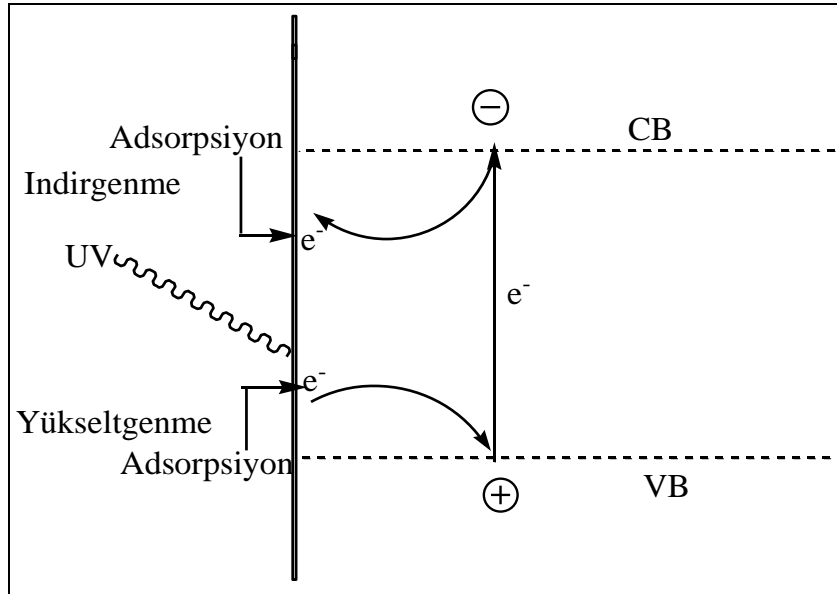
2.2. Fotokatalizin Temel Prensipleri

Bir yarıiletken bant boşluk enerjisi eşit veya daha büyük enerjili fotonlarla uyarıldığı zaman, bu fotonların absorplanması ile iletkenlik bandında serbest elektronlar ve valens bandında boşluklara ayrılan elektron-boşluk çiftleri ortaya çıkar. Bir akışkan faz (gaz veya sıvı) içinde kendiliğinden adsorpsiyon olur ve her bir adsorbatın redoks potansiyeline göre alıcı moleküllere doğru bir elektron aktarımı meydana gelir. Diğer taraftan pozitif foto boşluklar verici moleküllere aktarılır.



Bunu takiben, oluşan her bir iyon ara ürünler ve son ürünleri oluşturmak üzere adsorbatlarla tepkimeye girerler. 1-3 tepkimelerine göre katalizörün fotonik uyarılması tüm katalitik sistemin aktivasyonunun başlangıç basamağı olarak görülür. Böylelikle etkin bir fotonun bir reaktan, foton akışının ise özel bir akışkan faz olduğu düşünülebilir [54].

Şekil 2.1 foto uyarılmış bir yarıiletkende elektron-boşluk çiftinin oluşumunu ve bu çiftlerin yarıiletken yüzeyinde adsorplanarak tepkime verdiklerini göstermektedir.



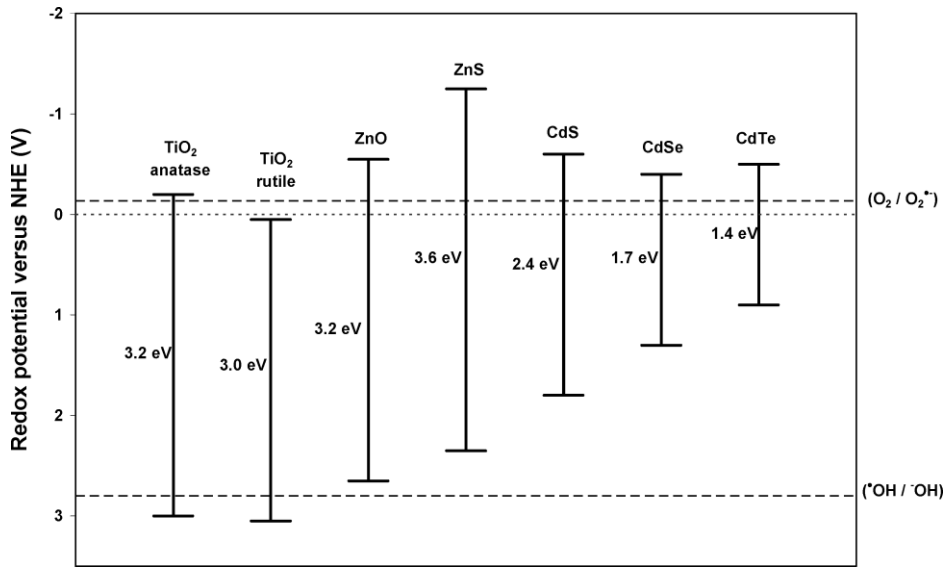
Şekil 2.1. Bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı

2.3. Fotokatalizörler

Fotokatalitik oksidasyon için seçilen bir fotokatalizör aşağıda sıralanmış özelliklere sahip olmalıdır:

1. Fotokararlı olmalı
2. Kimyasal ve biyolojik olarak inert olmalı
3. Toksik olmamalı
4. Kolay temin ediliyor olmalı ve ucuz olmalı
5. Valens (VB) ve İletkenlik (CB) bantlarının redoks potansiyellerinin adsorbatların redoks potansiyeline uygun olmalı

Üzerinde çalışma yapılan yarıiletkenlerin çoğu metal oksitler (TiO_2 , ZnO gibi) ve sülfürlerdir (CdS , ZnS gibi). Kullanılan bazı yarıiletkenlerin VB ve CB konumları, bant boşlukları ve ($\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ ve $^{\bullet}\text{OH}/\text{OH}^-$) çiftlerinin standart redoks potansiyelleri Şekil 2.2’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Bazı yarıiletkenlerin VB ve CB konumları, bant boşlukları

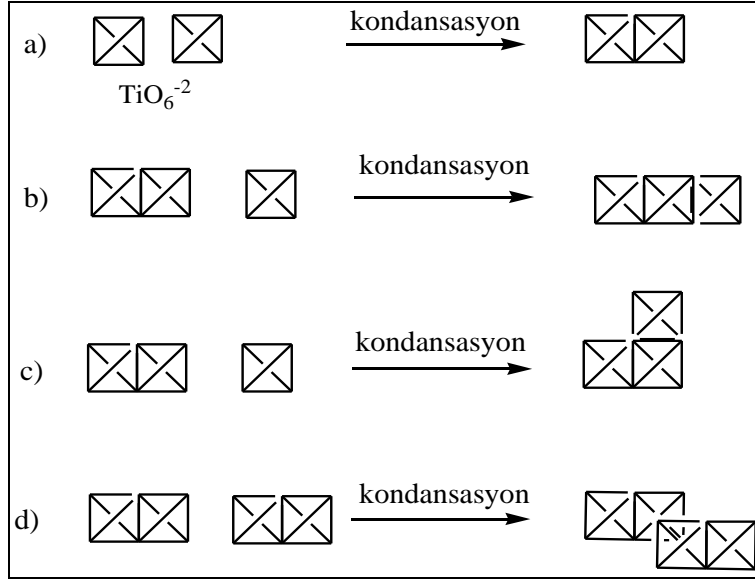
Elektron-boşluk çiftleri yarıiletken yüzeyine göç ettikten sonra bu çiftler uygun redoks potansiyeline sahip adsorbatlarla redoks tepkimesine girebilirler. Eğer VB'nin redoks potansiyeli adsorbatinkinden daha pozitifse VB boşlukları adsorplanmış bileşikleri yükseltgeyebilir.

Benzer şekilde, CB'nin redoks potansiyeli adsorbatlarından daha negatifse CB elektronları adsorplanmış türleri indirgeyebilir. Uygun bir adsorban yoksa elektron-boşluklar yeniden birleşmesi gerçekleşir.

Bu katalizörler arasında TiO_2 katalizörü, yukarıda bahsedilen özelliklere sahip olduğundan oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, hem anataz hem de rutil TiO_2 'nin VB redoks potansiyelleri $\bullet OH/OH^-$ redoks çiftinininkinden daha pozitiftir. Sonuç olarak, adsorplanmış su ve hidroksil grupları hem anataz hem de rutil TiO_2 yüzeylerinde yükseltgenir. Şekilde gösterilen diğer yarıiletkenler için bu durum söz konusu değildir. Her iki TiO_2 kristal fazlarından anataz kristallerinin fotokatalitik aktivitesinin rutil fazındakine göre daha yüksek olduğu bilinmektedir. Anataz TiO_2 'nin CB seviyesinin redoks potansiyelinin daha negatif olması bu durumu kısmen açıklamaktadır. Rutil TiO_2 'nin CB elektronları moleküler oksijeni süper oksit radikallerine indirgeyemezken anataz TiO_2 'nin CB elektronları indirgeyebilir. Rutildeki bu durum, daha yüksek derecede elektron-boşluk çiftinin birleşmesiyle sonuçlanabilir [59].

2.3.1. TiO_2 fotokatalizörünün yapısal özellikleri

TiO_2 doğada amorf veya kristal halde mevcut olabilir. Amorf şekli fotokatalitik olarak inaktiftir. Anataz, rutil ve brokit kristal şekillerinden özellikle anataz yapıdaki TiO_2 , fotokatalitik uygulamalarda çok kullanılmaktadır. Anataz ve rutilin her ikisi de tetragonal yapıda iken, brokit ortorombik yapıya sahiptir. TiO_2 'nin bu üç kristal yapısı TiO_6^{-2} birimlerinden oluşur ve bu birimlerin farklı şekillerde bağlanmasıyla rutil, anataz ve brokit yapıları oluşmaktadır. Bu üç kristal şeklinin oluşum mekanizması aşağıda şematik olarak gösterilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Rutil, anataz ve brokit oluşum mekanizmaları

Çözeltide, iki oktahedron bir bağ oluşturmak üzere bağlanır. (Şekil 2.3a) Üçüncü oktahedronun yeri rutil (Şekil 2.3b) veya anataz/brokitin (Şekil 2.3c-d) oluşumunu belirler. Birinci opsiyonda, TiO_2 oktahedra lineer bir düzenleme olacak şekilde bağ oluşturur. Bu lineer düzenleme çok karardır. Çünkü bu durumda elektrostatik itme enerjisi en düşük seviyededir. Böylece oluşan rutil yapısı termodinamik olarak en karardır bir yapıdır. İkinci opsiyonda, oktahedronlar birbirlerine dik açılarla bağlanır ve anatazın temel yapısını oluşturur. Üçüncü opsiyonda ise, oktahedron kenarları şekilde görüldüğü gibi paylaşılarak bağlanır. Bu şekilde düzenlenme brokit yapısını oluşturur [60].

Rutil, anataz ve brokit kristallerindeki Ti-O ve O-O bağ uzunlukları Çizelge 2,1' de gösterilmiştir.

Çizelge 2,1. Rutil, anataz ve brokit kristallerindeki Ti-O ve O-O bağ uzunlukları

Kristal Fazları	Ti-O (Å)	O-O (Å)
Rutil	1.91-1.94	2.43
Anataz	1.92-1.95	2.43
Brokit	1.87-2.04	2.49

Bağ uzunluğu artmasıyla bir bağ içindeki orbital etkileşimlerin derecesi azalır. Çizelge 2.1'den görüleceği gibi brokitte Ti-O ve O-O bağ uzunlukları en uzun iken, rutilde bu bağlar en kısadır. Bundan dolayı, rutilde orbital etkileşimleri en kuvvetli, brokitte ise zayıftır [61].

2.3.2. TiO₂ fotokatalizörlerinin sentez yöntemleri

TiO₂ Fotokatalizörlerinin sentezi için;

- 1) Sol-jel yöntemi
- 2) Hidrotermal yöntem
- 3) Solvotermal yöntem
- 4) Direk oksidasyon yöntemi
- 5) Kimyasal buhar biriktirme yöntemi
- 6) Fiziksel buhar biriktirme yöntemi
- 7) Elektrolizle biriktirme ve
- 8) Mikrodalga yöntemlerinden yararlanılmaktadır [62].

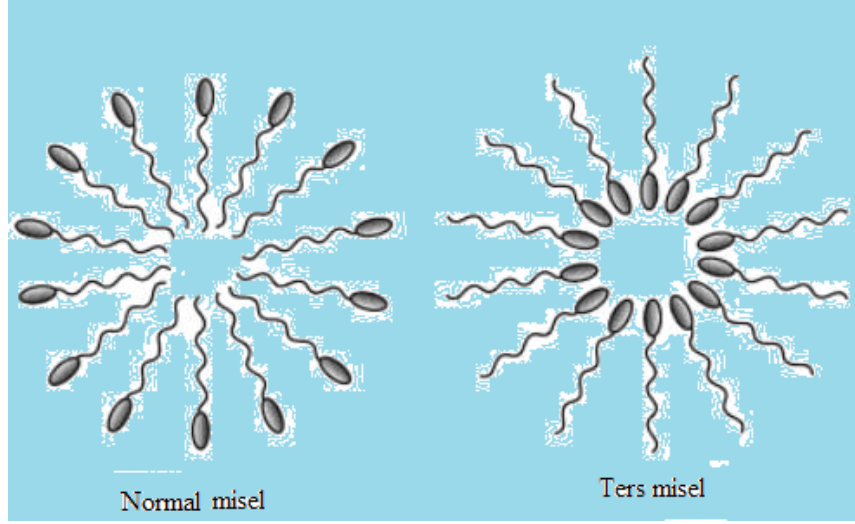
2.4. Sürfaktanlar

Sürfaktanlar [63-64], bir sıvının yüzey gerilimini düşüren ıslatıcı maddelere denir. Bu bileşikler, amfifilik özelliğe sahiptirler. Yapılarında polar ve apolar gruplar olmak üzere birbirinden farklı özellik gösteren iki kısmı aynı yapıda bulunduran genellikle organik kökenli bileşiklerdir. Basit sürfaktanların “baş-kuyruk modeli” denilen sembolik gösterimi yaygın bir şekilde kullanılmakta olup Şekil 2.4.a’da görüldüğü gibi “baş” hidrofilik grubu, “kuyruk” ise hidrofobik grubu temsil etmektedir.



Şekil 2.4. Sürfaktanların a) baş-kuyruk gösterimi b) yağ-su arayüzeyinde ve c) su-hava arayüzeyinde yönelmeleri

Eğer bu moleküller hava-su veya yağ-su ara yüzeyinde bulunurlarsa, hidrofilik baş grupları sulu faza ve lipofilik hidrokarbon zincirleri hava ya da yağ fazına yönelir (Şekil 2.4.b-c). Kolloidal bir çözeltide dağılmış sürfaktan moleküllerinin kümelenmiş haline misel denir. Miseller ancak kritik misel derişiminin üzerinde meydana gelmektedir. Sulu çözeltilerde miseller normal ve ters olmak üzere iki farklı şekilde oluşmaktadır.

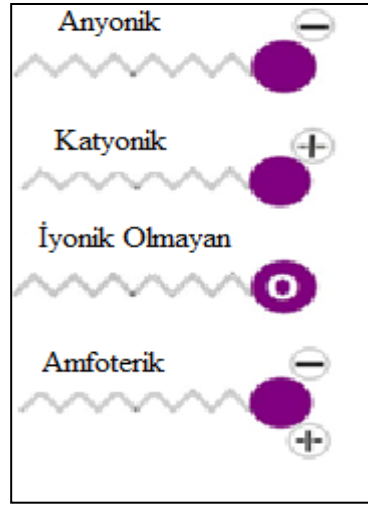


Şekil 2.5. Sulu çözeltide oluşan normal ve ters misel yapısının şematik gösterimi

Şekil 2.5' den görüldüğü gibi normal miselde (su içindeki yağ gibi) hidrofobik gruplar içeriye doğru, hidrofilik gruplar dışarıya doğru yönelmişken, ters miselde ise (yağ içindeki su gibi) yönelme bunun tam tersi şeklindedir.

2.4.1. Sürfaktanların sınıflandırılması

Sürfaktanlar köpük giderici, temizleyici (deterjan), emülgatör, ıslatıcı ve dağıtıcı olarak kullanılmaktadırlar. Sürfaktanlar genellikle yapılarında mevcut olan baş gruplara göre sınıflandırılırlar (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Sürfaktanların sınıflandırılması

Anyonik sürfaktanlar: Çözeltilerinde baş grupları negatif yüklüdür.

- Alkan karboksilik asit tuzları
- Alkan sülfonik asit tuzları
- Alkil-aromatik sülfonik asit tuzları
- Diğerleri: Fosfatlar, fosforik asit tuzları

Katyonik sürfaktanlar: Baş grupları pozitif yüklüdür.

- Amin tuzları
- Kuaterner amonyum tuzları

Amfoterik sürfaktanlar: Baş grupları hem negatif hem de pozitif yük taşır.

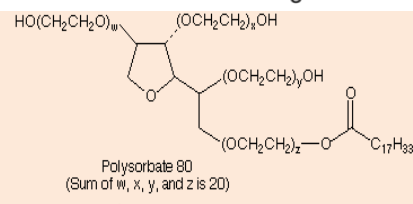
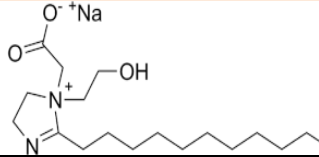
- Uzun zincirli amino asit tuzları
- Betainler

İyonik olmayan sürfaktanlar: Baş grupları yüksüz olanlardır.

- Uzun zincirli eterler
- Yağ asidi esterleri
- Amitler

Çizelge 2,2’de her bir sürfaktan sınıfı için verilen örneklerin formülleri ve adları yer almaktadır:

Çizelge 2.2. Sürfaktanların sınıflandırılması için örnekler

Sınıfı	Kimyasal Formülü	Adı
Anyonik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{ONa}$	Sodyum dodesilsülfat
Katyonik	$\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{15}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$	Setiltrimetilamonyum bromür
İyonik Olmayan	 <p>Polysorbate 80 (Sum of w, x, y, and z is 20)</p>	Tween 80
Amfoterik		Sodyum lauroamfoasetat

2.4.2. Tween 80 ile ilgili genel bilgiler

Bu tez çalışmasında gözenek oluşturmada şablon olarak kullanılan Tween 80'e ait bazı özellikler Çizelge 2,3'de verilmiştir [65].

Çizelge 2.3. Tween 80'in özellikleri

Molekül Formülü	$\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$
Molekül Ağırlığı	1310 g/mol
CAS Numarası	9005-65-6
İsmlendirilmesi	Polisorbat 80 Polioksietilen (20) sorbitan monooleat
Sürfaktan Sınıfı	İyonik olmayan
Kullanım Alanları	Yiyeceklerde Sağlık ve kişisel bakım ürünlerinde Tıpta Metalik nano-partiküllerin sentezinde

2.5. Boyarmaddeler

Boyarmadde terimi, uygulandığı materyale kalıcı bir renk veren kimyasal maddeler için kullanılmaktadır. Boyarmaddeler uygulandığı materyal ile kimyasal bir etkileşmeye girdiğinden kazıma, silme, yıkama vs. gibi etkilerle başlangıçtaki renksiz durumuna geri dönemezler. Bu bileşiklerin bir kısmı doğal olarak bulunduğu gibi önemli bir kısmı da sentez yoluyla elde edilebilirler.

Sentetik boyaların ilki 1856 yılında W.H.Perkin tarafından sentezlenmiş “Movein” isimli boyadır. Birkaç istisna dışında, bütün sentetik boyarmaddeler aromatik organik bileşiklerdir. Renkli bir maddenin boyarmadde olarak kullanılması için yapısında kromofor olarak bilinen renk verici ve ışığı absorblayıcı grupların bulunması ve boyanacak materyale kimyasal olarak bağlanmasını sağlayacak oksokrom grupların da bulunması gerekir. Oksokrom gruplar, ışığı absorplamadıkları halde kromofor piklerini daha uzun dalga boyuna kaydıran işlevsel gruplardır [66-67]. Boyarmaddelerin yapısında bulunan bazı kromofor ve oksokrom grupların formülleri ve adları Çizelge 2.4’de görülmektedir.

Çizelge 2.4. Boyarmaddelerin yapısında bulunan bazı kromofor ve oksokrom grupların formülleri ve adları

Kromofor grup	Adı	Oksokrom grup	Adı
-N=N-	Azo	-NH ₂	Amino
-N=N ⁺ -O ⁻	Azoksi	-NHCH ₃	Metil amino
-N=N-NH ₂	Azoamino	-N(CH ₃) ₂	Dimetil amino
-N=O	Nitrozo	-SO ₃ H	Sülfo
-C=O	Karbonil	-OH	Hidroksil
-C=C-	Etenil	-COOH	Karboksil
-NO ₂	Nitro	-CH ₃	Metil
C=NH	Azometin	-OCH ₃	Metoksi

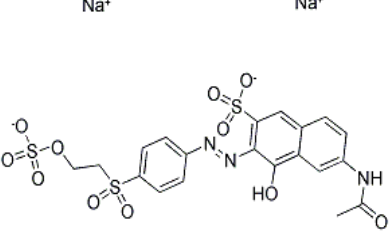
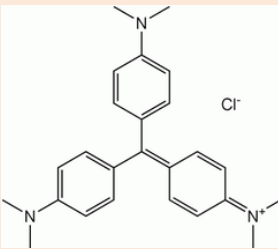
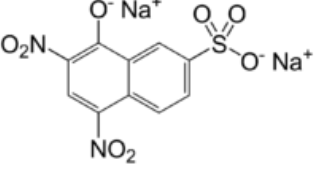
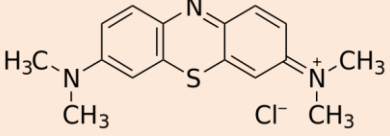
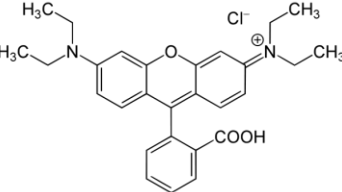
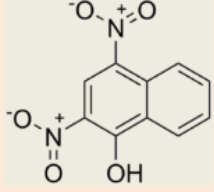
Boyarmaddeler kimyasal yapılarına ve uygulama (veya kullanım) özelliklerine göre iki şekilde sınıflandırılabilirler. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma yapılırken moleküllerinde bulunan kromoforik gruplar esas alınmıştır. Boyarmaddelerin sınıflandırılması ve bazı özellikleri Çizelge 2.5’de verilmektedir.

Çizelge 2.5. Boyarmaddelerin sınıfları, içerdikleri gruplar ve kimyasal özellikleri

Sınıfı	Kimyası	Özellikleri
Asidik	Azo, antrakinon, azin, ksanten, nitro, nitrozo	Anyonik bileşikler sudaki çözünürlüğü yüksek
Bazik	Azo, azin, ksanten, triarilmetan	Katyonik bileşikler sudaki çözünürlüğü yüksek
Direkt	Azo, ftalosiyanın, nitro	Anyonik bileşikler sudaki çözünürlüğü yüksek
Dispers	Azo, antrakinon, nitro	Koloidal dispersiyon sudaki çözünürlüğü düşük
Reaktif	Azo, antrakinon, ftalosiyanın	Anyonik bileşikler sudaki çözünürlüğü yüksek
Mordant	Azo, antrakinon	Anyonik bileşikler suda çözünür
Azoik	Azo	Azo grubu içerir.

Çizelge 2,6'de ise özellikle tekstil endüstrisinde çok kullanılan boyar maddelerden örnekler verilmiştir.

Çizelge 2.6. Tekstil endüstrisinde kullanılan bazı boyarmaddeler

 <p>Reaktif oranj 16 C.I. 18097, monoazo, anyonik, reaktif</p>	 <p>Kristal viyole C.I. 45170 triarilmetan, katyonik</p>	 <p>Naftol sarısı C.I. 10316 nitro, asidik</p>
 <p>Metilen Mavisi C.I. 52015 fenotiyazin, katyonik</p>	 <p>Rodamin B C.I. 45170 ksanten, katyonik</p>	 <p>Asit sarısı 24 C.I. 10315 nitro, asidik</p>

Bu tez çalışmasında, sentezlenen katalizörlerin fotokatalitik aktivitelerini incelemek üzere organik kirlilik olarak Rodamin B kullanılmıştır.

2.5.1. Rodamin B

Rodamin B boyası tekstil, gıda, ilaç endüstrileri ile mikrobiyolojik çalışmalarda renklendirici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca floresan özelliğinden dolayı suyollarının takibi amacı ile hidrojeolojik çalışmalarda yer almaktadır. Çizelge 2.6'da bileşiğin formülü, Çizelge 2.7'de ise bazı özellikleri görülmektedir [68].

Çizelge 2.7. RhB'nin özellikleri

Parametreler	Değerleri
Renk indeks no	45170
Renk indeks adı	Bazik viyole 10
İyonlaşması	Bazik
Kapalı formülü	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$
Mol kütlesi	479 g/mol
Kimyasal sınıflandırması	Ksanten
Renk	Kırmızımtrak menekşe
IUPAC adı	N-[9-(o-karboksifenil)-6-(diethylamino)-3H-ksanten-3-iliden] dietilamonyum klorür

2.5.2. Boyarmaddelerin toksik etkileri ve giderim yöntemleri

Bazik boyaların renk şiddetleri yüksek olduğundan derişimleri çok küçük bile olsa büyük ölçüde fark edilebilir özelliktedirler. Kompleks boyalar genellikle krom içerdiklerinden karsinojeniktir. Sudaki boya kirliliği hem suya güneş ışığının girmesini engellendiğinden hem de toksik maddeler içerdiğinden dolayı sudaki canlı yaşamı olumsuz yönde etkilemektedir. Azo boya effluentlerinde toksik aminleri bulduklarları için zarar vericidirler. Benzer şekilde antrakınon esaslı boyalar parçalanmaya karşı dayanıklı boyalardır. Rodamin B'nin solunum bölgesini, gözleri ve cildi tahriş ettiği rapor edilmiştir. Ayrıca, nörotoksik ve karsinojenik özellikleri deneysel olarak kanıtlanmıştır [69].

Boya içeren atık suların uygun ve etkili yöntemlerle giderilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla yararlanılan yöntemler üç ana başlıkta verilebilir:

- Kimyasal yöntemler: oksidasyon, kimyasal çöktürme, flokülasyon

- Fiziksel yöntemler: adsorpsiyon, membran filtrasyonu, iyon değişimi
- Biyolojik yöntemler: biyosorpsiyon, anaerobik ve aerobik prosesler

2.6. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin katı yüzeyinde tutunmasına “adsorpsiyon”, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına “desorpsiyon”, katıya “adsorban”, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise “adsorbat” denir. Adsorpsiyon ise, bir fazda bulunan atom veya moleküllerin diğer faza nüfuz etmesine denir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon arasındaki fark temsili olarak Şekil 2.7’de görölmektedir:

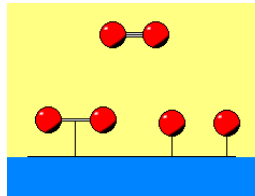
Adsorpsiyon-Absorpsiyon



Şekil 2.7. Adsorpsiyon ve absorpsiyon

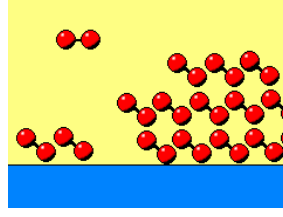
Adsorbat moleküller ile adsorban yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak 2 farklı adsorpsiyon tipi bulunmaktadır:

Fiziksel adsorpsiyon: Adsorban yüzeyi ile adsorbat madde molekülleri arasındaki fiziksel çekim kuvvetleri (Van der Waals kuvvetleri) sonucu oluşan adsorpsiyon şeklidir (Şekil 2.8). Etkileşim zayıf olduğu için desorpsiyon daha kolay ve hızlı olur.



Şekil 2.8. Fiziksel adsorpsiyon

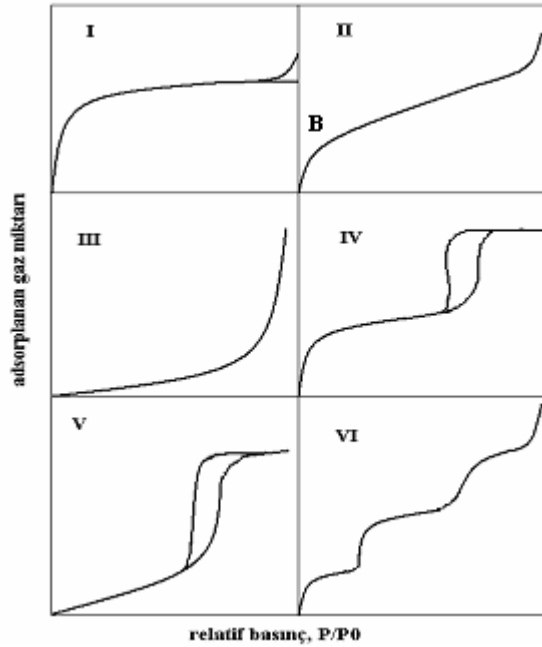
Kimyasal adsorpsiyon: Adsorban yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasındaki kuvvetli etkileşimler sonucu oluşur. Bu tür adsorpsiyonda kimyasal etkileşim söz konusu olduğu için daha güç desorpsiyon olur (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Kimyasal adsorpsiyon

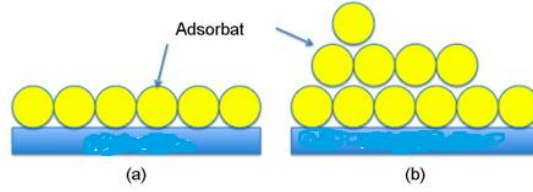
2.6.1. Adsorpsiyon izotermeleri

Sabit sıcaklıkta adsorbat miktarı ile denge derişimi veya basıncı (veya bağıl basıncı) arasındaki bağıntılara adsorpsiyon izotermeleri denilmektedir. Adsorpsiyon izotermeleri için ilk sistematik sınıflandırma Brunauer, Deming, Deming ve Teller (BDDT) tarafından yapılmıştır. İzotermeleri beş tipe ayıran BDDT sınıflandırması modern IUPAC adsorpsiyon izotermeleri sınıflandırmasının da çekirdeğini oluşturmaktadır. Ayrıca IUPAC sınıflandırması yalnızca kritik sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda adsorpsiyonu dikkate almaktadır. BDDT izotermeleri ve ilave izoterm tipi Sing tarafından daha sonra oluşturulmuştur. IUPAC sınıflandırmasını tamamlayan bu izoterm Şekil 2.10'da gösterilmektedir [70].



Şekil 2.10. IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izoterm tipleri

Tip I izotermi, mikrogözenekli (gözenek boyutu: $< 2\text{nm}$) adsorbanları karakterize eder. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında, gözenekler tümüyle dolarak adsorpsiyon tamamlanmış olur (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. a) Monomoleküler, b) multimoleküler adsorpsiyon

Tip II izoterm şeklinden başlangıçta hızlı bir adsorpsiyon olduğunu, dönüm noktasına gelince tek tabaka oluşumunun tamamlandığını anlaşılır. Bu izoterme genellikle gözeneksiz ya da mikrogözenekli yapılardan daha büyük olan katımlarla çalışıldığında karşılaşılr. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi **Tip III izoterm** eğrisine benzemektedir. Adsorplama gücü düşük olan katımlardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. **Tip IV İzotermi**: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerisizi denir. Bu durum dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalmasıyla açıklanabilir. **Tip V İzotermi**: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplanma gücü düşük olan mezogözenekli (gözenek boyutu: $2\text{-}50\text{ nm}$) katımlardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir. **Tip VI** izotermine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katımlardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışması fotokatalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır.

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasalın Adı	Formülü	Firma Adı
Titanyum (IV) n-Bütoksit, %99	Ti(OBu ⁿ) ₄	AlfaAesar
n-Propanol	C ₃ H ₇ OH	Sigma Aldrich
Tween 80	C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆	Sigma Aldrich
Hidroklorik Asit, %37	HCl	Riedel-de-Haen
Rodamin B	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	Sigma Aldrich

3.1.2. Kullanılan cihazlar ve yardımcı gereçler

Çalışmalar sırasında kullanılan cihaz ve yardımcı gereçlerin markaları ve hangi amaçla kullanıldıkları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan cihaz ve yardımcı gereçlerin özellikleri

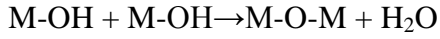
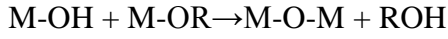
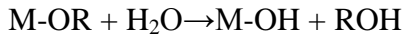
Cihazın Adı	Markası	Kullanma amacı
Hidrotermal Ünite	Berghof BTR-2000A	Fotokatalizör sentezinde
UV/vis/NIR	Varian Carry 5000	Çözültide kalan boya miktarının belirlenmesinde
Partikül Boyut Analiz Cihazı	Malvern Zeta-Sizer Nano series Nano-ZS	Sol içinde parçacık boyut dağılımlarını belirlemede
SEM	Dijital LEO-EVO 40	Katalizörlerin yüzey yapılarının incelenmesinde
BET Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı	Micromeritics ASAP 2000	Katalizörlerin spesifik yüzey alanlarını belirlemede
XRD	Rigaku Geigerflex D Max/B Model	Katalizör kristal fazlarının belirlenmesinde
Işınlandırma Ünitesi	Erichsen SolarBox 1500	Boya degradasyonunda
Vakum etüvü	Binder VD 23	Katalizör kurutmada
Kül fırını	Lenton	Katalizör kalsinasyonunda
Santrifüj	Universal 320R	Katalizörü ortamdaki ayırmada
FTIR	Varian 1000	İşlevsel grupları belirlemede

3.2. Yöntem

Fotokatalizörlerin sentezinde

- Sol-jel yöntemi
- Hidrotermal yöntem
- Şablonlama (templating) yönteminden yararlanıldı.

Sol-jel yöntemi: Moleküler bir başlatıcıdan çıkılarak metal oksitlerin elde edildiği yöntemdir. Başlatıcı olarak genellikle metal alkoksitler kullanılır. Aşağıdaki tepkimelerde görüldüğü gibi; metal alkoksidin hidrolizi ve polikondansasyonu ile metal oksitler elde edilmektedir.



Bu tepkimelerin bağıl hızları oluşan metal oksitin yapı ve özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu yöntemle elde edilen ürün amorf yapılıdır. Ürünün fotokatalitik aktivite gösterebilmesi için kristal yapılı olması gerekmektedir. Bu amaçla, sol-jel türevli ürünlere hidrotermal proses uygulandı.

Hidrotermal yöntem: Bu yöntemin esası sol-jel tepkimelerine dayanmaktadır. Bir başka deyişle, sol-jel tepkimelerinin yüksek basınçta ve nispeten düşük sıcaklıklarda sonlanmasıdır. Bir hidrotermal işlem için tepkime karışımının konulduğu teflon kap yüksek basınca dayanıklı kaba yerleştirilir. Ağzı sıkıca kapatıldıktan sonra otoklava yerleştirilir ve sistemin sıcaklık ayarı yapılır. İşlem bittiğinde nanoyapılı kristaller elde edilir. Bu yöntem dar parçacık boyut dağılımlı, daha az kusur içeren, kristalitesi yüksek nanokristal yapıların elde edilmesi için ideal bir yöntemdir.

Şablonlama yöntemi: Metal oksitin sentezi aşamasında tepkime ortamına gözenek oluşturucu olarak polimerik yapılar, sürfaktanlar vs. gibi materyalleri katıp daha sonra uygun yöntemlerle yapıdan bunların uzaklaştırılması sonucu farklı gözenek boyutlu nanoyapıların elde edilmesidir. Bu tez çalışmasında, gözenek şablonu olarak Tween 80 kullanıldı ve sürfaktanı yapıdan uzaklaştırmak için 5 farklı sıcaklıkta kalsinasyon yapıldı.

3.2.1. TiO₂ fotokatalizörlerinin sentezi

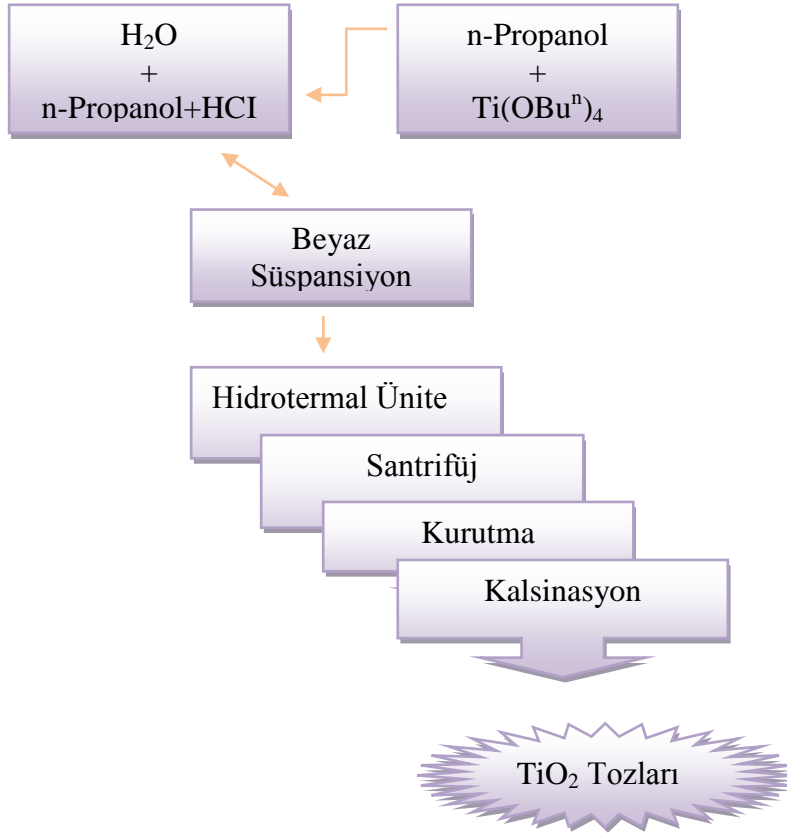
TiO₂ fotokatalizörlerinin sentezi için metal alkoksit olarak titanyum tetra-n-bütoksit kullanıldı. Önce su, hidroklorik asit ve n-propanol 'den oluşan A çözeltisi hazırlandı. Sonra Ti(OBuⁿ)₄ n-propanol'deki çözeltisi hazırlandı (B çözeltisi). Hazırlanan çözeltilerdeki Ti(OBuⁿ)₄/n-propanol/H₂O/HCl mol oranları sırasıyla 1 / 50 / 50 / 0,02 şeklindedir. Hazırlanan her iki çözelti magnetik karıştırıcı üzerinde 15 dakika karıştırıldı ve B karışımı A karışımının üzerine damla damla ilave edildi. Oluşan beyaz renkli süspansiyon magnetik karıştırıcı kullanılarak 1 saat karıştırıldıktan sonra, karışım teflon kaplara boşaltıldı. Daha sonra teflon kaplar çelik kaplara ve çelik kaplar da hidrotermal üniteye yerleştirildi. Hidrotermal ünite 2 saat 150°C de bekletilip oda sıcaklığında soğutulan ürün santrifüjlendi ve ayrılan katı ürün vakum etüvünde 40°C' de kurutuldu. Elde edilen ürün kül fırınında beş farklı (300°C, 400°C, 500°C, 600°C ve 700°C) sıcaklıkta bir saat kalsine edildi. Sonuç olarak biri kalsine edilmemiş olmak üzere toplam 6 adet farklı yapı ve özellikte katalizör elde edilmiş oldu.

Elde edilen ürünler, deney sonuçları yorumlanırken kolaylık sağlaması amacıyla kalsine edilmemiş ürün TiO₂ şeklinde, kalsine edilmiş ürünler ise TiO₂-X (X: Kalsinasyon sıcaklığı) şeklinde kodlanmıştır (birinci seri katalizörleri).

Hidrotermal yöntem ile TiO₂ taneciklerinin sentezinde kullanılan ünite Şekil 3.1 de, sentez şeması ise Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Hidrotermal Ünite



Şekil 3.2. Hidrotermal yöntem ile TiO₂ taneciklerinin sentezinin basit olarak şematik gösterimi

3.2.2. Sürfaktan içeren TiO₂ fotokatalizörlerinin sentezi

Sürfaktan içeren TiO₂ katalizörlerinin hazırlanmasında iki farklı mol oranında (sürfaktan/alkoksit: 0.02 ve 0.01) Tween 80 kullanıldı. Bu katalizörlerin sentezi Şekil 3.2'deki düzenek ve koşullarda aynı işlemler uygulanarak gerçekleştirildi.

Kalsine edilmemiş ürün yS+TiO₂ şeklinde (y: alkoksit/sürfaktan'ın mol oranı, S:sürfaktan), kalsine edilmiş ürünler ise yS+TiO₂-X (X: Kalsinasyon sıcaklığı) şeklinde kodlanmıştır (ikinci seri katalizörleri).

3.2.3. RhB'nin fotokatalitik olarak parçalanmasında kullanılan katalizörlerin aktivitelerinin belirlenmesi

UV ışığı altında RhB'nin parçalanmasında kullanılan toplam 18 adet katalizörün fotoaktivitelerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir:

- RhB'nin 50ppm derişimindeki stok çözeltisinden seyrelme yapılarak 20ppm derişimdeki RhB çözeltisi hazırlandı.
- RhB için maksimum dalga boyu bulundu. (555nm)

- Standart RhB çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon grafiği çizildi.
 - RhB çözeltileri (50ppm) 150 dakika katalizör eklenmeksizin UV ışığa maruz bırakıldığında boyanın sadece yüzde 8.0'ini parçalandı. (Fotoliz)
 - 0.025 gram katalizör tartılarak 25 ml 20 ppm RhB çözeltisine eklendi ve hazırlanan karışımda adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin kurulması için (60 dakika) karanlıkta bekletildi.
 - Karışım şeffaf kaba alınarak, ışınlatma (SolarBox) ünitesindeki Xe lambası (690 W/m^2 ışın şiddetindeki) altına konuldu ve 10 dakika UV ışığına maruz bırakıldı. Bu sürenin sonunda mikrofiltreden geçirilerek çözeltide parçalanmadan kalan RhB'nin derişimi UV/vis spektrofotometresi kullanılarak belirlendi. Bu işlem, RhB'nin derişiminde bir değişiklik olmayıncaya kadar tekrarlandı.
 - RhB'nin parçalanma yüzdesi (% Parçalanma) aşığıdaki formülden hesaplandı:
- $$\% \text{Parçalanma} = \frac{C_o - C}{C_o} 100 \quad (3.1)$$
- C_o ve C sırasıyla RhB'nin parçalanma öncesi ve parçalanma sonrası derişimlerini gösterir.

Fotokatalitik parçalanma için kullanılan ışınlandırma ünitesi cihazı Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Işınlandırma Ünitesi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. TiO₂ Fotokatalizörlerinin Sentezi

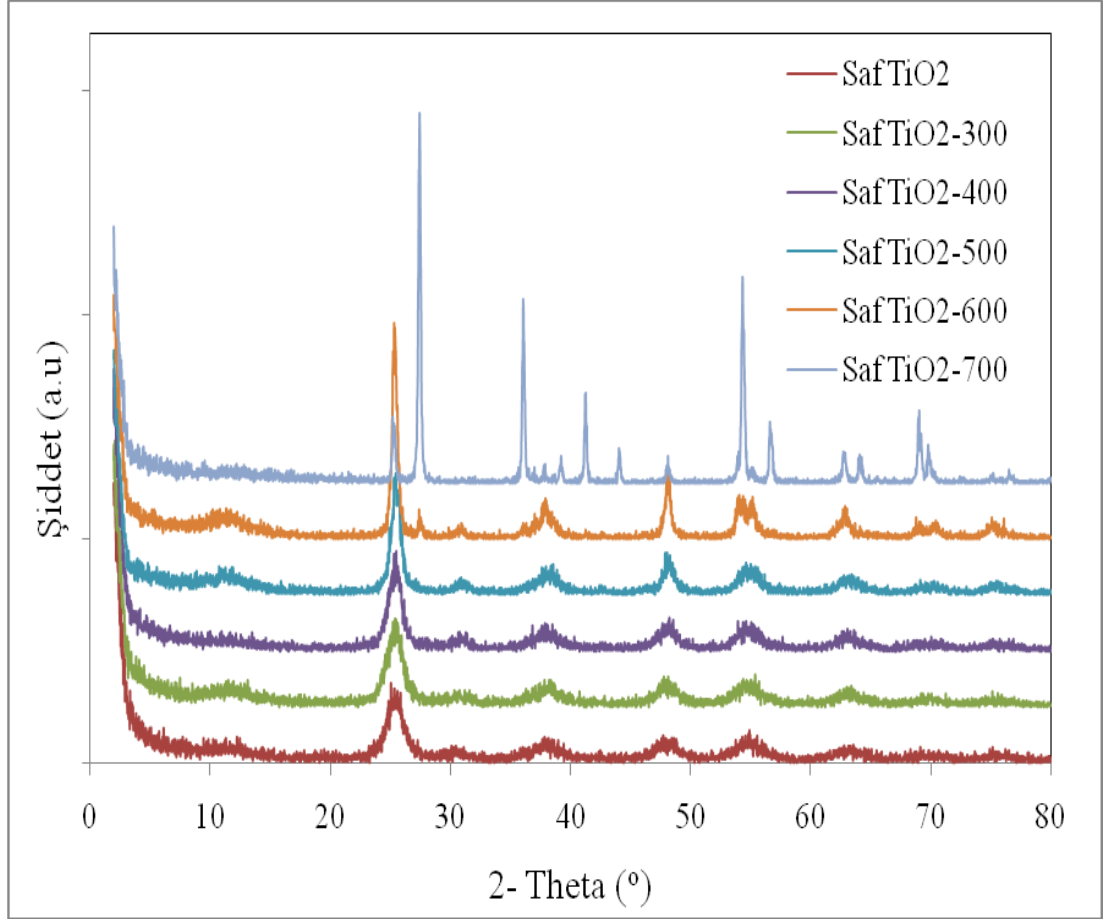
Bu çalışmada TiO₂ fotokatalizörleri elde etmek için bir modifiye sol-jel yöntemi kullanıldı. Metal alkoksitlerin sol-jel yöntemi esas olarak hidroliz ve kondenzasyon olmak üzere iki tepkime tipini içerir. Hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerinin bağıl katkıları, oluşacak oksitin yapı ve morfolojisini belirlemektedir. Tepkimede kullanılan su/alkoksit oranı, ortamın pH'sı ve sıcaklığı ve başlatıcı olarak kullanılan metal alkoksitlerin tipi gibi çeşitli parametrelere bağlı sentez koşulları ayarlanarak söz konusu tepkimelerin katkıları optimize edilebilir [71-72]. Çalışmamızda parçacık boyutu küçük TiO₂ nanoparçacıkları elde etmek amacıyla, alkoksit hidrolizi için stokiometrik olarak gerekli olandan oldukça büyük miktarda su kullanıldı. Nano TiO₂ parçacıklarının sol-jel sentezi için kullanılan fazla su, kondenzasyon tepkimesi başlamadan hidroliz tepkimesinin önemli ölçüde tamamlanmasını sağlamakta ve bunun sonucu olarak küçük boyutlu ve kristalitesi yüksek yapıların oluşmasına olanak sağlamaktadır. Aksi halde kristal oksitin oluşumu yapıda kalan alkil grupları tarafından sterik olarak engellenmektedir [73-74]. Tamamlanmış bir hidrolizi izleyen yavaş bir kondenzasyon tepkimesi ortamın düşük pH'sından da etkilenir. Çünkü asit katalizörü metale bağlı alkoksi gruplarını protonlayarak bu grupların kolay ayrılmalarını sağlamaktadır. Bu nedenle TiO₂ nanoparçacıklarını sentezlerken asit katalizörü kullanıldı. Bir modifiye sol-jel yöntemi olan hidrotermal yöntem ile oldukça düşük sıcaklıkta ve hatta kalsine etmeden elde edilen saf TiO₂'nin anataz kristal yapılı olması yukarıdaki açıklamaları desteklemektedir.

4.2. TiO₂ Fotokatalizörlerinin Karakterizasyonu

4.2.1. XRD analiz sonuçları

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş sürfaktan içermeyen ve iki farklı oranda sürfaktan içeren TiO₂ fotokatalizörlerinin kristal fazlarını, faz bileşimlerini ve kristal boyutlarını tesbit etmek için XRD analizleri yapılmıştır.

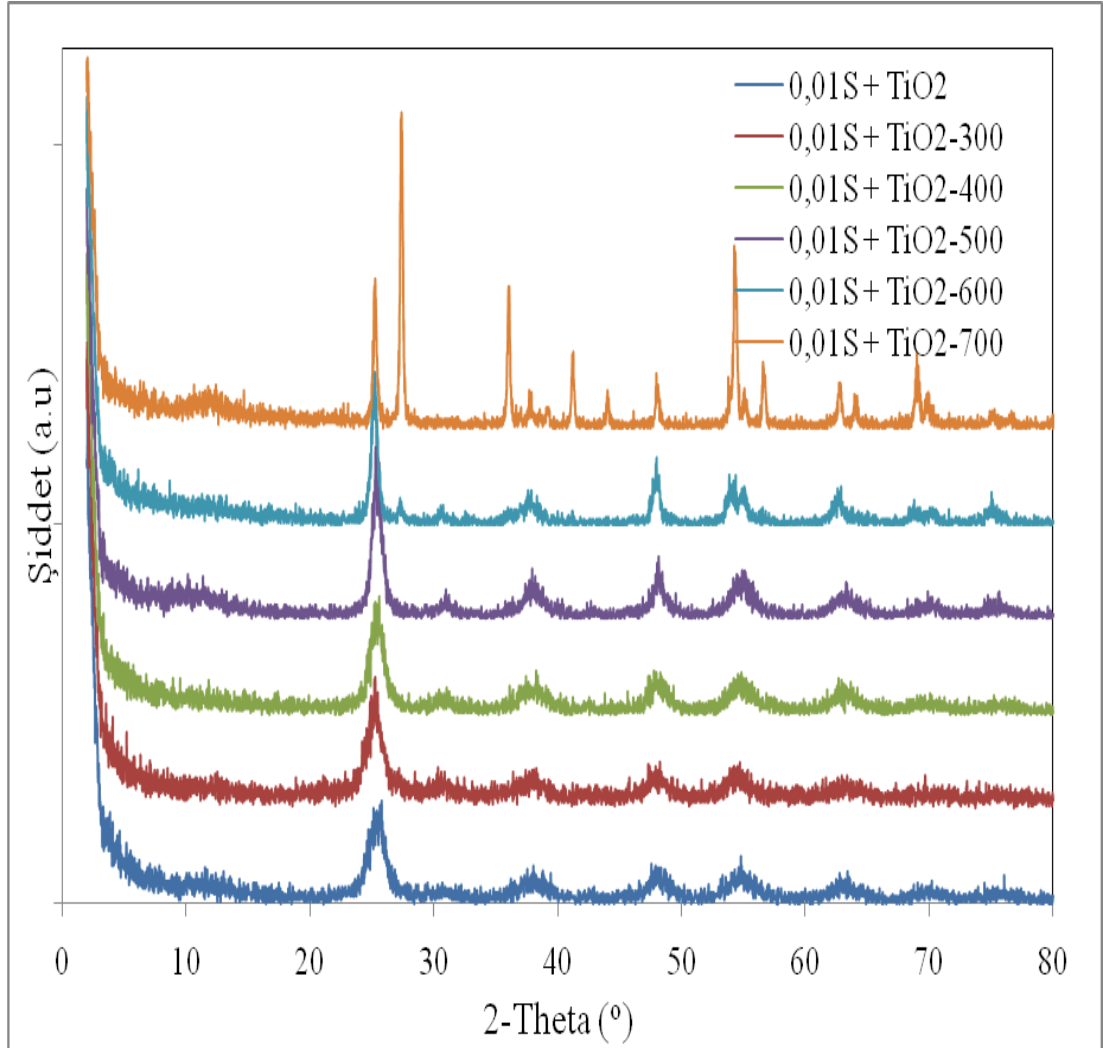
Şekil 4.1 sürfaktan içermeyen ve beş farklı sıcaklıkta kalsine edilmiş katalizörlerin XRD analiz sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve sürfaktan içermeyen TiO₂ katalizörlerine ait XRD spektrumları

Bütün katalizörlerin XRD spektrumlarında 2θ açısı 25.3° civarında anataz fazının (101) düzlemine karşılık gelen kuvvetli bir pik görülmektedir (Şekil 4.1). Ayrıca, 600°C ve 700°C sıcaklıklarında kalsine edilmiş katalizörlerin spektrumlarında bu pike ek olarak 2θ açısı yaklaşık olarak 27.3° olan ve rutil fazının (110) düzlemini gösteren bir pik görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça bu difraksiyon açılı pikler keskinleşmiştir. XRD spektrumlarında keskin pikler, yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında TiO₂ nanopartiküllerinin büyük boyutta olduğunu, geniş pikler ise düşük kalsinasyon sıcaklıklarında nanopartiküllerin küçük boyutlarda olduğunu gösterir. Yukarıda bahsedilen piklerin dışında kalanların 2θ değerleri uluslararası standart PDF#21-1272 (anataz) ve PDF#1276 (rutil) verileri ile karşılaştırılmış ve standartlara uygun olduğu tespit edilmiştir.

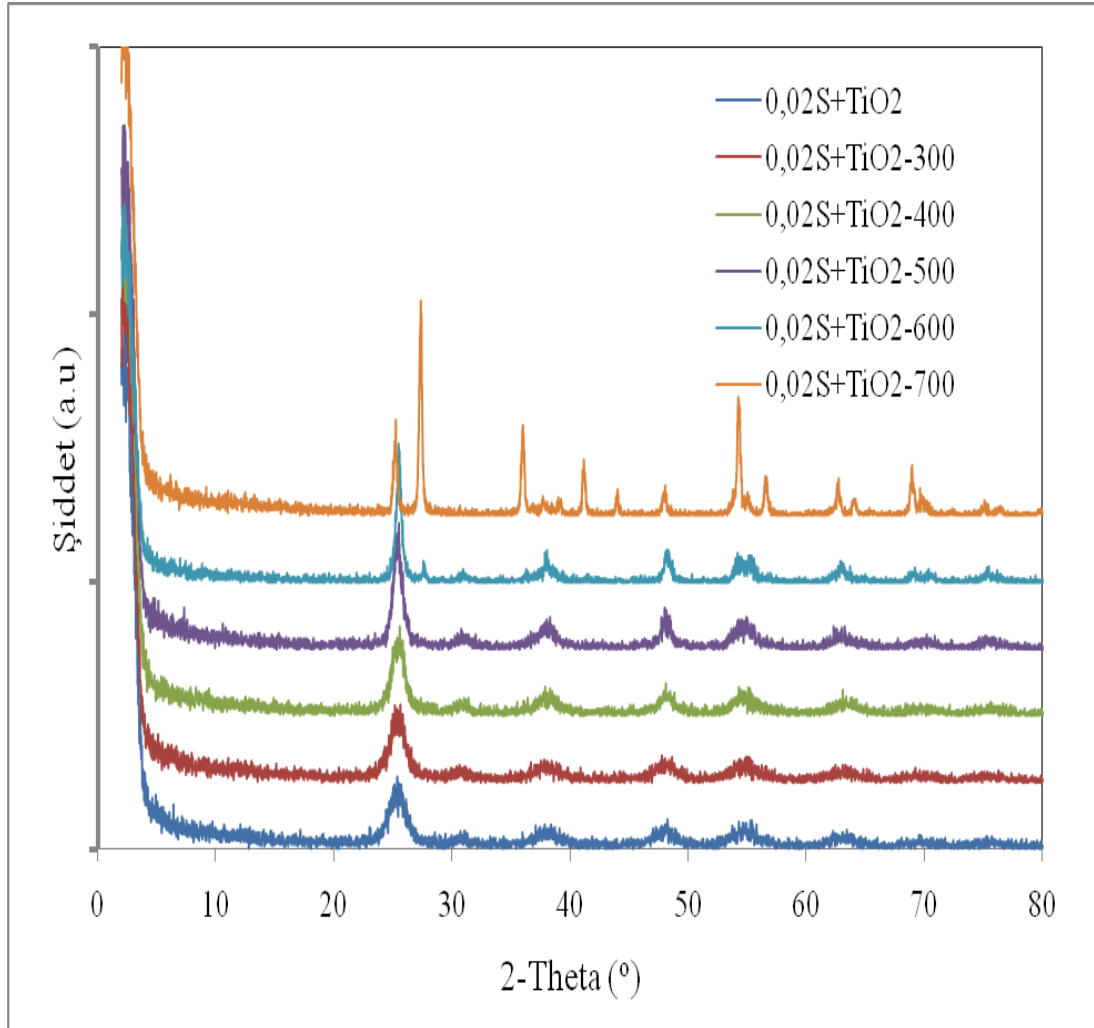
Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 ise iki farklı oranda sürfaktan içeren ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş TiO_2 fotokatalizörlerinin XRD spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş 0.01S + TiO_2 katalizörlerine ait XRD spektrumları

600°C'de kalsine edilmiş katalizörün verdiği piklerin açıları ve karşılık geldiği d_{hkl} düzlemleri sırasıyla; $2\theta = 25.18^\circ$ (101), 47.92° (200) ve 62.56° (204)'deki pikler anataz formundaki TiO_2 'ye, $2\theta = 27.34^\circ$ (110) ve 36.02° (101), 41.12° (111) ve 54.1° (211) deki pikler ise rutil formundaki TiO_2 'e aittir. 700°C'de kalsine edilmiş katalizörün aynı 2θ açılı konumlarında da anataz ve rutil fazına ait pikler gözlenmekte iken, kalsinasyon sıcaklıkları 600°C'ye kadar olanlarda ise sadece anataz fazına ait pikler görülmektedir.

Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.'deki XRD spektrumları karşılaştırıldığında bu spektrumların birbirine çok benzediği görülmektedir. Bu benzerlik hem 0.02S + TiO₂ serisinin hem de 0.01S + TiO₂ serisindeki katalizörlerin anataz ve rutil fazlarının 2θ değerlerinin birbirine çok yakın değerler olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş 0.02S + TiO₂ katalizörlerine ait XRD spektrumları

XRD verilerinden yararlanarak, Scherrer eşitliği ile nano boyuttaki TiO₂ taneciklerinin ortalama kristal boyutları hesaplanmıştır.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

D; ortalama kristal boyutunu(nm), λ ; X-ışını dalga boyunu ($\lambda = 0.1540$ nm), K; Scherrer sabitini ($K = 0.9$), β ; maksimum pik genişliğinin yarısını (radyan), θ ise Bragg açısını ifade etmektedir. Hazırlanan TiO₂ katalizörlerine ait ortalama kristal boyutları Çizelge 4.1 de listelenmiştir.

Bir TiO₂ örneğinin faz içeriği anataz, brokit ve rutil piklerinin integre edilmiş şiddetleri yardımıyla hesaplanır. Bir örnek anataz ve rutil fazları içeriyorsa rutilin ağırlık kesri (W_R) aşağıdaki (4.2) eşitliğinden hesaplanabilir:

$$W_R = \frac{A_R}{0.884A_A + A_R} \quad (4.2)$$

A_A anataz fazının (101) düzlemindeki pik şiddetini, A_R ise rutil fazına ait (110) düzlemindeki pik şiddetini göstermektedir. 0,884 değeri sabit k_A katsayısı olarak kabul edilir [75]. Hazırlanan TiO₂ katalizörlerinin anataz rutil oranları Çizelge 4.1 de gösterilmiştir.

Hazırlanan TiO₂ katalizörlerinin kristal boyutlarının kalsinasyon sıcaklığı ile doğru orantılı olarak arttığı ve 600°C'de TiO₂ kristallerinin anataz fazından rutil fazına dönüşmeye başladığı ve 700°C'de faz dönüşümünün arttığı görülmektedir (Çizelge 4.1). Aynı sıcaklıkta hazırlanmış katalizörlerin kristal boyutları karşılaştırıldığında ortama eklenen sürfaktanın TiO₂ nanokristallerinin gelişimini engellemediği de görülmektedir. Hem sürfaktan içeren hem de içermeyen TiO₂ katalizörlerinin XRD spektrumlarındaki piklerin 2θ değerlerinin birbirine çok yakın olması bu durumu desteklemektedir.

Kalsinasyon TiO₂ taneciklerinin kristalitesini arttırmak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. TiO₂ tanecikleri yüksek sıcaklıklarda kalsine edildiği zaman, amorf yapıdan anataz fazına, anataz fazından rutil fazına dönüşümler olabilmektedir. Anataz hazırlama koşullarına bağlı olarak, amorf yapıdan anataz fazına dönüşüm 350 – 450°C sıcaklık aralığında tamamlanmakta, anataz-rutil faz dönüşümü ise 600°C den 1100°C ye kadar farklı sıcaklık aralığında oluşabilmektedir [76-77].

Çizelge 4.1. Sentezlenen katalizörlere ait anataz-rutil oranları ve kristal boyutları

Katalizör	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Faz Bileşimi (%)	Cosθ (derece)	β (radyan)	Kristal Boyutu (nm)
TiO ₂		%100(A)	0.975	1,50x10 ⁻²	9.47
TiO ₂	300	%100(A)	0.975	1,60x10 ⁻²	8.88
TiO ₂	400	%100(A)	0.975	1,80x10 ⁻²	7.89
TiO ₂	500	%100(A)	0.975	1,30x10 ⁻²	10.93
TiO ₂	600	%90 (A)	0.975	8.48x10 ⁻³	16.76
TiO ₂		%10 (R)	0.971	5.39x10 ⁻³	26.47
TiO ₂	700	%10 (A)	0.975	6.24x10 ⁻³	22.78
TiO ₂		%90 (R)	0.971	4.06x10 ⁻³	35.16
0.01S + TiO ₂		%100(A)	0.974	1,70x10 ⁻²	8.37
0.01S + TiO ₂	300	%100(A)	0.975	1,20x10 ⁻²	11.85
0.01S + TiO ₂	400	%100(A)	0.975	1,30x10 ⁻²	10.93
0.01S + TiO ₂	500	%100(A)	0.975	1,10x10 ⁻²	12.92
0.01S + TiO ₂	600	%88 (A)	0.975	9.37x10 ⁻³	15.17
0.01S + TiO ₂		%12 (R)	0.971	4.93x10 ⁻³	28.95
0.01S + TiO ₂	700	%25 (A)	0.975	5.77x10 ⁻³	24.64
0.01S + TiO ₂		%75 (R)	0.971	4.60x10 ⁻³	31.03
0.02S + TiO ₂		%100(A)	0.975	1,10x10 ⁻²	12.92
0.02S + TiO ₂	300	%100(A)	0.975	1,50x10 ⁻²	9.48
0.02S + TiO ₂	400	%100(A)	0.975	1,80x10 ⁻²	10.15
0.02S + TiO ₂	500	%100(A)	0.975	1,30x10 ⁻²	12.92
0.02S + TiO ₂	600	%90 (A)	0.975	7.99x10 ⁻³	17.79
0.02S + TiO ₂		%10 (R)	0.971	5.79x10 ⁻³	24.65
0.02S + TiO ₂	700	%24 (A)	0.975	5.55x10 ⁻³	25.61
0.02S + TiO ₂		%76 (R)	0.971	4.90x10 ⁻³	29.13

4.2.2. BET analiz sonuçları

Fotokatalitik bir tepkime, reaktifin katalizör yüzeyinde adsorplanmasını takiben orada foto uyarılma yoluyla oluşan elektron/boşluk çiftleriyle etkileşmesiyle meydana gelmektedir. Adsorpsiyon fotokatalitik tepkimenin ilk önemli bir basamağını oluşturduğundan kullanılan katalizörün adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesine ihtiyaç vardır. Bu nedenle sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanları, ortalama gözenek boyutları ve toplam gözenek hacimleri belirlenmiştir ve sonuçlar Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının ve sürfaktan/alkoksit oranının değiştirilmesiyle TiO₂’nin yapısal özelliklerinin nasıl değiştiğini gösteren bu çizelge ile ilgili yapılan değerlendirmeler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Bütün katalizörler tamamen mezo gözeneklerden oluşan bir yapıya sahiptirler.
- Sıcaklığın etkisiyle küçük gözeneklerin büyük gözeneklere dönüşmesinden dolayı kalsinasyon sıcaklığı arttıkça katalizörlerin ortalama gözenek boyutları artmıştır.
- Her üç seride yer alan katalizörlerin kalsinasyon sıcaklıkları 300°C’den 400°C’ye ve 400°C’den 500°C’ye çıkarıldığında tanecik boyutunun artışından dolayı gözlenen BET yüzey alanlarındaki azalma bütün serilerde %30-35 dolayında iken, sıcaklık 500°C’den 600°C’ye çıkarıldığında üç serideki azalmalar sırasıyla %49, %76 ve %65 olmaktadır. 600°C’deki kalsinasyonun BET yüzey alanında sebep olduğu önemli azalma tanecik boyutunun büyümesinin yanı sıra bu sıcaklıkta gerçekleştiği bilinen faz dönüşümünden kaynaklanabilir. Kalsinasyon sıcaklığı 700°C’ye çıktığında katalizörlerin BET yüzey alanındaki azalma daha büyük oranlarda olmaktadır. Bütün serilerde kalsine edilmemiş katalizörler en büyük BET yüzey alanlarına sahipken, 700°C’de kalsine edilmiş katalizörler ise en düşük BET yüzey alanlarına sahiptir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen katalizörlere ait BET yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve ortalama gözenek boyutları

Katalizör	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	V_{mezo} (%)	Ortalama Gözenek Boyutu (nm)
TiO ₂		194	0,25	100	4,85
TiO ₂	300	187	0,24	100	4,78
TiO ₂	400	131	0,23	100	6,35
TiO ₂	500	87	0,21	100	8,09
TiO ₂	600	44	0,14	100	11,2
TiO ₂	700	8	0,04	100	18,9
0.01S + TiO ₂		209	0,21	100	4,41
0.01S + TiO ₂	300	196	0,23	100	4,79
0.01S + TiO ₂	400	157	0,23	100	5,37
0.01S + TiO ₂	500	92	0,23	100	8,12
0.01S + TiO ₂	600	55	0,18	100	10,70
0.01S + TiO ₂	700	13	0,07	100	17,50
0.02S + TiO ₂		327	0,10	100	2,38
0.02S + TiO ₂	300	288	0,01	100	2,18
0.02S + TiO ₂	400	260	0,01	100	2,30
0.02S + TiO ₂	500	210	0,01	100	2,39
0.02S + TiO ₂	600	74	0,25	100	12,41
0.02S + TiO ₂	700	55	0,32	100	17,16

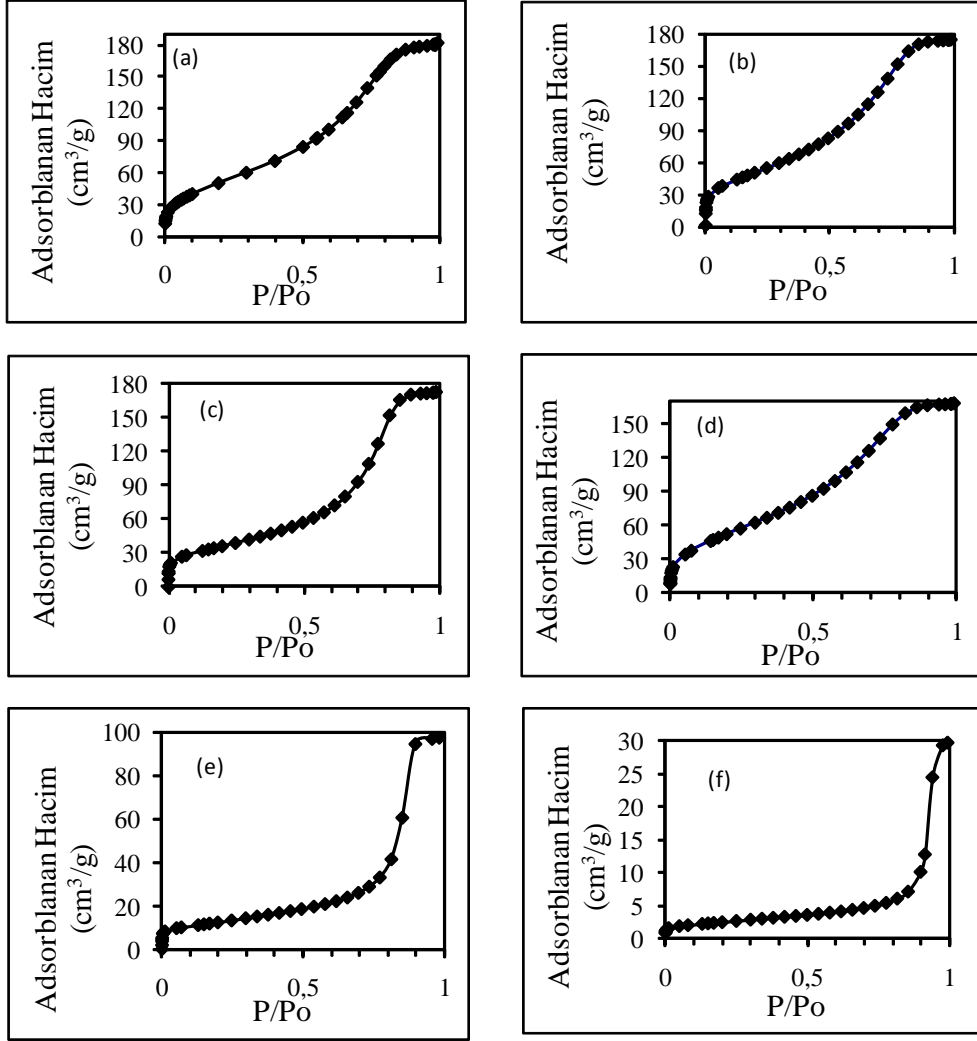
- Sürfaktan içermeyen katalizörlerin toplam gözenek hacimleri kalsinasyon sıcaklıkları arttıkça azalmıştır. Sürfaktan içeren katalizörlerin toplam gözenek hacimlerinin 500°C'nin altındaki sıcaklıklarda değişmediği gözlenmiştir. Sıcaklığın 600°C ve 700°C'ye çıkarılması durumunda düşük miktarda sürfaktan içeren katalizörlerin toplam gözenek hacimleri azalırken, yüksek miktarda sürfaktan içeren katalizörlerin ise toplam gözenek hacimleri artmıştır.
- Sürfaktan kullanılarak sentezlenen TiO₂ katalizörlerinin BET yüzey alanları artmıştır. Sürfaktan kullanmadan sentezlenen katalizörün BET yüzey alanı 194 m²/g iken farklı iki miktarda sürfaktan kullanılması durumunda bu değerler 209 m²/g ve 327 m²/g olmaktadır.

Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek yapılarındaki değişimler ile farklı sürfaktanların kullanıldığı literatürdeki iki ayrı çalışmanın sonuçları paralellik göstermektedir [31,49].

Bir gazın gözenekli bir materyal tarafından adsorpsiyonu kantitatif olarak adsorpsiyon izotermi ile verilir. Bir adsorpsiyon izotermi adsorbanın gözenek yapısı ve yüzey alanı hakkında bilgi vermektedir. Bu amaçla, bütün katalizörlerin 0 ile 1 bağıl basınç aralığında adsorplanmış gaz miktarına karşı çizilmiş adsorpsiyon izotermi aşağıda görülmektedir.

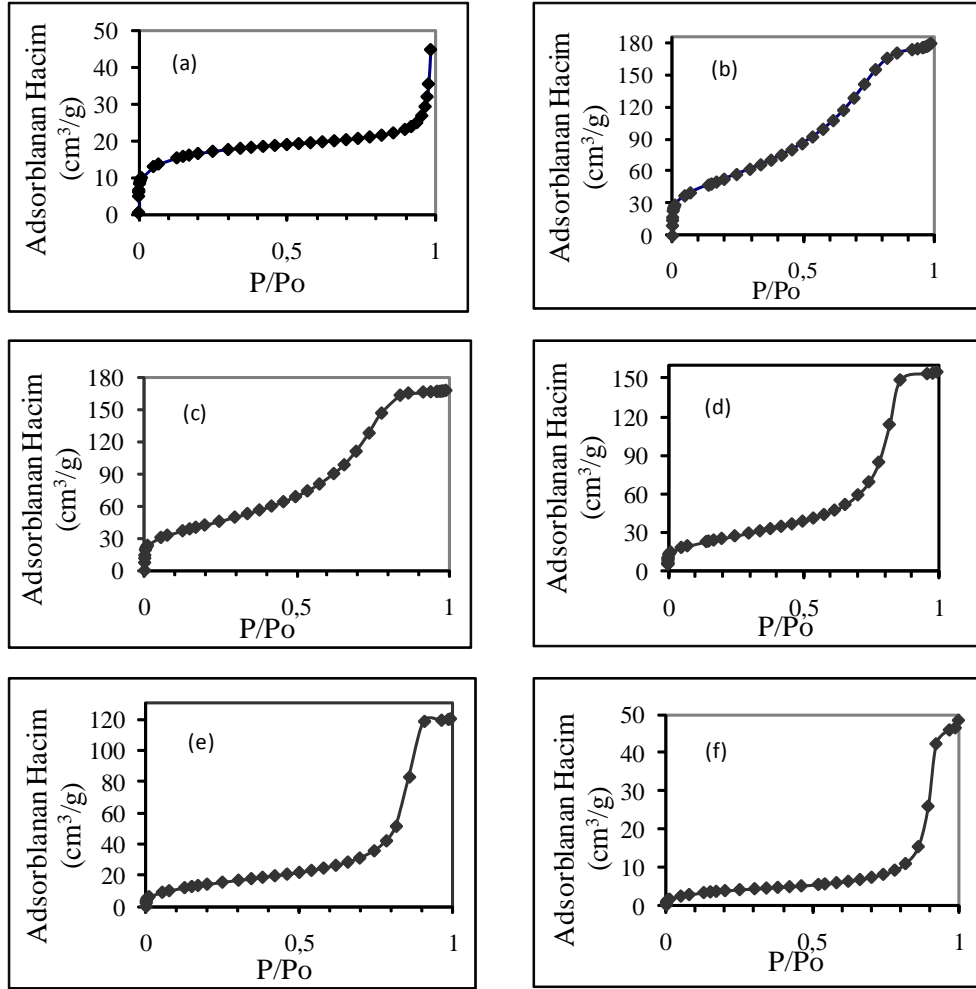
Sürfaktan içermeyen TiO₂ serisinin adsorpsiyon izotermi Şekil 4.4'de verilmiştir. Bütün izotermilerin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip II izotermi olarak isimlendirilen izoterm benzediği görülmektedir. İlk dört izoterm incelendiğinde; P/P₀'ı yaklaşık 0.1'e kadar olan bağıl basınçlarda küçük gözeneklerin tek tabakalı olarak kaplandığı ve bu noktadan itibaren yaklaşık 0.8'e kadar olan bağıl basınçlarda ise daha büyük gözeneklerin çok tabakalı olarak kaplandığı sonucu çıkarılabilir. Son iki izoterm diğerlerinden önemli ölçüde farklılık göstermektedir. İlk dört izotermde, 0.1-0.9 bağıl basınç aralığında gaz adsorpsiyonunda sürekli bir artış olurken bu izotermde aynı durum görülmemektedir ve bu izotermde adsorplanan gaz miktarı oldukça düşmüştür. İlk dört adsorpsiyon izotermine birbirine daha çok benzemesinin nedeni, bu izotermi veren katalizörlerin toplam gözenek hacim ve ortalama gözenek boyut değerlerinin birbirine daha yakın olmasındandır. Son iki izotermde, özellikle 700°C'de kalsine edilmiş katalizör daha az gaz adsorplamıştır. Çünkü bu katalizör küçük BET yüzey alanı (8 m²/g) ve toplam gözenek hacmine (0.04cm³/g) sahiptir.

Düşük miktarda sürfaktan içeren TiO₂ serisinin adsorpsiyon izotermi Şekil 4.5'de verilmiştir. Bu seride kalsine edilmemiş katalizörün izotermi, Tip I ve Tip II izotermine bir kombinasyonu şeklinde görülmektedir. Başlangıçta izoterm çizgisi dikey olarak yükselmekte, ardından P/P₀=0.9'a kadar yatay bir yol izlemekte ve bu noktadan sonra da tekrar dikey bir şekilde yükselmektedir. İzoterm böyle bir yol izlemesinden yapıda daha çok küçük gözeneklerin var olabileceği düşünülebilir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş katalizörlerin izotermi ise Tip II izotermine benzemektedir.



Şekil 4.4. (a) Kalsine edilmemiş ile (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C ve (f) 700°C’de kalsine edilmiş TiO₂ katalizörlerinin adsorpsiyon izotermi

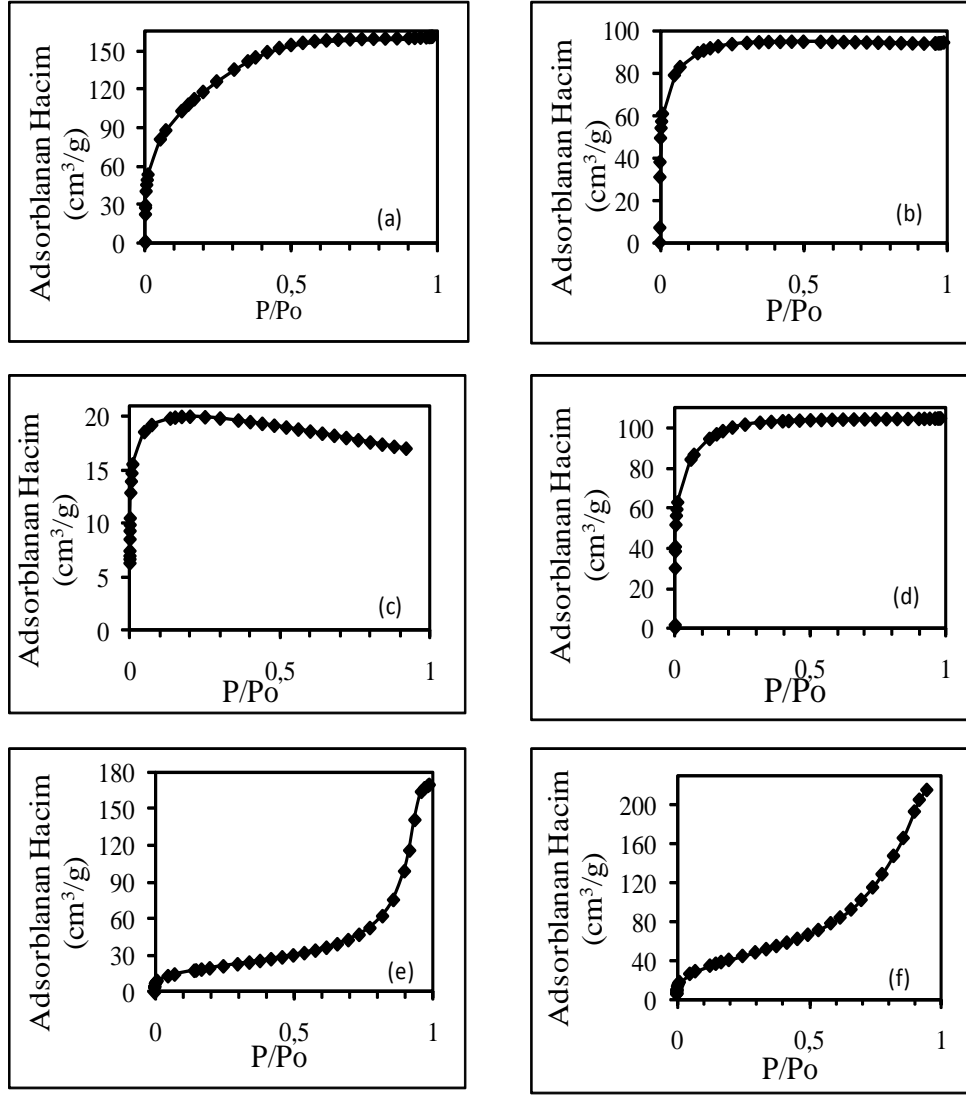
Özellikle 300°C ve 400°C ve hatta 500°C’de kalsine edilmiş katalizörlerin adsorpladıkları gaz hacmi, 600°C ve özellikle 700°C’de kalsine edilmiş katalizörlerin adsorpladıklarından daha yüksektir. 600°C’nin altındaki sıcaklıklarda kalsine edilmiş katalizörlerin gaz adsorpsiyonundaki bu benzer davranış, katalizörlerin aynı toplam hacme sahip ve ortalama gözenek boyutlarının dar bir aralıkta değişiyor olmasından kaynaklanabilir. İlk seride olduğu gibi, bu seride de 700°C’de kalsine edilmiş katalizörün adsorpladığı gaz miktarı daha düşüktür. Bunun nedeni yüksek sıcaklıkta kalsine edilmiş bu katalizörün BET yüzey alanındaki ve gözenekliliğindeki azalmadır.



Şekil 4.5. (a) Kalsine edilmeiş ve (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C, (f) 700°C’de kalsine edilmiş 0.01S + TiO₂ katalizörlerinin adsorpsiyon izotermi

Sürfaktan miktarının artırılması ile sentezlenen TiO₂ serisinin verdiği adsorpsiyon izotermi Şekil 4.6’da verilmiştir. Kalsine edilmemiş katalizörün adsorpsiyon izotermi Tip I izotermine benzemektedir. Bu izoterm mikro gözenekli yapıların verdiği bir izoterm şeklindedir. Katalizör tamamen mezo gözenek içermesine rağmen, böyle bir izoterm vermesinin nedeni yapıdaki mezogözeneklerin çok küçük boyutlu olmasıyla açıklanabilir. Bu izotermde, azot adsorpsiyonunun P/Po=0.5’e kadar tamamlandığı ve bu noktadan sonraki bağıl basınçlarda adsorpsiyon olmadığı görülmektedir. 300°C, 400°C ve 500°C’de kalsine edilmiş katalizörlerin izotermi de Tip I izotermine benzemektedir. Bu izotermi kalsine edilmemiş katalizörün izoterminden ayıran; adsorplanan gaz hacmi ile izoterm çizgisinin yatay olarak devam etmeye başladığı bağıl basınç değerlerindeki farklılıklardır.

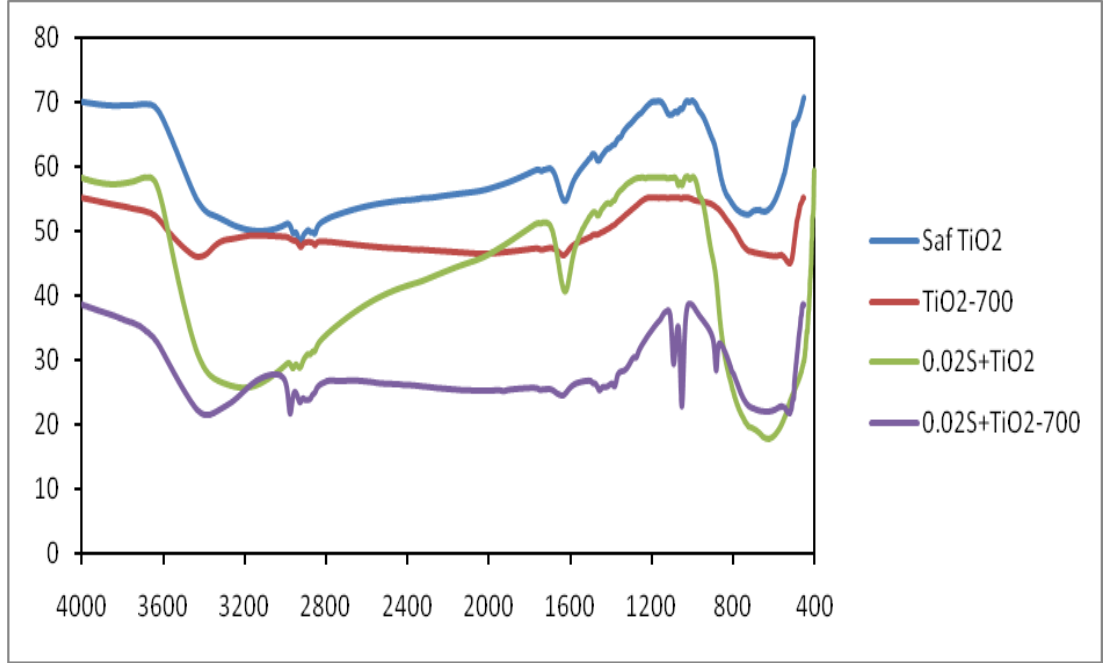
Kalsinasyon sıcaklıkları 600°C ve 700°C olan katalizörlerin izotermi ise Tip II izotermiyle uyum göstermektedir. Her iki izotermde 0.1 altındaki düşük bağıl basınçlarda gözeneklerin tek tabakalı olarak ve bu noktadan itibaren gözeneklerin çok tabakalı olarak kaplandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.6. (a) Kalsine edilmemiş ve (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C, (f) 700°C’de kalsine edilmiş 0.02S + TiO₂ katalizörlerinin adsorpsiyon izotermi

4.2.3. FTIR analiz sonuçları

Kalsinasyon işleminin ve sürfaktan varlığının TiO₂’nin yüzey yapısına etkisini incelemek için seçilen dört örneğin FTIR spektrumları Şekil 4.7’de görülmektedir.



Şekil 4.7. Seçilmiş bazı katalizörlerin FTIR spektrumları

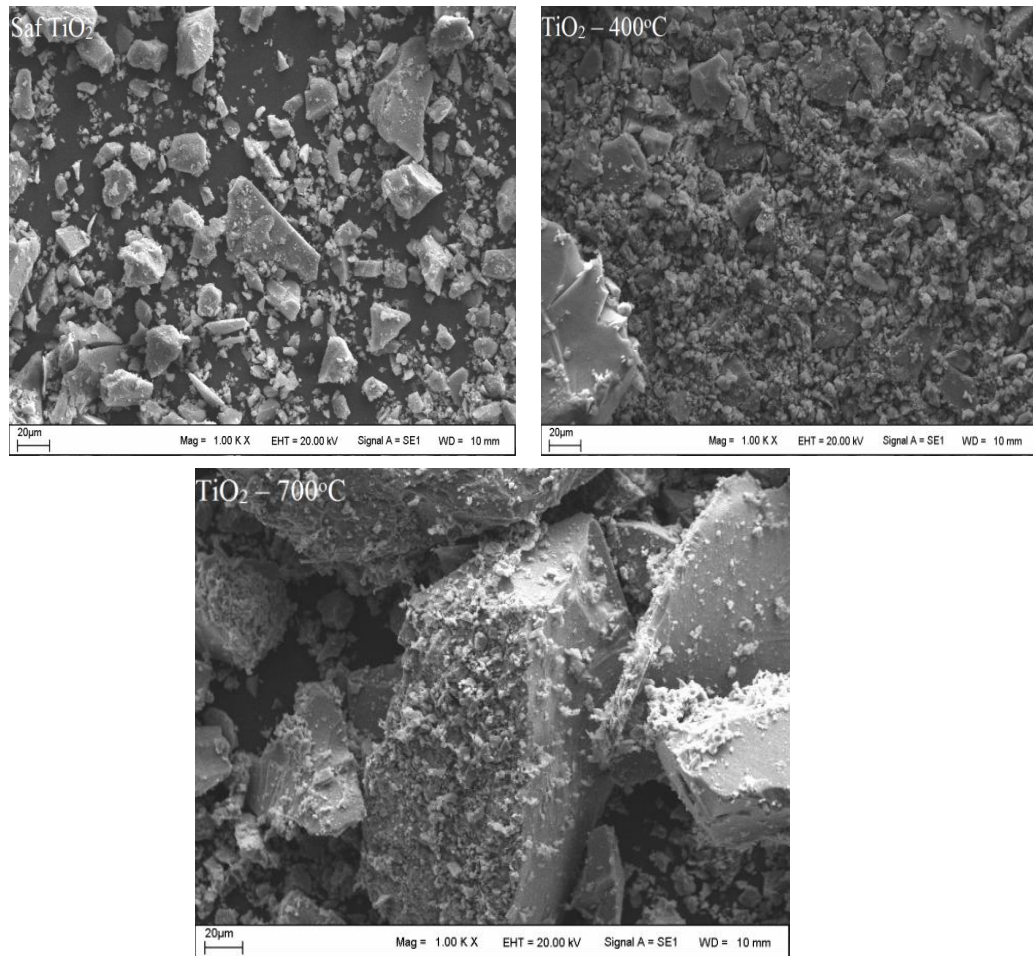
Kalsine edilmemiş ve sürfaktan içermeyen TiO_2 'ye ait olan spektrumdaki $3000\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ arasında ve 1645 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla katalizör yüzeyinde adsorplanmış suyun ile yüzey O-H gruplarının gerilme ve eğilme titreşimlerinden ileri gelmektedir [78]. Bu piklerin kalsinasyonla küçülmesi, yapıda bu grupların var olduğunun bir göstergesidir. Spektrumda, $2920\text{-}2854\text{ cm}^{-1}$, 1487 cm^{-1} ve $1097\text{-}1143\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen pikler sırasıyla C-H gerilme ve C-O titreşimine karşılık gelmekte [79] olup bu piklerin yapıdaki organik kalıntılara ait olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca, 1000 cm^{-1} 'den daha düşük frekanstaki geniş pik Ti-O-Ti ağının oluşumunu göstermektedir [60]. Bu katalizör kalsine edildiğinde, katalizör yüzeyinde adsorplanmış suyun ve yüzey O-H gruplarının uzaklaşmasından dolayı OH gruplarına ait pik şiddetlerinin azalmasının yanı sıra organik kalıntılardan olduğu tahmin edilen piklerin şiddetlerinde de azalma olduğu ve rutil TiO_2 'nin oluşumunu işaret eden 569 cm^{-1} merkezli yeni küçük bir pikin ortaya çıktığı spektrumdan görülmektedir.

Khan ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmış bir makalede Tween 80'nin FTIR spektrumunda görülen başlıca pikler ve bunların sahip oldukları frekanslar rapor edilmiştir [80]. Tween 80'nin FTIR spektrumunda; 3468 ve 1639 , 2855 , 1732 ve 1092 cm^{-1} 'deki karakteristik absorpsiyon pikleri sırasıyla O-H, C-H, C=O ve C-O-C bağlarına aittir.

Bu çalışmada sentezlenen ve sürfaktan (Tween 80) içeren katalizörün FTIR spektrumunda karbonil grubuna ait pik hariç diğer pikler görülmektedir. Karbonil grubu pikinin spektrumda görülmemesi, sürfaktanın karbonil grubu oksijeninin TiO_2 ile kimyasal etkileşmesinden kaynaklanabilir. Sürfaktanlı TiO_2 katalizörünün spektrumundaki O-H pik şiddetinin sürfaktan içermeyen katalizörünkine göre daha büyük olması, yapıya sürfaktan girmesiyle TiO_2 katalizöründe daha çok O-H gruplarının bulunmasındandır. Diğer taraftan, bu katalizör kalsine edildiğinde O-H bağının pik şiddetleri azalırken, 569 cm^{-1} 'de (kalsine edilerek hazırlanmış diğer katalizörünki gibi) yeni bir pik ortaya çıkmıştır.

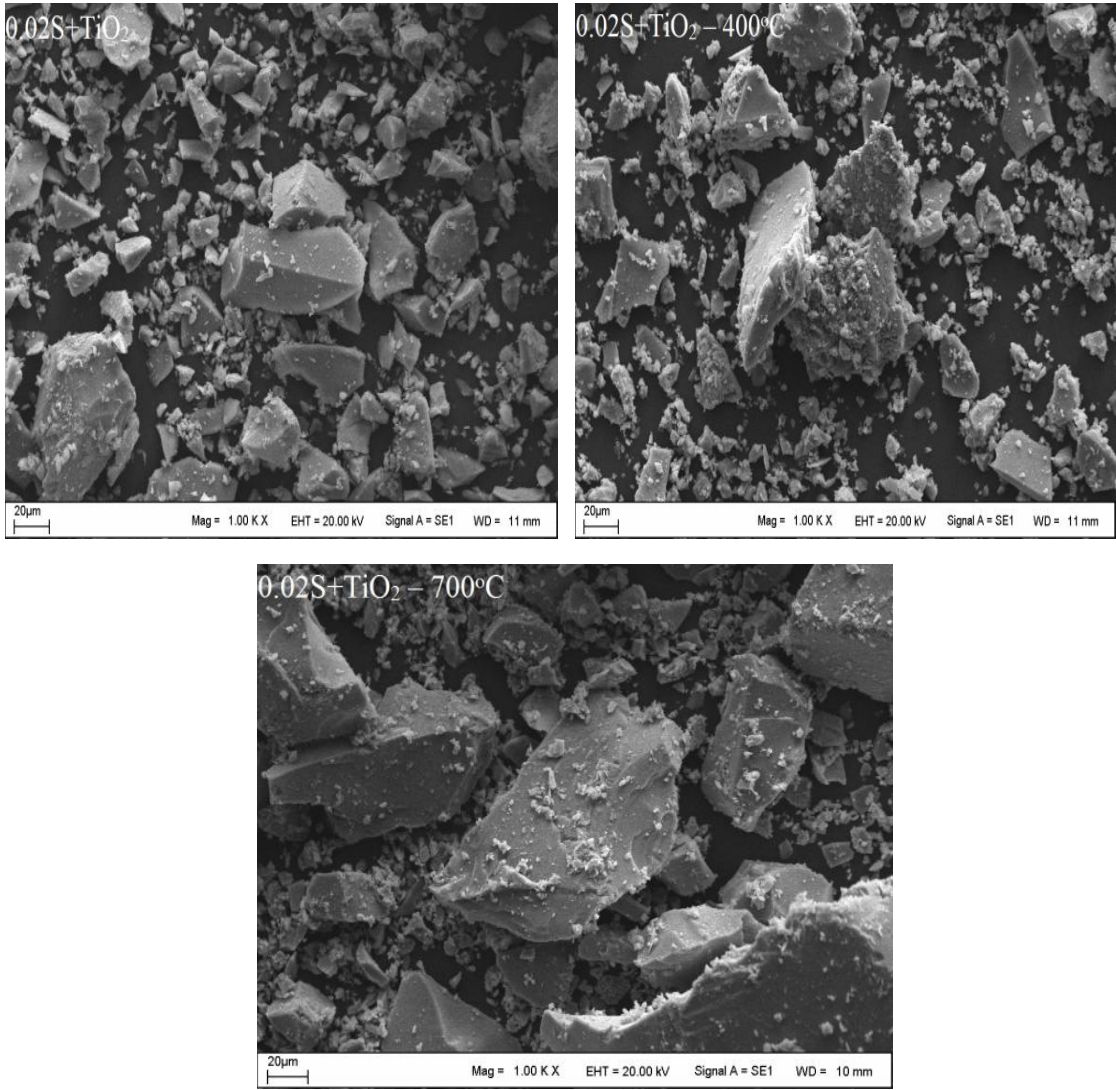
4.2.4. SEM analiz Sonuçları

Sentezlenen katalizörlerin yüzey yapılarına sürfaktan ve kalsinasyon sıcaklığının etkisini görmek amacıyla seçilmiş bazı örneklerin SEM fotoğrafları Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da görülmektedir.



Şekil 4.8. Kalsine edilmemiş ve iki farklı sıcaklıkta kalsine edilmiş TiO_2 katalizörlerinin SEM fotoğrafları

Şekil 4.8’de sırasıyla kalsine edilmemiş, 400°C ile 700°C’de kalsine edilmiş katalizörlere ait SEM fotoğrafları görülürken, Şekil 4.9’da 0.02 mol oranında sürfaktan içeren katalizörün kalsine edilmemiş ve 400°C ile 700°C’de kalsine edilmiş katalizörlerin SEM fotoğrafları görülmektedir. Kalsine edilmemiş TiO₂ katalizörünün irili ufaklı ve düzensiz şekillere sahip taneciklerden oluştuğu görülmektedir. Yapıya sürfaktanın girmesiyle (Şekil 4.9’un ilk fotoğrafı) TiO₂’nin yüzey yapısında önemli bir değişiklik olmamıştır. Kalsinasyon işlemi TiO₂ katalizörlerinin yüzey yapısını önemli ölçüde etkilemiştir.



Şekil 4.9. Kalsine edilmemiş ve iki farklı sıcaklıkta kalsine edilmiş 0.02S + TiO₂ katalizörlerinin SEM fotoğrafları

Özellikle kalsinasyon sıcaklığı 400°C den 700°C'ye çıkarıldığında nano parçacıkların büyüme ve aglomerasyon artmaktadır. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla nano parçacıkların büyümesi XRD sonuçları ile paralellik göstermektedir.

4.2.5. Zeta potansiyeli ölçüm sonuçları

Nanoparçacık dispersiyonlarının yüzey yük değişkenliklerinin ve aglomerasyon davranışlarının, nanomateryallerin reaktifliği ve kirlilik giderme etkinliği üzerinde önemli bir etkisi vardır. Zeta potansiyeli ölçümleri hem tanecik yüzeyindeki yükün belirlenmesi hem de kolloidal sistemin kararlılığı hakkında fikir vermesi açısından önemlidir. Bu nedenle sentezlenen TiO₂ nanoparçacıkları 0.1 M KCl çözeltisi içinde disperse edilerek pH değerleri ve zeta potansiyelleri ölçülmüş ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Sentezlenen TiO₂ katalizörlerinin 0.1 M KCl çözeltisi içinde disperse edilerek ölçülen pH ve zeta potansiyel değerleri

Katalizör	pH	Zeta Potansiyeli (mV)
TiO ₂	3,57	35,8
TiO ₂ – 300	3,65	34,1
TiO ₂ – 400	4,08	31,3
TiO ₂ – 500	5,11	28,4
TiO ₂ – 600	5,52	-16,2
TiO ₂ - 700	6,26	-9,8
0.01S + TiO ₂	3,54	35,5
0.01S + TiO ₂ - 300	3,62	33,6
0.01S + TiO ₂ - 400	3,86	30,7
0.01S + TiO ₂ - 500	4,65	27,6
0.01S + TiO ₂ - 600	5,22	21,2
0.01S + TiO ₂ - 700	5,92	17,9
0.02S + TiO ₂	3,52	34,8
0.02S + TiO ₂ - 300	3,58	32,3
0.02S + TiO ₂ - 400	3,80	28,1
0.02S + TiO ₂ - 500	4,31	25,3
0.02S + TiO ₂ - 600	5,07	27,8
0.02S + TiO ₂ - 700	4,96	16,9

Çizelgeden, sürfaktan içermeyen ve 600 °C ile 700 °C’de kalsine edilmiş iki katalizör negatif yüklü yüzeylere sahipken diğerleri pozitif yüklü yüzeylere sahip olduğu görülmektedir. Yüzey yükü, nanoparçacık dispersiyonlarının önemli özelliklerinden biridir. Bir nanoparçacık sulu bir ortamda disperse edildiğinde, yüzeyin iyonlaşması ve katyon veya anyonların adsorpsiyonu yüzey yükünün oluşmasıyla sonuçlanır ve parçacık yüzeyi ile dispersiyon ortamı arasında bir elektrik potansiyeli ortaya çıkar. Suda disperse edilen TiO₂ nanoparçacıkların yüzeyi aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi hidroksil grupları ile kaplanır.



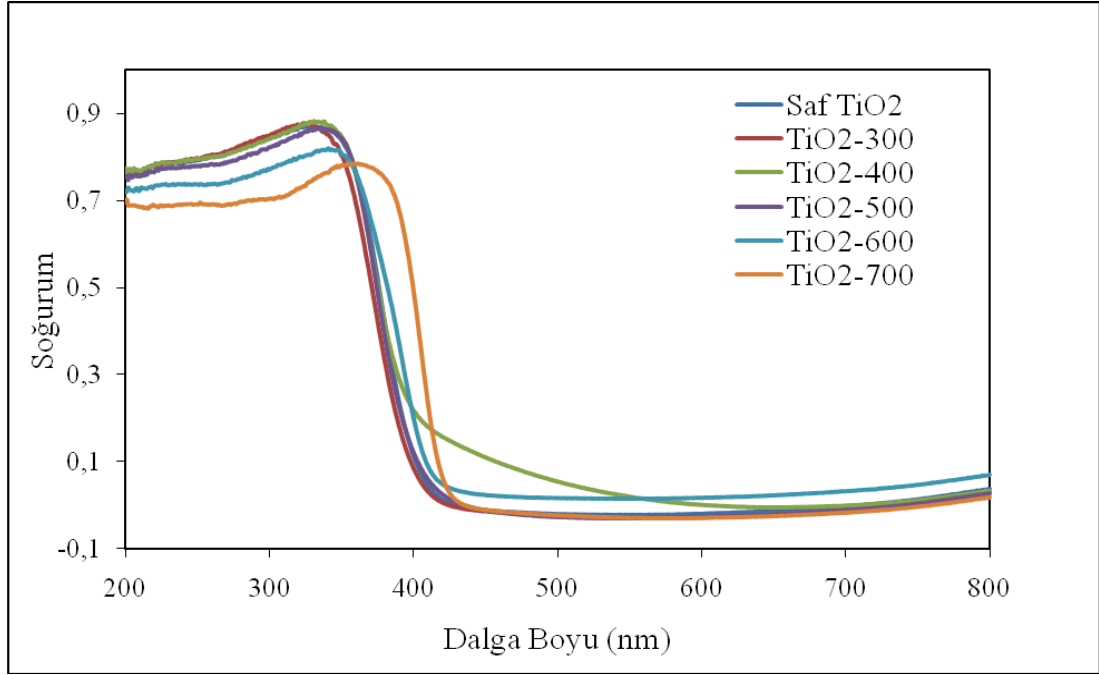
Çözelti pH’ının bir fonksiyonu olan yüzey yükü, parçacık yüzeyinde oluşan (denklem 2 ve 3) tepkimelerden etkilenir:



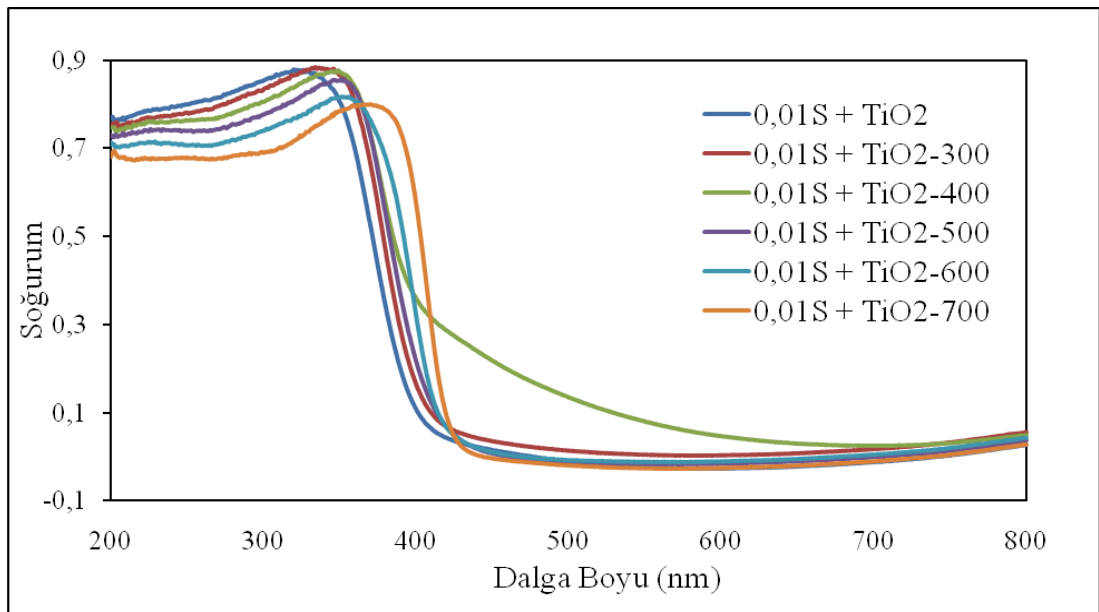
Böylece, TiO₂ nanoparçacıkları pozitif veya negatif olarak yüklenmiş bir yüzey yüküne sahip olmaktadır [81]. Parçacık yüzeyinin negatif yüklü olması katyonik kirleticilerin, pozitif yüklü olması da anyonik kirleticilerin giderilmesinde olumlu bir etki yaratabilir. Ayrıca kalsinasyon sıcaklıklarının artmasıyla zeta potansiyeli değerlerinin düştüğü görülmektedir. Bunların dışında çizelge de dikkat çekici diğer bir nokta ise bazı katalizörlerin zeta potansiyel değerlerinin +30mV’tan daha pozitif olmasıdır. Zeta potansiyelinin değeri +30mV’tan daha pozitif veya -30mV’tan daha negatif olan kolloidal sistemlerin kararlı olduğu bilinmektedir [82]. Büyük negatif veya büyük pozitif zeta potansiyeline sahip parçacıklar arasındaki itme kuvveti büyük olacağından bu türler suda bir araya toplanmadan iyi bir şekilde dağılır. Aksi halde çekme kuvvetleri itme kuvvetine baskın çıkacağından parçacıkların su içinde dağılmaları zorlaşacaktır.

4.2.6.UV/vis/NIR analiz sonuçları

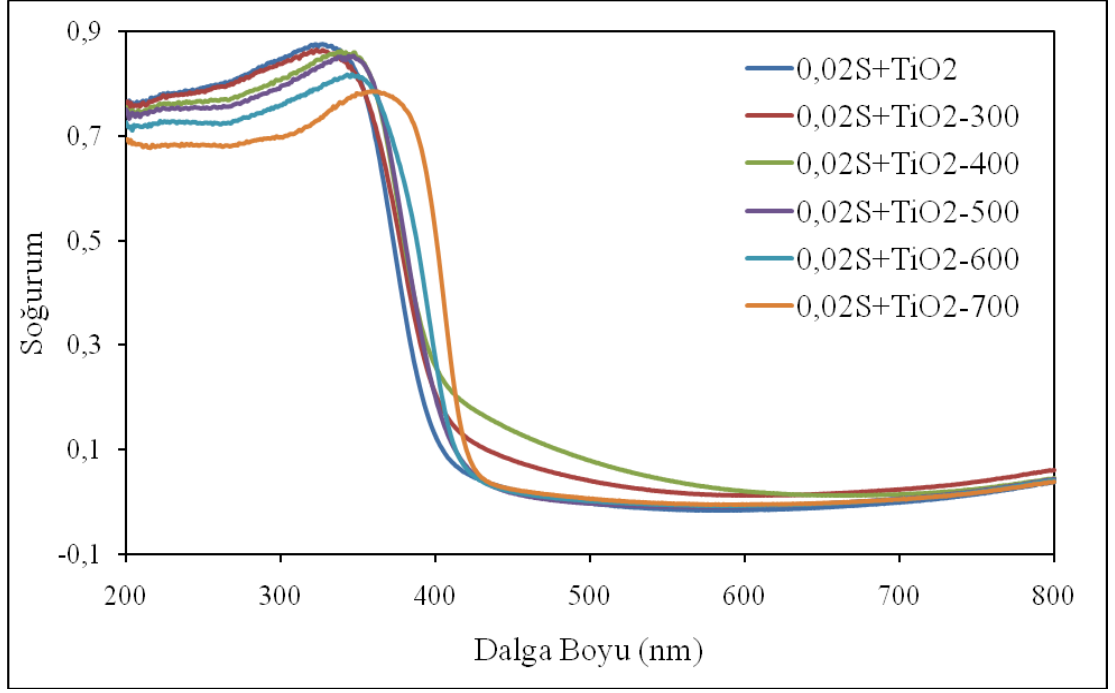
Sentezlenen katalizörlerin ışık soğurma özelliklerinin belirlenmesi için UV/vis/NIR spektrofotometresi kullanılarak spektroskopik analizleri yapılmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.10-12’de verilmiştir.



Şekil 4.10. Kalsine edilmemiş ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş TiO₂ katalizörlerinin UV/vis difüz yansımaya spektrumları



Şekil 4.11. Kalsine edilmemiş ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş 0.01S + TiO₂ katalizörlerinin UV/vis difüz yansımaya spektrumları



Şekil 4.12. Kalsine edilmemiş ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş 0.02S + TiO₂ katalizörlerinin UV/vis difüz yansıma spektrumları

Spektrumlarla ilgili yapılan değerlendirmeler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Her üç seride yer alan katalizörler UV bölgesinde soğurum yapmaktadırlar. Birinci seride yer alan katalizörlerin yaptıkları soğurumun maksimum dalga boyları 327-361 nm, ikinci seri katalizörlerinin maksimum dalga boyları 334-378 nm, üçüncü seri katalizörlerinin maksimum dalga boyları ise 328-374 nm aralığında değişmektedir. UV bölgesinde gözlenen soğurum, TiO₂'nin değerlik bandından iletkenlik bandına doğru gerçekleşen elektron uyarımlarından kaynaklanmaktadır. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile birlikte katalizörlerin maksimum dalga boylarındaki gözlenen bu farklılıkların nedeni katalizörlerin farklı kristal boyutlara ve faz bileşimlerine sahip olmasındandır.
- Katalizörlerin 400-800 nm aralığındaki davranışları bir kaç istisna dışında birbirine benzemektedir. 400-600 nm aralığındaki dalga boylarında sürfaktan içermeyen ilk seri katalizörlerinden 400°C'de kalsine edilerek sentezlenmiş olan diğerlerinden daha fazla soğurum yaparken, 600°C'de kalsine edilmiş olan katalizör de 600-800 nm aralığında daha fazla soğurum yapmaktadır.

Sürfaktan içeren iki serinin 400°C'de kalsine edilerek sentezlenmiş olan katalizörlerin 400-600 nm aralığında daha fazla soğurum yaptığı spektrumlardan

görülmektedir. Ayrıca, bütün katalizörlerin soğurumları 700-800 nm aralığında biraz artmıştır.

Katalizörlerin bant boşluk enerjileri $E_g = 1240/\lambda$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır [83]. Soğurum sınırından çizilen teğetin dalga boyu eksenini kestiği nokta, dalga boyu değeri olarak alınarak tüm katalizörler için hesaplanan bant boşluk enerji değerleri Çizelge 4.4’de görülmektedir.

Çizelge 4.4. Sentezlenen katalizörlerin soğurum sınır dalga boyları ve bant boşluk enerjileri

Katalizör	Soğurum Sınır Dalga Boyu (nm)	Bant Boşluk Enerjisi (eV)
TiO ₂	406	3.05
TiO ₂ - 300	404	3.07
TiO ₂ - 400	408	3.04
TiO ₂ - 500	404	3.07
TiO ₂ - 600	418	2.97
TiO ₂ - 700	422	2.94
0.01S + TiO ₂	406	3.05
0.01S + TiO ₂ - 300	410	3.02
0.01S + TiO ₂ - 400	418	2.97
0.01S + TiO ₂ - 500	415	2.99
0.01S + TiO ₂ - 600	420	2.95
0.01S + TiO ₂ - 700	425	2.92
0.02S + TiO ₂	408	3.04
0.02S + TiO ₂ - 300	416	2.98
0.02S + TiO ₂ - 400	416	2.98
0.02S + TiO ₂ - 500	416	2.98
0.02S + TiO ₂ - 600	421	2.94
0.02S + TiO ₂ - 700	426	2.91

Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça katalizörlerin bant boşluk enerjileri azalmaktadır. Özellikle 600°C ve 700°C’de kalsine edilerek hazırlanmış katalizörlerin kristal boyutlarının ve faz bileşimlerinin diğerlerinden oldukça farklı olmasının bir sonucu olarak bant boşluk enerji değerlerinin diğer katalizörlerinkine kıyasla önemli ölçüde düşük olduğu görülmektedir. Bant boşluk enerjisi düşük bir katalizör düşük enerjili fotonlardan daha etkin yararlanacağından, bu özellikte bir katalizörün fotokatalitik etkinliğinin yüksek olması beklenir. Ayrıca, literatürde anataz TiO₂ için verilmiş bant boşluk enerji (3.2 eV) değeri ile [83] bu çalışmada sentezlenen TiO₂ katalizörünün bant boşluk enerjisi ile karşılaştırıldığında, sentezlediğimiz TiO₂ katalizörünün bant boşluk enerjisinin daha düşük olduğu görülür. Bant boşluk enerjisinin daha düşük olması, o katalizörün diğerine göre daha geniş spektrumdaki ışığa kullanılarak uyarılabileceği anlamına gelmektedir.

Bir yarıiletkenin bant boşluk enerjisinin parçacık boyutunun bir fonksiyonu olduğu bilinmektedir [84]. Parçacık boyutu belli bir eşik değerinin altında olduğu zaman, yarıiletkenin nokta/yüzey kusurlarının yoğunluğu parçacık boyutunun azalması ile artmaktadır. Parçacık yüzeyindeki molekül orbitallerin delokalizasyonundan dolayı yarıiletken yığınındaki kusurlar, elektronik hallerinin bant sınırı yakınında tuzaklar oluşturur. Böylece yarıiletkenin bant boşluk enerjisi azalır ve soğurum spektrumu kırmızıya kayar.

4.2.7. Rodamin B’nin fotokatalitik parçalanması

0.025 g katalizör ile 20ppm 25 mL RhB karışımı önce adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin kurulması için karanlıkta bekletildikten sonra ışınlama ünitesinde UV ışığa maruz bırakılmış ve bu karışımdan 10’ar dakika aralıklarla alınmış örneklerin analizi spektroskopik olarak yapılmıştır. Ölçüm sonuçlarından yararlanılarak hesaplanmış % RhB parçalanma değerleri Çizelge 4.5’de görülmektedir.

Çizelge 4.5. %RhB parçalanma değerleri

Katalizör	60 dk Sonraki Parçalanma (%)	120 dk Sonraki Parçalanma (%)
TiO ₂	66	66
TiO ₂ – 300	36	63
TiO ₂ – 400	27	54
TiO ₂ – 500	33	50
TiO ₂ – 600	58	75
TiO ₂ – 700	66	83
0.01S + TiO ₂	58	58
0.01S + TiO ₂ – 300	27	45
0.01S + TiO ₂ – 400	30	38
0.01S + TiO ₂ – 500	30	30
0.01S + TiO ₂ – 600	46	53
0.01S + TiO ₂ – 700	50	60
0.02S + TiO ₂	69	82
0.02S + TiO ₂ – 300	57	66
0.02S + TiO ₂ – 400	56	65
0.02S + TiO ₂ – 500	54	63
0.02S + TiO ₂ – 600	62	70
0.02S + TiO ₂ – 700	71	85

Işınlama süresi, kalsinasyon sıcaklığı, sürfaktan kullanılması ve sürfaktan/alkoksit oranının değiştirilmesiyle TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesinin nasıl değiştirdiğini gösteren bu çizelge ile ilgili yapılan değerlendirmeler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Işınlama süresi arttıkça daha fazla RhB parçalanmıştır.
- Her üç seride yer alan katalizörlerin kalsinasyon sıcaklıkları 300°C'den 400°C'ye ve 400°C'den 500°C'ye çıkarıldığında RhB'nin parçalanma yüzdesi azalırken, sıcaklık 500°C'den 600°C'ye ve 600°C'den 700°C'ye çıkarıldığında ise % parçalanma artmaktadır. Kalsine edilmemiş katalizörlerin 300°C, 400°C ve 500°C'de

kalsine edilmiş katalizörlere göre daha iyi aktivite göstermeleri şaşırtıcı bir durum değildir. Çünkü kalsine edilmemiş katalizörler daha büyük yüzey alanına sahiptirler. Bununla birlikte kalsinasyon sıcaklığının 600°C ve 700°C'ye çıkarılması ile elde edilen katalizörlerin aktivitelerinin artması bu katalizörlerin karışık faz içermelerinden kaynaklanmaktadır. Ek olarak ilk serideki 600°C ve 700°C'de kalsine edilerek hazırlanan katalizörlerin aynı serinin diğer katalizörlerden daha aktif olmasını etkileyen bir diğer faktör de yüzeylerinin negatif yüklü olmasıdır. Yüzeyi negatif yüklü olan bir katalizör katyonik bir boya olan RhB'yi yüzeyinde tutarak onun fotokatalitik parçalamasını kolaylaştırabilir.

Genel olarak TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi faz yapısına, kristal boyutuna, spesifik yüzey alanına ve gözenek yapısına bağlıdır [85]. Daha büyük yüzey alanı fotokatalizör yüzeyinde adsorplanacak daha fazla organik reaktiflere izin verirken, daha büyük gözenek hacmi fotokatalitik tepkimede kirliliğin daha hızlı difüzyonuna olanak sağlar. Bundan dolayı, kalsine edilmemiş katalizörün nispeten daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermesi beklenir. 600°C kalsine edilmiş katalizörün BET yüzey alanında önemli derecede azalma olmasına rağmen, bu sıcaklıkta kalsine edilmiş katalizörün aktivitesindeki artış, anataz fazının yanı sıra rutil fazını da içeriyor olmasındandır. 700°C'de kalsine edilmiş katalizörde rutil içeriği daha da artmıştır. Fotokatalitik parçalanma çalışmalarında yaygın olarak kullanılan TiO₂'nin anataz fazının rutil fazına göre daha etkin olduğu bilinmektedir [86]. Bununla birlikte karışık fazlı TiO₂'nin tek fazlı sistemlere göre daha yüksek aktivite gösterdiği rapor edilmektedir [87,88]. Bu tür sistemlerde anataz-rutil ara yüzeyinde bir fazdan diğerine elektron transferi etkin bir yük ayrımını sağlamak ve bunların yeniden birleşmesini engelleyerek katalizörün fotokatalitik aktivitesini artırmaktadır.

- TiO₂ ve 0.01S+TiO₂ ile 0.02S+TiO₂ katalizörlerin bir saat UV ışınlanmasından sonra gösterdikleri fotokatalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında, sürfaktanın varlığının bir etkisi olmadığı görülmektedir. Ama aynı katalizörlerin iki saat ışınlamadan sonraki fotokatalitik aktiviteleri karşılaştırılacak olursa, yüksek miktarda sürfaktan içeren katalizörün BET yüzey alanı daha büyük olduğundan yüksek aktivite göstermektedir.

- Karışık fazlı katalizörlerin aktiviteleri, içerdikleri anataz ve rutil içeriklerine göre de değişkenlik göstermektedir.

TiO₂-600 ve TiO₂-700 katalizörleri sırasıyla %90 anataz (%10 rutil) ve %10 anataz (%90 rutil) içermektedir. 0.01S+TiO₂-600, 0.01S+TiO₂-700, 0.02S+TiO₂-600 ve 0.02S+TiO₂-700 katalizörleri ise sırasıyla %88 anataz (%12 rutil), %25 anataz (%75 rutil), %90 anataz (%10 rutil) ve %24 anataz (%76 rutil) içermektedir. Çizelge 4.5'deki verilerden rutil yüzdesi daha fazla olan katalizörlerin aktivitelerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna karşın, anataz yüzdesinin daha fazla olduğu katalizörlerin daha yüksek aktivite gösterdiği çalışmalara literatürde rastlamak mümkündür. Örneğin; Wang ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Degussa P25 çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve elde edilen katalizörler UV ışınması altında fotokatalitik aktiviteleri incelendiğinde %66.4 anataz (% 33.6 rutil) içeren katalizörün en yüksek aktivite gösterdiği bulunmuştur [89]. Bir başka çalışmada, anataz içeriği %77 ile %88 olan katalizörlerin UV ışınması altında fenol parçalamadaki aktivitelerinin yüksek olduğu belirtilmiştir [78]. Buna karşın, Bakardjieva ve çalışma arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, 4-klorfenol'ün foto parçalanmasında yüksek miktarda rutil fazı içeren (%52.9) katalizörün daha aktif olduğu bulunmuştur [90]. Bu çalışma sonuçları bizim çalışmamızı desteklemektedir. Çalışmamızdaki bu kadar büyük rutil yüzdesine sahip katalizörlerin yüksek aktivite göstermesi ilginç olup, iki fazın aralarındaki elektron geçişini kolaylaştıracak şekilde yakın temas halinde olmasından kaynaklanabileceği düşünülebilir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, 18 adet fotokatalizör sentezlenmiş, yapısal ve yüzeysel özellikleri incelenmiş ve bunların aktiviteleri UV ışması altında RhB sulu çözeltisi ile test edilmiştir. Sentezi yapılan fotokatalizörler iki grupta toplanabilir:

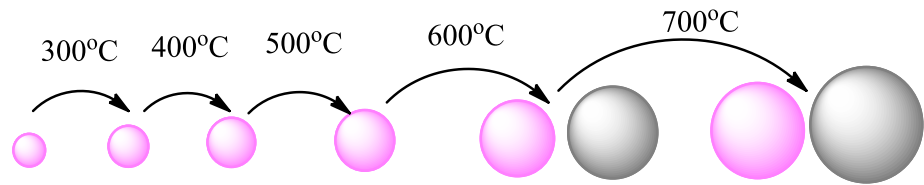
1. Sürfaktan içermeyenler (birinci seri katalizörleri)
2. İki farklı mol oranında sürfaktan içerenler (ikinci ve üçüncü seri katalizörleri)

Fotokatalizörlerin yapısal ve yüzeysel özellikleri XRD, BET, SEM, FTIR, Zeta potansiyeli ve ışık absorplama ölçümleri yapılarak belirlenmiştir.

Fotokatalizör, titanyum (IV) n-bütoksit'ten çıkılarak uygulanan sol-jel yöntemi ve ardından hidrotermal işlem yardımıyla elde edildi. Fotoaktivite belirleme çalışmalarında, elde edilen ürünlerin bir kısmı kalsine edilmeden kullanılırken, bir kısmı da farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek kullanıldı.

Yapılan bu kalsinasyon işleminin TiO_2 'nin yapısında ve yüzeyinde meydana getirdiği etkiler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- **Kristal fazı:** Kalsinasyon işlemi belli bir sıcaklıktan sonra karışık faz oluşumuna neden olmuştur. Örneğin, $600^\circ C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda sentezlenmiş TiO_2 katalizörleri sadece anataz fazı içerirken, bu sıcaklığın üzerindeki katalizörler anataz-rutil'den oluşan karışık faz yapısına sahiptirler. Sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşen bu faz değişiklikleri aşağıdaki gibi gösterilebilir (Şekil 5.1) :



Faz	A	A	A	A	A+R	A+R
Bileşim %	100	100	100	100	90,10	10,90

Şekil 5.1. TiO_2 'nin faz yapıları ve bileşimlerinin sıcaklıkla değişimi

- **Kristal boyutu:** TiO₂ katalizörlerinin kristal boyutları artmıştır.
- **Ortalama gözenek boyutu ve toplam gözenek hacmi:** Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça küçük gözeneklerin büyük gözeneklere dönüşmesinden dolayı katalizörlerin ortalama gözenek boyutları artmıştır. Buna karşın toplam gözenek hacmi azalmıştır. Bunlara ek olarak, bütün katalizörler tamamen mezo gözeneklerden oluşan bir yapıya sahiptir.
- **BET yüzey alanı:** Beklendiği gibi, BET yüzey alanları azalmıştır. Bu azalma özellikle sıcaklık 700°C'ye çıkarıldığında daha büyük oranda olmuştur.
- **Yüzey yükü:** 600°C ile 700°C'de kalsine edilmiş iki katalizörün negatif yüklü yüzeylere ve diğer katalizörlerin pozitif yüklü yüzeylere sahip olduğu bulunmuştur.

Sürfaktan varlığının ve miktarının, TiO₂'nin yapısında ve yüzeyinde meydana getirdiği etkiler ise aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- **Kristal fazı:** Sürfaktan TiO₂'nin kristal fazını değiştirmemiştir.
- **Kristal boyutu:** Sürfaktan TiO₂ nanokristallerinin gelişimini engellememiştir.
- **Ortalama gözenek boyutu ve toplam gözenek hacmi:** Ortalama gözenek boyutlarını azaltmıştır. Toplam gözenek hacimleri ise 500°C ve altındaki sıcaklıklarda hemen hemen aynı kalmıştır. Sıcaklığın 600°C ve 700°C'ye çıkarılması durumunda düşük miktarda sürfaktan içeren katalizörlerin toplam gözenek hacimleri azalırken, yüksek miktarda sürfaktan içeren katalizörlerin ise toplam gözenek hacimleri artmıştır.
- **BET yüzey alanı:** TiO₂ katalizörlerinin BET yüzey alanlarını artırmıştır. Örneğin, yüksek mol oranında sürfaktan kullanılarak sentezlenmiş katalizörün yüzey alanı en büyük değere sahiptir.
- **Yüzey yükü:** Bütün katalizörlerin yüzey yükleri pozitifdir.

Bunlara ek olarak, her üç seride yer alan katalizörler UV bölgesinde soğurum yapmaktadırlar. Katalizörlerin 400-800 nm aralığındaki davranışları bir kaç istisna dışında birbirine benzemektedir.

Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça katalizörlerin bant boşluk enerjileri azalmıştır.

Bant boşluk enerjisi düşük bir katalizör düşük enerjili fotonlardan daha etkin yararlanacağından, bu özellikte bir katalizörün fotokatalitik etkinliğinin yüksek olması beklenir.

Sentezlenmiş katalizörlerin UV ışınması altında sulu çözeltideki RhB boyar maddesini parçalama aktifliklerinin belirlenmesi üzerine yapılan çalışma sonuçları değerlendirilmiştir:

Birinci seri katalizörlerinden, 2 saatlik UV ışınlanması sonunda fotoaktifliği en yüksek olanı TiO_2-700 katalizörüdür. Bunu sırasıyla TiO_2-600 ve TiO_2 izlemektedir. İkinci seri katalizörleri kendi içinde karşılaştırıldığında; $0.01S+TiO_2-700$ ve $0.01S+TiO_2$ katalizörlerinin en yüksek aktivite gösterdiği gözlenmektedir. Üçüncü seri katalizörlerinde en yüksek aktivite gösterenler aynı olmakla birlikte, bunların % RhB parçalama değerlerinin daha yüksek olduğu gözlenmektedir.

Kalsine edilmemiş katalizörlerin fotoaktiflik (2 saat UV ışınlanması sonunda) sırası $0.02S+TiO_2$ (%82) > TiO_2 (%66) > $0.01S+TiO_2$ (%58) şeklindedir. En yüksek aktivite gösteren katalizör en yüksek BET yüzey alanına sahiptir.

Yüksek sıcaklıkta kalsine edilerek sentezlenmiş katalizörlerin düşük BET yüzey alanlarına sahip olmalarına karşın yüksek aktivite göstermeleri, bu katalizörlerin karışık fazlı yapıya sahip olmasıyla açıklanabilir. Zira, bu tip yapılar, foto oluşmuş elektron-boşluk çiftinin etkin bir şekilde ayrılmasına ortam sağlamakta ve fotokatalitik aktivite artmaktadır. Buna ek olarak, $0.02S+TiO_2-700$ katalizör aktivitesinin yüksek olmasında, gözenek hacim artışının da bir derece etkisi olabilir.

Ayrıca, iki fazlı katalizörlerin aktiviteleri, içerdikleri anataz ve rutil içeriklerine göre de değişkenlik göstermiştir. Rutil yüzdesi fazla olan katalizörlerin aktivitelerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum, anataz parçacıklarının rutil parçacıkları üzerinde birikmesi ile açıklanabilir. Bu tür sistemlerde, anataz-rutil ara yüzeyinde bir fazdan diğerine elektron transferinin gerçekleşmesi ile etkin bir yük ayrımını sağlamakta ve bunların yeniden birleşmesini engelleyerek katalizörün fotokatalitik aktivitesini artırmaktadır.

TiO_2-700 , $0.02S+TiO_2$ ve $0.02S+TiO_2-700$ katalizörleri 2 saat UV ışınlanması sonunda büyük % parçalanma değerlerine sahip olmalarına karşın, $0.02S+TiO_2$ katalizörü kalsine edilmeden sentezlendiği için, RhB boyarmaddesinin parçalanmasında en uygun katalizör olarak görülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] V.K. Gupta, Suhas, *Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review*, **J. Environ. Manage.**, 90, (2009), 2313-2342.
- [2] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*, **Bioresource Technol.**, 77, (2001), 247-255.
- [3] F. I. Hai, K. Yamamoto, K. Fukushi, *Hybrid Treatment Systems for Dye Wastewater*, **Crit. Rev. Env. Sci. Technol.**, 37, (2007), 315-377.
- [4] T. Zhang, T. Oyama, A. Aoshima, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone, *Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation*, **J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry**, 140, (2001), 163-172.
- [5] S. Senthilkumaar, K. Porkodi, R. Vidyalakshmi, *Photodegradation of textile dye catalyzed by sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ via ultrasonic irradiation*, **J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry**, 170, (2005), 225-232.
- [6] G. Crini, *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review*, **Bioresource Technol.**, 97, (2006), 1061-1085.
- [7] M. Saquib, M. Muneer, *Titanium dioxide mediated photocatalyzed degradation of textile dye derivative, acid orange 8, in aqueous suspensions*, **Desalination**, 155, (2003), 255-263.
- [8] E.N. ElQuada, S.J. Allen, G.M. Walker, *Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons*, **Chem. Eng. J.**, 135, (2008), 174-184.
- [9] B. Shi, G. Li, D. Wang, C. Feng, H. Tang, *Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed aluminum species*, **J. Hazard. Mater.**, 143, (2007), 567- 574.
- [10] J.H. Sun, S.P.Sun, G.L.Wang, L.P.Qiao, *Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process*, **Dyes and Pigments**, 74, (2007), 647- 652.
- [11] S.B.Bakaullah, M.A.Rauf, S.S.Ashraf, *Photocatalytic decoloration of Coomassie Brilliant Blue with titanium oxide*, **Dyes and Pigments**, 72, (2007), 353-356.
- [12] H.K.Singh, M.Saquib, M.M.Haque, M.Muneer, *Heterogeneous photocatalysed decolorization of two selected dye derivatives neutral red and toluidine blue in aqueous suspensions*, **Chem. Eng. J.**, 136, (2008), 77- 81.

- [13] G. Ciardelli, N. Ranieri, *The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation*, **Water. Res.**, 35, (2001), 567-572.
- [14] J. Mo, J.E. Hwang, J. Jegal, K. Jaephil, *Pretreatment of a dyeing wastewater using chemical coagulants*, **Dyes and Pigments**, 72, (2007), 240-245.
- [15] J.W.Lee, S.P.Choi, R. Thiruvengkatachari, W.G.Shim, H. Moon, *Submerged microfiltration membrane coupled with alum coagulation/powdered activated carbon adsorption for complete decolorization of reactive dyes*, **Wat.Res.**, 40, (2006), 435-444.
- [16] S. Wang, H. Li, *Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon*, **Dyes and Pigments**, 72, (2007), 308-314.
- [17] C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy, *Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process*, **Dyes and Pigments**, 49, (2001), 117-125.
- [18] M. Saquib, M. Muneer, *TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions*, **Dyes and Pigments**, 56, (2003), 37-49.
- [19] J. Wu, T. Wang, *Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor*, **Water Res.**, 35, (2001), 1093-1099.
- [20] K. Tanaka, K. Paderpole, *Photocatalytic degradation of commercial azo dyes*, **Water Res.**, 34, (2000), 327-333.
- [21] I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach*, **J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry**, 168, (2004), 23-30.
- [22] F. Han, V. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, R. Naidu, *Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review*, **Appl., Catal. A:General**, 359, (2009), 25-40.
- [23] N. Madirshahla, M.A. Behnajady, *Photooxidative degradation of Malachite Green (MG) by UV/H₂O₂: Influence of operational parameters and kinetic modeling*, **Dyes and Pigments**, 70, (2006), 54-59.
- [24] Y. Chen, K. Wang, L. Lou, *Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation*, **J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry**, 163, (2004), 281-287.
- [25] D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A. Beenackers, *Photocatalytic degradation for environmental applications- a review*, **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, 77, (2001), 102-116.

- [26] A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley, *Water purification by semiconductor photocatalysis*, **Chem. Soc. Revs**, 22, (1993), 417-425.
- [27] A. Lisenbigler, L. Guangquan, J.T. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, **Chem. Rev.**, 95, (1995), 735-758.
- [28] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*, **Chem. Rev.**, 95, (1995), 69-96.
- [29] J. Peral, X. Domenech, D.F. Ollis, *Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air*, **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, 70, (1997), 117-140.
- [30] X. Zhang, G. Zhou, J. Xu, G. Bai and L. Wang, *Synthesis and photocatalytic activity of co-doped mesoporous TiO₂ on Brij98/CTAB composite surfactant template*, **J. Solid State Chem.**, 183, (2010), 1394-1399.
- [31] Y. Wang, Z-H. Jiang and F-J. Yang, *Preparation and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ derived from hydrolysis condensation with TX-100 as template*, **Mater. Sci. Eng B.**, 128, (2006), 229-233.
- [32] Y. Chen and D.D. Dionysiou, *Bimodal mesoporous TiO₂-P25 composite thick films with high photocatalytic activity and improved structural integrity*, **Applied Catalysis B: Environmental**, 80, (2008), 147-155.
- [33] Y. Zhang, J. Li and J. Wang, *Substrate-Assisted Crystallization and Photocatalytic Properties of Mesoporous Thin Films*, **Chem. Mater.**, 18, (2006), 2917-2923.
- [34] T. Sreethawong, Y. Suzuki and S. Yoshikawa, *Photocatalytic evolution of hydrogen over nanocrystalline mesoporous titania prepared by surfactant – assisted templating sol-gel process*, **Catal. Commun.**, 6, (2005), 119-124.
- [35] T. Sreethawong, T. Puangpetch, S. Chavadej and S. Yoshikawa, *Quantifying influence of operational parameters on photocatalytic H₂ evolution over Pt-loaded nanocrystalline mesoporous TiO₂ prepared by single-step sol-gel process with surfactant template*, **Journal of Power Sources**, 165, (2007), 861-869.
- [36] R.Rahimi, M.M. Moghaddas, S. Zargari, *Synthesis of Mesoporous V-TiO₂ with Different Surfactants: The Effect of Surfactant Type on Photocatalytic Properties*, **Advanced Materials Research**, 702, (2013), 56-61.
- [37] N. Wetchakun, B. Incessungvorn, K. Wetchakun, S. Phanichphant, *Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO₂ nanoparticles synthesis by the modified sol-gel method*, **Materials Letters**, 82, (2012), 195-198

- [38] O.Bishe, F. Zhao, A. Darvishi, E. Khodadad, A. Mostofizadeh and Y. Huang, *Influence of temperature and surfactant on the photocatalytic performance of TiO₂ Nanoparticles*, **Int. J. Electrochem. Sci.** 9, (2014), 4230-4240.
- [39] O.L. Galkini, V.V. Vinogradov, A.V. Agafonov and A.V. Vinogradov, *Surfactant-Assisted Sol-Gel Synthesis of TiO₂ with Uniform Particle Size Distribution*, **International Journal of Inorganic Chemistry**, 2011, doi:10.1155/2011/108087
- [40] L.H. Kao, T.C. Hsu and K. K. Cheng, *Novel synthesis of high-surface-area ordered mesoporous TiO₂ with anatase framework for photocatalytic applications*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 341, (2010), 359-365.
- [41] Y. Chen, E. Stathatos and D. D. Dionysiou, *Microstructure characterization and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ films with ultrafine anatase nanocrystallites*, **Surface & Coatings Technology**, 202, (2008), 1944-1950.
- [42] H. Choi, E. Stathatos and D.D. Dionysiou, *Effect of surfactant in a modified sol on the physicochemical properties and photocatalytic activity of crystalline TiO₂ nanoparticles*, **Topics in Catalysis**, 44, (2007), 513-521.
- [43] G.Q. Liu, Z.G. Jin, X.X.Liu, T.Wang and Z.F. Liu, *Anatase TiO₂ porous thin films prepared by sol-gel method using CTAB surfactant*, **J. Sol-Gel Sci. Techn.**, 41, (2007), 49-55.
- [44] D. S. Kim, S. J. Han and S. Y. Kwak, *Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ with the surface area, crystallite size, and pore size*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 316, (2007), 85-91.
- [45] H.Choi, Y.J. Kim, R.S. Varma and D.D. Dionysiou, *Thermally Stable Nanocrystalline TiO₂ Photocatalysts Synthesized via Sol-Gel Methods Modified with Ionic Liquid and Surfactant Molecules*, **Chem. Mater.**, 18, (2006), 5377- 5384.
- [46] R. Linacero, J. Aguado-Serrano, M.L. Rojas- Cervantes, *Preparation of mesoporous TiO₂ by the sol-gel method assisted by surfactants*, **J. Mater Sci.**, 41, (2006), 2457- 2464.
- [47] T.Peng, D. Zhao, K.Dai, W. Shi and K. Hirao, *Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles with Mesoporous Anatase Wall and High Photocatalytic Activity*, **J. Phys. Chem. B.**, 109, (2005), 4947-4952.
- [48] B. Wen, C.Liu and Y.Liu, *Optimization of the preparation methods Synthesis of mesostructured TiO₂ with high photocatalytic activities*, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 173, (2005), 7-12.

- [49] T.Sreethawong, Y. Suzuki and S. Yoshikawa, *Synthesis, characterization, and photocatalytic activity for hydrogen evolution of nanocrystalline mesoporous titania prepared by surfactant-assisted templating sol-gel process*, **Journal of Solid State Chemistry**, 178, (2005), 329- 338.
- [50] X. Yan, J. He, D.G. Evans, Y.Zhu and X. Duan, *Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of TiO₂ Formed from a Mesoporous Precursor*, **Journal of Porous Materials**, 11, (2004), 131-139.
- [51] R. Tan, Y. He, Y. Zhu, B. Xu and L. Cao, *Hydrothermal preparation of mesoporous TiO₂ powder from Ti(SO₄)₂ with poly(ethylene glycol) as template*, **Journal of Materials Science**, 38, (2003), 3973-3978.
- [52] T. Czuryzkiewicz, F. Kleitz, F. Schüth and M. Linden, *Combined Use of Cosurfactant/Surfactant Mixtures and Swelling Agents in the Synthesis of Mesoporous Titanium Oxophosphates*, **Chem Mater.**, 15, (2003), 3704-3709.
- [53] H. Yoshitake, T. Sugihara and T. Tatsumi, *Preparation of wormhole-like mesoporous TiO₂ with an extremely large surface area and stabilization of its surface by chemical vapor deposition*, **Chem. Mater**, 14, (2002), 1023-1029.
- [54] J-M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, **Catal. Today**, 53, (1999), 115-129.
- [55] J-M. Herrmann, *Fundamentals and misconceptions in photocatalysis* **J. Photochem. Photobiol A: Chem.**, 216, (2010), 85-93.
- [56] J.C. D'Oliveria, G. Al-Savyed, P. Pichat, *Interferences by monochloramine and organic chloramines in free available chlorine methods. 2. N,N-Diethyl-p-phenylenediamine*, **Environ. Sci. Technol.**, 24, (1990),985-990.
- [57] T.M. El-Morsi, W.R. Budakowski, A.S. Abd-El-Aziz, K.J. Friesen, *Photocatalytic Degradation of 1,10-Dichlorodecane in Aqueous Suspensions of TiO₂: A Reaction of Adsorbed Chlorinated Alkane with Surface Hydroxyl Radicals*, **Environ. Sci. Technol.**, 34, (2000), 1018-1022.
- [58] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, *Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis : A Review*, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 43, (2004), 7683-7696.
- [59] K. Demeestere, J. Dewulf, H. V. Langenhove, *Heterogeneous Photocatalysis as an Advanced Oxidation Process for the Abatement of Chlorinated, Monocyclic, Aromatic and Sulfurous Volatile Organic Compounds in Air: State of the Art*, **Critical Rev. Environ. Sci, Technol.**, 37, (2007), 489-538.
- [60] S. Watson, D. Beydoun, J. Scott, R. Amal, *Preparation of nanosized crystalline TiO₂ particles at low temperature for photocatalysis*, **J. Nanoparticle Res.**, 6, (2004), 193-207.

- [61] J-Y. Park, C. Lee, K-W Jung, D. Jung, *Bull. Structure Related Photocatalytic Properties of TiO₂*, **Korean Chem. Soc.**, 30, (2009), 402- 404.
- [62] X. Chen, S.S. Mao, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*, **Chem. Rev.**, 107, (2007), 2891-2959.
- [63] M. Mishra, P.Muthuprasanna, K.S.Prabha, P.S. Rani, A.S. Babu, I. S.Chandiran,G.Arunachalam, S.Shalini, *Basics and Potential Applications of Surfactants – A Review*, **Inter. J. PharmTech. Res.**, 1, (2009), 1354-1365
- [64] Kosswig, K. (2000). *Surfactants. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Published Online: 15 JUN 2000, DOI: 10.1002/14356007.a25-747
- [65] Anonymous (2007), www.fsc.go.jp/english/evaluationreports/foodadditive/polysorbate_report (on-line access on May 2014)
- [66] George Z. Kyzas, Margaritis Kostoglou, Nikolaos K. Lazaridis and Dimitrios N. Bikiaris (2013). *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing, Chapter 7*. DOI: 10.5772/5281
- [67] T. Puzyn and A.Mostrag-Szlichtyng, (2012). *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update, Chapter 3*. DOI: 10.5772/3237
- [68] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, A. Mittal, *Removal of the hazardous dye RhB through photocatalytic and adsorption treatments*, **Journal of Environmental Management**, 85, (2007), 956-964.
- [69] M. T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review*, **Advanced in Colloid and Interface Science**, 2014, doi.org. 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [70] M. Asiltürk , *Metal alkoksit temelli kompozit materyal sentezi ve boya adsorpsiyonunda kullanımı*.Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Türkiye, 2007.
- [71] S.H. Hakim and B.H. Shanks, *A Comparative Study of Macroporous Metal Oxide Synthesized via a Unified Approach*, **Chem. Mater.**, 21, (2009), 2027-2038.
- [72] D.L. Marchisio, F. Omegna, A.A. Barresi and P. Bowen, *Effect of mixing and other operating parameters in sol-gel processes*, **Ind. Eng. Chem Res.**, 47, (2008), 7202–7210.
- [73] M. Gopal, W.J. Chan, L.C. De Jonghe, *Room temperature synthesis of crystalline metal oxides*, **J. Mater. Sci.**, 32, (1997), 6001–6008.
- [74] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: its photocatalytic performance*, **Mater. Chem. Phys.**, 104, (2007), 454–459.

- [75] H.Zhang, J.F. Banfield, *Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates : Insights from TiO₂* **J.Phys. Chem. B** 104, (2000), 3481-3487
- [76] Q.Zhang, L.Gao, J.Guo, *Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis*, **Applied Catalysis B: Environmental**, 26, (2000), 207-215.
- [77] J.Ovenstone, K.Yanagisawa, *Effect of Hydrothermal Treatment of Amorphous Titania on the Phase Change from Anatase to Rutile during Calcination*, **Chem. Mater.**, 11, (1999), 2770-2774.
- [78] R. G. Nair, S. Paul, S.K. Samdarshi, *High UV/visible light activity of mixed phase titania: A generic mechanism*, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 95, (2011), 1901-1907.
- [79] Y. Li, X. Sun, H. Li, S. Wang, Y. Wei, *Preparation of anatase TiO₂ nanoparticles with high thermal stability and specific surface area by alcohothermal method*, **Powder Technology**, 194, (2009), 149-152.
- [80] Y. Khan, S.K. Durrani, M. Mehmood, J. Ahmad, M.R. Khan, S. Firdous, *Low temperature synthesis of fluorescent ZnO nanoparticles*, **Applied Surface Science**, 257, (2010), 1756-1761.
- [81] S.K. Suttiponparnit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, P. Biswas, *Role of surface area, primary particle size and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties*, **Nanoscale Res Lett.**, 2011, 6:27
- [82] M.R. Mohammadi, M.C. Cordero-Cabrera, M. Ghorbani, D.J. Fray, *Synthesis of high surface area nanocrystalline anatase-TiO₂ powders derived from particulate sol-gel route by tailoring processing parameters*, **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, 40, (2006), 15-23
- [83] J. Zhang, X. Xiao, J. Nan, *Hydrothermal-hydrolysis synthesis and photocatalytic properties of nano-TiO₂ with an adjustable crystalline structure*, **J. Hazardous Mater.**, 176, (2010), 617-622.
- [84] H. Lin, C.P. Huang, W. Li, C. Ni, S.I. Shah, Y-H. Tseng, *Size dependence of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by chlorophenol*, **Appl. Catal. B: Environ**, 68, (2006), 1-11.
- [85] J. Yu, H. Yu, B. Cheng, M. Zhou, X. Zhao, *Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powder (P25) by hydrothermal treatment*, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 253, (2006), 112-118.

- [86] X. Zhang, Y. Lin, D. He, J. Zhang, Z. Fan, T. Xie, *Interface junction at anatase/rutile in mixed-phase TiO₂: Formation and photo-generated charge carriers properties*, **Chem. Phys. Lett.**, 504, (2011), 71–75.
- [87] H. Li , B. Xu , Y. Fan, *Dramatic activity of mixed-phase TiO₂ photocatalyst synthesized by hydrothermal method*, **Chem. Phys. Lett.**, 558, (2013), 66–71
- [88] T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura, *Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of naphthallene*, **Appl. Catal. A:Gen.**, 244, (2003), 383-391.
- [89] G. Wang, L. Xu, J. Zhang, T. Yin, D. Han, *Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powders (P25) via calcination treatment*, **Int. J. Photoenergy**, 2012.
- [90] S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengl, M. J. Dianez, M. J. Sayagues, *Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase*, **Appl. Catal. B: Environ.**, 58, (2005), 193–202.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Zehra KAZAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Malatya, 09.07.1986

Adres: Zafer Mah. Necip Fazıl Kısakürek Cad. Taç Apt. No:11
Merkez/MALATYA

E-Posta: zehra__kazan@hotmail.com

Lisans: Malatya İnönü Üniversitesi