

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

**PİRİNÇ KAPÇIĞI ŞABLONLU YENİ TiO₂ MİKROKÜRELERİ: SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİ**

ÜMİT NAZLI TÜRK TEN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. ZEKİYE ÇINAR**

İSTANBUL, 2016



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2013-01-02-DOP01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında her zaman yanımda olan ve beni hep destekleyen, bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren ve öğrencisi olmaktan büyük mutluluk ve onur duyduğum değerli hocam Prof. Dr. Zekiye ÇINAR'a

Tez çalışmamda desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım ve sevgili dostlarım Dila KAYA ve Çağdaş BÜYÜKPINAR'a,

Her zaman yanımda olan, sevgilerini ve desteklerini esirgemeyen annem, anneannem, dedem ve teyzeme,

En içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Aralık, 2016

Ümit Nazlı TÜRKTEN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	x
KISALTMA LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xviii
ÖZET	xix
ABSTRACT	xxi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	5
1.3 Bulgular	6
BÖLÜM 2	7
HETEROJEN FOTOKATALİZ	7
2.1 Giriş	7
2.2 Fotokatalitik Sistem	8
2.3 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması	9
BÖLÜM 3	12
TİTANYUM DİOKSİT	12
3.1 Giriş	12
3.2 Titanyum Dioksidin Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları	12
3.3 Titanyum Dioksidin Kristal Yapısı	14
3.4 Katıların Sınıflandırılması	15
3.5 Band Yapıları	16
3.5.1 İletkenler	17

3.5.2	Yalıtkanlar	17
3.5.3	Yarı-iletkenler	17
3.5.3.1	Öz Yarı-iletkenler	18
3.5.3.2	Safsızlık Yarı-iletkenleri	18
3.5.3.2.1	n-Tipi Yarı-iletkenler	18
3.5.3.2.2	p-Tipi Yarı-iletkenler	20
BÖLÜM 4		21
TİTANYUM DİOKSİDİN SENTEZ YÖNTEMLERİ		21
4.1	Giriş	21
4.2	Sentez Yöntemleri	21
4.2.1	Mikro emülsiyon Yöntemi	22
4.2.2	Çöktürme Yöntemi	23
4.2.3	Hidrotermal Yöntem	23
4.2.4	Solvotermal Yöntem	26
4.2.5	Elektrokimyasal Yöntem	27
4.2.6	Sol-Jel Yöntemi	27
4.2.6.1	Sol-jel Yönteminde Kullanılan Kimyasallar	28
4.2.6.2	Sol-jel Yönteminin Reaksiyon Aşamaları	28
4.2.6.3	Sol-jel Yönteminin Avantajları	30
4.3	Günümüzde TiO ₂ Fotokatalizörlerinin Sentezindeki Gelişmeler	31
4.3.1	Görülür Işığa Duyarlı TiO ₂ Fotokatalizörlerinin Hazırlanması	31
4.3.1.1	Metal ile Katkılandırma	31
4.3.1.2	Ametal ile Katkılandırma	32
4.3.1.3	Yarı-iletkenlerin Birlikte Kullanımı	33
4.3.2	TiO ₂ 3D Yapılarının Sentezi	34
4.3.2.1	Sert Şablon Kullanılarak Hazırlanan TiO ₂ Mikro Küreleri	36
4.3.2.2	Yumuşak Şablon Kullanılarak Hazırlanan TiO ₂ Mikro Küreleri	37
BÖLÜM 5		39
YAPISAL ANALİZ YÖNTEMLERİ		39
5.1	Giriş	39
5.2	UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi	39
5.3	Kızılötesi (IR) Absorpsiyon Spektroskopisi	42
5.3	X-Işını Kırınım Yöntemi	45
5.4	Taramalı Elektron Mikroskobu	48
5.5	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi	50
5.6	UV-Yaygın Reflektans Spektroskopisi (UV-DRS)	51
5.7	Termogravimetrik Analiz	53
5.8	Sıfır Noktası	54
BÖLÜM 6		56
DENEYSEL ÇALIŞMA		56
6.1	Giriş	56

6.2	Kullanılan Maddeler	56
6.2.1	Titanyum Dioksit	57
6.2.2	Pirinç Kapçığının Genel Yapısı ve Kullanım Alanları	57
6.3	Fotoreaktör	61
6.4	TiO ₂ Nanopartiküllerinin Sentezi	62
6.4.1	Asit Katalizli Sol-jel Yöntemi (I. Yöntem) ile TiO ₂ Sentezi	62
6.4.2	Modifiye Sol-jel Yöntemi (II. Yöntem) ile TiO ₂ Sentezi	63
6.5	İçi boş TiO ₂ Mikro Partiküllerinin Hazırlanması	64
6.5.1	Asit Katalizli Sol-jel Yöntemi (I. Yöntem) ile TiO ₂ MP ve TiO ₂ MPx2 Hazırlanması	64
6.5.2	Modifiye Sol-jel Yöntemi (II. Yöntem) ile TiO ₂ MP ve TiO ₂ MPx2 Hazırlanması	65
6.6	Demir Katkılı TiO ₂ Fotokatalizörlerinin Hazırlanması	66
6.7	Karakterizasyon Teknikleri	67
6.8	Fotokatalitik Degradasyon Deneyleri	69
BÖLÜM 7		71
SONUÇLAR VE ÖNERİLER		71
7.1	Pirinç Kapçığının Yapısı	71
7.1.1	FT-IR Analizi	71
7.1.2	Pirinç Kapçığının Termal Dayanıklılığı	76
7.1.3	Pirinç Kapçığının Kristal Yapısı	77
7.1.4	Pirinç Kapçığının Morfolojisinin İncelenmesi	81
7.1.4	Pirinç Kapçığının XPS Karakterizasyonu	84
7.1.5	Pirinç Kapçığının Yüzey Alanı ve Adsorpsiyon Kapasitesi	85
7.2	Sentezlenen TiO ₂ Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu	86
7.2.1	FT-IR Analizi	86
7.2.1.1	I. Yöntem ile Sentezlenen TiO ₂ Fotokatalizörleri	86
7.2.1.2	II. Yöntem ile Sentezlenen TiO ₂ Fotokatalizörleri	86
7.2.2	TiO ₂ Nano Partiküllerinin Kristal Yapısı	87
7.2.2.1	I. Yöntem ile Sentezlenen TiO ₂ Fotokatalizörlerinin XRD analizi	87
7.2.2.2	II. Yöntem ile Sentezlenen TiO ₂ Fotokatalizörlerinin XRD analizi	91
7.2.3	TiO ₂ Nanopartiküllerinin Morfolojisinin İncelenmesi	95
7.2.3.1	I. Yöntem ile Sentezlenen TiO ₂ Örneklerinin Morfolojisi	95
7.2.3.2	II. Yöntem ile Sentezlenen TiO ₂ Örneklerinin Morfolojisi	98
7.2.4	TiO ₂ Nanopartiküllerinin XPS Analizi	99
7.2.4.1	I. Yöntem ile Sentezlenen TiO ₂ Örneklerinin XPS Analizi	99
7.2.4.2	II. Yöntem ile Sentezlenen TiO ₂ Örneklerinin XPS Analizi	100
7.2.5	TiO ₂ Nanopartiküllerinin Yüzey Alanı ve Adsorpsiyon Kapasitesi ...	101
7.2.5.1	I. Yöntem ile Sentezlenen TiO ₂ Nanopartiküllerinin BET Analizi	101
7.2.5.2	II. Yöntem ile Sentezlenen TiO ₂ Örneklerinin BET Analizi	104
7.2.6	TiO ₂ Örneklerinin UV-DRS Analizi	105
7.2.6.1	I. Yöntem ile Sentezlenen TiO ₂ Nanopartiküllerinin UV-DRS Analizi	105
7.2.6.2	II. Yöntem ile Sentezlenen TiO ₂ Örneklerinin UV-DRS Analizi ...	106
7.2.7	TiO ₂ Nanopartiküllerinin Zeta Potansiyelleri ve IEP Değerleri	107

7.3	Hazırlanan TiO ₂ Mikro Partiküllerinin Karakterizasyonu	108
7.3.1	TiO ₂ Mikro Partiküllerinin FT-IR Analizi	108
7.3.1.1	I. Yöntem ile Hazırlanan TiO ₂ Mikro Partikülleri	108
7.3.1.2	II. Yöntem ile Hazırlanan TiO ₂ Mikro Partikülleri.....	109
7.3.2	TiO ₂ Mikro Partiküllerin Kristal Yapısı.....	110
7.3.2.1	I. Yöntem ile Hazırlanan TiO ₂ Mikro Partiküllerinin XRD analizi	110
7.3.2.2	II. Yöntem ile Hazırlanan TiO ₂ Mikro Partiküllerinin XRD analizi	113
7.3.3	TiO ₂ Mikro Partiküllerinin Morfolojisi.....	115
7.3.3.1	I. Yöntem ile Hazırlanan TiO ₂ Mikro Partiküllerinin Morfolojisi.	115
7.3.3.2	II. Yöntem ile Sentezlenen TiO ₂ Örneklerinin Morfolojisi	118
7.3.4	TiO ₂ Mikro Partiküllerinin XPS Analizi.....	119
7.3.4.1	I. Yöntem ile Hazırlanan TiO ₂ Mikro Partiküllerinin XPS Analizi ..	119
7.3.4.2	II. Yöntem ile Hazırlanan TiO ₂ Mikro Partiküllerinin XPS Analizi .	126
7.3.5	TiO ₂ Mikro Partiküllerinin Yüzey Alanı ve Adsorpsiyon Kapasitesi..	131
7.3.5.1	I. Yöntem ile Hazırlanan TiO ₂ Mikro Partiküllerinin BET Analizi.	132
7.3.5.1	II. Yöntem ile Hazırlanan TiO ₂ Mikro Partiküllerinin BET Analizi	133
7.3.6	TiO ₂ Mikro Partiküllerinin UV-DRS Analizi	134
7.3.6.1	I. Yöntem ile Hazırlanan TiO ₂ Mikro Partiküllerinin UV-DRS Analizi	135
7.3.6.2	II. Yöntem ile Hazırlanan TiO ₂ Mikro Partiküllerinin UV-DRS Analizi	137
7.3.7	TiO ₂ Mikro Partiküllerinin Zeta Potansiyelleri ve IEP Değerleri.....	138
7.4	Demir Katkılı Fotokatalizörler	140
7.4.1	FT-IR Analizi	140
7.4.1.1	I. Yöntem ile Sentezlenen Demir Katkılı TiO ₂ Fotokatalizörleri..	140
7.4.1.2	II. Yöntem ile Sentezlenen Demir Katkılı TiO ₂ Fotokatalizörleri.	142
7.4.2	Demir Katkılı TiO ₂ Fotokatalizörlerin Kristal Yapısı.....	143
7.4.2.1	I. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO ₂ Örneklerinin XRD analizi.....	144
7.4.2.2	II. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO ₂ Örneklerinin XRD analizi.....	148
7.4.3	Demir Katkılı TiO ₂ Örneklerinin Morfolojisi	153
7.4.3.1	I. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO ₂ Örneklerinin Morfolojisi	153
7.4.3.2	II. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO ₂ Örneklerinin Morfolojisi	155
7.4.4	Demir Katkılı TiO ₂ Örneklerinin XPS Analizi	157
7.4.4.1	I. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO ₂ Örneklerinin XPS Analizi	157
7.4.4.2	II. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO ₂ Örneklerinin XPS Analizi	164
7.4.5	Demir Katkılı TiO ₂ Örneklerinin Yüzey Alanı ve Adsorpsiyon Kapasitesi	170
7.4.5.1	I. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO ₂ Örneklerinin BET Analizi	170
7.4.5.2	II. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO ₂ Örneklerinin BET	

Analizi	172
7.4.6 Demir Katkılı TiO ₂ Örneklerinin UV-DRS Analizi	173
7.4.6.1 I. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO ₂ Örneklerinin UV-DRS Analizi	174
7.4.6.2 II. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO ₂ Örneklerinin UV-DRS Analizi	176
7.4.7 Demir Katkılı TiO ₂ Örneklerinin Zeta Potansiyelleri IEP Değerleri...	179
7.5 Fotokatalitik Aktivite Denemeleri	180
7.5.1 Işık ve Fotokatalizör Etkisi	181
7.5.2 TiO ₂ Örneklerinde TiO ₂ Konsantrasyonu Etkisi.....	181
7.5.3 TiO ₂ Örneklerinde Sıcaklık Etkisi.....	183
7.5.4 TiO ₂ Örneklerinde Kalsinasyon Süresi Etkisi	184
7.5.5 Demir Katkılı TiO ₂ Örneklerinin Fotokatalitik Degradasyonu	185
7.5.6.1 Demir Katkılı ve Katkısız TiO ₂ Nanopartiküllerinin Fotokatalitik Degradasyonu.....	186
7.5.6.2 Demir Katkılı ve Katkısız TiO ₂ Mikro Partiküllerinin Fotokatalitik Degradasyonu.....	189
7.6 Genel Sonuç	191
KAYNAKLAR.....	192

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
B	Dönme sabiti
eV	Elektronvolt
E	Enerji
h	Planck sabiti
I	Eylemsizlik momenti
J	Dönme kuantum sayısı
s	Titreşim kuantum sayısı
ν_0	Temel titreşim frekansı
ν	Işığın frekansı
$^{\circ}\text{C}$	Derece Santigrat
ε	Molar absopktivite
λ	Dalgaboyu
Δ	Fark
ρ	Yoğunluk

KISALTMA LİSTESİ

4-NP	4-Nitrofenol
AOP	İleri oksidasyon teknolojileri
DB	Değerlik bandı
$e^-_{\text{IB}}/h^+_{\text{DB}}$	Elektron-boşluk çifti
Ea	Safsızlık atomunun enerji aralığı
E _b	Band boşluğu enerjisi
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
h^+_{DB}	Boşluk
h ν	Fotonun enerjisi
IR	Kızılötesi ışık
IEP	İzoelektrik nokta
İB	İletkenlik bandı
MP	Mikro partikül
MPx2	İki katlı mikro partikül
MK	Mikro küre
pzc	Sıfır yük noktası
RH	Pirinç kapçığı
RHA	Pirinç kapçığı külü
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
TIP	Titanyum izopropoksit
TiO ₂	Titanyum dioksit
UV	Morötesi ışık
UV-DRS	UV-Yaygın Reflektans Spektroskopisi
UV-vis	Görünür ışık
XPS	X-Işının fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınım Yöntemi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1 Yarı-iletken partikülünde indirgenme-yükseltgenme.....	8
Şekil 2. 2 Fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun şematik gösterimi	11
Şekil 3. 1 TiO_2 ' in kullanım alanları.....	13
Şekil 3. 2 TiO_2 kristal yapısı (a) Anataz (b) Rutil (c) Brokit.....	15
Şekil 3. 3 Katıların iletkenliklerine göre sınıflandırılması	15
Şekil 3. 4 Band enerjileri (a) iletken, (b) yarı-iletken, (c) yalıtkan	16
Şekil 3. 5 Band yapısı (a) n-tipi yarı- iletken, (b) p-tipi yarı-iletken.....	19
Şekil 3. 6 Silisyum kristali içindeki antimon atomunun katkısı	19
Şekil 3. 7 Silisyum kristali içindeki indiyum atomunun katkısı.....	20
Şekil 4. 1 Titanyum dioksidin sentez yöntemleri	21
Şekil 4. 2 TiO_2 nanopartiküllerinin mikro emülsiyon yöntemi ile sentezi [107]	22
Şekil 4. 3 Çöktürme yöntemi ile Zr katkılı TiO_2 sentezi [111].....	24
Şekil 4. 4 Hidrotermal yöntem ile TiO_2 taneciklerinin sentezi	25
Şekil 4. 5 Solvotermal yöntem ile TiO_2 taneciklerinin sentezi [120]	26
Şekil 4. 6 Sol jel yöntemi ile TiO_2 nanopartiküllerinin sentezi [105]	29
Şekil 4. 7 Yarı-iletken çiftinde yük taşıyıcıların enerji diyagramı [84].	34
Şekil 4. 8 Şablon kullanılarak içi boş TiO_2 mikro kürelerinin hazırlanması [60].....	35
Şekil 4. 9 İçi boş TiO_2 mikro kürelerinin sentez yöntemleri.....	35
Şekil 5. 1 Madde tarafından absorplanan ışın	40
Şekil 5. 2 Basit model UV-görünür bölge absorpsiyon spektrometresi.....	41
Şekil 5. 3 Bir moleküldeki elektronik ve titreşim enerji düzeyleri diyagramı	42
Şekil 5. 4 (a) Doğrusal ve polar bir molekülün titreşim-dönme spektrumu, (b) Bir titreşim-dönme spektrumundaki Q dalı	44
Şekil 5. 5 IR spektrofotometresinin şematik gösterimi.....	45
Şekil 5. 6 Bragg yasasının geometrik gösterimi.....	47
Şekil 5. 7 X-ışınları difraktometresinin geometrik düzeni.....	48
Şekil 5. 8 ESEM cihazının görüntüsü	49
Şekil 5. 9 Fotoyayılma işlemi prosesi	50
Şekil 5. 10 X-ışınları spektrofotometresinin temel bileşenleri.....	51
Şekil 5. 11 Yaygın reflektans spektrofotometresinin şematik gösterimi	52
Şekil 5. 12 Yaygın reflektans spektroskopisinde Schuster-Kubelka-Munk yaklaşımı	53
Şekil 5. 13 Yük ayırımının şematik gösterimi	54
Şekil 6. 1 (a) Hasat edilmeden önce pirinç bitkisi, (b) pirinç kapçığı.....	58
Şekil 6. 2 Pirinç tanesi ve pirinç kapçığı	59
Şekil 6. 3 (a) Selülozun, (b) hemiselülozun ve (c) ligninin yapısı [176]	59
Şekil 6. 4 RH' den elde edilen silikanın son ürün olarak kullanım alanları.....	60

Şekil 6. 5 Fotoreaktörün şekli.....	61
Şekil 6. 6 I. Yöntem ile sentezlenen 25-TiO ₂ nanopartiküllerinin sentez şeması.....	62
Şekil 6. 7 II. Yöntem ile sentezlenen 0,1-TiO ₂ nanopartiküllerinin sentez şeması.....	64
Şekil 6. 8 Demir katkılı TiO ₂ fotokatalizörlerinin hazırlanışı.....	67
Şekil 7. 1 RH ve 1 saat süre ile kalsine edilen RHA örneklerine ait FT-IR spektrumları ..	72
Şekil 7. 2 RH ve 3 saat süre ile kalsine edilen RHA örneklerine ait FT-IR spektrumları ..	74
Şekil 7. 3 RH ve 5 saat süre ile kalsine edilen RHA örneklerine ait FT-IR spektrumları ..	75
Şekil 7. 4 RH örneğinin DTA ve TGA (%) analizlerinin sonuçları.....	76
Şekil 7. 5 RH ve RHA örneklerinin 1 saat kalsinasyon sonrasındaki XRD difraktogramı .	78
Şekil 7. 6 RH ve RHA örneklerinin 3 saat kalsinasyon sonrasındaki XRD difraktogramı .	79
Şekil 7. 7 RH ve RHA örneklerinin 5 saat kalsinasyon sonrasındaki XRD difraktogramı .	80
Şekil 7. 8 SEM mikrografları x 100, (a) RH (b) 350°C RHA (c) 500°C RHA (d) 600°C RHA	81
Şekil 7. 9 SEM mikrografları x1000, (a) RH (b) 350°C RHA (c) 500°C RHA (d) 600°C RHA	82
Şekil 7. 10 RH örneğinin XPS spektrumu	84
Şekil 7. 11 RH örneğinin adsorpsiyon izotermi	85
Şekil 7. 12 RH' nin şekil boyutu dağılımı	85
Şekil 7. 13 I. Yöntem ile sentezlenen 25-TiO ₂ örneğinin FT-IR spektrumu	86
Şekil 7. 14 II. Yöntem ile sentezlenen 0,1-TiO ₂ örneğine ait FT-IR spektrumu	87
Şekil 7. 15 I. Yöntem ile sentezlenen 25-TiO ₂ örneklerinin XRD difraktogramları.....	88
Şekil 7. 16 I. Yöntem ile sentezlenen farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki 25-TiO ₂ örneklerinin XRD difraktogramları (• anataz, ♦ rutil)	89
Şekil 7. 17 I. Yöntem ile sentezlenen farklı konsantrasyondaki TiO ₂ örneklerinin XRD difraktogramları	90
Şekil 7. 18 II. Yöntem ile sentezlenen farklı kalsinasyon sürelerindeki 0,1-TiO ₂ örneklerinin XRD difraktogramları (• anataz, ♦ rutil)	92
Şekil 7. 19 II. Yöntem ile sentezlenen farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki 0,1-TiO ₂ örneklerinin XRD difraktogramları (• anataz, ♦ rutil)	93
Şekil 7. 20 II. Yöntem ile sentezlenen farklı konsantrasyonlardaki TiO ₂ örneklerinin XRD difraktogramları (• anataz, ♦ rutil)	94
Şekil 7. 21 I. Yöntem ile sentezlenen 25-TiO ₂ örneklerinin ESEM micrografları ve EDX spektrumları (a) 500°C 1saat, (b) 500°C 3 saat, (c) 500°C 5 saat (x100000) .	96
Şekil 7. 22 I. Yöntem ile sentezlenen 25-TiO ₂ örneklerinin ESEM micrografları ve EDX spektrumları (a) 350°C 5 saat, (b) 500°C 5 saat, (c) 600°C 5 saat (x100000)	97
Şekil 7. 23 I. Yöntem ile sentezlenen TiO ₂ örneklerinin ESEM micrografları ve EDX spektrumları (a) 10-TiO ₂ , (b) 25-TiO ₂ , (c) 40-TiO ₂ (x100000).....	98
Şekil 7. 24 II. Yöntem ile sentezlenen 0,1-TiO ₂ örneğinin ESEM micrografları ve EDX spektrumları.....	99
Şekil 7. 25 I. Yöntem ile sentezlenen 25-TiO ₂ örneğinin XPS (a) Ti 2p ve (b) O 1s spektrumları.....	100
Şekil 7. 26 II. Yöntem ile sentezlenen 0,1-TiO ₂ örneğinin XPS (a) Ti 2p ve (b) O 1s spektrumları.....	100
Şekil 7. 27 I. Yöntem ile sentezlenen farklı kalsinasyon süresindeki 25-TiO ₂ örneklerinin (a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı (● 1 saat, ■ 3 saat, ▲ 5 saat)	102
Şekil 7. 28 I. Yöntem ile sentezlenen farklı kalsinasyon sıcaklığındaki 25-TiO ₂	

örneklerinin a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı (● 350°C, ■ 500°C, ▲ 600°C).....	103
Şekil 7. 29 I. Yöntem ile sentezlenen farklı konsantrasyonlardaki TiO ₂ örneklerinin a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı (● 10-TiO ₂ , ■ 25-TiO ₂ , ▲ 40-TiO ₂).....	103
Şekil 7. 30 I. Yöntem ile sentezlenen farklı konsantrasyonlardaki TiO ₂ örneklerinin a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı (● 0,05-TiO ₂ , ■ 0,1-TiO ₂ , ▲ 0,15-TiO ₂).....	104
Şekil 7. 31 I. Yöntem ile sentezlenen farklı konsantrasyonlardaki TiO ₂ örneklerinin UV- DRS spektrumları a) Reflaktans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflaktans spektrumu.....	105
Şekil 7. 32 II. Yöntem ile sentezlenen farklı konsantrasyonlardaki TiO ₂ örneklerinin UV- DRS spektrumları a) reflaktans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflaktans spektrumu.....	107
Şekil 7. 33 TiO ₂ örneklerinin Zeta potansiyelleri a) 25-TiO ₂ (b) 0,1-TiO ₂	108
Şekil 7. 34 I. Yöntem ile hazırlanan 25-TiO ₂ MP ve 25-TiO ₂ MPx2 örneklerinin FT-IR spektrumları.....	109
Şekil 7. 35 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1-TiO ₂ MP ve 0,1-TiO ₂ MPx2 örneklerinin FT-IR spektrumu.....	110
Şekil 7. 36 I. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyondaki TiO ₂ MP örneklerinin XRD difraktogramları.....	111
Şekil 7. 37 I. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyondaki TiO ₂ MPx2 örneklerinin XRD difraktogramları	112
Şekil 7. 38 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1- TiO ₂ MP ve 0,1- TiO ₂ MPx2 örneklerinin XRD difraktogramları.....	114
Şekil 7. 39 I. Yöntem ile hazırlanan TiO ₂ mikro partiküllerinin ESEM micrografları ve EDX spektrumları (x1500) 10-TiO ₂ MP, (b) 25-TiO ₂ MP, (c) 40-TiO ₂ MP.....	116
Şekil 7. 40 I. Yöntem ile hazırlanan TiO ₂ örneklerinin ESEM micrografları ve EDX spektrumları (x1000) 10-TiO ₂ MPx2, (b) 25-TiO ₂ MPx2, (c) 40-TiO ₂ MPx2 .	117
Şeki 7. 41 II. Yöntem ile hazırlanan TiO ₂ örneklerinin ESEM micrografları ve EDX spektrumları (x2500) (a) 0,1-TiO ₂ MP, (b) 0,1-TiO ₂ MPx2.....	119
Şekil 7. 42 I. Yöntem ile hazırlanan 25-TiO ₂ MP ve 25-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS Ti 2p spektrumları.....	120
Şekil 7. 43 I. Yöntem ile hazırlanan 25-TiO ₂ MP ve 25-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS O 1s spektrumları.....	121
Şekil 7. 44 I. Yöntem ile hazırlanan 25-TiO ₂ MP ve 25-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS N 1s spektrumları.....	122
Şekil 7. 45 I. Yöntem ile hazırlanan 25-TiO ₂ MP ve 25-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS C 1s spektrumları.....	123
Şekil 7. 46 I. Yöntem ile hazırlanan 25-TiO ₂ MP ve 25-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS S 2p spektrumları.....	124
Şekil 7. 47 I. Yöntem ile hazırlanan 25-TiO ₂ MP ve 25-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS Si 2p spektrumları.....	125
Şekil 7. 48 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1-TiO ₂ MP ve 0,1-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS Ti 2p spektrumları.....	126
Şekil 7. 49 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1-TiO ₂ MP ve 0,1-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS O 1s	

spektrumları.....	127
Şekil 7. 50 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1-TiO ₂ MP ve 0,1-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS N 1s spektrumları.....	128
Şekil 7. 51 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1-TiO ₂ MP ve 0,1-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS C 1s spektrumları.....	129
Şekil 7. 52 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1-TiO ₂ MP ve 0,1-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS S 2p spektrumları.....	130
Şekil 7. 53 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1-TiO ₂ MP ve 0,1-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS Si 2p spektrumları.....	131
Şekil 7. 54 I. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki TiO ₂ MP örneklerinin a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı (● 10-TiO ₂ MP, ■ 25-TiO ₂ MP, ▲ 40-TiO ₂ MP).....	132
Şekil 7. 55 I. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki TiO ₂ MPx2 örneklerinin a) adsorpsiyon izotermi (b) gözenek büyüklüğü dağılımı (● 10-TiO ₂ MPx2, ■ 25-TiO ₂ MPx2, ▲ 40-TiO ₂ MPx2)	133
Şekil 7. 56 II. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki TiO ₂ MP ve TiO ₂ MPx2 örneklerinin a) adsorpsiyon izotermi (b) gözenek büyüklüğü dağılımı (● 0,1-TiO ₂ MP, ■ 0,1-TiO ₂ MPx2).....	134
Şekil 7. 57 I. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki TiO ₂ MP örneklerinin UV-DRS spektrumları a) Reflaktans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflaktans spektrumu	135
Şekil 7. 58 I. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki TiO ₂ MPx2 örneklerinin UV-DRS spektrumları a) Reflaktans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflaktans spektrumu	136
Şekil 7. 59 II. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki TiO ₂ örneklerinin UV-DRS spektrumları a) reflaktans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflaktans spektrumu	138
Şekil 7. 60 I. Yöntem ile hazırlanan TiO ₂ örneklerinin Zeta potansiyelleri a) 25-TiO ₂ MP(b) 25-TiO ₂ MPx2	139
Şekil 7. 61 II. Yöntem ile hazırlanan TiO ₂ örneklerinin Zeta potansiyelleri a) 0,1-TiO ₂ MP(b) 0,1-TiO ₂ MPx2	139
Şekil 7. 62 I. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-25-TiO ₂ örneğinin FT-IR spektrumu.....	140
Şekil 7. 63 I. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-25-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO ₂ MPx2 örneklerinin FT-IR spektrumu.....	141
Şekil 7. 64 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ örneğinin FT-IR spektrumu.....	142
Şekil 7. 65 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MPx2 örneklerinin FT-IR spektrumu	143
Şekil 7. 66 I. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı 25-TiO ₂ örneklerinin XRD difraktogramları.....	144
Şekil 7. 67 I. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı ve katkısız TiO ₂ örneklerinin (1 0 1) düzlemine ait XRD difraktogramları (a) nanopartikül (b) mikro partikül	145
Şekil 7. 68 I. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-25-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XRD difraktogramları.....	147
Şekil 7. 69 II. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı 0,1-TiO ₂ örneklerinin XRD difraktogramları.....	149
Şekil 7. 70 II. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı ve katkısız TiO ₂ örneklerinin XRD	

difraktogramları (a) nanopartikül (b) mikro partikül	150
Şekil 7. 71 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XRD difraktogramları.....	152
Şekil 7. 72 I. Yöntem ile hazırlanan Fe-TiO ₂ örneklerinin ESEM micrografları ve EDX spektrumları (x1000000) (a) 0,1-Fe-25-TiO ₂ , (b) 0,5-Fe-25-TiO ₂ , (c) 1,0-Fe-25-TiO ₂	154
Şekil 7. 73 I. Yöntem ile hazırlanan Fe-TiO ₂ mikro partiküllerinin ESEM micrografları ve EDX spektrumları (x5000) (a) 0,5-Fe-25-TiO ₂ MP, (b) 0,5-Fe-25-TiO ₂ MPx2 .	155
Şekil 7. 74 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ örneğinin ESEM micrografı ve EDX spektrumu (x100000).....	156
Şeki 7. 75 II. Yöntem ile hazırlanan Fe-TiO ₂ mikro partiküllerinin ESEM micrografları ve EDX spektrumları (x5000) (a) 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MP, (b) 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MPx2	156
Şekil 7. 76 I. Yöntem ile hazırlanan Fe katkılı 25-TiO ₂ örneklerinin XPS (a) Ti 2p, (b) O 1s spektrumları.....	158
Şekil 7. 77 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-25-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS (a) Ti 2p, b) O 1s spektrumları.....	159
Şekil 7. 78 I. Yöntem ile hazırlanan Fe katkılı (a)25-TiO ₂ (b) 0,5-Fe-25-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS Fe 2p spektrumları.....	160
Şekil 7. 79 I. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-25-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS N 1s spektrumu	161
Şekil 7. 80 I. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-25-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS C 1s spektrumu.....	162
Şekil 7. 81 I. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-25-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS S 2p spektrumu	163
Şekil 7. 83 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ örneklerinin XPS (a) Ti 2p, (b) O 1s spektrumları.....	164
Şekil 7. 84 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MP x2 örneklerinin XPS (a) Ti 2p, (b) O 1s spektrumları.....	165
Şekil 7. 85 II. Yöntem ile hazırlanan Fe katkılı (a) 0,1-TiO ₂ (b) 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS Fe 2p.....	166
Şekil 7. 86 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MP x2 örneklerinin XPS N 1s spektrumları	167
Şekil 7. 87 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MP x2 örneklerinin XPS C 1s spektrumları.....	168
Şekil 7. 88 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-0,1TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS S 2p spektrumları	169
Şekil 7. 89 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-0,1TiO ₂ MPx2 örneklerinin XPS Si 2p spektrumları	170
Şekil 7. 90 I. Yöntem ile hazırlanan farklı demir konsantrasyonlardaki 25-TiO ₂ örneklerinin a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı.....	171
Şekil 7. 91 I. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-25-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO ₂ MPx2 örneklerinin a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı.....	172
Şekil 7. 92 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ örneğinin a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı	172
Şekil 7. 93 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MPx2	

örneklerinin a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı.....	173
Şekil 7. 94 I. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki 25-TiO ₂ örneklerinin UV-DRS spektrumları a) Reflaktans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflaktans spektrumu.....	174
Şekil 7. 95 I. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-25TiO ₂ MP ve 0,5-Fe-25TiO ₂ MPx2 örneklerinin UV-DRS spektrumları a) Reflaktans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflaktans spektrumu	176
Şekil 7. 96 II. Yöntem ile hazırlanan farklı demir konsantrasyonları içeren 0,1-TiO ₂ örneklerinin UV-DRS spektrumları a) Reflaktans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflaktans spektrumu	177
Şekil 7. 97 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe- 0,1-TiO ₂ MP ve 0,5-Fe- 0,1-TiO ₂ MPx2 örneklerinin UV-DRS spektrumları a) Reflaktans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflaktans spektrumu	178
Şekil 7. 98 Fe-TiO ₂ örneklerinin Zeta potansiyelleri a) 0,5-Fe-25-TiO ₂ (b) 0,5-Fe-0,1-TiO ₂	179
Şekil 7. 99 Fe-TiO ₂ örneklerinin Zeta potansiyelleri a) 0,5-Fe-25-TiO ₂ MP (b) 0,5-Fe-25-TiO ₂ MPx2 a) 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MP (b) 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MPx2	180
Şekil 7. 100 Organik kirletici olarak seçilen 4-NP'ün degradasyonuna ışık ve TiO ₂ etkisi (● 4-NP, ■ 4-NP + karanlık + TiO ₂ , ▲ 4-NP +UV-A+TiO ₂)	181
Şekil 7. 101 TiO ₂ konsantrasyonunun 4-NP'ün degradasyonuna etkisi.....	182
Şekil 7. 102 TiO ₂ konsantrasyonunun 4-NP'ün degradasyonuna etkisi.....	182
Şekil 7. 103 I. Yöntem ile farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki hazırlanan TiO ₂ örneklerinin 4-NP'ün degradasyonuna olan etkisi	183
Şekil 7. 104 II. Yöntem ile farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki hazırlanan TiO ₂ örneklerinin 4-NP'ün degradasyonuna olan etkisi	184
Şekil 7. 105 I. Yöntem ile farklı kalsinasyon sürelerinde hazırlanan TiO ₂ örneklerinin 4-NP'ün degradasyonuna olan etkisi	184
Şekil 7. 106 II. Yöntem ile farklı kalsinasyon sürelerinde hazırlanan TiO ₂ örneklerinin 4-NP'ün degradasyonuna olan etkisi	185
Şekil 7. 107 I. Yöntem ile hazırlanan demir ile katkılı 25-TiO ₂ fotokatalizörlerinin 4-NP'ün degradasyonuna etkisi (● 20 dk., ◆ 40 dk., ■ 60 dk., ▲ 80 dk., * 100 dk., x 120 dk.)	186
Şekil 7. 108 I. Yöntem ile hazırlanan 25-TiO ₂ ve 0,5-Fe-25-TiO ₂ örneklerinin 4-NP'ün degradasyonuna etkisi	187
Şekil 7. 109 II. Yöntem ile hazırlanan demir ile katkılı 0,1-TiO ₂ fotokatalizörlerinin 4-NP'ün degradasyonuna etkisi (● 20 dk., ◆ 40 dk., ■ 60 dk., ▲ 80 dk., * 100 dk., x 120 dk.).....	188
Şekil 7. 110 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1-TiO ₂ ve 0,5-Fe-0,1-TiO ₂ örneklerinin 4-NP'ün degradasyonuna etkisi	188
Şekil 7. 111 I. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı ve katkısızTiO ₂ örneklerinin 4-NP'ün degradasyonuna etkisi (a) Tek katlı MP (b) İki katlı MP	190
Şekil 7. 112 II. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı ve katkısızTiO ₂ örneklerinin 4-NP'ün degradasyonuna etkisi (a) Tek katlı MP (b) İki katlı MP	191

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 6. 1 Evonik P25'in özellikleri.....	57
Çizelge 7. 2 FT-IR Spektrumundaki absorpsiyon pikleri ve gösterdikleri gruplar.....	73
Çizelge 7. 3 RH ve RHA örneklerinin EDX sonuçları.....	83
Çizelge 7. 4 I. Yöntem ile sentezlenen TiO ₂ nanopartiküllerinin XRD parametreleri ve tanecik boyutu.....	90
Çizelge 7. 5 II. Yöntem ile sentezlenen TiO ₂ nanopartiküllerinin XRD parametreleri ve tanecik boyutu.....	95
Çizelge 7. 6 I. Yöntem ile sentezlenen TiO ₂ örneklerinin BET değerleri.....	101
Çizelge 7. 7 II. Yöntem ile sentezlenen TiO ₂ örneklerinin BET değerleri.....	104
Çizelge 7. 8 I. Yöntem ile hazırlanan TiO ₂ mikro partiküllerinin XRD parametreleri ve tanecik boyutu.....	113
Çizelge 7. 9 II. Yöntem ile hazırlanan TiO ₂ mikro partiküllerinin XRD parametreleri ve tanecik boyutu.....	115
Çizelge 7. 10 I. Yöntem ile hazırlanan TiO ₂ mikro partiküllerinin EDX sonuçları.....	118
Çizelge 7. 11 I. Yöntem ile hazırlanan TiO ₂ mikro partiküllerinin BET değerleri.....	132
Çizelge 7. 12 II. Yöntem ile hazırlanan TiO ₂ mikro partiküllerinin BET değerleri.....	134
Çizelge 7. 13 I. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı TiO ₂ örneklerinin XRD parametreleri ve tanecik boyutu.....	146
Çizelge 7. 14 II. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı TiO ₂ örneklerinin XRD parametreleri ve tanecik boyutu.....	151
Çizelge 7. 15 I. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı TiO ₂ örneklerinin BET değerleri	171
Çizelge 7. 16 II. Yöntem ile hazırlanan Hazırlanan demir katkılı TiO ₂ örneklerinin BET değerleri.....	173
Çizelge 7. 17 I. Yöntem ile hazırlanan katkısız ve demir katkılı 25-TiO ₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyonu.....	186
Çizelge 7. 18 Sentezlenen demir katkılı ve katkısız TiO ₂ MP örneklerinin fotokatalitik degradasyonu.....	189

**PİRİNÇ KAPÇIĞI ŞABLONLU YENİ TiO₂ MİKROKÜRELERİ: SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİ**

Ümit Nazlı TÜRKTEN

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zekiye ÇINAR

İleri bir oksidasyon tekniği olan fotokataliz, organik kirleticileri CO₂, H₂O ve HCl gibi küçük moleküllere dönüştürerek hava ve suların arıtılmasında kullanılabilecek bir yöntemdir. Yöntemin esası, düşük enerjili UV-A ışığı ve yarı iletken fotokatalizörlerin bir arada kullanımı ile suda bulunan organik kirleticilerin parçalanmasını sağlamaktır. Bu amaç ile kullanılabilecek en uygun fotokatalizör, kimyasal açıdan inert, foto dayanıklı, ucuz, zehirsiz ve yüksek oksitleme gücü gibi özelliklere sahip olduğundan TiO₂'in anataz formudur. Ancak, TiO₂ partikülleri yüzeyinde tutunmaları düşük olduğundan pek çok organik maddenin degradasyon hızları yavaştır. Ayrıca, TiO₂'nin geniş band boşluğu aktifleşmek için UV bölgesinde bir ışığa gerek duyar. Bu dezavantajı da TiO₂'in yenilenebilir bir enerji kaynağı olan güneş enerjisinin kullanımını kısıtlar. TiO₂'in fotokatalitik aktivitesini iyileştirmek için pek çok nanopartiküller, nano çubuklar gibi nano yapılar hazırlanmıştır. Ancak, nano yapılar, kolaylıkla kümeleşirler ve böylece de aktiviteyi düşürürler. Ayrıca, bu yapıların ortamdaki uzaklaştırılmaları oldukça zordur. Bu nedenle, son yıllarda üç boyutlu (3D) yapılar büyük ilgi çekmektedir. 3D yapıları düşük yoğunluğa, büyük bir yüzey alanına, yüksek bir ışık absorpsiyonuna ve iyi bir yüzey geçirgenliğine sahiptirler.

Bu çalışmada, yumuşak biyoşablon olarak pirinç kapçığı kullanılmış ve 3D TiO₂ mikro partikülleri hazırlanmıştır. Pirinç kapçığı, pirincin dış kabuğudur ve ağırlıkça pirincin %20-25' ni kapsar. Pirinç öğütme işleminden çıkan kabuğun büyük bir kısmı yakılmakta veya atık olarak açık alanlara bırakılmaktadır. Ayrıca, pirinç kapçığı mikro organizmalar tarafından fermante edildiğinde global ısınmaya neden olan metan gazı çıkmaktadır. Bu nedenlerle, pirinç kapçığı tüm dünyada çevre kirliliğine ve sağlık problemlerine

neden olmaktadır. Bu atığın, çevreden uzaklaştırılabilmesi için uygun bir yolun bulunması gerekmektedir. Pirinç kapçığı büyük miktarda amorf silika içerir. Ayrıca, N, S, O, H ve C gibi ametalleri de içerir. Bu durum da, pirinç kapçığı TiO_2 ile kaplandığında ametallerin kendiliğinden TiO_2 ' i katkılandırması da beklenmektedir.

TiO_2 , asit katalizli sol-jel ve geliştirilmiş sol-jel yöntemi olmak üzere bir alkoksitten iki ayrı yöntem ile sentezlenmiştir. Elde edilen TiO_2 örnekleri ile pirinç kapçığı önce tek daha sonra iki kez kaplanarak mikro partiküller hazırlanmıştır. Daha sonra, aktiviteyi arttırmak amacı ile TiO_2 ve mikro partiküllerin yüzeyi demir ile katkılanmıştır. Demir katkılandırması, ıslak aşılama yöntemi ile gerçekleştirilmiş, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ katkı kaynağı olarak kullanılmıştır. Hazırlanan fotokatalizör örnekleri, FT-IR, XRD, UV-DRS, XPS, BET, ESEM ve zeta potansiyel teknikleri ile karakterize edilmiştir. Örneklerin fotokatalitik aktivitesi, 4-nitrofenolün fotokatalitik degradasyon reaksiyonu incelenerek belirlenmiştir.

Bu çalışmanın sonuçları, sentezlenen TiO_2 nanopartikülleri ve hazırlanan TiO_2 mikro partiküllerinin organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılabilecek yeni fotokatalizörler olduğunu göstermektedir. Pirinç kapçığının TiO_2 ile kaplanması, kristal boyutunu azaltarak fotokatalizörün yüzey alanını arttırmıştır. Kaplama ayrıca fotokatalizörün ışık absorpsiyonunu da arttırmış, absorpsiyon eşliğini görülür bölgeye doğru kaydırmıştır. Demir katkısı beklenildiği gibi, aktiviteyi daha da arttırmış, ancak geliştirilmiş sol-jel yöntemi ile hazırlanan örneklerde $Fe(OH)_2$ oluşumu nedeni ile negatif bir etki görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Sol-jel, heterojen fotokatalitik degradasyon, TiO_2 , pirinç kapçığı, biyoşablon, TiO_2 mikro partikülleri, demir katkısı.

**RICE HUSK TEMPLATED NOVEL TiO₂ MICROSPHERES: SYNTHESIS,
CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY**

Ümit Nazlı TÜRK TEN

Department of Chemistry

Ph.D. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Zekiye ÇINAR

Photocatalysis is an advanced oxidation process to destroy organic contaminants in water or air converting them to small molecules such as CO₂, H₂O and HCl. The process is based on the combined use of UV-A light and semi-conductors to decompose organic pollutants. Owing to its chemical inertness, photostability, low-cost, non-toxicity and high oxidative power the anatase form of TiO₂ is the most efficient photocatalyst for this process. However, the degradation rates for many organic pollutants have been found to be too slow to be of practical interest due to low surface coverage of the particles. Moreover, the wide band-gap of TiO₂ requires an excitation wavelength that falls in the UV region. This disadvantage of TiO₂ limits the utilization of solar energy as a sustainable energy source for its excitation. To improve the photocatalytic property of TiO₂ many anatase nanostructures such as nanoparticles, nano rods have been fabricated. However, nanostructures easily agglomerate and thus decrease the photocatalytic activity. Besides, the removal of such structures is very difficult. Therefore, in recent years three dimensional (3D) structures have attracted much attention due to their superior properties such as lower density, higher specific surface area, higher light absorbing efficiency and good surface permeability.

In this study, 3D TiO₂ microparticles were prepared by using rice husk as a soft bio-template. Rice husk, is the outer covering of paddy and accounts for 20-25% of its weight. Most of the husk from milling processes is either burnt or dumped as waste in

open fields that causes waste disposal problems. Moreover, when rice husk is fermented by microorganisms, methane is emitted contributing to global warming. Therefore, rice husk creates environmental pollution and health problems in the whole world. Hence, a proper way to deal with this waste should be found. Rice husk consists of a high volume of amorphous silica. Besides, it also contains non-metallic elements such as N, S, O, H and C. So self-doping of non-metals were expected.

TiO₂ nanoparticles were synthesized by two methods namely, acid-catalyzed sol-gel and modified sol-gel methods from an alkoxide precursor. Microparticles were prepared by coating rice husk once and then twice by the synthesized TiO₂ samples. Then, the surfaces of TiO₂ nanoparticles and microparticles were doped with iron. Doping was performed by an incipient wet impregnation method. Fe(NO₃)₃.9H₂O was used as the dopant source. The prepared photocatalyst samples were characterized by using FT-IR, XRD, UV-DRS, XPS, BET, ESEM and zeta potential techniques. The photocatalytic performance of the samples was determined by examining the degradation reaction of 4-nitrophenol under UV-A light.

The results of this study indicated that the synthesized TiO₂ nanoparticles and the prepared TiO₂ microparticles are new photocatalysts that can be used for the removal of organic pollutants. Coating rice husk with TiO₂ caused a decrease in the crystallite size and thus increased the surface area of the photocatalyst. Moreover, the coating process increased the optical absorbance of the photocatalyst. Absorption threshold shifted towards the visible region of the spectrum. As expected, a higher photocatalytic activity was obtained for the Fe-doped samples. However, the samples prepared by the modified sol-gel method showed an adverse effect on the photocatalytic activity due to the formation of Fe(OH)₂.

Keywords: Sol-gel, heterogeneous photocatalytic degradation, TiO₂, rice husk, biotemplate, hollow TiO₂ microparticles, iron-doped.

1.1 Literatür Özeti

1972 yılında Honda ve Fujishima tarafından titanyum dioksitin (TiO_2) fotokatalitik aktivitesi keşfedilmiştir [1]. Bu önemli keşfin ardından, TiO_2 fotokatalizi bir ileri oksidasyon yöntemi olarak çok ilgi çekmiştir. Son dönemde, birçok araştırmacı tarafından sudaki veya havadaki organik kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılan titanyum dioksitin fotokatalitik aktivite performansı incelenmiştir. Bu yöntemde, organik kirleticiler oksidasyon ile zararsız anorganik maddelere dönüştürülür ve son ürün olarak CO_2 , H_2O ve mineral asitlere parçalanırlar [2], [3], [4]. Titanyum dioksit birçok karakteristik özelliğe sahip bir n-tipi yarı-iletkenidir. Bu üstün özellikleri arasında korozyona dirençli, zehirsiz, düşük maliyetli, kimyasal açıdan inert olması ve yüksek fotokatalitik aktiviteye, kuvvetli oksitleme yeteneğine, yüksek stabiliteye sahip olması sayılabilmektedir. Dolayısıyla, titanyum dioksit var olan diğer yarı-iletken fotokatalizörlerden daha çok tanınan ve üzerinde çalışma yapılan bir fotokatalizördür [5], [6], [7], [8].

TiO_2 fotokatalizinin kabul edilen mekanizmasının temeli, UV ışığı ile uyarılma sonucunda elektron-boşluk (e^-/h^+) çiftlerinin oluşumu ve oluşan e^-/h^+ çiftlerinin TiO_2 yüzeyinde yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına yol açması ile açıklanabilmektedir. Elektronlar partikül yüzeyindeki bozuk bölgelerde (Ti^{3+}) hapsolür ve moleküler oksijen ile reaksiyona girerek süperoksit anyon radikalini ve ardından daha fazla hidroksil radikallerini oluşturarak ortamdan uzaklaşırlar. Oluşan boşluklar ise adsorbe olan su molekülleri veya yüzeydeki OH^- iyonları ile reaksiyona girerek hidroksil

radikallerini oluřtururlar. Hidroksil radikallerinin fotokatalitik reaksiyonların oluřumunda yer alan bařlıca reaktif parçacıklar olduėu dűřünülmektedir [9]. Bununla birlikte, titanyum dioksitin yarı-iletken esaslı fotokatalizör olarak en büyük olumsuzluėu geniř band bořluėuna sahip olmasıdır ve gűneř iřıėının %5' ni absorplayabilmesidir. Son dűnemde, TiO_2 fotokatalizörlerinin gűrűlűr iřık altındaki etkinliėini arttırabilmek amacı ile metal ve ametaller ile katkılandırma iřlemi yapılmaktadır. Bu amaç doėrultusunda, TiO_2 ' nin metal elementleri (Ag, Pt, Cr, V, Se, Fe vd.) ve ametal elementleri (B, C, S, F, N vd.) ile katkılandırma yapılması ile gűrűlűr iřıkta fotokatalitik aktivitesinin arttırılmasına yűnelik çalıřmalar yapılmaktadır. Metal iyonu ile katkılandırma elektron-bořluk çiftlerinin tekrar birleřmesini azaltması ve yűk daėılım mesafesini daraltması sonunucunda fotokatalitik aktiviteyi arttırmaktadır [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23].

Demir katkılı TiO_2 sentezi, band bořluėunu daralttıėı ve fotokatalitik aktiviteyi arttırdıėı için geçiř metalleri içerisinde oldukça çok kullanılmaktadır. Fe^{3+} iyonları, titanyumun kristal örgűsűnde elektron kapanı gibi davranır ve uyarılma sonucu oluřan elektronların geçici olarak ayrılmasına yol açar. Bu nedenle, gűrűlűr iřıėa doėru absorpsiyonun kaydıėı dűřünülmektedir. Ayrıca, Fe^{3+} űn (0,69 Å) iyonik yarıçapı, Ti^{4+} űn (0,745 Å) iyonik yarıçapına benzerdir ve bu nedenle Fe^{3+} iyonlarının TiO_2 kristal yapısı içine girmesi uygundur [19], [24], [25], [26]. Literatűrde birçok arařtırmacı, demir katkısını inceleyen çalıřma yapmıřlardır [27], [28], [29], [30], [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38]. Yalçın ve arkadaşları [20] ıslak ařılama yűntemi ile Fe^{3+} katkılı TiO_2 fotokatalizörleri hazırlamıř ve demir ile katkılandırmanın 4-nitrofenolűn fotokatalitik degradasyonunu arttırdıėı saptanmıřtır. Ayrıca, yapılan teorik hesaplamalarda, Fe^{3+} katkılı TiO_2 ' in gűrűlűr iřık aktivitesindeki deėiřimin kaynaėı band bořluėundaki deėiřim olarak açıklanmıřtır. Bunun nedeni olarak, band bořluėuna ilave elektronik basamakların olduėu sűrűlműřtür. Öte yandan, yapılan bazı çalıřmalarda demir ile katkılandırmanın TiO_2 ' in fotokatalitik aktivitesine olumsuz yűnde etkisi olduėu saptanmıřtır [39], [40]. Zhang ve arkadaşları [41] ise demir katkılı fotokatalizörlerde partikűl boyutunun űnemli rol oynadıėını ve e^-/h^+ çiftlerinin tekrar birleřme dinamiėinde etkili olduėunu saptamıřlardır.

Ayrıca, kristal boyutunun, morfolojinin ve yüzey alanının da TiO_2 ' in fotokatalitik aktivitesi üzerinde önemli rol oynadığı bilinmektedir. Nanopartiküller, nano çubuklar kolayca kümeleştiklerinden yüzey alanını küçültür ve fotokatalitik aktiviteyi düşürürler. Ayrıca, bu nano partiküllerin süspansiyondan uzaklaştırılmaları büyük bir problem yaratmaktadır. Bu nedenle, günümüzde içi boş TiO_2 3D mikro yapılarının kürelerinin hazırlanması önem kazanmıştır. İçi boş mikro 3D yapılarının geniş yüzey alanı, düşük etkin partikül yoğunluğu, etkin ışık toplama yeteneği gibi özelliklere sahip olduklarından özellikle sentezi son yıllarda dikkat çekmektedir. Bu özel morfolojileri hazırlamak için genellikle şablon kullanılmaktadır [42], [43], [44], [45], [46]. Son dönemde, anorganik boş kürelerin sentezinde çoğunlukla sert şablonlar kullanılmaktadır. Literatürde, polistiren (PS) ve türevleri, TiO_2 boş kürelerin hazırlanmasında çok yaygın olarak kullanılan şablonlardır [47], [48], [49]. Zhao ve arkadaşları [50] polistiren şablonlu hidrotermal yöntem ile gümüş modifiye $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ melez mikro küreler hazırlamışlardır. Hazırladıkları melez mikro küreleri karakterize etmişler, mikro kürelerin ve gümüş modifikasyonunun fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı sonucunu bulmuşlardır. Ye ve arkadaşları [51] hidrotermal yöntem ile farklı kalsinasyon sıcaklıklarında TiO_2 içi boş mikro küreleri hazırlamışlardır ve kalsinasyon sıcaklığının TiO_2 içi boş mikro kürelerinin fotokatalitik aktivitesi üzerine kuvvetli bir etkisi olduğunu saptamışlardır. Geçtiğimiz dönemlerde, azot katkılı [52], [53], [54], [55], [56], seryum katkılı [57], seryum ve azot ikilili katkılı [58] ve azot katkılı gümüş yüklü [17] TiO_2 boş küreleri sentezlenmiştir.

Anorganik boş kürelerin son şekli ve boyutu, sert şablon kullanılarak sentezlenen boş kürelere benzer. Sert şablon kullanılarak sentezlenen boş küreler, etkili ve homojen bir morfolojiye sahiptir. Bununla birlikte, sert şablon kullanmanın olumsuzlukları vardır. Kullanılan şablonun kimyasal aşındırma veya çok yüksek sıcaklıkta kalsinasyon işlemi ile uzaklaştırılması sert şablon kullanımının başlıca olumsuzluğudur. Ayrıca, sert şablon kullanılarak hazırlanan içi boş yapılar oldukça karmaşıktır, yüksek maliyetlidir ve çevre dostu değildir. Bu yapıların hazırlanmasına önce birkaç aşamadan oluşan şablonun sentezi ile başlanmaktadır. Ardından kaplama işleminin yapılmasına geçilmektedir. Bundan dolayı, sentezleri zaman ve enerji kaybına yol açmaktadır [48], [59]. Bakteri, damlacık vd. gibi yumuşak şablon kullanımı ise içi boş yapıların hazırlanması için

kullanılabilecek daha kolay ve alternatif bir yöntemdir [48], [60], [61], [62]. Yumuşak şablon kullanımının en önemli avantajı, şablonun kolayca uzaklaştırabilmesidir. Ayrıca, çeşitli morfolojilere sahip olan farklı maddelerin sentezine olanak sağlamaktadır. Diğer taraftan, yumuşak şablonun şekil değiştirilebilmesi genellikle zayıf ve homojen olmayan morfolojilerde yapıların oluşumuna yol açabilmektedir [63].

Son zamanlarda, üç boyutlu TiO_2 yapıların eldesi için biyoşablon kullanımı tercih edilmektedir. Bu yapıların sentezinde, polen ve polen tohumu biyoşablon olarak birçok çalışmada kullanılmıştır [64], [65], [66]. Shu-Juan ve arkadaşları [67] TiO_2 sentezinde, karahindiba, polen, albümin ve mayayı biyoşablon olarak kullanmışlardır. Chen ve çalışma arkadaşları [68] mayayı biyoşablon olarak kullanarak içi boş TiO_2 mikro kürelerini hazırlamışlardır. Tang ve arkadaşları [69] ise biyoşablon olarak maya kullanmışlar ve emülsiyon yöntemi ile içi boş TiO_2 mikro kürelerini hazırlamışlardır. Değişik fonksiyonlu maddelerin hazırlanmasında, *tobacco mosaic* virüsünün [70], yeşil yaprağın [71], kelebek kanatlarının [72] ve yumurta kabuğu zarının [73] biyoşablon olarak kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır.

Pirinç kapçığı (RH) özellikle Malezya gibi pirinç üretiminin yoğun olduğu ülkelerde tarımsal bir atıktır. Pirinç kapçığının uzaklaştırılması, pirinç kapçığının yakılması veya çöp atık olarak ayrılması ile mümkün olabilmektedir. Pirinç değirmencileri, çoğunlukla açık yakma işlemini uygulamaktadırlar. Bu işlem, çevre tehdidine ve sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Pirinç kapçığının kimyasal yapısı, çeltik tarlasına, ekim yılına, iklime, coğrafik şartlara göre değişmektedir. RH yanma işlemi ile pirinç kapçığı külünü (RHA) oluşturmaktadır. RH yaklaşık % 20 kadar silika ve K, Mg, Al, Fe gibi bazı metalik safsızlıklar içermektedir. RHA' da ise silika miktarı % 90' dan fazladır ve genellikle kristal formunda bulunmaktadır. Ayrıca, RHA karbon ve az miktarda mineral bileşimi içermektedir [74], [75], [76], [77], [78]. Artan dünya nüfusuna bağlı olarak RH atığının gelecekte çevre için bir tehdit oluşturacağına inanılmaktadır. Bu doğrultuda, RH atığının değerlendirilmesi oldukça önemlidir.

Günümüzde, tarımsal kaynaklı RH ve RHA gibi atıkların değerlendirilmesi ile hazırlanan yeni TiO_2 fotokatalizörleri ile ilgili çalışmalar önem kazanmakta ve talep görmektedir. Ancak, günümüze kadar yapılan çalışmada daha çok RH' dan elde edilen SiO_2 ' in

kullanımına ağırlık verilmiştir. Yang ve arkadaşları [79] RH' den elde edilmiş $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ kompozit fotokatalizörlerini sentezlemişlerdir. Artkla ve çalışma arkadaşları [80] RH' den elde ettikleri silikadan MCM-41 mezogözenekli maddesini hazırlamışlar ve hazırladıkları MCM-41 maddesi ile TiO_2 ' i karıştırarak yeni bir fotokatalizör sentezlemişlerdir. Literatürde, RH silikasından elde edilen SiO_2 ile $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ fotokatalizörünün sentezlendiği ve RH' nin karbon kaynağı olarak kullanılması ile karbon/ TiO_2 kompozitlerinin hazırlandığı çalışmalar da mevcuttur [81], [82]. Ayrıca, suda çözünmemesi, tanecikli yapısı, kimyasal dayanımı ve yüksek mekanik dirence sahip oluşu RH' ın biyoşablon olarak kullanımını da çekici hale getirmektedir [83].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, yüksek fotokatalitik aktiviteye, geniş yüzey alanına sahip TiO_2 nanopartikülleri ve RH şablonlu içi boş TiO_2 mikro partikülleri ($\text{TiO}_2\text{-MP}$) hazırlanacaktır. Hazırlanacak içi boş TiO_2 mikro partiküllerinde, biyoşablon olarak yurdumuzdan elde edilen pirinç kapçığı kullanılacaktır. Aynı zamanda, çevre kirliliğine yol açan pirinç kapçığının biyoşablon olarak kullanılması ile doğal bir atığın çevreden uzaklaştırılması da amaçlanmıştır. Yeni TiO_2 fotokatalizörleri, asit-katalizli sol-jel yöntemi ve modifiye sol-jel yöntemi olarak iki farklı yöntemle sentezlenecek ve en uygun sentez yöntemi belirlenecektir. Daha sonra, RH sentezlenen TiO_2 solü ile kaplanarak TiO_2 mikro partikülleri hazırlanacaktır. Ayrıca, içi boş TiO_2 mikro partiküllerinin hazırlanmasında iki kat kaplama yapılarak iki katlı içi boş TiO_2 mikro partikülleri ($\text{TiO}_2\text{-MPx2}$) hazırlanacaktır. $\text{TiO}_2\text{-MP}'$ nin hazırlanmasında kullanılan RH' nin ve RHA' nın yapısı FT-IR, XRD, ESEM, XPS, BET ve DTA-TGA ile belirlenecektir. Hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-MP}$ örnekleri FT-IR, XRD, UV-DRS, XPS, BET ve ESEM teknikleri ile karakterize edilecektir. Çalışmanın son aşamasında, hazırlanan 3D yapıların fotokatalitik aktivitelerini arttırmak ve görölür ışık duyarlı yapabilmek için demir ile katkılandırma yapılacaktır. Örneklerin izoelektrik potansiyel noktaları belirlenecektir. Elde edilen fotokatalizörlerin fotokatalitik performansları kirletici madde olarak seçilen 4-nitrofenolün (4-NP) fotokatalitik degradasyon reaksiyonu incelenerek belirlenecektir. Bu amaçla, öncelikle 4-nitrofenolün fotokatalitik degradasyon reaksiyonuna etki eden parametreler incelenecek ve optimum koşullar belirlenecektir.

1.3 Bulgular

Bu çalışmanın sonuçları, sentezi yapılan TiO_2 örneklerinden modifiye sol-jel yöntemi ile hazırlanan örneklerin asit katalizli sol-jel yöntemi ile hazırlanan örneklerle kıyasla fotokatalitik açıdan daha aktif olduklarını göstermiştir. Bunun nedeni, modifiye sol-jel yönteminde, anataz yanında az miktarda rutil fazının oluşmasıdır.

Pirinç kapçığının TiO_2 örnekleri ile kaplanması fotokatalitik aktiviteyi ve ışık absorbansını arttırmıştır. Örneklerin absorpsiyon eşiği görülür ışık bölgesine doğru kaymıştır. Ayrıca, pirinç kapçığının kaplanması kristal boyutunu azaltmış ve fotokatalizörün yüzey alanını arttırmıştır. Ancak, iki kat kaplama yapılan örneklerde aktivite, anorganik oksitlerin silika ile yüzeyde bir film tabakası oluşturmaları nedeni ile büyük ölçüde azalmıştır.

Demir katkılandırması, band boşluğuna ilave enerji seviyeleri girmesi nedeni ile TiO_2 örneklerinin fotokatalitik aktivitesini arttırmıştır. Ancak, modifiye sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 örnekleri ile hazırlanan mikro partiküllerde aktivite azalmıştır. Bu azalmanın nedeni, yüzeyde $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 'nin oluşumudur.

HETEROJEN FOTOKATALİZ

2.1 Giriş

Günümüzde çevre kirliliğine yol açan suda ve havada bulunan organik kirleticilerin uzaklaştırılması büyük önem kazanmıştır ve bu kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik çevre dostu yeni yöntemler geliştirilmektedir. İleri oksidasyon teknolojileri (AOP), geleneksel yöntemlere karşı direnç gösteren sentetik organik türlerin yok edilmesinde kullanılan alternatif yöntemler olarak dikkat çekmektedirler. AOP' nin temelini oldukça reaktif olan hidroksil radikali oluşturmaktadır [84], [85].

1972 yılında Honda ve Fujishima tarafından inert katot ve rutil TiO_2 anodu içeren fotoelektrokimyasal pil kullanılarak suyun ayrıştırılması sağlanmış ve TiO_2 ' nin fotokatalitik aktivitesi keşfedilmiştir [1]. Honda-Fujishima etkisi olarak da bilinen bu önemli buluşun ardından, TiO_2 fotokatalizi bir ileri oksidasyon yöntemi olarak yoğun ilgi görmüştür.

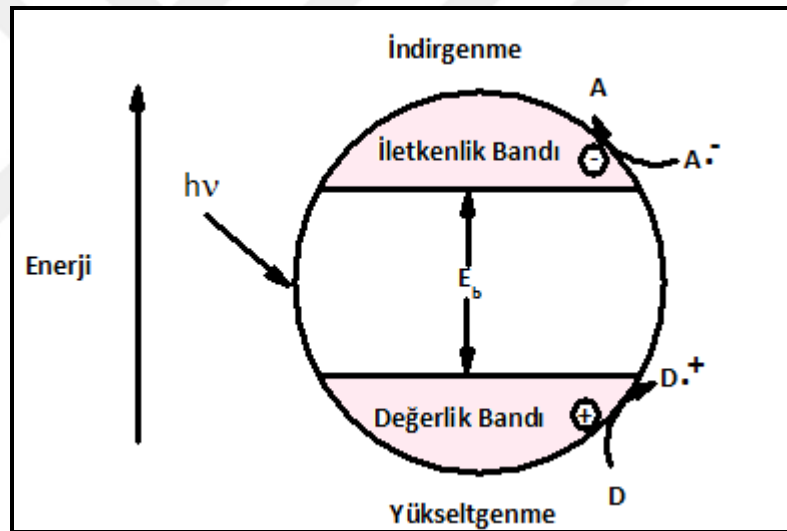
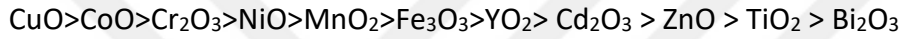
AOP içerisinde yer alan heterojen fotokataliz yöntemi, suda ve havada bulunan organik kirleticilerin düşük enerjili UV-A ışığı ve yarı-iletken varlığında CO_2 , H_2O , HCl gibi küçük moleküllere parçalanmasını sağlayan bir yöntemdir. Yöntemde meydana gelen fotokatalitik yükseltgenme ile gaz veya sıvı fazındaki organik kirleticiler kısmen veya tamamen zararsız maddelere dönüştürülmektedir [2], [3], [4], [86], [87], [88].

Birçok araştırmacı tarafından, değişik fotoreaktör sistemleri kullanılarak fotokatalitik degradasyon reaksiyonları incelenmiştir. Yapılan çalışmaların bir kısmında, TiO_2 ' in ortama partikül olarak eklenmesi ile sulu süspansiyon ortamında çalışmalar yapılmıştır

[89], [90]. Bazı çalışmalarda ise, TiO_2 ince film haline getirilmiştir ve hareketsiz faz ortamında çalışmalar yapılmıştır. Sulu süspansiyon ortamında yapılan çalışmaların daha iyi sonuç verdiği bulunmuştur. Bunun nedeni, sulu süspansiyon ortamında fazlar arasındaki alanın daha fazla oluşudur [91], [92].

2.2 Fotokatalitik Sistem

Günümüzde çoğunlukla TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS , WO_3 gibi metal oksit bileşikleri, yarı-iletken fotokatalizörleri olarak fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadır [93]. Kochetkova ve arkadaşlarının [94] yaptıkları çalışmada metal oksit katalizörlerinin katalitik aktivitesi belirlenmiştir. Nitrofenolün oksidasyonu sırasında belirlenen katalitik aktivite sıralaması aşağıda belirtilmiştir.



Şekil 2. 1 Yarı-iletken partikülünde indirgenme-yükseltgenme

Fotokatalitik sistemi, süspansiyon içerisinde asılı halde duran fotokatalizör partikülleri ve süspansiyonu aydınlatmada kullanılan bir ışık kaynağı oluşturmaktadır. Yarı-iletkenin ışık kaynağından absorpladığı fotonların enerjisi, yarı-iletkenin band boşluğu enerjisinden (E_b) yüksek olması durumunda yarı-iletkenin değerlik bandındaki (DB) bir elektron uyarılarak iletkenlik bandına (İB) geçmektedir. Yarı-iletkenin değerlik bandında ise pozitif bir boşluk (h^+) oluşumu ile yarı-iletkenin partikülü içinde e^-/h^+ çiftleri meydana gelmektedir. Oluşan e^-/h^+ çiftleri, yarı-iletkenin yüzeyine hareket ederek

indirgenme reaksiyonlarını başlatırlar. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi e^-/h^+ çiftleri indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarına yol açmaktadır [5].

İndirgenme reaksiyonu,



Yükseltgenme reaksiyonu,



Boşluklar, yüzeydeki hidroksil iyonlarını veya suyu oksitleyerek güçlü bir oksitleyici parçacık olan hidroksil radikalini ($\bullet OH$) oluşturmaktadır. Elektronlar (e^-) ise partikül yüzeyindeki kusurlu bölgelerde hapsolurlar ve ardından adsorplanmış O_2' ni indirgeyerek süperoksit anyon radikalini ($O_2^{\bullet-}$) meydana getirirler. Daha sonra oluşan bu süperoksit anyon radikali su ile reaksiyona girerek $\bullet OH$ radikallerini oluşturarak, ortamdaki $\bullet OH$ radikali konsantrasyonunu arttırlar. $\bullet OH$ radikali oldukça aktif ve seçici olmayan bir yapıdadır. Bu aktif taneciğin, çevre için zararlı organik moleküller ile yükseltgenme reaksiyonu sonucunda H_2O , O_2 ve mineral asitler gibi zararsız küçük moleküllerin oluşumu sağlanmaktadır [90].

2.3 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

Fotokatalitik degradasyon sistemlerinin fotokatalitik degradasyon mekanizması, yarı-iletken yüzeyinde ve çözeltide meydana gelen üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama, aktif taneciklerin oluştuğu reaksiyonlardan meydana gelmektedir. Bu aşamada, ilk önce yarı-iletken yüzeyinde foton absorpsiyonu ile e^-/h^+ çiftleri oluşur.



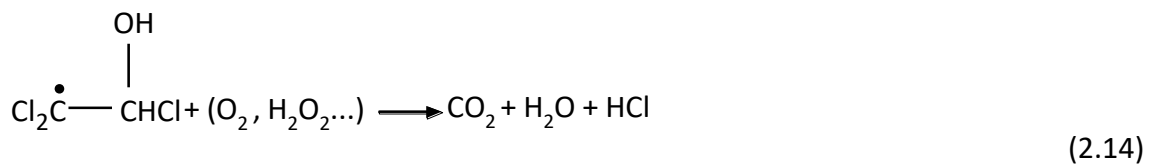
İkinci aşamada ise yarı-iletken yüzeyinde oluşan e^-/h^+ çiftleri aktif tanecikleri oluşturmaktadır. Oluşan boşluklar, su molekülleri veya yüzeyde adsorplanmış olan hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek aktif hidroksil radikallerini meydana getirmektedirler. İletkenlik bandındaki elektronlar ise, partikül yüzeyindeki bozuk bölgelerde (Ti^{3+}) hapsolurlar ve ortamda bulunan oksijen molekülleri ile reaksiyona girerek süperoksit anyon radikalinin oluşmasını sağlarlar [95].



İkinci aşama, organik bileşiklerin parçalandığı reaksiyonları içermektedir. Bu grupta yer alan reaksiyonlar, temelde organik bileşiğin CO₂ ve H₂O'ya oksitlenmesi ile ilgilidir. İkinci grupta yer alan kirletici organik bileşik önce hidroksil radikali ile hidroksillenme reaksiyonu meydana getirerek;

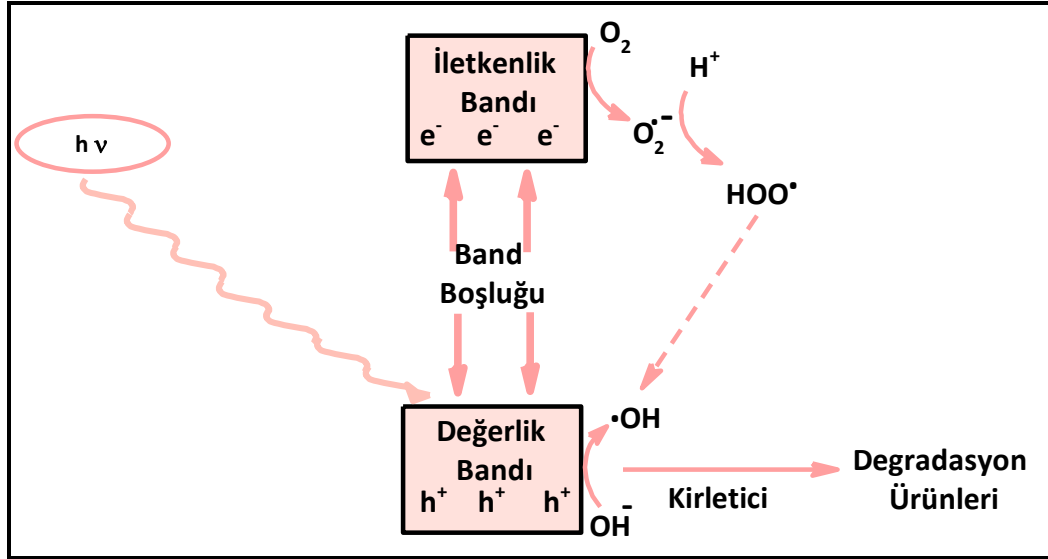


aktif bir radikal oluşturur. Ardından oluşan radikalın oksitlenmesi sonucunda;



CO₂, H₂O ve küçük mineral asitlere dönüşüm gerçekleşir. Şekil 2.2'de fotokatalitik reaksiyonlar sırasında oluşan hidroksil radikalının kirletici maddeler ile olan reaksiyonu şematik olarak gösterilmiştir.

Üçüncü aşama olan son aşama ise radikal reaksiyonlarını içermektedir. Mekanizmanın üçüncü aşamasında gerçekleşen reaksiyonlar, heterojen fotokataliz yöntemi açısından



Şekil 2. 2 Fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun şematik gösterimi



gerçekleşmesi istenmeyen reaksiyonlardır. Bu aşamadaki reaksiyonlarda, fotokatalitik sistemin aktif oksitleyici taneciği olan hidroksil radikalının sistemdeki konsantrasyonu azalmaktadır.

TİTANYUM DİOKSİT

3.1 Giriş

Titanyum dioksit, çok iyi bilinen ve üzerinde birçok çalışma yapılan bir maddedir. TiO_2 geçiş metal oksit ailesine ait bir olan bileşiktir. TiO_2 'in endüstriyel kullanımı, 20. yüzyılın başında boyarmaddelerde beyaz pigment olarak yer almasıdır. Günümüzde yıllık TiO_2 üretimi 4 milyon tonu aşmaktadır. Üretilen TiO_2 , boya sektöründe beyaz pigment olarak (toplam üretiminin % 51' i), plastik sektöründe (%19), kağıt sektöründe (%17) ve diğer sektörlerde kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda, TiO_2 'in pigment olarak kullanımı tekstil sektöründe, gıda sektöründe, deri sektöründe ve ilaç sektöründe (tablet kaplamalarında, diş macunlarında, UV absorbe edici güneş kremlerinde ve diğer kozmetik ürünlerde) artmaktadır.

3.2 Titanyum Dioksidin Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları

TiO_2 'in kimyasal ve fotokimyasal dayanıklılığının fazla olması, toksik olmaması, maliyetinin düşük olması özellikleri nedeni ile kullanım alanı gün geçtikçe artmaktadır. Bu nedenle, son yıllarda geliştirilmekte olan “heterojen fotokataliz” yöntemi için kullanılabilecek en uygun fotokatalizör olarak belirlenmiştir. Bu yöntemin çevresel uygulanması ile sudaki ve havadaki kirleticileri uzaklaştırmada kullanılmaktadır. Ayrıca, TiO_2 yüksek kırılma indisine sahip olduğundan, silikon güneş pillerinin ve birçok ince filmlili optik aletin kaplamasında yansıtma önleyici olarak da kullanılmaktadır. TiO_2 , yüksek sıcaklıklarda ortamda bulunan oksijen ve karbonmonoksit konsantrasyonlarını

tespit edebilme özelliğine sahip olduğundan gaz sensörlerinde de kullanılmaktadır. Ayrıca, insan vücudunda biyomateryal olarak da kullanılabilir. [96], [97], [98], [99], [100], [101], [102]. Şekil 3.1’de TiO_2 ’ in bazı kullanım alanları gösterilmektedir.



Şekil 3. 1 TiO_2 ’ in kullanım alanları

TiO_2 yarı-iletkeni “heterojen fotokataliz”de en çok kullanılan fotokatalizördür. TiO_2 ’ nin kimyasal ve biyolojik açıdan inert oluşu, fotodayanıklılığı, zehirsiz ve ucuz oluşu gibi birçok olumlu özelliği vardır. Ancak, fotokatalitik aktivitesini olumsuz yönde etkileyen iki önemli faktör vardır. Birinci faktör, 388 nm’ deki TiO_2 ’in (anataz) band boşluğu enerjisinin 3,2 eV olmasıdır ve sadece UV ışığı ile uyarılmasıdır. Bu durum, TiO_2 ’in güneş ışığı kullanımını kısıtlamaktadır. İkinci faktör ise TiO_2 ’in yük dağılım mesafesinin kısa oluşu sonucunda oluşan e^-/h^+ çiftlerinin birleşme hızlarının yüksek olmasıdır. Bunun

sonucunda, TiO₂ fotokatalizörünün fotokatalitik etkinliği düşer ve fotokatalitik reaksiyonun kuantum verimi azalır [12], [13], [20], [21], [84].

TiO₂, amfoterik yapıda olduğundan yüzeyi pH değişimlerinden etkilenir. Yüzeydeki net yükün sıfır olması olarak tanımlanan sıfır yük noktası (pzc), Evonik TiO₂ için 6,8 civarındadır. Asidik veya alkali şartlarda TiO₂ yüzeyinde proton alıp vermesine bağlı olarak iki reaksiyon gerçekleşebilmektedir.



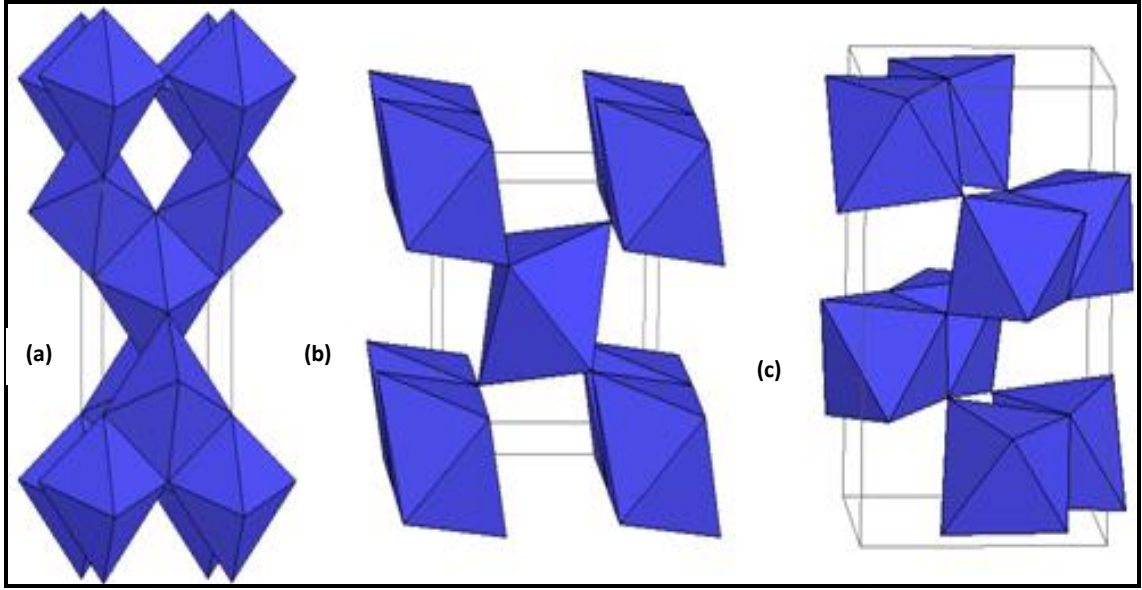
Böylece, TiO₂ yüzeyi sıfır yük noktasından küçük pH değerlerinde pozitif yüklü, büyük pH değerlerinde ise negatif yüklü olacaktır. Ancak, çok düşük pH' da ortamda H⁺ fazlasının olması reaksiyon hızını düşürebilmektedir [84], [103].

3.3 Titanyum Dioksidin Kristal Yapısı

TiO₂' in anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapısı vardır. Rutil, anataz ve brokit yapıları oktahedraldir (TiO₂⁶⁻). Ana yapılarında, bir titanyum atomu altı oksijenle kuşatılmıştır. Üç kristal yapı arasındaki fark, oktahedral yapılarındaki dizilimden ve oktahedral zincirlerinin bağlanma şekline gelmektedir. Anataz köşelerin, rutil kenarların ve brokit ise kenar ve köşelerin birbirine bağlanması ile oluşan oktahedral yapılardır. Şekil 3.2'de TiO₂' in üç kristal yapısı yer almaktadır.

Anatazin birim hücresi tetragonal (a=b=3,782 Å, c=9,502 Å), rutil yapısı tetragonal (a=b=4,584 Å, c=2,953 Å) ve brokit yapısı ortorombik (a=5,436 Å, b=9,166 Å, c=5,135 Å) dir. Band boşluklarının enerji değerleri TiO₂ yapısına göre değişiklik göstermektedir. Band boşluğu enerjisi rutilde 3,0 eV (λ=413 nm), anatazda 3,2 eV (λ=387 nm) ve brokitte 3,2-3,4 eV (λ=387-365 nm) değerindedir [11], [96].

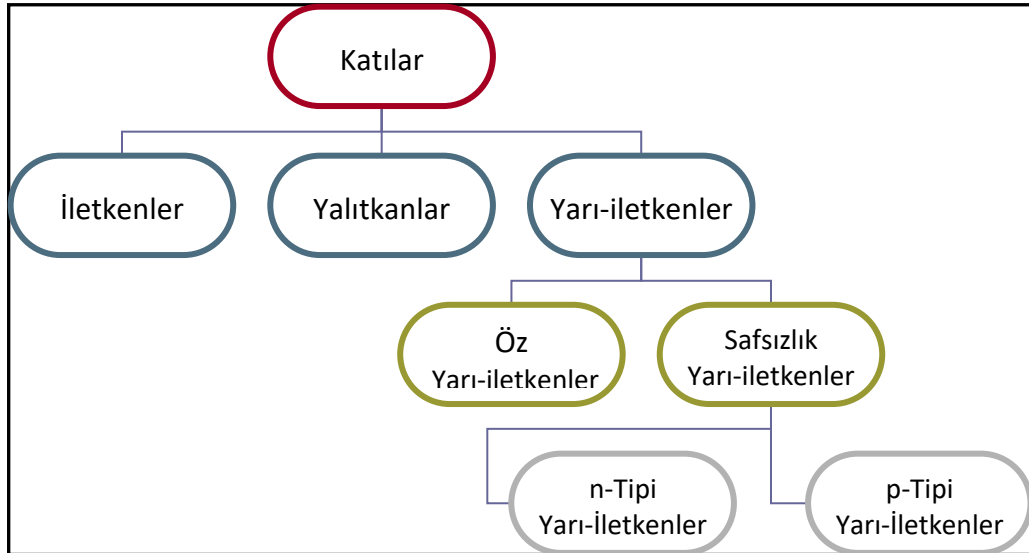
TiO₂'in anataz yapısı daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğundan çoğunlukla fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Bunun nedeni, daha negatif iletkenlik band potansiyeline ve yüksek spesifik alana sahip oluşudur. Rutil yapısı ise genellikle boyada pigment olarak kullanılmaktadır [100].



Şekil 3. 2 TiO_2 kristal yapısı (a) Anataz (b) Rutil (c) Brokit

3.4 Katıların Sınıflandırılması

Katılar elektriksel iletkenliklerine göre üç sınıfa ayrılmaktadırlar. Bu üç sınıfı, iletkenler, yarı-iletkenler ve yalıtkanlar oluşturmaktadırlar. Yarı-iletkenler, öz yarı-iletkenler ve safsızlık yarı-iletkenleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar.

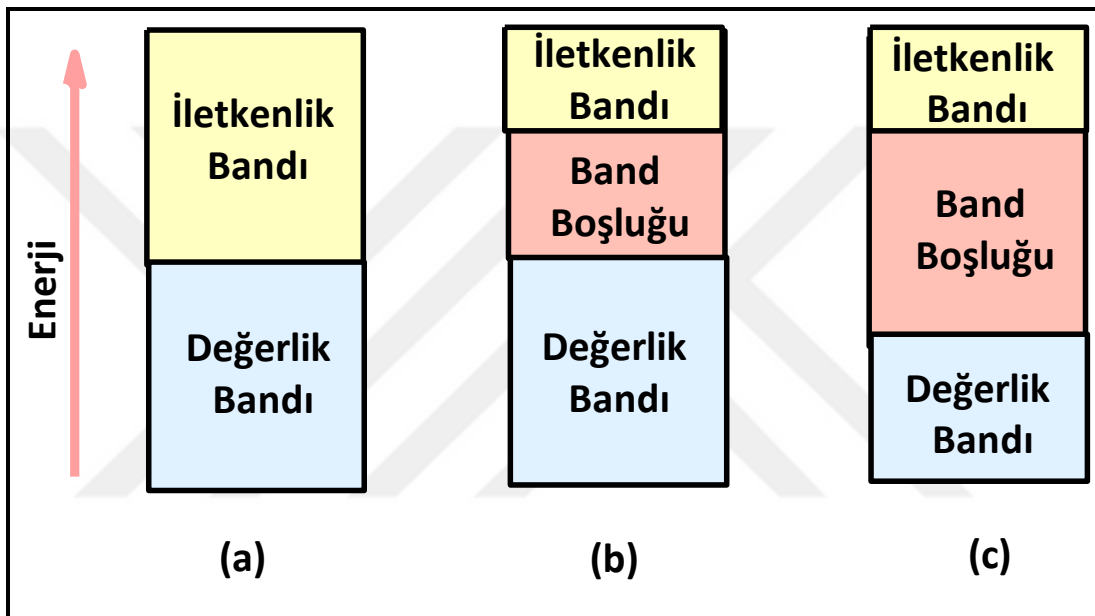


Şekil 3. 3 Katıların iletkenliklerine göre sınıflandırılması

Şekil 3.3’de katıların elektriksel iletkenliklerine göre sınıflandırılması gösterilmiştir. Katıların arasındaki oluşan elektriksel farklılıklar, değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji farkları ile açıklanabilmektedirler.

3.5 Band Yapıları

Katılarda, değerlik bandı ve iletkenlik bandı olmak üzere iki tane temel enerji bandı bulunmaktadır. Değerlik bandı elektronlar ile dolu, iletkenlik bandı ise boştur. Şekil 3.4’de iletkenlere, yarı-iletkenlere ve yalıtkanlara ait band enerjileri yer almaktadır.



Şekil 3. 4 Band enerjileri (a) iletken, (b) yarı-iletken, (c) yalıtkan

Maddelerin değerlik bandındaki elektronlarının sahip olduğu maksimum enerji seviyesi değerlik bandı maksimumu olarak adlandırılmaktadır. İletkenlik bandı minimumu ise iletkenlik bandının en düşük enerji seviyesine karşılık gelmektedir. Değerlik bandı maksimumu ve iletkenlik bandı minimumu arasında kalan ve elektron içermeyen, yasaklı enerji bölgesine boşluk enerjisi veya band boşluğu denilmektedir.

Şekil 3. 4’de görüldüğü üzere, iletkenlerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı seviyeleri birbirine bitişiktir. Bu nedenle, çok az bir enerji ile değerlik bandında yer alan elektronlar iletkenlik bandına geçerler. Yarı-iletkenlerde ise değerlik bandında yer alan elektronlara en az band boşluğunun enerjisi kadar bir enerji verildiğinde, elektronlar iletkenlik bandına geçebilmektedirler. Yalıtkanlarda, band boşluğu oldukça büyüktür.

Dolayısı ile yalıtkanlarda değerlik bandında bulunan bir elektron iletkenlik bandına geçebilmesi mümkün değildir.

3.5.1 İletkenler

Değerlik bandı elektronlar ile tamamen doludur ve değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında herhangi bir boşluk yoktur. Bu durum, değerlik bandında bulunan elektronların katının içinde serbestçe dolaşabilmesine ve mutlak sıfır noktasından yüksek sıcaklıklarda ısı enerjisi kazanarak iletkenlik bandının alt seviyelerinde bulunan boş olan enerji seviyelerine geçebilmesine olanak sağlar. Katıların, elektriksel iletkenlik kazanması bu özelliğe sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. İletken maddelerin dış yörüngesinde yer alan elektronlar atoma zayıf olarak bağlıdır. Bu yüzden, ışık, ısı veya elektrik enerjisi uygulanması ile elektronlar değerlik bandından kolayca ayrılabilirler. Metaller, bazı sıvı ve gazlar maddeler iletkenlere örnektir. Değerlik bandında bir elektron taşıyan altın, gümüş, bakır gibi metaller iyi iletkenlere örnektir.

3.5.2 Yalıtkanlar

Yalıtkanların, değerlik ve iletkenlik bandları arasındaki band boşluğu enerjisi oldukça fazladır. Bu nedenle, değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçmeye yetecek enerjiyi kazanamazlar ve yalıtkan maddeler iletkenlik özelliği göstermezler. Seramik, kâğıt, plastik ve tahta gibi maddeler yalıtkanlara örnek olarak verilebilir.

3.5.3 Yarı-iletkenler

Yarı-iletkenlerde, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki band boşluğu enerjisi azdır. Bu nedenle, değerlik bandında bulunan elektronlar oda sıcaklığı gibi bir termal uyarı ile iletkenlik bandına geçebilmektedirler. İletkenlik bandına geçen elektronlar ise komşu atomların arasında bulunan kovalent bağları kırarak, kristal örgünün içinde serbestçe hareket edebilmektedirler. İletkenlik bandında yer alan elektronlar, bulundukları yerlerden ayrıldıklarında ise kovalent bağlarda boşluklar meydana gelmekte olup, bu boşlukların hareketi ile iletkenlik sağlanmış olur.

3.5.3.1 Öz Yarı-iletkenler

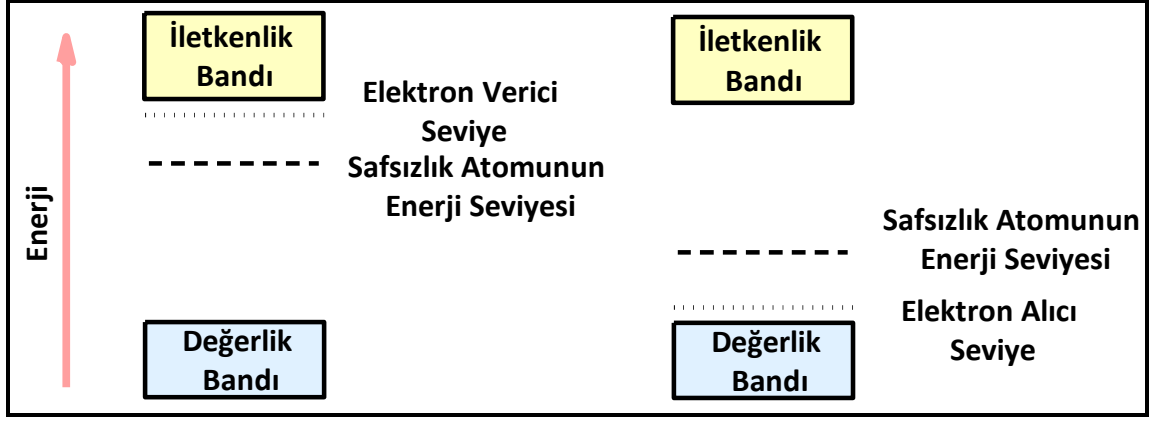
Öz yarı-iletken maddelerde, değerlik bandı tamamen doludur, iletkenlik bandı tamamen boştur ve band boşluğu enerjisi oldukça küçüktür. Bu nedenle, değerlik bandında bulunan elektronlar, oda sıcaklığında ısı enerjisi kazanarak iletkenlik bandına geçebilmektedirler. Böylece, değerlik bandındaki elektron eksikliğinden dolayı boşluklar oluşmaktadır ve boş olan iletkenlik bandında da elektron sayısı artmaktadır. Oluşan e^-/h^+ çiftleri, maddeye iletken özellik kazandırmaktadır. Yarı-iletkenler, sıcaklık ölçümünde ve kontrolünde termostat olarak kullanılırlar. Ayrıca, uyarılma ışık enerjisi ile de sağlanabilmektedir. Foto-iletken denilen bu maddeler fotosellerde kullanılırlar.

3.5.3.2 Safsızlık Yarı-iletkenleri

Yarı-iletkenlerin band boşlukları genellikle 0,5 ile 2,0 eV arasındadır. Bu nedenle, yarı-iletkenlerin iletkenlikleri oldukça düşüktür. Katkılandırma yapılarak kontrollü bir biçimde safsızlıkların ilavesi ile yarı-iletkenlere ait bu olumsuzluk giderilebilmektedir. İki çeşit katkılandırma yapılabilmektedir. İlave edilen katkı maddesinin enerji düzeyine göre, safsızlık yarı-iletkenleri n-tipi yarı-iletkenler ve p-tipi yarı-iletkenler olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar.

3.5.3.2.1 n-Tipi Yarı-iletkenler

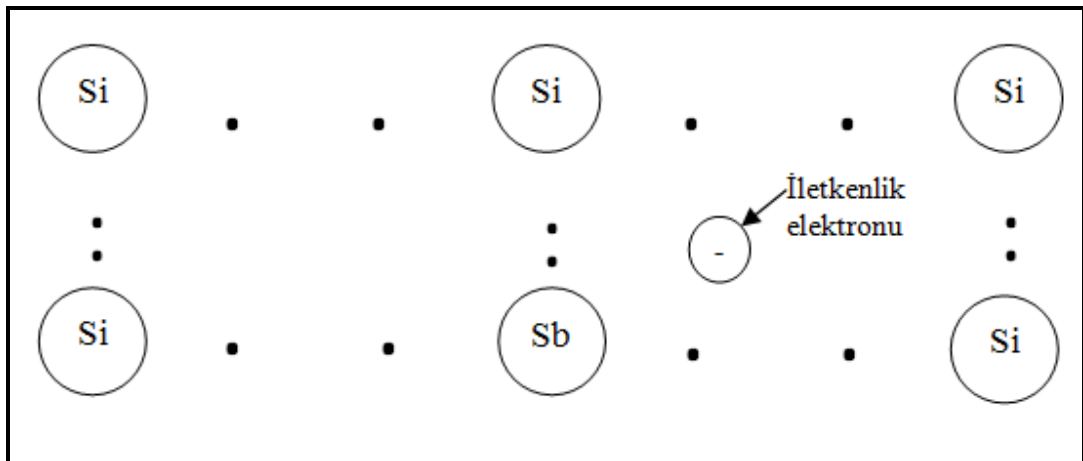
n-tipi yarı-iletkenlerde yük taşıyıcılar elektronlardır. n-tipi yarı-iletken maddeler, yarı-iletken maddenin bir element ile katkılandırılması sonucu oluşmaktadır. Katkılandırılan elementin değerlik bandında yarı-iletken maddenin değerlik bandından daha fazla elektron olmalıdır. n-tipi yarı-iletkende bulunan elektron vericiler, iletkenlik bandının hemen altında lokalize elektronik bir seviye oluştururlar. Elektron vericiler, yarı-iletkenin iletkenlik bandına elektron verirler. n-tipi yarı-iletkenlerde, başlıca yük taşıyıcılar elektronlardır. Şekil 3. 5’de n-tipi yarı-iletkene ait band yapısı görülmektedir.



Şekil 3. 5 Band yapısı (a) n-tipi yarı-iletken, (b) p-tipi yarı-iletken

n-tipi yarı-iletkenlere örnek olarak Si-Sb verilebilir. Silisyum (Si), periyodik tablonun 4. grubunda yer alan ve 4 değerlik elektronuna ($4s^2 4p^2$) sahip olan bir elementtir. Antimon (Sb) ise periyodik tablonun 5. grubunda yer alır ve 5 değerlik elektronuna ($5s^2 5p^3$) sahiptir.

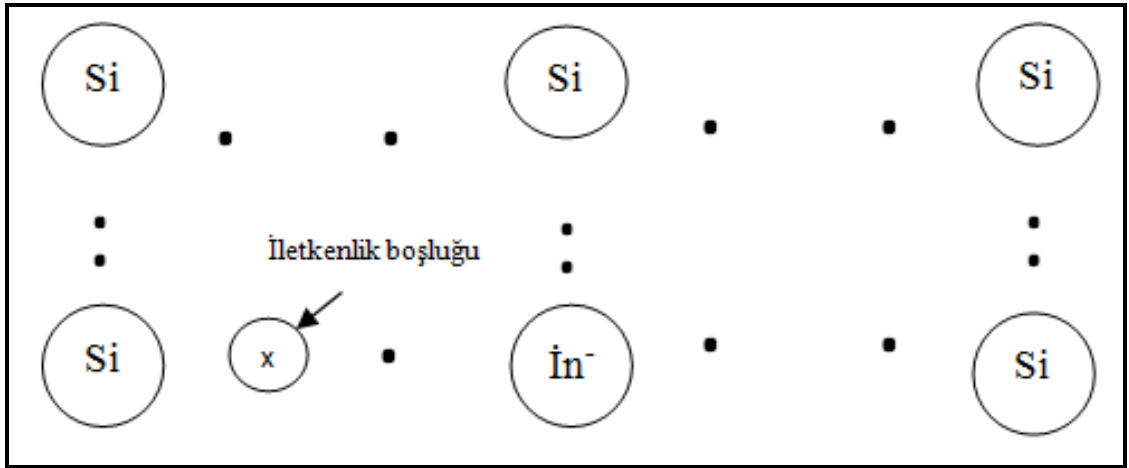
Silisyumun, antimon ile katkılandırılması sağlandığında antimonun değerlik bandındaki beş elektrondan dördü silisyumun kristal yapısına katkıda bulunur. Antimona zayıf bağlı olan beşinci elektron ise az bir ısı enerjisi ile iyonize olarak safsızlık elektronu olarak iletkenlik bandına geçer. Şekil 3.6'da görüldüğü üzere iletkenlik bandına geçen bu elektron, yük taşıyıcı gibi davranarak iletkenliğe katkıda bulunmaktadır. iletkenlik elektronları antimon atomundan sağlandığından, yapılan katkılandırmaya verici tipi safsızlık denilmektedir.



Şekil 3. 6 Silisyum kristali içindeki antimon atomunun katkısı

3.5.3.2.2 p-Tipi Yarı-iletkenler

p-tipi yarı-iletkenlerde, değerlik bandındaki elektronun uyarılması ile değerlik bandında boşluklar oluşmaktadır ve iletkenlik pozitif yük taşıyıcılar (boşluk) ile sağlanır. p-tipi yarı-iletkenlerde bulunan elektron alıcılar, değerlik bandının hemen üstünde yer alan boş elektronik hallerdir. Elektron alıcılar, değerlik bandından ayrılan elektronu alırlar ve böylece boşluklar oluşur. Şekil 3.5’den görüldüğü gibi, p-tipi yarı-iletkenlerde, safsızlık atomunun enerji seviyesi değerlik bandının üzerinde yer almaktadır.

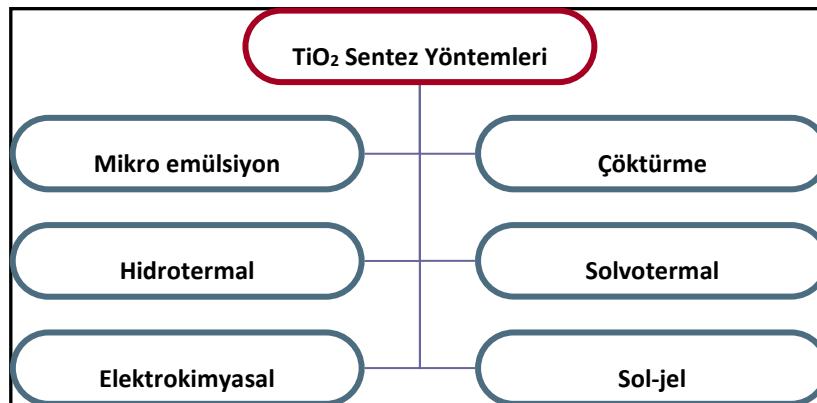


Şekil 3. 7 Silisyum kristali içindeki indiyum atomunun katkısı

Bu tip yarı-iletkenlere örnek Si-In verilebilir. İndiyum (In) periyodik tabloda 3. grupta yer alan ve 3 değerlik elektronuna ($5s^25p^1$) sahip bir elementtir. Şekil 3.7’de görüldüğü gibi silisyumun indiyum ile katkılandırılması sonucunda silisyum değerlik elektronundan birini indiyuma verir. Bu durumda, değerlik bandında oluşan bir boşluk elektrik akımını iletir. İletkenlik boşluğunun oluşturulmasında safsızlık atomu olan indiyum elektron aldığından, yapılan katkılandırmaya alıcı tipi safsızlık denilmektedir [104].

TİTANYUM DİOKSİDİN SENTEZ YÖNTEMLERİ**4.1 Giriş**

Titanyum dioksidin toz, kristal veya ince film olarak sentezi yapılabilmektedir. Fotokatalizör olarak kullanılan TiO_2 'in katalitik aktivitesinin geliştirilmesi için spesifik yüzey alanının arttırılması gereklidir. Spesifik yüzey alanı ile tanecik boyutu arasında ters orantılı bir ilişki vardır. Küçük tanecik boyutlu katalizör, geniş spesifik yüzey alanına sahiptir. Bu amaç doğrultusunda, TiO_2 nanopartikül sentezi günümüzde önem taşımaktadır ve birçok yöntem ile TiO_2 sentezi yapılabilmektedir. Kimyasal çöktürme, mikroemülsiyon, hidrotermal kristalizasyon, kimyasal buhar biriktirme, reaktif püskürtme, ters misel yöntemi, sıvı faz biriktirme, elektrokimyasal yöntem, hidrotermal yöntem ve sol jel yöntemi TiO_2 nanopartikülü sentez yöntemlerindendir [105], [106].

4.2 Sentez Yöntemleri

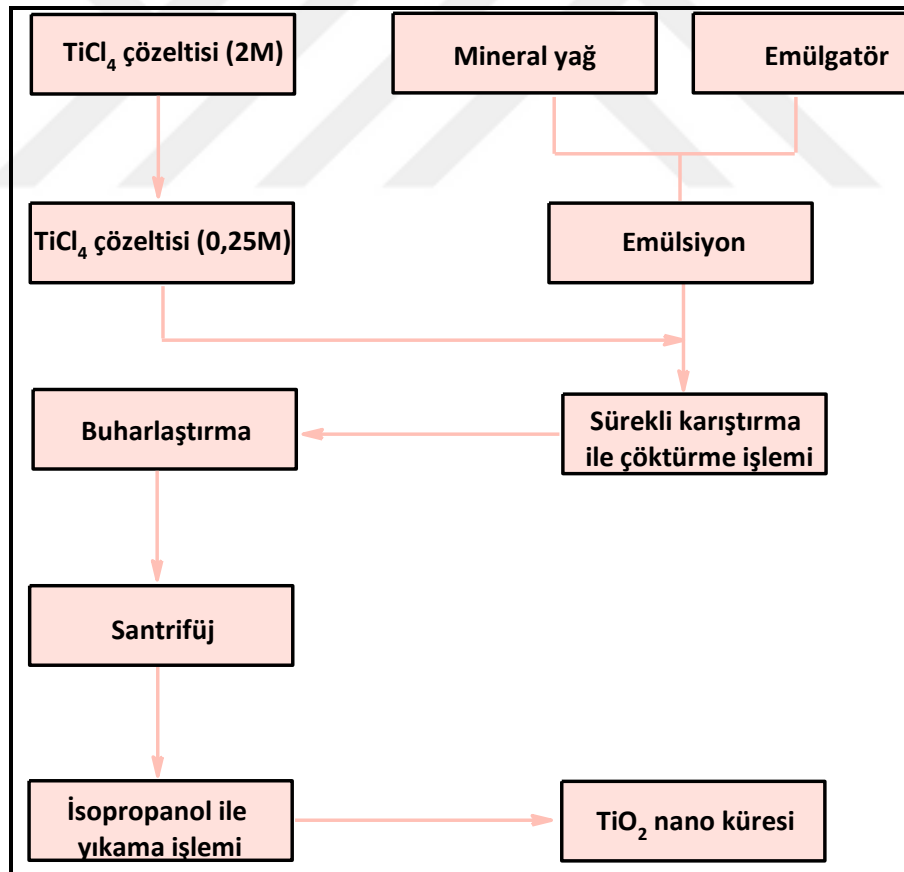
Şekil 4. 1 Titanyum dioksidin sentez yöntemleri

Titanyum dioksit nanopartiküllerinin sentezinde kullanılan başlıca yöntemler Şekil 4.1’de verilmiştir. En çok uygulanan yöntemlerden biri sol jel yöntemidir.

4.2.1 Mikro emülsiyon Yöntemi

Mikro emülsiyon, birbiri içerisinde karışmayan iki sıvının (örneğin su ve yağ) termodinamik açıdan kararlı, optikçe isotropik bir çözeltinin yüzey aktif madde tarafından dayanıklı hale getirilmesinden oluşmaktadır. Yüzey aktif molekülü genellikle polar (hidrofilik) başı olan bir gruba ve uzun zincirli alifatik (hidrofobik) bir kuyruğa sahiptir. Bu moleküller, su/yağ ara yüzeyinde kalarak nanopartikül oluşumu için heterojen bir ortamın oluşumunu sağlarlar.

Yüzey aktif maddenin stabilizasyonu, partikülün oluşum, büyüme ve kümeleşmesini sınırlar. Bu durum, suda yağ (Y/S) ve yağda su (S/Y) olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir. Y/S mikro emülsiyonunda misel oluşumu sulu ortamda



Şekil 4. 2 TiO₂ nanopartiküllerinin mikro emülsiyon yöntemi ile sentezi [107]

gerçekleşmektedir. Yüzey aktif maddenin hidrofobik olan hidrokarbon zinciri miselin içerisine yönelirken, yüzey aktif maddenin hidrofilik grubu ise etrafındaki sulu ortam ile temas halindedir. Öte yandan, ters misel oluşumu ise susuz ortamda gerçekleşmektedir. Yüzey aktif maddenin hidrofilik baş grubu miselin çekirdeğine yönelirken, hidrofobik gruplar da dışarıya doğru yönelenmektedirler. Mikro emülsiyonların dayanıklılığı, tanecik boyutu, tanecik-tanecik etkileşimi, tanecik-su etkileşimi ve tanecik-yag etkileşimine bağlıdır. Şekil 4.2’de yağda su mikro emülsiyon yöntemi ile TiO_2 nanopartiküllerinin sentez şeması gösterilmiştir.

Mikro emülsiyon yönteminin en olumlu özelliği tanecik boyutunun, yüzey aktif madde-su oranı ile kontrol edilebilmesidir. Yöntemin en büyük dezavantajı ise pahalı bir yöntem oluşudur. Çünkü çok az miktarda TiO_2 nanopartiküllerinin sentezlenmesine karşın çok fazla miktarda yağ ve yüzey aktif madde harcanmaktadır [108], [109], [110].

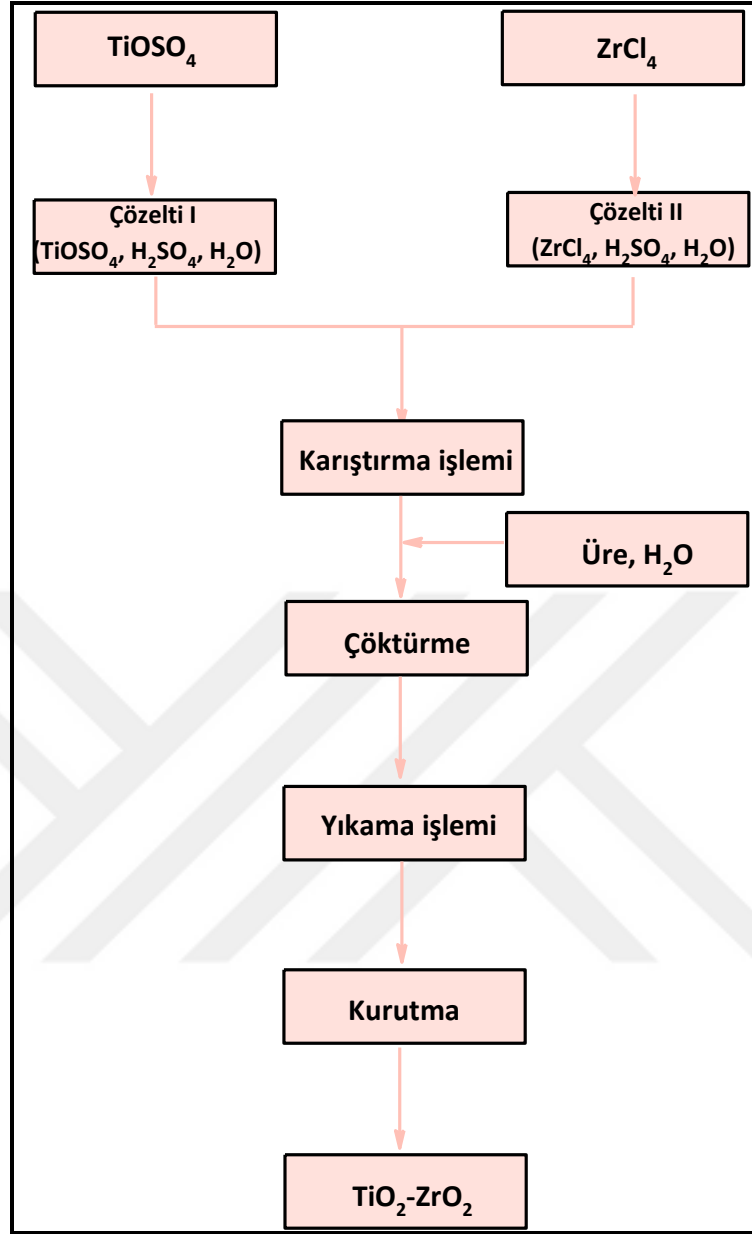
4.2.2 Çöktürme Yöntemi

Homojen sistemde çökme oluşumunu fiziksel değişimler (sıcaklık değişimi, pH değişimi, çözücünün buharlaştırılması, reaktan konsantrasyonu) veya kimyasal işlem (asit veya baz eklenmesi) oluşturmaktadır. Çoğu durumda sıvı ortamda katı faz oluşumu iki basit reaksiyonun oluşumu ile gerçekleşmektedir. İlk aşamayı, oluşan yeni faz içerisinde yer alan oldukça küçük tanecikler meydana getirmektedir. İkinci aşamayı ise büyüyen ve kümeleşen tanecikler oluşturmaktadır. Şekil 4.3’de çöktürme yöntemi ile Zr katkılı TiO_2 nanopartiküllerinin sentez şeması gösterilmiştir.

Bu yöntem, moleküler eleklerin hazırlanmasında geniş bir kullanıma sahiptir. Yöntemin en olumlu özelliği ucuz ve çevre dostu oluşudur. En önemli dezavantajı ise tanecik boyutunun ve tanecik dağılımının kontrolünün oldukça zor oluşudur. Bundan dolayı, çöktürme sırasında kontrolsüz hızlı bir çökmenin oluşması sonucunda nano partiküllerin yanında büyük tanecikler de oluşmaktadır [96], [109], [111], [112].

4.2.3 Hidrotermal Yöntem

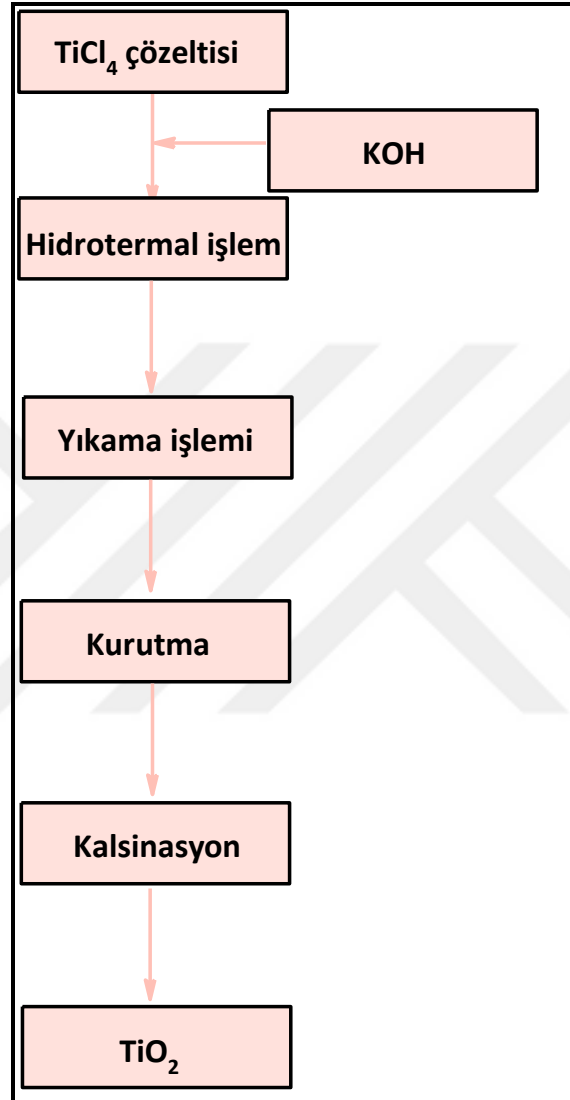
Hidrotermal yöntemde, su katalizör olarak kullanılır. Sentez genellikle uygun sıcaklıkta ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve basınçta ($>$ birkaç atmosfer) gerçekleşmektedir. Homojen nano partikülleri



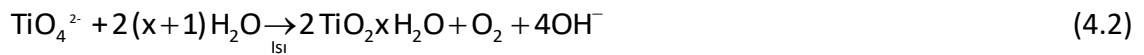
Şekil 4. 3 Çöktürme yöntemi ile Zr katkılıTiO₂ sentezi [111]

elde etmek için oldukça etkili bir yöntemdir. Ayrıca, seramik endüstrisinde geniş kullanım alanına sahip olan nano hibrid ve nano kompozit maddelerin hazırlanmasında da kullanılmaktadır. Bu yöntemde, TiO₂ sentezi genellikle içi teflon kaplamalı otoklavlarda yapılmaktadır. Teflon kaplama, saf ve homojen TiO₂ nano partiküllerin oluşmasını sağlamaktadır. NaOH, KOH, HCl, HNO₃, HCOOH and H₂SO₄ çözeltileri mineralizasyonu gerçekleştirirler. Bu maddelerin içerisinde, HNO₃ çözeltisinin TiO₂ nano partiküllerinin eldesinde kullanılabilecek en etkili mineralleştirici olduğu bilinmektedir [109], [113], [114], [115], [116].

Qian ve arkadaşları [117] TiO_2 toz taneciklerinin hidrotermal yöntemi ile hazırlanmasının iki aşamada gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Titanyum metalinin, H_2O_2 ve amonyağın sudaki çözeltisi ile jel oluşturması ilk aşamadır. İkinci aşamayı ise jele uygulanan hidrotermal işlem oluşturmaktadır.



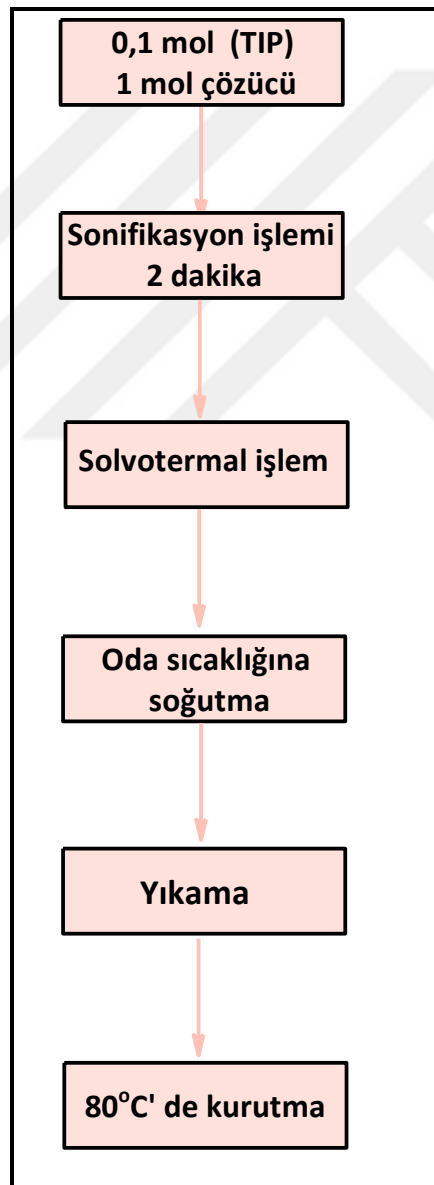
Şekil 4. 4 Hidrotermal yöntem ile TiO_2 taneciklerinin sentezi



Deney süresi, sıcaklık, pH, basınç ve konsantrasyon gibi değişkenlerin TiO_2 taneciklerinin sentezinde etkili olduğu belirtilmiştir. Bu yöntem, özellikle nanotüp ve nanoelyaf hazırlanmasına oldukça elverişlidir [109], [118], [119]. Şekil 4.4’de Cheng ve arkadaşlarının [118] hidrotermal yöntem ile elde ettikleri TiO_2 taneciklerinin sentezi şematik olarak gösterilmiştir.

4.2.4 Solvothermal Yöntem

Solvothermal yöntem ile hidrotermal yöntem bir fark dışında tamamı ile aynıdır. Bu fark ise solvothermal yöntemde, suyun yerine organik çözücülerin kullanılmasıdır. Genellikle



Şekil 4. 5 Solvothermal yöntem ile TiO_2 taneciklerinin sentezi [120]

metanol, 1,4-butanol, toluen organik çözücü olarak kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıkta 250°C' nin altında ve basınç uygulanması ile TiO₂ tanecikleri sentezlenebilmektedir. Çoğunlukla termal işlem uygulanarak kristal elde edilir. Sentezlenen TiO₂'in tanecik morfolojisini, kristal yapısını ve yüzey kimyasını kontrol etmek mümkündür. Başlangıç maddesinin bileşimi, reaksiyon sıcaklığı, çözücü cinsi ve yaşlandırma süresi gibi etmenler değiştirilerek istenilen özellikte TiO₂ sentezi mümkündür. Şekil 4.5'de Nam ve arkadaşlarının [120] solvotermal yöntem kullanarak titanyum tetraisopropoksit (TIP) başlangıç maddesi ile hazırladıkları TiO₂ nanokristallerinin sentez şaması yer almaktadır.

Solvotermal yöntemde sentezlenen üründe yabancı anyonlar bulunmaz. Bu özellik, hidrotermal yöntemden farklıdır. Bunun nedeni, solvotermal yöntemde kullanılan organik çözücülerin düşük dielektrik sabitine sahip oluşlarıdır [96], [109], [120], [121], [122], [123], [124], [125], [126].

4.2.5 Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal yöntem, gelişmiş ince filmlerin hazırlanmasında kullanılabilmektedir. Bunun nedeni, potansiyel, akım yoğunluğu, sıcaklık ve pH gibi elektroliz parametrelerinin değiştirebilmesi ile filmlerin özelliklerinin kolayca kontrol edilebilmesidir. TiCl₃, TiO(SO₄) gibi titanyum içeren bileşiklerin, TiO₂ filmlerinin elektro kaplamasında bazı zorluklar olduğu belirtilmiştir. Çünkü titanyum anorganik tuzlarının sudaki çözeltilerinin hidroliz olma eğilimi yüksektir. Bundan dolayı, elektroliz için asidik ortam ve oksijensiz çevre gerekmektedir [96], [109].

4.2.6 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi, metal alkoksitler gibi anorganik metal tuzlarının veya organik metal bileşiklerinin hidroliz veya polimerizasyon reaksiyonları sonucunda bir kolloidal süspansiyonun veya bir solün oluşumuna dayanmaktadır. "Sol" terimi kolloidal taneciklerin sıvı içerisinde dispersiyonu olarak tanımlanmaktadır. Kolloidler ise 1-100 nm çapında katı taneciklerdir. "Jel" terimi ise çözelti içerisinde yer alan katı matrisin çözücüsünün uzaklaştırılmasını ifade etmektedir [115], [127], [128].

4.2.6.1 Sol-jel Yönteminde Kullanılan Kimyasallar

Sol-jel yönteminde ön başlatıcılar, çözücüler ve katalizörler olmak üzere başlıca üç kimyasal bileşen kullanılmaktadır.

Ön başlatıcı madde olarak metal tuzları veya alkoksitler kullanılabilmektedir. Metal tuzunun genel formülü M_mX_n olarak tanımlanır, M metali, X anyonik grubu, m ve n ise stokiyometrik katsayıları ifade eder. Alkoksitlerde genel formül ise $M(OR)_n$ olarak gösterilir ve katyon M' nin alkol grubu ROH ile birleşimini ifade eder.

Çözücü olarak su veya metanol, etanol, propanol, butanol gibi organik çözücüler kullanılabilmektedir. Metal tuzları için su ve metal alkoksitler için alkoller çözücü olarak tercih edilirler.

Reaksiyonda kullanılan katalizörler ise asit katalizörleri (asetik asit, nitrik asit, hidroklorik asit, hidroflorik asit) ve baz katalizörleri (amonyum hidroksit) olabilmektedir.

4.2.6.2 Sol-jel Yönteminin Reaksiyon Aşamaları

Sol jel yöntemi, başlıca altı aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar sırası ile ön başlatıcının hidrolizi, kondenzasyon, jelleşme, yaşlanma, kurutma ve termal bozunma aşamalarıdır.

Hidroliz aşaması alkoksi grup (OR), hidrokso ligandlar (OH) veya okso ligandlar (O) ile yer değişimini içerir. Hidroliz aşamasında asit veya bazın suya ve alkole ilavesi ile hidroliz kolaylaşmaktadır. $M(OR)_n$ alkoksit ön başlangıç maddesini tanımlamaktadır.



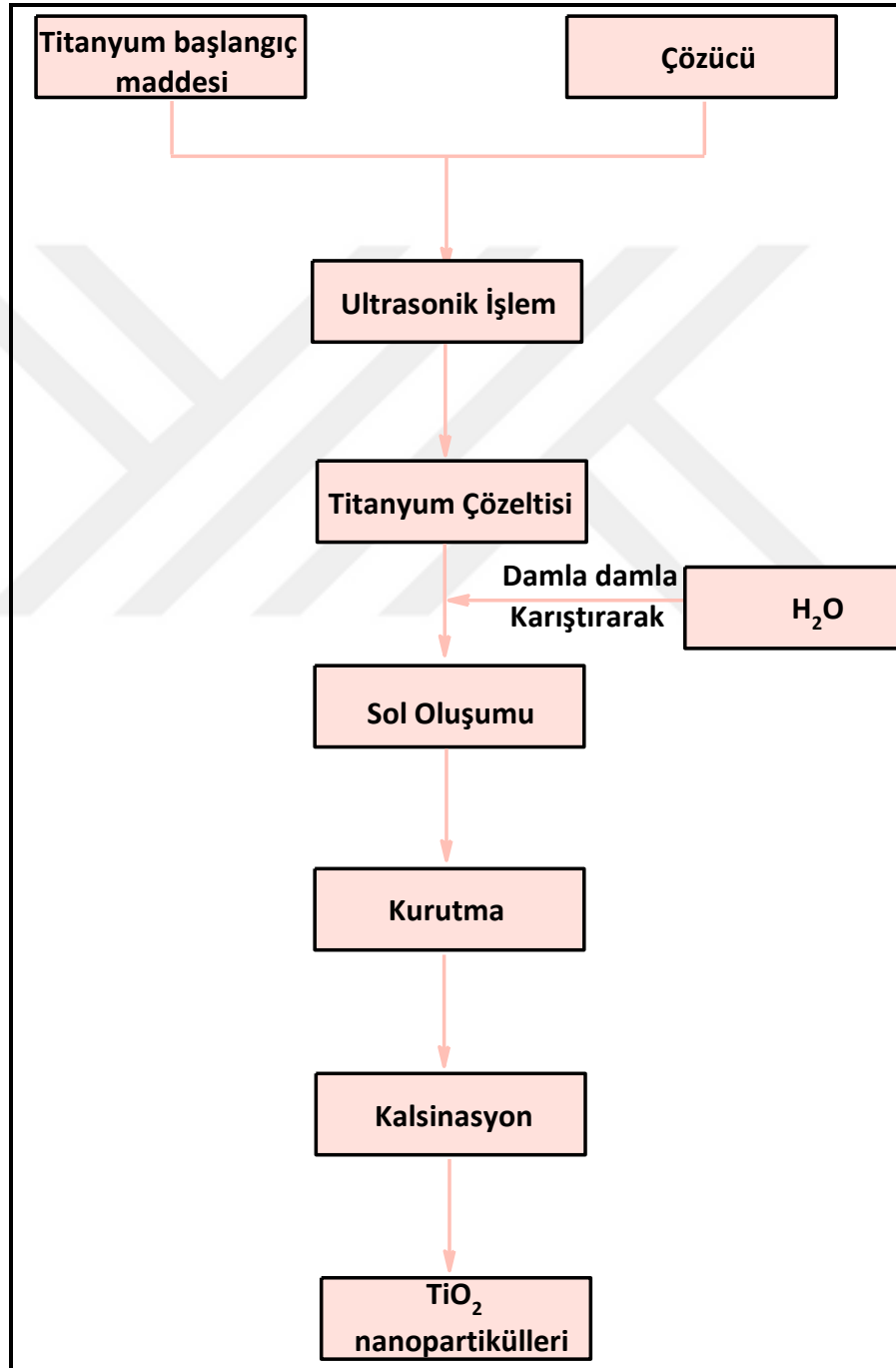
Kondenzasyon oluşumu ise bir takım reaksiyonlar sonucunda oluşmaktadır ve kondenzasyon reaksiyonu aşağıda yer almaktadır.



veya



Çözeltinin kondenzasyonunun ardından jel oluşumunun gerçekleştiği aşama olan jelleşme aşaması gelmektedir. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda oluşan kümelerin büyüyerek birbirlerine bağlanması ile jel oluşumu gerçekleşir. Çözelti viskozitesi jelleşme aşamasında artar. Oluşan jelin kararlı yapıya dönüşmesi için beklenen süre yaşlandırma aşamasını oluşturmaktadır. Yaşlandırma süresi, faz kristalizasyonu, faz transformasyonu, kristal boyutu ve yüzey alanı üzerinde etkilidir.



Şekil 4. 6 Sol jel yöntemi ile TiO₂ nanopartiküllerinin sentezi [105]

Şekil 4.6'da sol-jel yöntemi kullanılarak TiO₂ nanopartiküllerinin sentez şeması yer almaktadır. Kurutma aşamasında ise oluşan jelden suyun ve diğer uçucu sıvıların uzaklaştırılarak, jelin kurutulması gerçekleştirilir. Sol-jel yönteminde elde edilen ürünü kurutma koşulları da etkilemektedir. Son aşamada ise yüksek sıcaklıklarda kristal oluşumu için kalsinasyon işlemi uygulanır. Organik başlangıç maddesinin ayrışması için yüksek sıcaklıkta bir kalsinasyon işlemi yapılmasına ihtiyaç vardır. Başlangıç maddesi, çözücü cinsi, su miktarı, asit veya baz miktarı, başlangıç maddesinin konsantrasyonu ve sıcaklık gibi değişkenler sol-jel yöntemi sonucunda oluşan jeli etkilemektedir. Bu durum, diğer aşamalarda oluşan maddelerin özelliklerini de etkilemektedir. Ayrıca, sol taneciklerinin boyutu ise çözücünün bileşimine, pH ve sıcaklığa bağlıdır. Bu etmenlerin kontrolü ile istenilen boyutta taneciklerin eldesi mümkündür [109], [128]. Sol-jel yöntemi ile TiO₂ sentezinde genellikle titanyum isopropoksit $Ti[(C_3H_7)O]_4$ kullanılır. Sentezin ilk aşamasında suda hidroliz gerçekleşir. Eşitlik (4.7) ile gösterilen bu reaksiyon ekzotermiktir. Kondenzasyon sırasında üç boyutlu şebekelerin oluştuğu polimerizasyon reaksiyonları oluşur. Eşitlik (4.8) ile gösterilen bu reaksiyon ise endotermiktir.



Dört değerli kationlar asidik özellikte olduğundan, küçük pH değerlerinde küçük kristaller meydana gelir. Yüksek kalsinasyon sıcaklıkları ise kristallerin büyümesine neden olur.

4.2.6.3 Sol-jel Yönteminin Avantajları

Sol-jel yönteminin en önemli avantajı, yüksek saflıkta ürünlerin ön başlatıcı maddeleri kullanılarak elde edilebilmesidir. Ayrıca, sol-jel yönteminde uygulanan kimyasal işlemin ilk aşamaları düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Diğer bir avantajı ise katı oluşumunun sıvı ortamda gerçekleşmesidir. Bu durum, tozların yol açacağı bir kirliliği önlemektedir. Bunlara ilaveten, kimyasal reaksiyon kinetiğinin kolayca kontrolü mümkündür. Bu kontrol, düşük işlem sıcaklığı veya seyreltme ile yapılabilmektedir. Oluşan taneciklerin istenilen şekil ve boyut dağılımında olması için taneciklerin büyüme aşamasının başlangıcında müdahale edilebilmesi mümkündür [109], [128].

4.3 Günümüzde TiO₂ Fotokatalizörlerinin Sentezindeki Gelişmeler

Günümüzde TiO₂ fotokatalizörünün görölür ışığa duyarlı hale getirilmesi ve fotokatalitik aktivitesinin arttırılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. TiO₂ fotokatalizörünü görölür ışığa duyarlı hale getirmek amacı ile katalizörün yüzey modifikasyonu yapılmaktadır. Bu amaç doğrultusunda, katkılandırma, metal ile kaplama gibi işlemler uygulanmaktadır. Ayrıca, günümüzde kristal boyutu, morfoloji ve yüzey alanı gibi özelliklerin fotokatalizörün aktivitesi üzerinde önemli rol oynadığı bilinmektedir. Bu nedenle, son yıllarda yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olan 3D yapılı içi boş TiO₂ partiküllerinin hazırlanması önem kazanmıştır [20], [65].

4.3.1 Görölür Işığa Duyarlı TiO₂ Fotokatalizörlerinin Hazırlanması

TiO₂ fotokatalizörünün en büyük olumsuzluğu, geniş band boşluğuna (3,2 eV) sahip olması yüzünden pratikte solar uygulamalarda kullanımının kısıtlı olmasıdır. TiO₂'in UV ışığından görölür ışığa karşı duyarlı hale gelebilmesi, bu maddenin fotokatalitik verimini arttıracaktır. Bu nedenle, son yıllarda TiO₂'in absorpsiyon eşiğinin görölür ışık bölgesine kaydırılması TiO₂ araştırmalarının odak noktası olmuştur. Diğer bir amaç da yenilenebilir enerji kaynağı olan güneş ışığından yararlanmaktır. Günümüzde, TiO₂ fotokatalizörünün band boşluğunun azaltılmasında üç yaklaşım mevcuttur. Bu yaklaşımlar, ametal ile katkılandırma, metal ile katkılandırma ve diğer yarı-iletkenlerle karıştırılmasıdır. Bu amaç doğrultusunda, TiO₂'in metal elementleri (Ag, Pt, Cr, V, Se, Fe vd.) ve ametal elementleri (B, C, S, F, N vd.) ile katkılandırma yapılması ile görölür ışıktaki fotokatalitik aktivitesinin arttırılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23], [84], [129], [130].

4.3.1.1 Metal ile Katkılandırma

Geçiş metali iyonları, TiO₂'in band boşluğunu daraltmak ve aktivitesini yükseltmek için en çok kullanılan katkı ajanlarıdır. Metal iyonları, genellikle kristal şebekesinde yer alan Ti⁴⁺ iyonları ile yer değiştirirler ve değerlik bandına elektron katkısında bulunarak veya band boşluğuna ek elektronik seviyeler yerleştirilerek TiO₂'i görölür ışığa duyarlı yaparlar. Ayrıca, metal iyonları yüzeydeki yük taşıyıcıların birleşme hızını yavaşlatırlar ve TiO₂'in fotokatalitik aktivitesini arttırıcı bir rol oynarlar. Katkı iyonları, elektron ve

boşluklar için kapan görevi yaparlar. Metal iyonlarının etkisine yönelik günümüze kadar çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bazı araştırmacılar, metal iyonlarının TiO_2 'in aktivitesini arttırdığını öne sürmüştür. Buna karşın, yapılan bir kısım çalışmada ise metal iyonlarının aktivite üzerinde olumsuz etkileri olduğu bildirilmektedir [12], [20], [23], [26], [32], [36], [39], [122], [131].

Yalçın ve arkadaşlarının [20] yaptığı bir çalışmada; Fe^{3+} katkılandırması ile TiO_2 partiküllerinin fotokatalitik aktivitesi ve yapısı incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda Fe^{+3} iyonlarının band boşluğuna ek enerji seviyeleri yerleştirerek TiO_2 'nin absorpsiyon eşiğini spektrumun kırmızı bölgesine kaydardıkları bulunmuştur. Fe^{+3} katkılı fotokatalizörün 4-NP'ye karşı aktivitesinin arttığı ancak fotokatalitik aktivite ile görülür ışık duyarlı olma arasında bir bağlantı olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu bulgunun tam tersine, Nagaveni ve arkadaşları [132] ise W, Fe, Ce, V, Cu ve Zr ile katkılanmış TiO_2 örneklerinin görülür ışık duyarlı oldukları halde aktivitelerinin katkısız TiO_2 'e kıyasla daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Gurkan ve arkadaşlarının [12] yaptığı çalışmada, Se^{4+} katkısının TiO_2 'in güneş ışığına duyarlı hale gelmesine ve fotokatalitik aktivitesinin artmasına neden olduğu deneysel ve hesapsal olarak ispatlanmıştır. Metal iyonu katkılandırma ile bu kadar çok çalışma olmasına karşın henüz etkiye yönelik genel ve birleştirici bir sonuç elde edilememiştir.

4.3.1.2 Ametal ile Katkılandırma

Metal iyonu ile katkılandırmanın TiO_2 fotokatalizörünün görülür ışık altında aktivitesinin arttığının kabul edilmesine karşın katkılı fotokatalizörlerin ısı dayanıklılıklarının düşük olması, metal iyonlarının aynı zamanda yük taşıyıcılar için yeni birleşme merkezleri gibi davranmaları araştırmacıları yeni katkı iyonları aramaya yönlendirmiştir. Yeni çalışmalar N, C, S, B ve P' nin uygun katkı iyonları olduğunu göstermektedir. Bu çalışmaların içinde azot ile katkılandırma en çok kullanılanıdır [13], [21], [23], [84], [133], [134], [135], [136], [137].

Asahi ve arkadaşlarının [138] yaptıkları çalışmada; N-katkılı TiO_2 'in, ışık absorpsiyonunu görülür ışığa kaydardığını saptamışlardır. Bu çalışmanın ardından, azot katkılandırması ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bunun nedeni, azotun yarıçapının oksijene çok yakın olması, dayanıklı olması ve iyonizasyon enerjisinin düşük olmasıdır. Bazı gruplar TiO_2

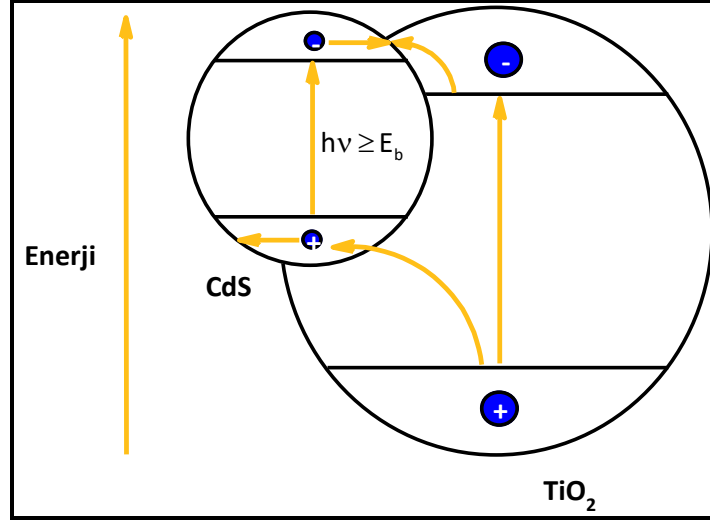
yüzeyinde bulunan NO_x , NH_x ve N^{2-} gruplarının görölür ışık aktivitesi oluşturdıklarını, bazıları ise azot katkısı ile değerlik bandının enerjisinin yükseldiğini ve böylece band boşluğunun daraldığını önermektedirler. [136], [139], [140], [141], [142], [143], [144], [145], [146], [147] [148].

Katkı anyonları ile daha sonra yapılan çalışmalarda, karbon ile katkılandırmanın da TiO_2 'in absorpsiyonunu görölür bölgeye kaydırıldığını göstermiştir [149]. Karbon katkısı ile elde edilen sonuçlar ise azottan farklı olarak yorumlanmıştır. Karbon kristal şebekesinde hem Ti^{4+} ile yer değiştirerek katyon gibi görev yapmakta hem de oksijenle yer değiştirerek anyon özellikleri göstermektedir.

Diğer taraftan Ohno ve arkadaşları [135] tarafından yapılan çalışmada kükürt katkısının TiO_2 nin absorpsiyonunu çok daha büyük ölçüde görölür ışık bölgesine kaydırıldığı öne sürülmüştür. Sentezlenen S-katkılı TiO_2 partiküllerinin görölür ışık altında 500 nm den uzun dalga boyuna sahip olduğu gözlenmiştir. Yalçın ve arkadaşlarının [21] yaptığı kıyaslamalı çalışmada, ıslak aşılama yöntemi kullanılarak N, C ve S ile katkılandırması ile görölür ışığa duyarlı TiO_2 partikülleri hazırlanmıştır. Ayrıca, TiO_2 'in elektronik ve yapısal özelliklerine anyon katkılandırmasının etkisinin belirlenebilmesi için deneysel yapı yöntemleri ve DFT hesaplamaları birlikte kullanılmıştır. Elde edilen deneysel ve hesapsal DFT sonuçlarına göre; TiO_2 kristalinin N-katkılandırmasının yer değişme ile C-katkılandırmasının kristal boşluklarına girme ile ve S-katkılandırmasının yine yer değişme ile olduğu bulunmuştur.

4.3.1.3 Yarı-iletkenlerin Birlikte Kullanımı

Yarı-iletkenlerin birlikte kullanımı, fotokatalitik aktiviteyi arttırmanın bir yoludur. İki yarı-iletkenin birlikte kullanılması ile yük ayrımı daha etkin olabilmekte, yük taşıyıcıların ömrü uzamakta ve adsoplanan maddelere ara yüzey yük transferi artmaktadır. Yarı-iletken fotokatalizörlerini karıştırarak sentezlenen $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, CdS-TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ gibi melez fotokatalizörlerin aktivitesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [84], [96], [150], [151], [152], [153], [154], [155]. Geçtiğimiz yıllarda, $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ ve $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ fotokatalizörleri kullanılarak 1-4,diklorobenzenin degradasyon hızının arttığı belirlenmiştir [156], [157].



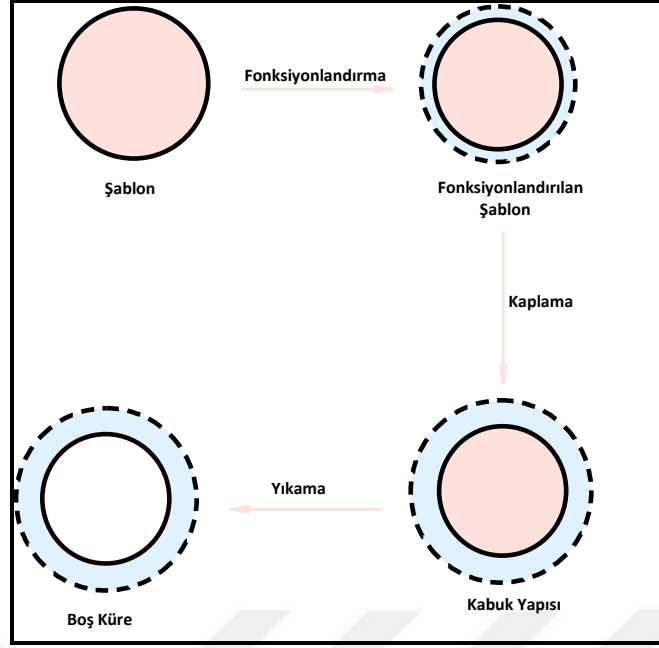
Şekil 4. 7 Yarı-iletken çiftinde yük taşıyıcıların enerji diyagramı [84].

Yarı-iletkenlerin birlikte kullanımının etkin olmasının sebebi tanecikler arası elektron transfer yolu (interparticle electron transfer-IPET) ile açıklanabilmektedir. Önerilen teoriye göre, elektron alışverişinin oluşumu açıklanabilmektedir. Buna göre, iki yarı-iletkenin birlikte kullanılması ile farklı indirgenme enerji seviyeleri ortaya çıkar. Bu enerji seviyeleri değerlik ve iletkenlik bandlarına karşılık gelmekte olup, etkin bir yük ayrımının olmasına olanak sağlar. Şekil 4.7’de CdS ve TiO₂ yarı iletkenlerinin birlikte kullanıldığı bir sistemde, tanecikler arası elektron transfer yolu ile gerçekleşen işlemler şematize edilmiştir [84], [158].

4.3.2 TiO₂ 3D Yapılarının Sentezi

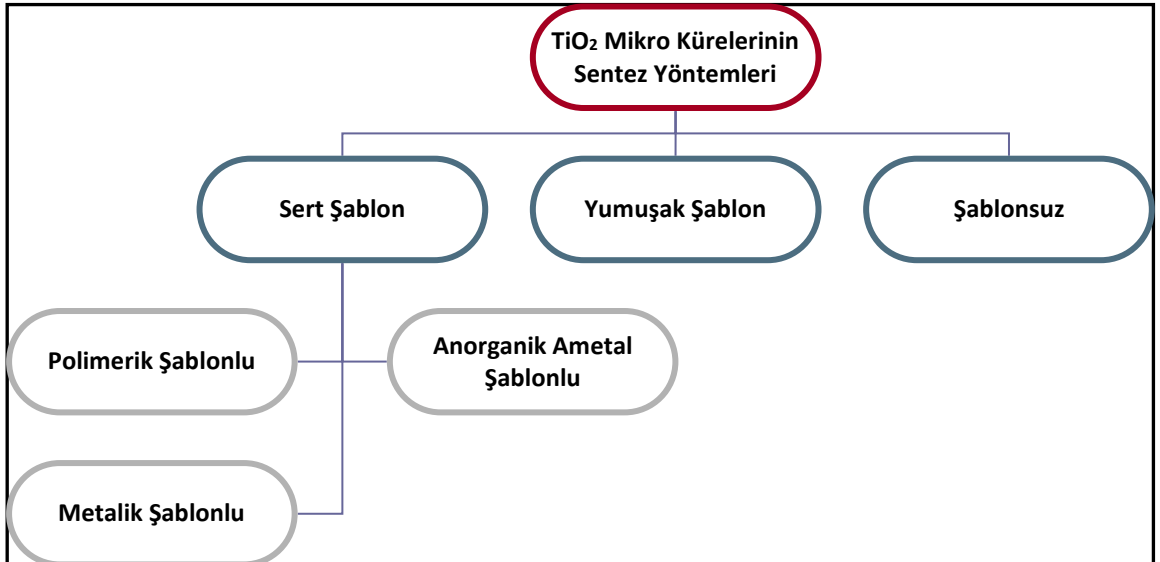
İçi boş TiO₂ 3D yapılar, içi boş mikro küreler geniş yüzey alanı, düşük etkin partikül yoğunluğu, etkin ışık toplama yeteneği gibi özelliklere sahip olduklarından özellikle son yıllarda dikkat çekmektedir. Bu özel morfolojileri hazırlamak için genellikle şablon kullanılmaktadır. [42], [43], [44], [45], [46].

Şablon kullanımı iki aşamada gerçekleşir. İlk aşama, şablon çekirdeği yüzeyinin anorganik başlatıcılar (tuzlar veya alkoksidler) ile modifiye edilmesidir. Bu aşamayı, şablonun dışında kabuk oluşturan yapısal bir değişim takip eder. Şablonun uzaklaştırılması ile içi boş küre elde edilir [48]. Şekil 4.8’ de şablon ile içi boş TiO₂ mikro kürelerinin hazırlanması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4. 8 Şablon kullanılarak içi boş TiO_2 mikro kürelerinin hazırlanması [60]

Şablon olarak genellikle sert şablon kullanımı tercih edilmektedir. Alternatif bir yöntem olarak yumuşak şablon kullanımı ile de içi boş TiO_2 mikro kürelerinin hazırlanması mümkündür. Bu amaç doğrultusunda, makro ve mikro emülsiyonlar, bazı polimerler ve biyolojik moleküller yumuşak şablon olarak kullanılmıştır. Günümüzde, hiyerarşik yapıda TiO_2 ve üç boyutlu yapıların eldesi için biyoşablon kullanımı tercih edilmektedir.



Şekil 4. 9 İçi boş TiO_2 mikro kürelerinin sentez yöntemleri

Bu hiyerarşik yapıların sentezinde, polen, polen tohumu, karahindiba, polen, albümin ve maya biyoşablon olarak birçok çalışmada kullanılmıştır. Diğer bir yöntem ise şablon kullanmadan Ostwald açılımı gibi bir yöntem ile bu yapıların oluşturulmasıdır. [48], [60], [63], [64], [65], [66], [67], [68], [69]. İçi boş TiO_2 mikro kürelerinin hazırlanmasında kullanılan sentez yöntemleri Şekil 4.9'da yer almaktadır.

4.3.2.1 Sert Şablon Kullanılarak Hazırlanan TiO_2 Mikro Küreleri

Sert şablonlar, çoğunlukla anorganik kürelerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Polimer, ametaller ve metalik tanecikler içeren birçok madde sert şablon olarak kullanılabilir. Kullanılan şablon, oluşan anorganik kürenin şeklini ve boyutunu belirlemektedir. Sert şablon ile hazırlanan kürelerin yapısı ise sert şablonun yapısına benzemektedir ve homojen bir morfolojiye sahiptir. Ancak, şablonun uzaklaştırılması için termal (sinterleme) veya kimyasal (aşındırma) bir işleme gerek vardır. Bu durum, enerji harcanmasına ve karmaşık bir işleme yol açmaktadır [48], [60].

Polimer şablonlu yöntemlerde, özellikle polistiren ve türevleri şablon olarak kullanılmaktadır. Şablon, TiO_2 'in kontrollü bir şekilde çöktürülmesi ile kaplanabilmektedir. Diğer bir yol ise çekirdek yüzeyinde yer alan spesifik fonksiyonel grupların yüzey reaksiyonlarından kaplama oluşturmaktır. Bunun sonucunda, çekirdek-kabuk kompozitleri meydana gelmektedir. Polistiren şablonunun uzaklaştırılması uygun çözücü içerisinde çözünme veya yüksek sıcaklıkta yapılan kalsinasyon ile sağlanmaktadır [48].

Agrawal ve arkadaşları [159] polistiren şablonu kullanarak içi boş Zn-TiO_2 kürelerini sentezlemişlerdir. ZnO ve TiO_2 'in birlikte kullanımı sinerjik etki yaratarak gözenekliliklerini ve yüzey alanlarını arttırmıştır.

Anorganik ametalik şablon kullanımında ise şablon olarak karbon veya silika tercih edilmektedir. Karbon ve silika şablonları hidrofiliktirler ve yüzeylerinde $-\text{OH}$ ve diğer fonksiyonel gruplara sahiptirler. En önemli özellikleri kümeleşmeyi önlemeleridir. Bu şablonlar metalik bir tuz çözeltisi içine konulduğunda, şablon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar metal katyonunu elektrostatik etkileşim nedeniyle bağlar. [48].

Leshuk ve arkadaşları [45] içi boş TiO_2 mikro kürelerini, SiO_2 sert şablonunu kullanarak ve hidrotermal aşındırma yöntemi ile hazırlamışlardır. Hidrotermal aşındırma yönteminin en önemli avantajı olarak kalsinasyon işlemi yapmalarına gerek kalmadığını belirtmişlerdir.

Metal şablon kullanılarak elde edilen içi boş TiO_2 küre yapılarında, kullanılan metal şablon kabuğun iskelet yapısının oluşumunda etkilidir ve kaplama işlemi sırasında harcanır. Bu durum, hazırlama işlemini basitleştirmektedir. Boş küre yapılarının, morfofalojisi, boşluk oranı ve duvar kalınlığı kullanılan metal şablon ile doğrudan belirlenebilmektedir [48].

4.3.2.2 Yumuşak Şablon Kullanılarak Hazırlanan TiO_2 Mikro Küreleri

İçi boş TiO_2 MK' lerinin hazırlanışında yumuşak şablonun tercih edilmesinin en büyük avantajı şablonun kolayca uzaklaştırabilmesidir. Ancak, yumuşak şablon kolaylıkla deformasyona uğrayabilmektedir. Bundan dolayı, yumuşak şablon kullanılarak hazırlanan kürelerin morfolojileri ve homojenlikleri zayıftır. Yöntemin uygulamadaki en zor tarafı, küresel morfolojinin kontrolüdür. Bunun nedeni, yumuşak şablonların çoğunlukla termodinamik açıdan dayanıksız oluşudur. Ayrıca, çözücü polarlığı, pH değeri ve çözeltinin iyonik kuvveti gibi etmenler yumuşak şablon üzerinde etkili olabilmektedir [48], [63].

Günümüze kadar yapılan çalışmalarda, makro ve mikro emülsiyonlar, bazı polimerler ve biyolojik moleküller yumuşak şablon olarak kullanılmıştır [48], [63], [64], [65], [66], [68], [160]. Wang ve arkadaşları [160] TiCl_4 çözeltisinin, TX-100 mikroemülsiyon sistemine eklenmesi ile içi boş TiO_2 MK' lerini hazırlamışlardır. Son yıllarda, özel üç boyutlu yapıların hazırlanmasında kompleks ve ayrıntılı biyolojik yapıların biyoşablon olarak kullanımı önem kazanmıştır. Yöntemin en önemli olumsuzluğu ise biyoşablonun termal uzaklaştırılma işlemi sırasında, biyoşablonda belirli bir oranda büzülme ve deformasyon oluşmasıdır. Bununla birlikte, biyoşablonun en önemli avantajı ucuz, çevre dostu, depolamadaki kolaylığı, güvenli oluşu, zaman tasarrufu sağlaması ve tanecik boyutunun homojen olmasıdır. Ayrıca, hazırlanan fotokatalizörlerin geniş

boyutlu olmaları çökelme veya santrifüj ile kolayca toplanabilmelerini sağlamaktadır [64], [65], [66], [67], [68].

Bu ve arkadaşları [64] polen taneciğini biyoşablon olarak kullanarak, bakır katkılı içi boş TiO_2 MK'lerini hazırlamışlardır. Hazırlanan bakır katkılı fotokatalizörlerin kuvvetli absorpsiyon yeteneğine ve yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, hazırlanan kürelerin şeklinde temel olarak polen şeklinin korunduğu tespit edilmiştir ve Şekil 4.13'de polen şablonu kullanılarak hazırlanan içi boş bakır katkılı TiO_2 MK'sinin oluşum mekanizması şematik olarak gösterilmiştir. Buna göre, küresel fotokatalizörün oluşum mekanizması üç aşamadan gerçekleşmektedir. İlk aşama, sol-jel işlemi sırasında polimerik parçaların oluşumudur. Bu aşamayı, iki kaplama aşaması takip etmektedir. Birinci kaplama TiO_2 ile gerçekleştirilmiş, ikinci kaplama ise bakır katkılı TiO_2 ile yapılmıştır. En son aşama ise biyoşablonun uzaklaştırılmasıdır.

Polenin biyoşablon olarak kullanıldığı bir başka çalışma ise Dou vd. [65] tarafından yapılmıştır. Yaptıkları çalışmada, 3D yapıda içi boş TiO_2 MK'lerini hazırlamışlardır. He ve arkadaşları [66] tarafından yapılan çalışmada ise mezogözekli TiO_2 fotokatalizörleri hazırlanmıştır. Biyoşablon olarak polen tanesi kullanılmıştır. Hazırlanan fotokatalizörlerin Rhodamine B üzerinde etkili bir fotokatalitik degradasyon gösterdiği belirlenmiştir. Ying ve arkadaşları [68] biyoşablon olarak mayayı kullanarak içi boş TiO_2 (anataz) MK'lerini hazırlamışlardır.

YAPISAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

5.1 Giriş

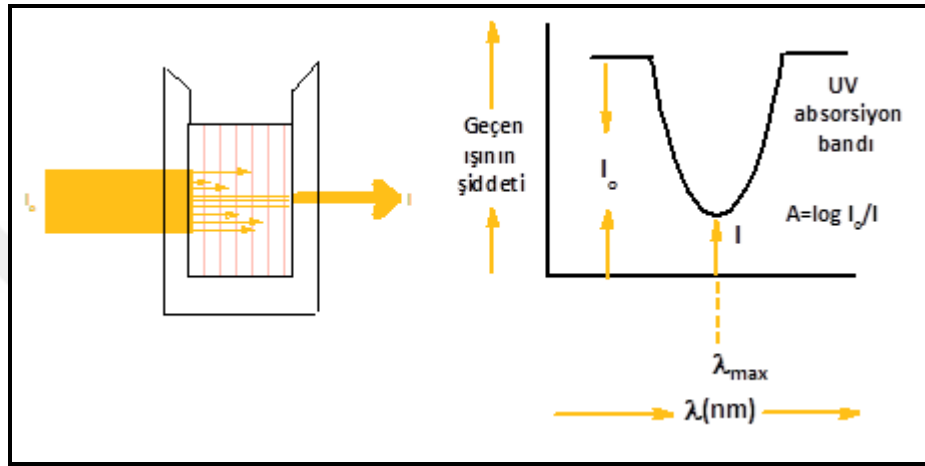
Spektroskopi, temelde deneysel madde ile elektromanyetik ışımının absorpsiyonu, emisyonu ve saçılması ile ilgilidir. Bir başka deyişle, enerjinin ve maddenin etkileşiminin kuantizasyonudur. Etkileşimler sonucunda oluşan dönme, titreşim ve elektronik enerji seviyelerinde meydana gelen değişiklikler, spektroskopik yöntemlerin temelini oluşturmaktadır.

Spektroskopik yöntemler, “atomik spektroskopi” ve “moleküler spektroskopi” olarak maddenin durumuna göre ikiye ayrılmaktadır. Madde, serbest atomlar halinde bulunuyorsa atomik spektroskopi yöntemi olarak tanımlanır. Bu yöntemde, sadece elektronların bulundukları bir enerji düzeyinden diğer bir enerji düzeyine geçişleri yer almaktadır ve elde edilen spektrum çizgi spektrumudur. Moleküler spektroskopi ise maddenin moleküler halde olması durumunu ifade eder. Bu yöntemde, moleküler spektrum, elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişlere ilaveten dönme ve titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişleri de içermektedir. Moleküler spektroskopi ile elde edilen spektrum sürekli spektrumdur [104], [161].

5.2 UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi

Spektrum bölgesi yakın UV (185-400 nm), görünür (400-700 nm) ve yakın infrared (700-1100 nm) olmak üzere başlıca üç kısma ayrılmaktadır. Çoğu ticari

spektrofotometre, spektrum bölgesinin 185-900 nm aralığını kapsamaktadır. UV-Vis aralığında, ışığın absorpsiyonu elektronik ve titreşimsel uyarılmaların oluşmasına sebep olmaktadır. Bir maddenin ışın absorplaması için temel hal ile uyarılmış hal arasındaki enerji farkının absorplanacak olan ışının enerjisine eşit veya daha az olması gerekir. Uyarılan bu tanecikler, temel halden uyarılmış hale geçerler ve bu taneciklerin ömrü yaklaşık 10^{-8} - 10^{-9} s arasındadır. Bu kısa süre içerisinde, uyarılmış olan tanecikler enerjilerini kaybederek tekrar temel hale dönerler.



Şekil 5. 1 Madde tarafından absorplanan ışın

Lambert-Beer yasası, UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisinin temelini oluşturmaktadır. Şekil 5.1’de görüldüğü gibi, maddeye I_0 enerjili bir ışın gönderilmektedir. Gönderilen ışının enerjisinin bir kısmı, moleküldeki elektronik geçişlere harcanmaktadır ve ışın enerjisi azalmış olarak maddeyi terk etmektedir. Maddeye gönderilen ışın ile maddeden ayrılan ışın arasındaki fark absorplanan ışını vermektedir.

Lambert-Beer yasası Eşitlik 5. 1’de yer almaktadır.

$$\varepsilon = \frac{A}{cl} \quad (5.1)$$

Eşitlik (5.1)’ de

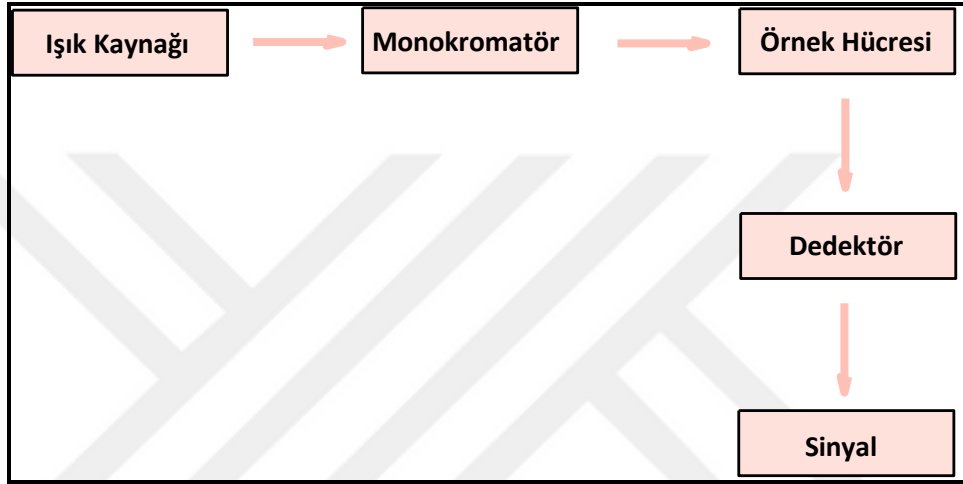
ε : Molar absorptiviteyi,

A: Absorbansı,

c: Konsantrasyonu (g/L),

l: ışın yolunun uzunluğunu ifade etmektedir (cm).

UV-görünür bölge absorpsiyonu ile absorplanan ışınların dalgaboyu incelenerek maddelerin yapı tayini yapılabilmektedir. Bu yöntem, kalitatif ve kantitatif analiz için uygundur. Şekil 5.2’de basit bir UV-görünür bölge absorbans spektrometresi görülmektedir. Bu spektrometre, ışık kaynağı, monokromatör, örnek hücresi, dedektör ve sinyal kaydedici olmak üzere beş kısımdan oluşmaktadır.



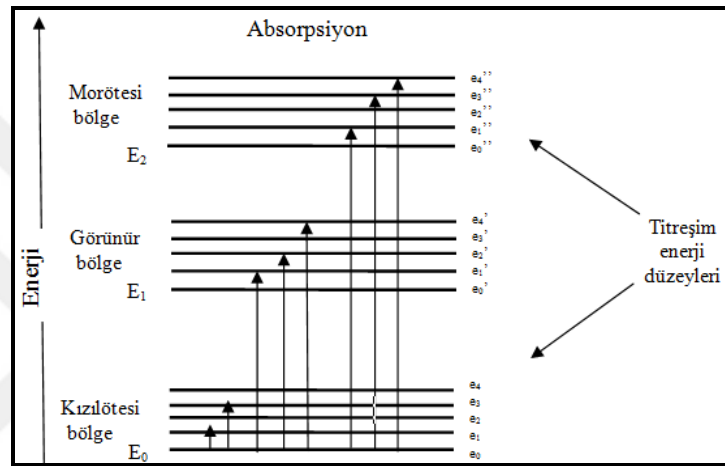
Şekil 5. 2 Basit model UV-görünür bölge absorpsiyon spektrometresi

Döteryum ve hidrojen lamba ışık kaynağı olarak kullanılmaktadır. Monokromatör kaynaktan gelen ışığı dağıtan bir sistemdir. Bir başka deyiş ile gelen ışıktan tek dalgaboyu ışın seçebilen bir dalgaboyu seçicidir. Örnek koyulan hücre ise kuarz, cam veya plastik olabilmektedir. Örnek koyulan hücreden geçen optik sinyal, fotoçoğaltıcı bir dedektörde elektrik sinyaline çevrilmektedir ve bu sinyal bir kaydedicide ölçülmektedir. Bu işlemin sonunda cihaz tarafından elektronik spektrumlar oluşturulmaktadır.

Elektronik spektrumlar, sürekli spektrumdur ve moleküldeki titreşim ve dönme hareketleri nedeni ile daha karmaşıktır. Atomlarda, bir elektronun bir enerji seviyesinden başka bir enerji seviyesine geçmesi durumunda spektrumda tek bir çizgi veya birbirine çok yakın iki veya üç çizgi oluşmaktadır. Ancak, moleküllerde elektronik geçişler sırasında titreşim ve dönme seviyeleri de değişmektedir. Bu nedenle, belirli bir elektronik ve titreşim seviyesi arasındaki geçiş için mümkün olan birden fazla dönme

seviyesi arasında geçiş bulunmaktadır. Sonuçta, molekül tarafından birden fazla frekansa karşılık gelen enerji absorbe edilmektedir ve spektrumda birbirine çok yakın olarak yer alan pek çok çizgiden oluşmuş bir “elektronik band” oluşmaktadır. Bu bandlar topluluğuna ise “band sistemi” denilmektedir.

Şekil 5. 3’de E_0 , E_1 , ve E_2 gösterimi ile yer alan çizgiler sırası ile temel hal, birinci ve ikinci uyarılmış elektronik halleri ifade etmektedir. Aynı şekilde yer alan, e_0 , e_1 ,..., e_4 ; e_0' , e_1' ,..., e_4' ve e_0'' , e_1'' ,..., e_4'' gösterimleri ise her bir elektronik enerji hali için titreşim enerji düzeylerini göstermektedir.



Şekil 5. 3 Bir moleküldeki elektronik ve titreşim enerji düzeyleri diyagramı

5.3 Kızılötesi (IR) Absorpsiyon Spektroskopisi

Kızılötesi (IR) bölgesi, başlıca yakın IR, orta IR ve uzak IR olmak üzere üç bölgeye ayrılmaktadır. Orta IR bölgesi, $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Ara IR bölgesi, yakın IR bölgesi ve uzak IR bölgesi ile çevrelenmiştir. Uzak IR bölgesi $400-10\text{ cm}^{-1}$ ve yakın IR bölgesi $12500-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer almaktadır. Yakın IR, spesifik absorpsiyonlar açısından zayıf kalmasına rağmen kantitatif uygulamalarda önem taşımaktadır. Orta IR bölgesi ise bileşiklerin yapısı hakkında bilgi verdiği için organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılmaktadır. Uzak IR bölgesi ise özel optik maddeler ve kaynaklar için gereklidir. IR spektrumunda, $3600-1200\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan bölge fonksiyonel grup bölgesi ve $1200-600\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan bölgeye ise parmak izi bölgesi olarak adlandırılmaktadır.

IR absorpsiyon spektroskopisi spektroskopik yöntemler arasında en çok kullanılan yöntemidir. Yöntemin yaygınlaşması ve başarılı olmasında mevcut birçok neden bulunmaktadır. IR yöntemi hızlı, hassas ve kullanımı kolaydır. Ayrıca, gazlar, sıvılar ve katılar için birçok farklı örnekleme tekniğine olanak vermektedir.

IR bölgesi, temel olarak bağlı olan atomların temel titreşimlerini içermektedir. Bağlı atomlar titreştiklerinde, IR enerjisi absorplarlar ve IR absorpsiyon bandlarını oluştururlar. Moleküllerin titreşim spektrumları, titreşim enerji seviyeleri arasında meydana gelen geçişler sonucunda oluşmaktadır. Bu geçişlere, dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler de eşlik eder. Bu durum, moleküler spektrumun kızılötesi bölgesinde titreşim-dönme bandlarının oluşumuna yol açmaktadır. Her band ise birbirine yakın olarak sıralanmış bir takım çizgilerden oluşmaktadır.

Doğrusal bir molekülün titreşim-dönme enerjisi Eşitlik (5.2)'de yer almaktadır.

$$E_{tit-dön} = h\nu = \left(s + \frac{1}{2}\right)h\nu_o + J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (5.2)$$

'dır. Bu eşitlikte, s (0,1,2,...), titreşim kuantum sayısını; J (0,1,2,...) ise dönme kuantum sayısını göstermektedir Molekül titreşim-dönme enerjisinin E' olduğu bir seviyeden E olduğu bir seviyeye geçerse ΔE kadar bir enerji yayar. Ve bu enerji Eşitlik (5.3)'de yer almaktadır.

$$\Delta E = E' - E = (s' - s)h\nu_o + [J'(J' + 1) - J(J + 1)]\frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (5.3)$$

Titreşim seviyeleri arasındaki geçişlerin seçimlilik kuralına uyması gerekmektedir.

Yayılan enerjinin frekansı Eşitlik (5.4)'de yer almaktadır. Eşitlikte yer alan B terimi dönme sabiti" olarak adlandırılmaktadır ve molekülün geometrisine bağlıdır.

$$\nu = \nu_o + [J'(J' + 1) - J(J + 1)]B \quad (5.4)$$

Seçimlilik kuralına göre dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler ise $\Delta J = \pm 1$ olduğundan Eşitlik (5.5)'deki gibi ifade edilmektedir.

$$J' = J+1 \text{ veya } J' = J-1 \quad (5.5)$$

Bu durumda, ν frekansı için iki ayrı eşitlik elde edilmektedir ve her eşitlik belirli J değerleri için bir seri frekans vermektedir. Serilerden biri için ν_R diğeri için ν_P sembolleri kullanıldığında Eşitlik (5.6) ve Eşitlik (5.7) elde edilmektedir.

$$J' = J+1 \text{ değeri için } \nu_R = \nu_0 + (J+1)2B \quad J= 0, 1, 2... \quad (5.6)$$

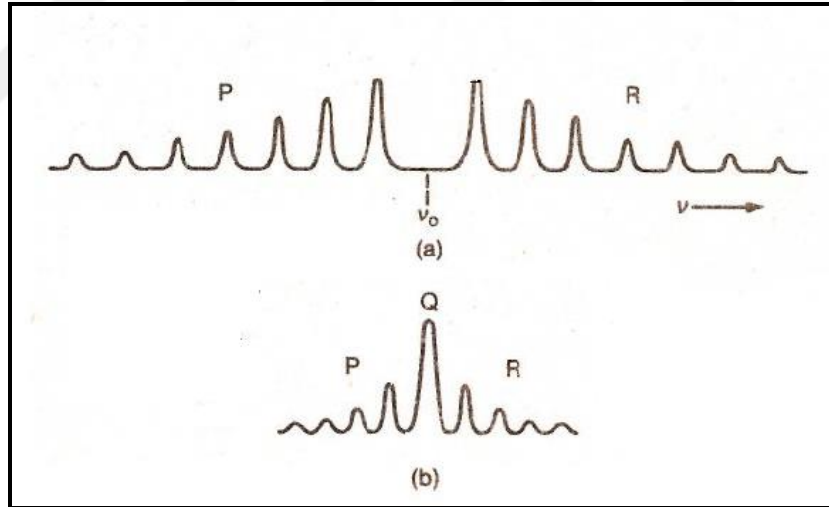
$$J' = J+1 \text{ değeri için } \nu_P = \nu_0 - 2JB \quad J= 1, 2, 3... \quad (5.7)$$

Eşitlik (5.7)'de J kuantum sayısı 1'den başladığından ν_R düzeltmeye uğramaktadır. Düzenlenen ν_R ve ν_P denklemleri ise Eşitlik (5.8)'de yer almaktadır.

$$\nu_R = \nu_0 + 2JB \quad J= 1, 2, 3... \quad (5.8)$$

$$\nu_P = \nu_0 - 2JB$$

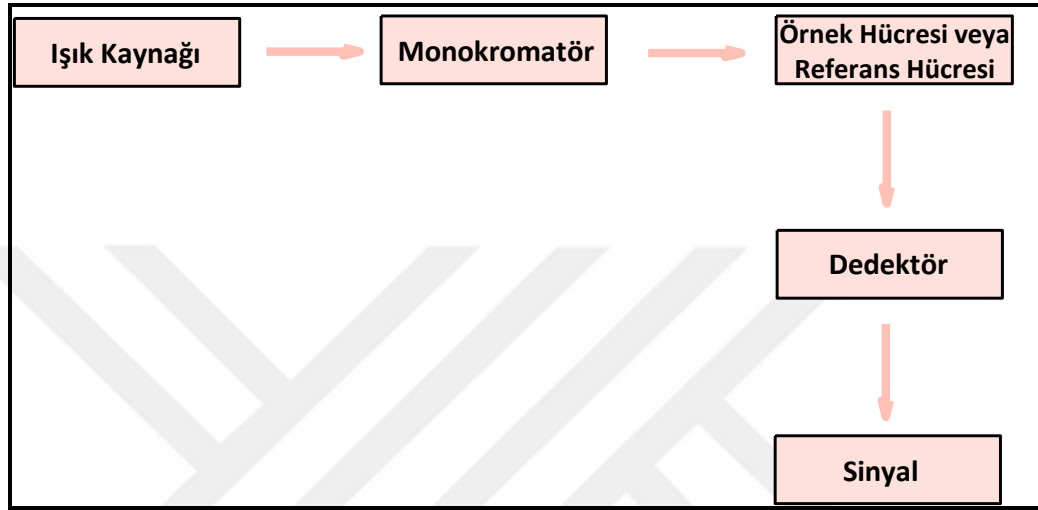
Eşitlik (5.8)'de yer alan titreşim-dönme bandı, R dalı ve P dalı olmak üzere iki ayrı kısımdan oluşmaktadır. Bu eşitliklerde, $J=0$ olamayacağından temel titreşim frekansı ν_0 spektrumda yer almaz.



Şekil 5. 4 (a) Doğrusal ve polar bir molekülün titreşim-dönme spektrumu
(b) Bir titreşim-dönme spektrumundaki Q dalı

Şekil 5.4 (a)' da görüldüğü üzere P ve R dalları ν_0 'ın sol ve sağ tarafında yer alırlar. Şekil 5.4 (b)'de yer alan bandda, P ve R dallarının dışında ve temel frekansta yer alan bir pik mevcuttur. Temel frekanstaki bu pik, Q dalı olarak adlandırılmaktadır ve molekülde bir bükülme hareketi olduğunu göstermektedir. Bu durum, bükülme hareketindeki dipol momentin molekülün eksenine dik oluşundan kaynaklanmaktadır.

Bir IR spektrumunda pikler arası uzaklık, hem R dalı hem de P dalı için $\Delta\nu = 2B$ ' dir. Ancak, gerçek titreşimde elde edilen spektrumlar $2B$ aralığa sahip değildir. Bunun nedeni, titreşim enerji seviyelerindeki artışın titreşim enerjisini arttırmasıdır. Titreşim enerjisindeki bu artış, bağda gerilmeye neden olmaktadır. Bu yüzden, bağ uzunluğu artarken dönme sabiti B 'nin değeri azalmaktadır ve bu durum "titreşim-dönme etkileşimi" olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 5. 5 IR spektrofotometresinin şematik gösterimi

IR spektrometresi, bir absorbans spektrometresi olduğundan Lambert-Beer kanununu esas almaktadır. Şekil 5.5'de sabit monokromatör içeren tek ışın analizörlü IR spektrofotometresi görülmektedir. IR spektrometresi, ışık kaynağı, , örnek hücresi, monokromatör, dedektör ve sinyal olmak üzere beş ana bölümden oluşmaktadır. Işık kaynağı olarak Globar, Nerst veya akkor lamba kullanılmaktadır. Monokromatör, gelen ışından tek dalgaboyu ışın seçebilen bir dalgaboyu seçicidir. Kullanılan dedektör ise termal detektördür [104], [162], [163].

5.3 X-Işını Kırınım Yöntemi

X-ışınları, Angstrom aralığında dalga boyuna sahiptirler ve katıların içine rahatça geçebilmektedirler. X-ışını kırınım yöntemi (XRD), maddelerin kristal yapısının aydınlatılmasında, fazlarının belirlenmesinde ve tanecik boyutunun bulunmasında kullanılmaktadır.

Kristallerdeki X-ışınları kırınımı, 1912 yılında Laue, Friedrich ve Knipping tarafından keşfedilmiştir ve Laue eşitlikleri adı ile anılmaktadır. Kristal örgü kırınım geometrisi veya diğer bir ifade ile gelen ve kırılan ışınların yönleri arasındaki ilişki ilk kez Laue tarafından tanımlanmıştır. Laue eşitlikleri olarak bilinen üç eşitlik aşağıda verilmiştir.

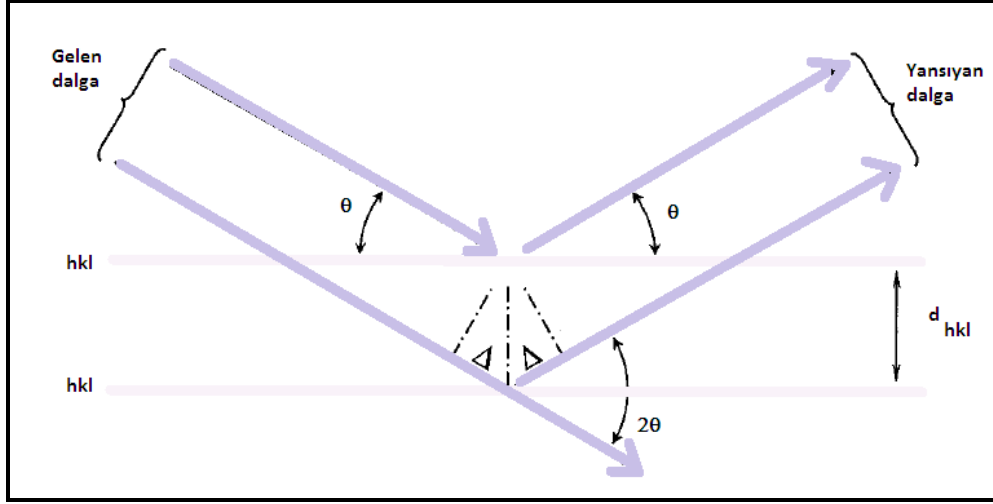
$$a(\cos \Psi_1 - \cos \varphi_1) = h\lambda \quad (5.9)$$

$$b(\cos \Psi_2 - \cos \varphi_2) = k\lambda \quad (5.10)$$

$$c(\cos \Psi_3 - \cos \varphi_3) = l\lambda \quad (5.11)$$

Eşitliklerde yer alan a, b ve c birim hücrenin boyutlarını göstermektedir. Ψ_{1-3} ve φ_{1-3} sırasıyla gelen ve kırınımına uğrayan ışınların açılarını göstermektedir. Eşitliklerde yer alan üç tam sayı indisi h, k ve l ise her bir kırınım piki için farklıdır ve uzayda pikin pozisyonunu tanımlamaktadır. λ terimi, kullanılan ışının dalga boyunu göstermektedir. Laue eşitlikleri, periyodik kristal örgünün belirli açılarda kırınım maksimumu oluşturduğunu göstermektedir.

Laue ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma, W. H. Bragg ve W. L. Bragg tarafından geliştirilmiş ve Bragg yasası olarak bilinmektedir. Toz kırınımı için daha kullanışlı bir formül olan Bragg yasasında, kristallerin düzlemlerde yer alan atomlardan oluştuğu ve kırınımın kristal düzlemlerindeki yansılardan kaynaklandığı açıklanmaktadır. Braggs yasasında, kırınım açısı (Bragg açısı), dalga boyu ve düzlemler arası boşluk arasındaki ilişki belirlenmektedir. Buna göre, bir kristal örneğinin kırınımı, bir seri kristallografik düzlemden gelen X-ışınının ayna yansıması görüşü kullanılarak açıklanabilmektedir. Kristallografik düzlemler, tüm kafes noktalarında kesişen bir düzlem sınıfı olarak tanımlanmaktadır. Bu düzlemler, birbirlerine paralel ve eşit mesafelidirler. Komşu düzlemler arasındaki mesafe düzlemlerarası mesafe veya d-boşluğu olarak adlandırılmaktadır. Kristallografik düzlem sınıfı, üç tam sayı indisi h, k, ve l kullanılarak tanımlanmaktadır. Bu indisler, kristallografik veya Miller indisleri olarak adlandırılmaktadır. Şekil 5.6'da Braggs yasasının geometrik gösterimi yer almaktadır [164].



Şekil 5. 6. Bragg yasasının geometrik gösterimi

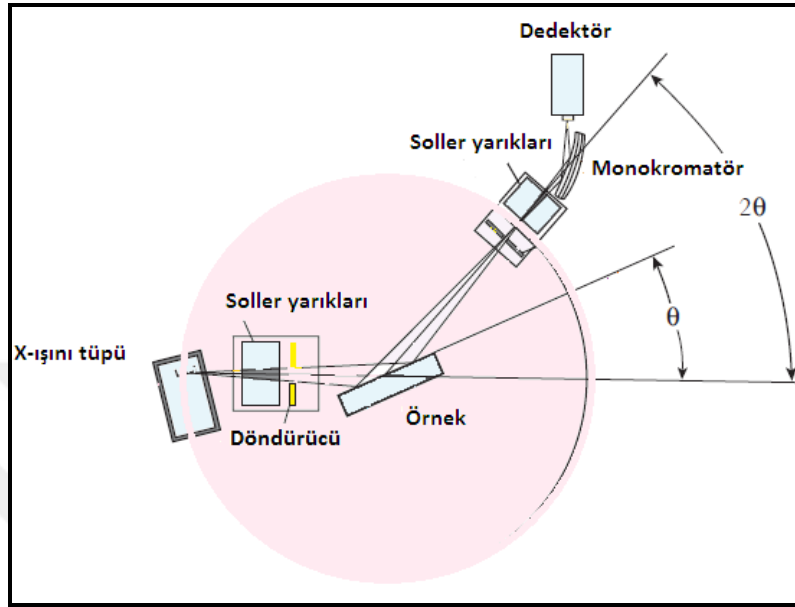
Şekil 5.6' da, gelen ışınların dalgalarının paralel yayılma vektörüne sahip oldukları ve düzlemler (hkl) ile θ açısı oluşturdukları düşünülmektedir. Ayna yansımada, yansıyan dalgalar da paralel dalgalar içermektedir ve tüm düzlemler ile aynı θ açısını oluşturmaktadır. Dalga çiftinin arasında komşu düzlemler tarafından yansıtılmasından önce ve sonra oluşan toplam yol farkı 2Δ 'dır ve yapıcı girişim $2\Delta = n\lambda$ olduğunda gözlemlenmektedir. Burada n tam sayıya ve λ ön cephede gelen ışığın dalga boyuna karşılık gelmektedir. Bu basit geometrik analiz sonuçları Bragg yasası olarak bilinmektedir ve Eşitlik (5.12) de yer almaktadır.

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (5.12)$$

X-ışını difraktometresi, maddelerin karakterizasyonunda en çok kullanılan X-ışını kırınım yöntemidir. X-ışını difraktometresinin temel çalışma prensibi, maddelerdeki X-ışını kırınımını saptamak ve kırınım şiddetini kırınım açısının (2θ) fonksiyonu olarak kaydetmektir. Şekil 5.7'de X-ışınları difraktometresinin yapısı şematik olarak gösterilmektedir.

X-ışınları difraktometresi, temelde üç kısımdan oluşmaktadır. Bu üç kısım, X-ışını kaynağı, numune ve detektördür. X-ışını tüpünün özel yarıklardan geçmesi ile X-ışını radsyonu meydana gelmektedir. Bu yarıklar, X-ışınının hizaya gelmesini sağlamaktadır ve çoğunlukla Solter yarıkları kullanılmaktadır. Diverjan ile X-ışınlarının yarıklardan geçerek numuneye çarpması sağlanmaktadır. Numune tarafından kırınım

uğrayan X-ışınları, dedektöre ulaşmadan önce yarıklara ulaştıklarında bir noktada çakışan ışınları oluşturmaktadırlar. Dedektöre ulaşmadan önce kırınımına uğrayan X-ışınlarının, bir monokromatörden geçmesi gerekmektedir. Modern difraktometrelerde çoğunlukla grafit kristalinden yapılan monokromatör kullanılmaktadır [165].



Şekil 5. 7 X-ışınları difraktometresinin geometrik düzeni

5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskopu (SEM), mikro yapı morfolojisi ve kimyasal bileşim karakterizasyonu analizinde ve incelenmesinde kullanılan çok yönlü cihazlardan biridir. İkincil elektronların yayılması esasına dayanan SEM cihazı, ilk defa New Jersey' deki RCA laboratuvarlarında savaş koşullarının olduğu bir dönemde geliştirilmiştir. SEM cihazının geliştirilmesine yönelik çalışmalar İkinci Dünya Savaşı sonrasında da devam etmiştir.

Taramalı elektron mikroskopunda, normalde enerjileri 40keV'a kadar olan elektronların örneğe odaklanması ve paralel çizgiler halinde taranması araştırılmaktadır. Bu elektronların etkisi ile çeşitli sinyaller oluşmaktadır ve bu sinyaller örnek yüzeyinin analizinin veya görüntüsünün sağlanabilmesi için toplanmaktadır. Bu elektronlar, çoğunlukla yüksek enerjili elektronların ilk ışın kaynağından geri saçılımı sonucunda oluşan ikincil elektronlardır.

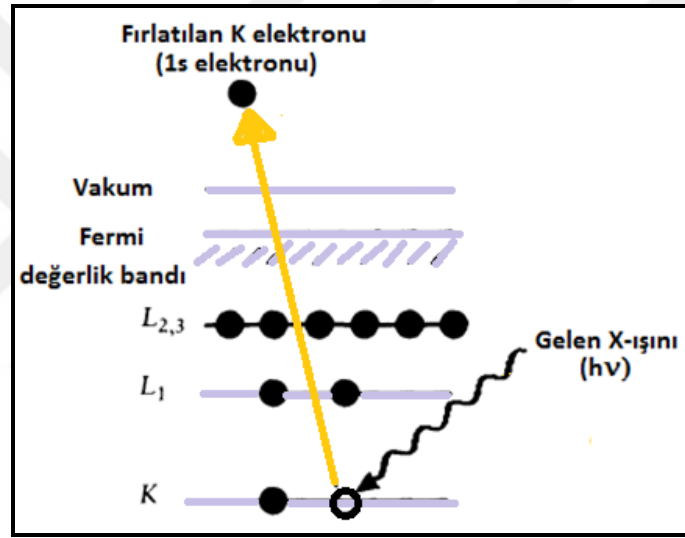


Şekil 5. 8 ESEM cihazının görüntüsü

Özel SEM cihazlarının çözünürlükleri 3 nm ile 10 nm arasında olabilmektedir. Mikro çözünürlüğe sahip olan basit SEM cihazları için Auger elektron spektrometresi uygun olup, örneğin pozisyonunun belirlenmesi amacı için kullanılmaktadır. Yalıtkan maddelerin SEM’ de yüklü hale getirilmesi için örnek numune ince altın film ile kaplanmaktadır. Yapılan kaplama işlemine rağmen yalıtkanların yüklü hale getirilebilmesi sorun olabilmektedir. Bu amaçla, çevresel SEM (ESEM) kullanılarak bu sorunlardan kaçınılabilmektedir. Elektron mikroskoplarında, elektronların saçılmasının önlenmesi amacı ile normalde yüksek vakum altında çalışılmaktadır. ESEM ile daha az şiddetli bir vakum ortamında çalışılmaktadır. Bunun avantajı, örnek tarafından yayılan ikincil elektronların, arta kalan gaz moleküllerini iyonize etmeleridir. Bunun sonucunda, ikincil elektronlar, çok katlı bir yapı oluşturmaktadırlar ve dedektör tarafında tespit edilmektedirler. Aslında, oluşan çok katlı yapı sayesinde örnek numune kaynaklı ikincil elektronların oluşturduğu sinyal büyümektedir. Aynı zamanda, pozitif yükler örnek maddeye gitmektedirler ve burada yalıtkan maddelerin yüzeyinde oluşan negatif yük tarafından nötralize edilmektedirler. Böylece, örneğin yüklenmesinden büyük ölçüde kaçınılmaktadır ve genellikle örneklerin geldikleri durumları ile ölçüm yapılabilir [166], [167], [168]. Şekil 5.8’de günümüzde kullanılan ESEM cihazı görülmektedir.

5.5 X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi'nin (XPS) temelini, 1905 yılında Einstein'ın fotoelektrik olayı açıklaması oluşturmaktadır. Fotoelektrik olayın spektroskopiye uygulanabilmesi yaklaşık 50 yıl sürmüştür. 1950 yıllarını içeren dönemde, Siegbahn'ın grubu elektron spektrofotometresinin enerji çözünürlüğünün gelişimi ve X-ışını kaynakları ile birleştirilmesini içeren çalışmalar yapmışlardır. Bu teknik kimyasal analiz elektron spektroskopisi (ESCA) adı ile anılmıştır ve günümüzde çoğunlukla X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi olarak bilinmektedir. Ticari cihazlar üretimi ise 1970'li yılların ilk döneminde gerçekleşmiştir. 1981 yılında ise Siegbahn bu alanda yaptığı çalışmalardan ötürü Nobel ödülünü almıştır [166].



Şekil 5. 9 Fotoyayılma işlemi prosesi

Günümüzde XPS, kataliz karakterizasyonunda en çok kullanılan yöntemlerden biridir. XPS yöntemi kullanılarak incelenen maddenin, element bileşimi ve elementin yükseltgenme hali hakkında bilgi edinilebilmektedir. XPS temelinde fotoelektrik olaya dayanmaktadır. Buna göre, bir atom $h\nu$ kadar foton enerjisi absorpladıktan sonra atomdaki çekirdek veya değerlik elektronu E_k kinetik enerji ile fırlatılmaktadır.

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (5.13)$$

Bu eşitlikte;

E_k : Fotoelektronun kinetik enerjisi,

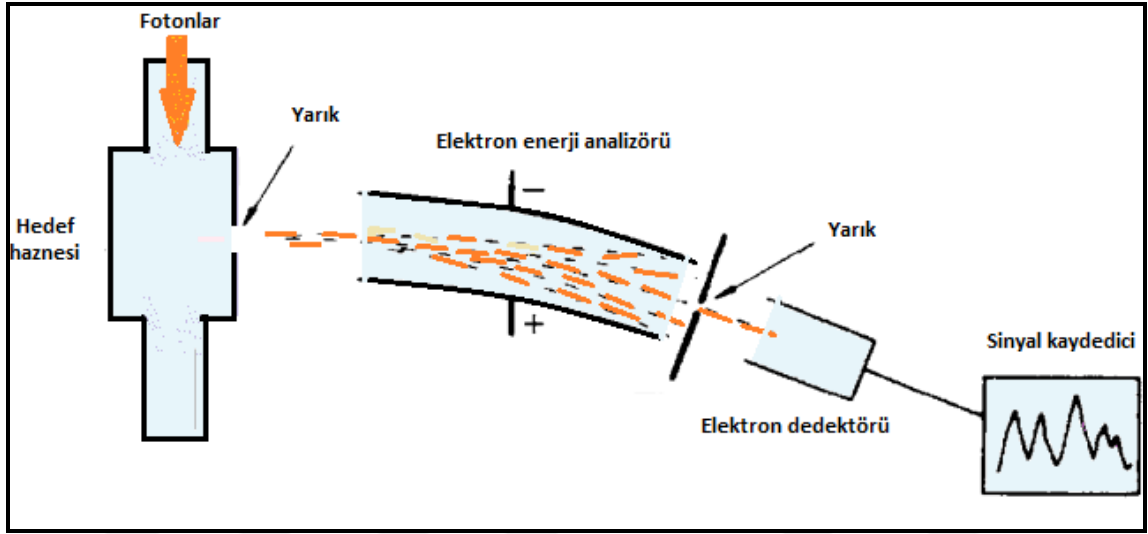
h : Planck sabiti,

ν : uyarılan ışının frekansı,

E_b : Örneğin Fermi seviyesine göre fotoelektronun bağlanma enerjisi,

ϕ : Spektrofotometrenin iş fonksiyonudur.

Atomun K kabuğundaki elektronun (1s elektronu) yayılmasını açıklayan fotoyayıma işlemi prosesi şematik olarak Şekil 5.9'da gösterilmiştir [168], [169].



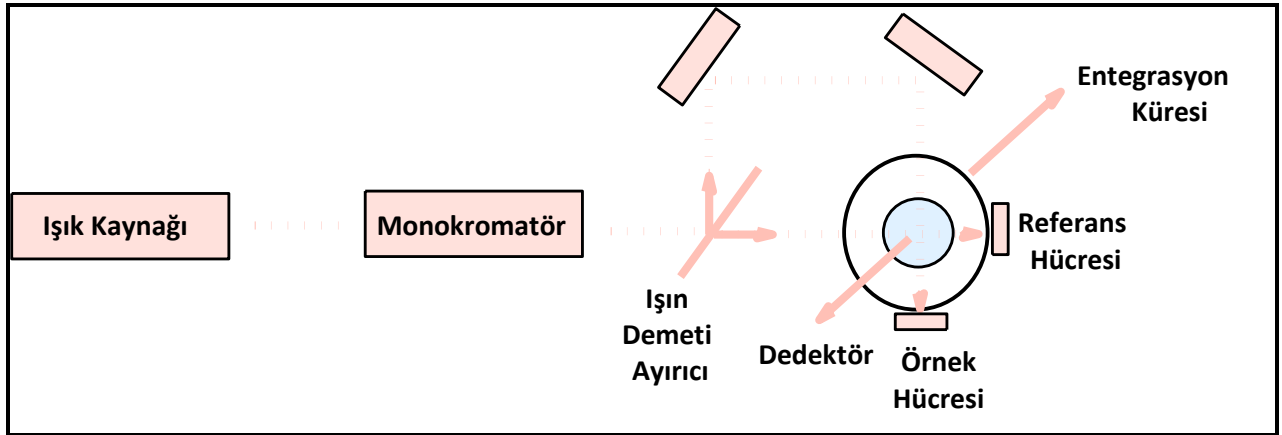
Şekil 5. 10 X-ışınları spektrofotometresinin temel bileşenleri

Şekil 5.10'da X-ışınları spektrofotometresinin şematik şekli gösterilmektedir. Hedef haznesi, elektron enerji analizörü, elektron dedektörü ve sinyal kaydedici olmak üzere 4 ana kısımdan oluşmaktadır. Hedef haznesinin fotonlar ile bombardımanının ardından fotoelektronlar her yöne yayılmaktadır. Bir kısım fotoelektron, yarıktan geçerek elektron enerji analizörüne girmektedir. Elektron enerji analizöründe, fotoelektronlar kinetik enerjilerine göre ayrılmaktadır. Yarıktan geçerek elektron dedektörüne ve sinyal kaydediciye ulaşan elektronların ise birim zamandaki sayıları belirlenmektedir [161].

5.6 UV-Yaygın Reflektans Spektroskopisi (UV-DRS)

UV-DRS, ultraviyole, görünür ve yakın infrared bölgelerinde ışığın yansımaları esasına dayanmaktadır ve bu bölgelerde kullanılan en önemli spektroskopik yöntemlerdendir. Dış kabuk elektronlarının araştırılması sonucunda kimyasal içerikli bilginin doğrudan elde

edinilebilmesi avantajlarından biridir. Bu yöntem özellikle heterojen katalizörleri ile ilgili çalışmalarda, d-d ve yük göçü geçişlerinin araştırılmasında kullanılmaktadır.



Şekil 5. 11 Yaygın reflektans spektrofotometresinin şematik gösterimi

Bir UV-DRS spektrumunda, son derece kalın katmanlı bir örnekten saçılan ışık ile absorbe olmayan ideal bir referanstan saçılan ışık oranı dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Toz örnek maddelerinin gelen ışığa tarafından aydınlatılması, örneklerin yayılarak aydınlatılmasına yol açmaktadır. Örnekten yayılmış, saçılan ışık ise entegre bir kürede toplanmaktadır. Bu olay, Şekil 5.11’de gösterilmiştir.

Yaygın reflektans olayını tanımlayan eşitlik Schuster tarafından önerilmiştir ve Eşitlik (5.14)’de yer almaktadır.

$$-\frac{dI}{\kappa \rho dS} = I - \frac{j}{\kappa} \quad (5.14)$$

Eşitlikte,

I: Gelen ışığın dalga boyu cinsinden şiddeti,

$\frac{dI}{dS}$: dS yol uzunluğuna bağlı olarak şiddetin değişimi,

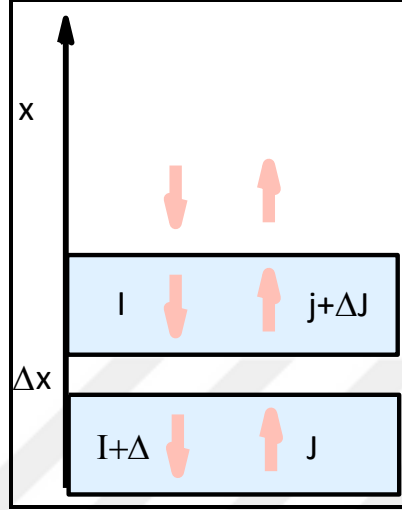
ρ : Ortamın yoğunluğu,

κ : Azalma katsayısı (Absorpsiyon ve saçılmaya bağlı olarak toplam ışımadaki azalma),

J: Saçılma fonksiyonudur.

Eşitlik Kubelka ve Munk tarafından geliştirilerek Schuster-Kubelka-Munk teorisi olarak anılmaktadır. Bu teoriye göre, gelen ve saçılan ışınlar örnek yüzeyine dik ve birbirine zıt

yönde olan I ve J akışları halinde bulunmaktadır. I monokromatik yaygın ışımaya akışı ve J saçılan yaygın akışı ifade etmektedir. Yaygın reflektans spektroskopisinin temelini oluşturan Schuster-Kubelka-Munk yaklaşımı Şekil 5.12’de gösterilmiştir. Şekilde son derece kalın örnek yüzeyine dik olan I ve J akışları görülmektedir [170], [171].



Şekil 5. 12 Yaygın reflektans spektroskopisinde Schuster-Kubelka-Munk yaklaşımı

5.7 Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz (TGA), örnek numunesinin kütlesinin, sıcaklığın veya sürenin bir fonksiyonu olarak belirlendiği deneysel bir yöntemdir. TGA grafikleri, örnek kütlesi veya yüzdesinin sıcaklığa ve/veya zamana karşı çizilmesi ile elde edilmektedir. TGA grafiğinin birinci türevinin zamana veya sıcaklığa karşı çizilmesi ile taramalı termogravimetrik analiz (DTA) grafikleri bulunmaktadır.

Örnek madde kaybı veya atmosfer ile reaksiyonu sonucunda kütlede değişim oluşmaktadır. Bu aşamalar, TGA veya DTA grafiklerinde görülmektedir. Madde kaybına sebep olan etkenlerden bir kısmı;

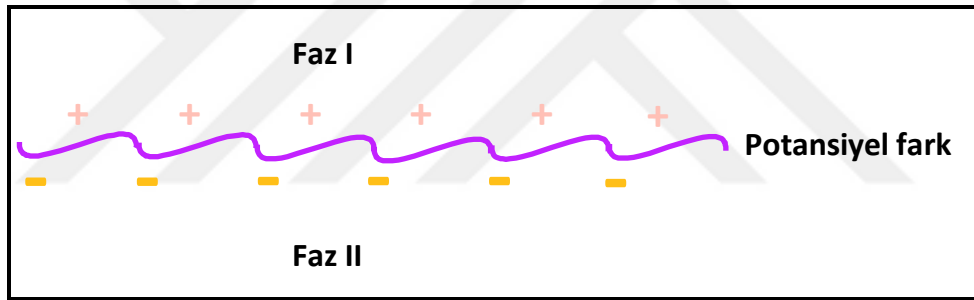
- Uçucu maddelerin buharlaştırılması: Kurutma, kristalizasyonda su kaybı, gazların adsorpsiyonu ve desorpsiyonu, uçucu maddelerin ve nemin uzaklaştırılması,
- Havadaki metallerin yükseltgenmesi,
- Termal bozunma ile gazların oluşumu: Organik bileşikler için piroliz veya karbonizasyon,

- Ferromanyetik maddeler

dir [172].

5.8 Sıfır Noktası

Sıfır noktası, maddenin zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH değerini simgeler. Zeta potansiyeli ölçümleri genel olarak elektrokinetik çalışmaları olarak bilinir. Elektrokinetik bir akışkan maddenin katı yüzeye göre hareketini açıklar. Elektrokinetik analizde, yüzeyden belirli bir uzaklıkta bulunan ve kesme düzlemi olarak adlandırılan bir düzlem tanımlanmaktadır. Kesme belirlenmesi amacı ile akışkanın hareketsiz olduğu tanecik yüzeyine yakın bir hayali yüzey tanımlanmaktadır. Bu hayali yüzeyin dışındaki nokta yüzeyin kesmesi ve bu noktadaki potansiyel zeta potansiyel (ζ) olarak adlandırılmaktadır. Şekil 5.13’de iki fazın arasındaki arayüzeyde oluşan yük ayrımı şematik olarak gösterilmiştir [173], [174].



Şekil 5. 13 Yüz ayrımının şematik gösterimi

Zeta potansiyel ölçümünde, örneğe elektrik alan uygulanmaktadır ve nanopartiküllerin hareketi lazer dopler hız ölçeri (laser doppler velocimetry) ile ölçülmektedir. Eşitlik (5.15)’de yer alan Henry Eşitliği ile zeta potansiyel hesaplanır.

$$U_c = \frac{2\varepsilon\zeta f(\kappa\alpha)}{3\eta} \quad (5.15)$$

Eşitlikte,

U_c : Elektroforetik mobilite,

ε : Dielektrik sabiti,

η : Ortamın mutlak sıfır viskozitesi,

$f(\kappa\alpha)$: Henry fonksiyonu,

$\kappa\alpha$: Tanecik $\text{çapının Debye uzunluğuna oranının ölüsü,$

ζ : Zeta potansiyelidir.

-10 ve +10 mV arasında zeta potansiyele sahip olan nanopartiküllerin yaklaşık olarak nötral olduğu düşünölmektedir. + 30 mV' dan büyük veya -30 mV' dan düşük olan nanopartiküllerin ise sırası ile kuvvetli katyonik veya anyonik olduğu kabul edilmektedir [175]. Ortamın değişik pH değerlerinde, zeta potansiyeli hesaplanarak zeta potansiyel-pH eğrileri çizilir. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH değeri, sıfır noktası olarak belirlenir.



DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1 Giriş

Bu çalışmada, yüksek fotokatalitik aktiviteli ve geniş yüzey alanına sahip olan TiO_2 nanopartikülleri iki farklı sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Ayrıca, içi boş TiO_2 mikro partikülleri ($\text{TiO}_2\text{-MP}$) ve iki katlı içi boş TiO_2 mikro partikülleri ($\text{TiO}_2\text{-MPx2}$) hazırlanmıştır. Hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-MP}$ ve $\text{TiO}_2\text{-MPx2}$ kürelerinde, pirinç kapçığı (RH) biyoşablon olarak kullanılmıştır. Organik kirletici madde olarak seçilen 4-nitrofenolün (4-NP) fotokatalitik degradasyon reaksiyonuna etki eden parametreleri incelenmiş ve optimum fotokatalitik degradasyon koşulları belirlenmiştir. Fotokatalitik degradasyon denemeleri aynı koşullarda, aynı ortamda ve aynı fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan örneklerin fotokatalitik aktivitelerini arttırmak ve görölür ışığa duyarlı yapabilmek için demir ile katkılandırma yapılmıştır. Hazırlanan fotokatalizörler, FT-IR, XRD, UV-DRS, XPS, BET, ESEM ve zeta potansiyel teknikleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, $\text{TiO}_2\text{-MP}$ ' nin hazırlanmasında kullanılan oda sıcaklığındaki RH' nin ve farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki pirinç kapçığı külünün (RHA) yapısı FT-IR, XRD, ESEM, XPS, BET ve DTA-TGA ile karakterizasyonu yapılarak aydınlatılmıştır.

6.2 Kullanılan Maddeler

Yapılan çalışmada, titanyum(IV) isopropoksit (%97, Aldrich), asetik asit (glasiyel, EMSURE® ACS), etanol (susuz, EMSURE® ACS), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck) ve hidroklorik asit (%37, EMSURE® ACS) kullanılan kimyasallardır. Degussa (Evonik) P25 tozu (E-P25),

anatraz ve rutil fazlarının (79% anatase, 21% rutil) bir karışımıdır. Evonik P25' in tanecik boyutu 210 nm ve yüzey alanı 50 m²g⁻¹ dir. Evonik P25 yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip bir fotokatalizördür ve standard TiO₂ referans maddesi olarak çalışmada kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan tüm kimyasallar, analitik saflıktadır ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmışlardır. Çözeltilerin hazırlanması, destile su ile yapılmıştır.

6.2.1 Titanyum Dioksit

Kıyaslama denemelerinde kullanılan titanyum dioksit Degussa LTD Türkiye firması tarafından hibe edilmiştir ve ticari adı Evonik P25' dir. % 79 anatraz ve % 21 rutil fazlarının karışımı olan Evonik P25'in özellikleri Çizelge 6.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 6. 1 Evonik P25'in özellikleri

Şekil	Toz
Renk	Beyaz
Koku	Kokusuz
Kaynama Noktası	1850 °C
Yoğunluk (20°C)	~ 3,8 g/cm ³
Çözünürlük (suda 20°C)	Çözünmez
Zehirli Bozunma Ürünleri	Yok
Zehirli Reaksiyonları	Yok
Termal Bozunma	>10,000 mg/kg

6.2.2 Pirinç Kapçığının Genel Yapısı ve Kullanım Alanları

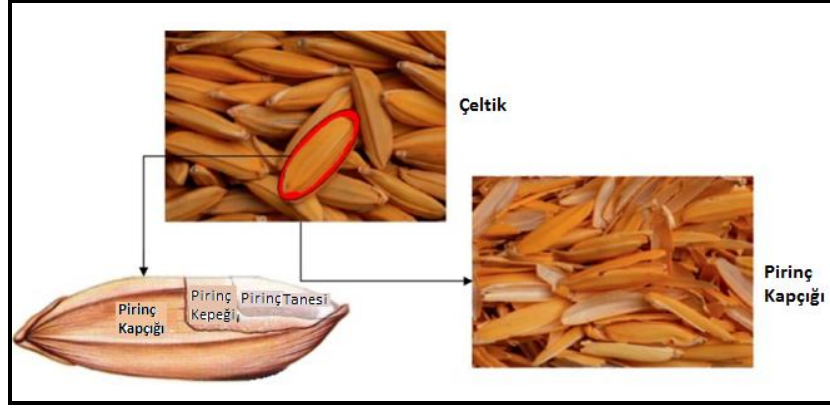
Pirinç (*Oryza sativa* L.) milyarlarca insanın başlıca besin kaynağıdır ve yeryüzünün yüzde birini kaplamaktadır. Şekil 6.1'de hasat edilmeden önce pirinç bitkisi ve pirinç kapçığı gösterilmiştir.



Şekil 6. 1 (a) Hasat edilmeden önce pirinç bitkisi, (b) pirinç kapçığı

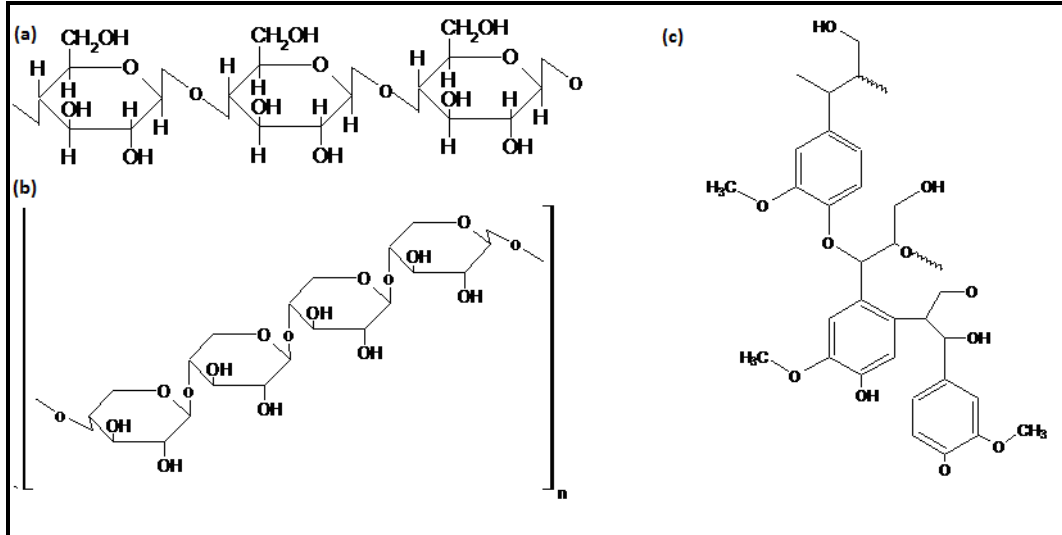
Her yıl yaklaşık 600 milyon ton pirinç üretilmektedir ve 1000 kg öğütülen çeltikten, 220 kg (% 22 oranında) kapçık oluşmaktadır. Pirinç üretiminde iki çeşit kapçık ortaya çıkmaktadır. Bunlardan birincisi, pirinci film gibi sarar ve buna *bran* denir. Bu kapçık gıda maddeleri bakımından zengindir ve genellikle yiyecek maddesi olarak kullanılır. İkinci kapçık ise pirincin en dış kabuğudur ve iç kabuktan çok daha serttir. Bu kapçığa *glume* adı verilmiştir, yüksek miktarda karbon ve amorf silika içerir. Öğütme işleminden çıkarılan kapçığın büyük bir kısmı açık alanda yakılmaktadır. Bu nedenle; pirinç üretimi yapan ülkelerde özellikle Malezya’da pirinç kapçığı tarımsal bir atık olmaktadır. Ayrıca, pirinç kapçığı mikro organizmalar tarafından fermante edildiğinde metan gazı çıkmaktadır. Bu da global ısınma problemine olumsuz bir etki sağlamaktadır. Bunun dışında, pirinç kapçığı küçük ve hafif partiküllerden oluştuğu için solunum problemlerine de neden olmaktadır. Pirinç kapçığının gelecekte dünya nüfusunun artışına bağlı olarak çevre kirliliğine yönelik potansiyel bir tehdit olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle; günümüzde pirinç kapçığından yararlanmaya yönelik çalışmalar oldukça önem kazanmıştır [74], [75], [76], [77], [78], [83].

Pirinç kapçığı, organik ve anorganik bileşenli bir biyomateryaldir. Pirinç kapçığının organik maddesini, selüloz (% 42,8), hemiselüloz (% 32,7), lignin (% 22,5) ve diğer organik maddeler (yaklaşık % 2) oluşturmaktadır. Şekil 6.2’de pirinç tanesi ve pirinç kapçığı görülmektedir.



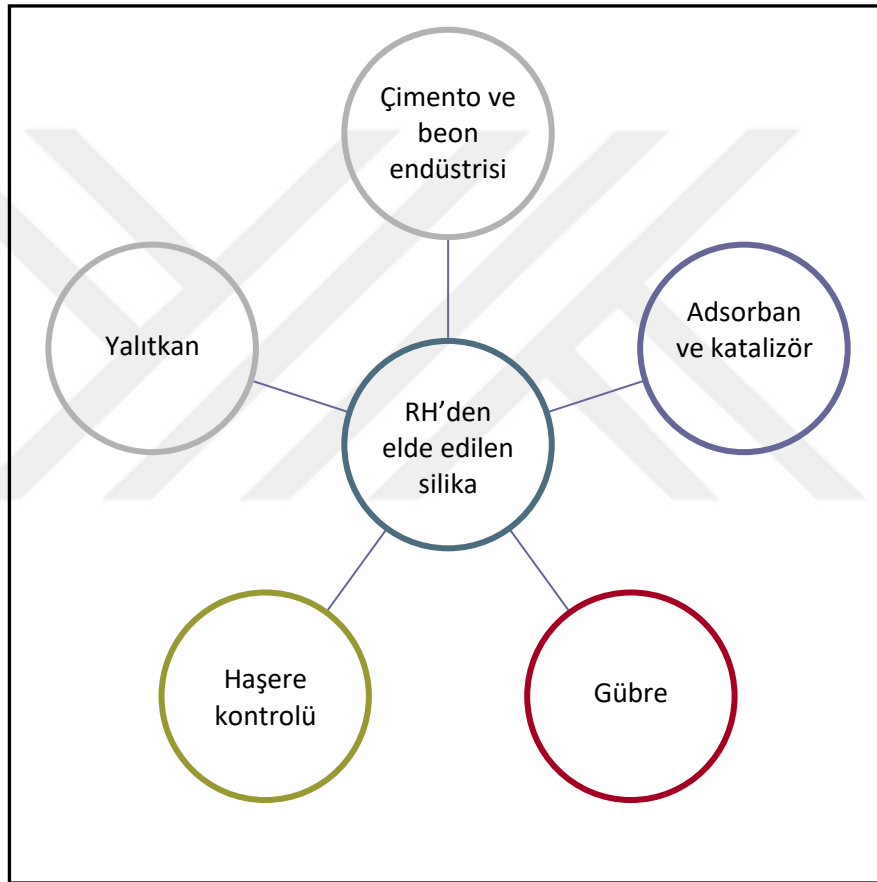
Şekil 6. 2 Pirinç tanesi ve pirinç kapçığı

Şekil 6.3’de selülozun, hemiselülozun ve ligninin yapıları gösterilmiştir. Selüloz β (1 $\rightarrow$ 4) bağlı D-glukoz birimlerinden oluşmuş bir polisakkarittir. Ayrıca; hemiselüloz da bir polisakkarittir. Ancak daha kısa ve dallanmış zincirler içermektedir. Lignin ise benzen içeren çeşitli monomerler ile çapraz bağlı rasemik bir makro moleküldür. Anorganik kısmının çoğunu oluşturan silika (yaklaşık %20) ise epidermal hücrelerin dışında yoğun olarak bulunmaktadır. Diğer kısmını ise K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Cl^- iyonları oluşturmaktadır. Ayrıca, pirinç kapçığının yüzeyinde su adsorplanmış olarak yer almaktadır [177], [178] .



Şekil 6. 3 (a) Selülozun, (b) hemiselülozun ve (c) ligninin yapısı [176]

Günümüzde, pirinç kapçığından silikanın elde edilmesine yönelik çalışmalar önem kazanmaktadır. Bu amaçla başlıca iki yöntem kullanılmaktadır. Kullanılan ilk yöntemde, pirinç kapçığının uygun sıcaklıkta yakılması ile elde edilen pirinç kapçığı külünden silika meydana gelmektedir. Diğer kullanılan yöntemde ise, RH' nin ekstraksiyonundan sodyum silikat elde edilmektedir. Silikanın elde edilmesine yönelik yapılan uygulamaların çoğunda, pirinç kapçığı külünden silika elde edilmesinin, ekstraksiyon yöntemine göre daha elverişli olduğu görülmüştür. Pirinç kapçığı külü, pirinç kapçığının yakılması ile oluşan külün tüm formlarını tanımlamada kullanılan genel bir terimdir.



Şekil 6. 4. RH'den elde edilen silikanın son ürün olarak kullanım alanları

Pirinç kapçığı yakıldığında yaklaşık beşte biri oranında kül oluşumu gözlenir. Oluşan kül, % 85 ile % 98 arasında değişen miktarda SiO_2 içermektedir. Bu miktarın değişim göstermesinin sebebi, pirinç kapçığının kimyasal bileşiminin elde edilen örneğe göre değişiklik göstermesidir. Bu değişimin kaynağı, mahsul yılının, iklimin ve coğrafik alanların vb. neden olduğu farklı etmenlerdir. Ayrıca, yanma sıcaklığına bağlı olarak elde edilen külün formu da örnekten örneğe değişiklik göstermektedir. Külde bulunan

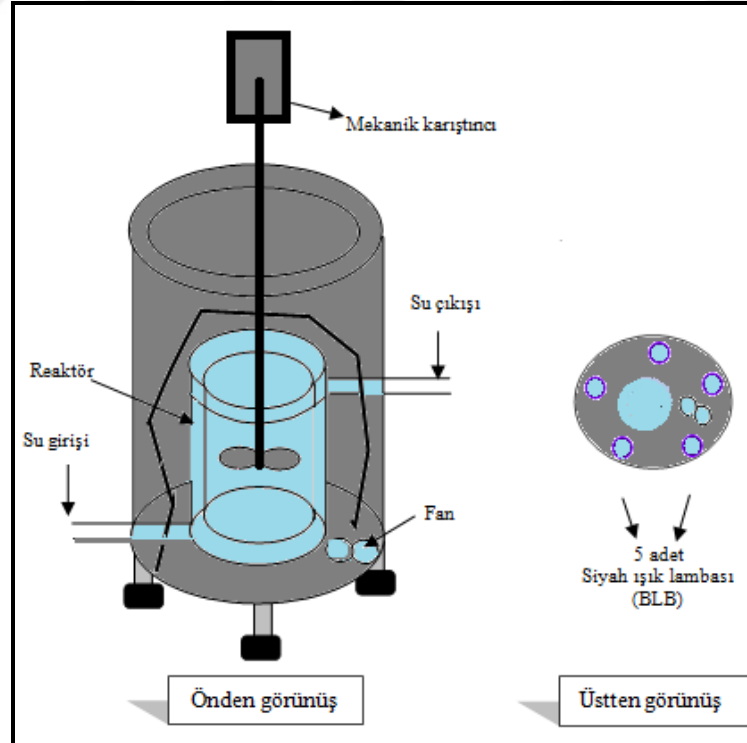
silikanın da yanma şartlarına (süre sıcaklık vb.) bağı olarak yapısı farklı olabilmektedir. 550-800° C de amorf kül ve bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda ise kristal kül formu elde edilmektedir. Pirinç kapçığından elde edilen silikanın son ürün olarak kullanım alanları Şekil 6.4’de gösterilmiştir.

Pirinç kapçığı, suda çözünmemesi, granül yapısı, kimyasal dayanıklılığı ve ucuz oluşu gibi birçok özelliğe sahiptir. Sahip olduğu bu özelliklerinden ötürü, son yıllarda kauçukta dolgu maddesi ve plastik kompozit olarak da kullanılmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan pirinç kapçığı Kastamonu’ndan elde edilmiştir. 53 µm’lik elekten geçirilerek ve daha sonra destile su ile yıkanarak kullanılmıştır. Pirinç kapçığının yapısı ise FT-IR, XRD, ESEM, XPS, BET ve DTA-TGA ile belirlenmiştir.

6.3 Fotoreaktör

Fotokatalitik degradasyon denemelerinde, özel olarak yaptırılmış süresiz tip bir fotoreaktör kullanılmıştır. Şekil 6.5’de denemelerde kullanılan fotoreaktör görülmektedir.



Şekil 6. 5 Fotoreaktörün şekli

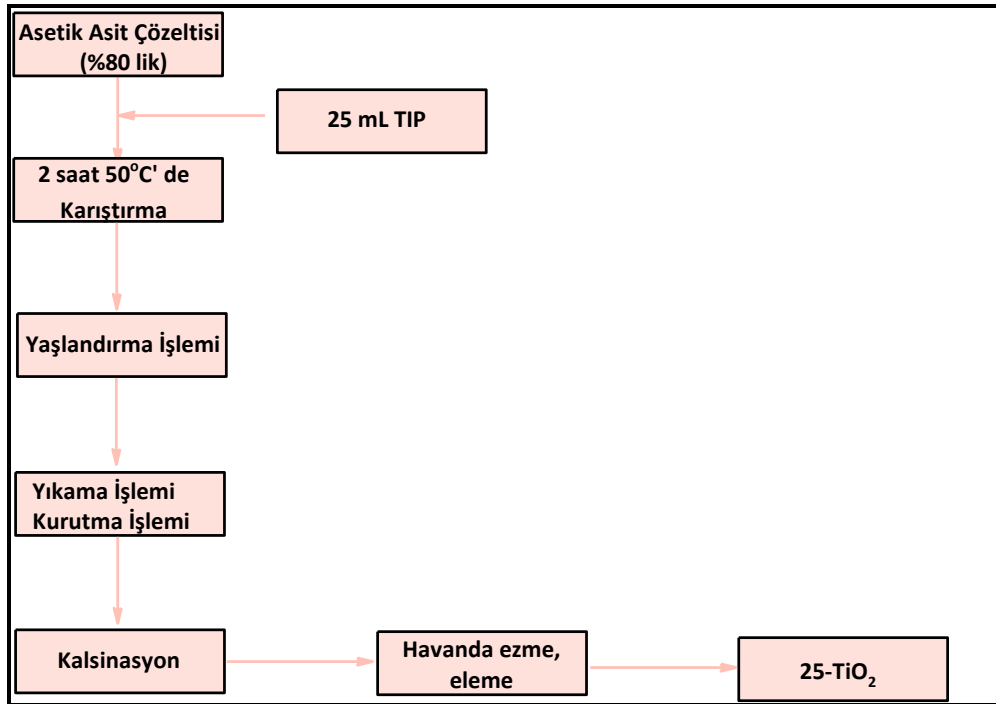
Fotoreaktörün dış kısmı silindir şeklinde bir yapıdadır. Fotoreaktörün saçtan yapılmış olan silindir kısmının yüksekliği 54,4 cm ve iç çapı 31,6 cm'dir. Fotoreaktörün iç kısmında, birbirinden 12 cm uzaklıkta eşit aralıklarla dikey yerleştirilmiş olan 5 adet 8 W'lık siyah ışık floresan lamba bulunmaktadır. 300-400 nm dalgaboyu aralığında ışın yaymaktadırlar ve 365 nm' de maksimum dalgaboyuna sahiptirler.

Fotoreaktörde silindirin altında yer alan küçük bir fan ile fotoreaktörün ısınması engellenmektedir. Fotokatalitik degradasyon denemelerinde, reaktör olarak çift cidarlı pyreks bir beher kullanılmıştır. Pyreks beherin cidarlarından geçen su giriş-çıkışı bir sabit sıcaklık su banyosu ile sağlanmaktadır. Süspansiyonun sıcaklığı $22\pm3^{\circ}\text{C}$ olarak ölçülmüştür. TiO_2 partiküllerinin süspansiyon içerisinde homojen dağılımını sağlamak için mekanik bir karıştırıcı ile sürekli süspansiyon karıştırılmıştır.

6.4 TiO_2 Nanopartiküllerinin Sentezi

TiO_2 nanopartiküllerinin sentezinde iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bu iki yöntem, asit katalizli sol-jel yöntemi ve modifiye sol-jel yöntemidir.

6.4.1 Asit Katalizli Sol-jel Yöntemi (I. Yöntem) ile TiO_2 Sentezi



Şekil 6. 6 I. Yöntem ile sentezlenen 25-TiO₂ nanopartiküllerinin sentez şeması

Asit katalizli sol-jel yöntemi (I. Yöntem) ile TiO_2 nanopartikülleri aşağıda belirtildiği gibi sentezlenmiştir [179], [180]. Sırası ile 25 mL, 10 mL ve 40 mL titanyum(IV) isopropoksit (TIP) ön maddesi, 75 mL, 90 mL ve 60 mL asetik asit çözeltisine (% 80 lik hacimce) karıştırılarak %25, %10 ve %40 oranında TiO_2 içeren örnekler hazırlanmıştır. Şekil 6.6'da 25- TiO_2 nanopartiküllerinin şematik olarak sentezi gösterilmiştir.

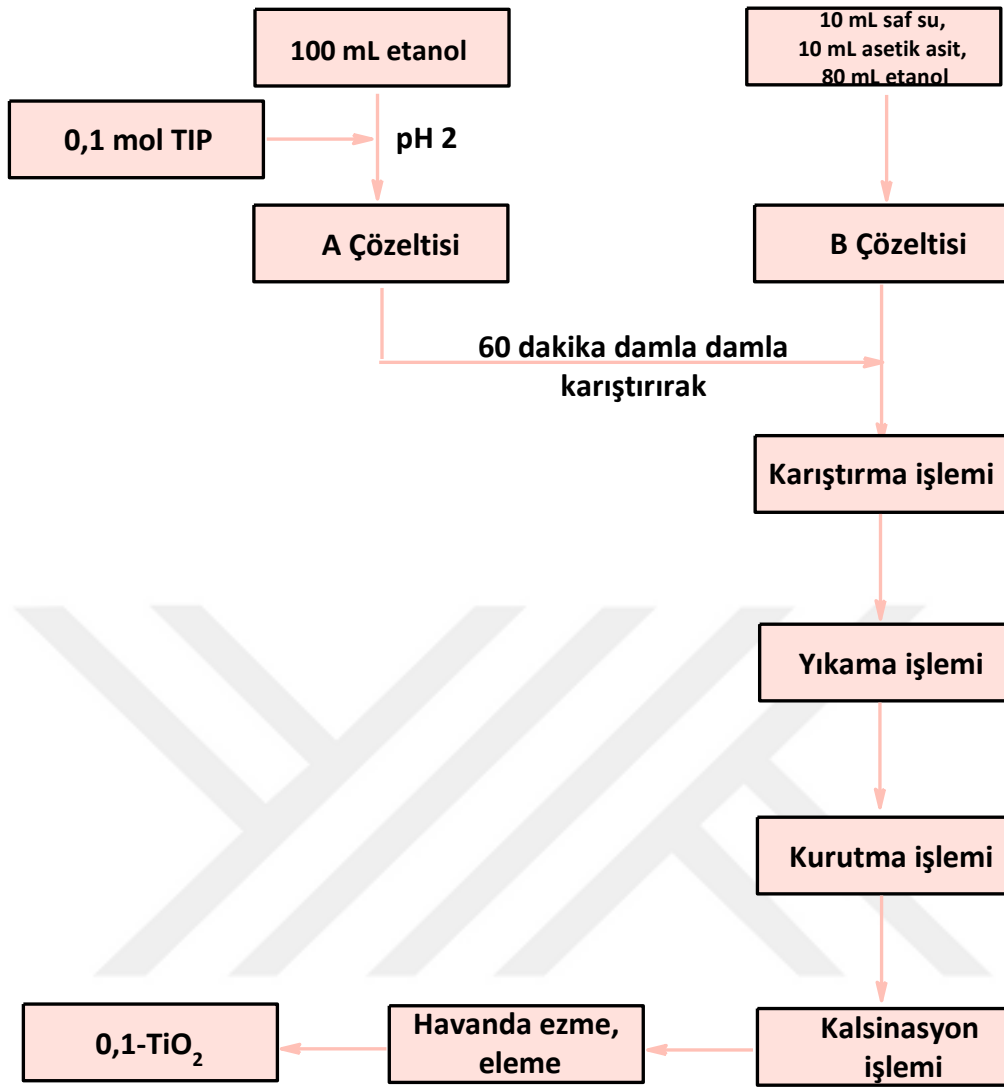
Hazırlanan çözeltiler, 50°C ' de 2 saat boyunca karıştırılmıştır ve şeffaf sol elde edilmiştir. Yaşlandırma işlemi için 20 saat karanlıkta bekletilmiştir. Oluşan jele yıkama ve kurutma işlemleri uygulanmıştır. 350°C , 500°C ve 600°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat süre ile kalsinasyon yapılmıştır. Havanda ezme ve elekten geçirildikten sonra 25- TiO_2 , 10- TiO_2 , 40- TiO_2 nanopartikülleri elde edilmiştir.

6.4.2 Modifiye Sol-jel Yöntemi (II. Yöntem) ile TiO_2 Sentezi

Modifiye sol-jel yöntemi (II. Yöntem) kullanılarak TiO_2 nanopartiküllerinin sentezi aşağıda kısaca açıklanmıştır [181]. Şekil 6.7'de 0,1 mol içeren TIP içeren 0,1- TiO_2 nanopartiküllerinin sentezi şematik olarak gösterilmiştir.

100 mL etanole damla damla 0,1 mol TIP 30 dakikada ilave edilerek A çözeltisi hazırlanmıştır. İşlem sırasında, pH etkisinin TiO_2 nanopartiküllerinin oluşumuna olan etkisi belirlenmek istenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, modifiye sol-jel yönteminde TiO_2 nanopartiküllerinin sentezi sırasında çözelti pH' ı HCl çözeltisi ilave edilerek pH=2 ve pH=3 olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra yapılan denemeler, pH=2' nin optimum olduğunu göstermiştir.

10 mL saf suyun, 10 mL asetik asitin ve 80 mL etanolün oda sıcaklığında karıştırılması ile B çözeltisi hazırlanmıştır. A çözeltisi damla damla B çözeltisine 60 dakikada ilave edilmiştir. Karıştırma işlemine 2 saat daha devam edilmiştir ve berrak bir çözelti elde edilmiştir. 48 saat yaşlandırma işlemi için karanlıkta bekletilmiştir. Elde edilen jel 105°C sıcaklıkta 12 saat kurutulmuştur. Bu işlemi yıkama işlemi takip etmiştir. 350°C , 500°C ve 600°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat süre ile kalsinasyon yapılmıştır. Havanda ezme ve elekten geçirildikten sonra 0,1- TiO_2 nanopartikülleri elde edilmiştir. 0,05- TiO_2 ve 0,15- TiO_2 nanopartiküllerinin sentezi için gereken miktarda sırası ile 0,05 ve 0,15 mol TIP çözeltisi alınarak yukarıda belirtilen sentez işlemi uygulanmıştır.



Şekil 6. 7 II. Yöntem ile sentezlenen 0,1-TiO₂ nanopartiküllerinin sentez şeması

6.5 İçi boş TiO₂ Mikro Partiküllerinin Hazırlanması

Asit katalizli sol-jel yöntemi ve modifiye sol-jel yöntemi ile hazırlanmış olan TiO₂ solları kullanılarak TiO₂ MP ve TiO₂ MPx2 hazırlanmıştır.

6.5.1 Asit Katalizli Sol-jel Yöntemi (I. Yöntem) ile TiO₂ MP ve TiO₂ MPx2 Hazırlanması

25 mL TIP başlangıç maddesi, 75 mL asetik asit çözeltisine (% 80 lik hacimce) eklenmiştir. Hazırlanan çözelti, 50°C' de 2 saat boyunca karıştırılmıştır ve şeffaf sol elde edilmiştir. 2 g pirinç kapçığı 10 mL suya eklenmiştir ve 2 saat karıştırılmıştır. Pirinç kapçığı karışımı, hazırlanan sole ileve edilmiştir ve 20 saat karıştırma işlemi karanlıkta

devam etmiştir. Bu aşamada, yaşlandırma işlemi ve biyoşablonun iyice kaplanması sağlanmıştır. Oluşan örneğe, yıkama ve kurutma işlemleri uygulanmıştır. 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsinasyon yapılmıştır. Elekten geçirildikten sonra 25-TiO₂ MP'leri elde edilmiştir. 10-TiO₂ MP ve 40-TiO₂ MP'lerinin hazırlanması için yukarıda belirtilen aynı sentez işlemi uygulanmıştır.

Asit katalizli sol-jel yöntemi ile hazırlanan TiO₂ mikro partiküllerine kalsinasyon öncesi ikinci bir kaplama işlemi uygulanması ile TiO₂ MPx2 hazırlanmıştır. Asit katalizli sol-jel yöntemi ile 10 mL, 25 mL ve 40 mL TIP ön maddesi ile hazırlanan iki kat kaplı mikro partiküller, sırası ile 10-TiO₂ MPx2, 25-TiO₂ MPx2 ve 40-TiO₂ MPx2 olarak isimlendirilmiştir. Örnekler 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsinasyon yapılmıştır. Ardından, havanda ezilmiş ve elekten geçirilmişlerdir.

6.5.2 Modifiye Sol-jel Yöntemi (II. Yöntem) ile TiO₂ MP ve TiO₂ MPx2 Hazırlanması

0,1-TiO₂ MP örneğinin hazırlanması aşağıda belirtilmiştir. 100 mL etanole damla damla 0,1 mol TIP 30 dakikada ilave edilerek A çözeltisi hazırlanmıştır. 10 mL saf suyun, 10 mL asetik asitin ve 80 mL etanolün oda sıcaklığında karıştırılması ile B çözeltisi hazırlanmıştır. A çözeltisi damla damla B çözeltisine karıştırarak 60 dakikada ilave edilmiştir. 2 g pirinç kapçığı 10 mL suya eklenmiştir ve 2 saat karıştırılmıştır. Pirinç kapçığı karışımı, hazırlanan sole ilave edilmiştir ve 20 saat karıştırma işlemi karanlıkta devam etmiştir. Ardından, çözelti 24 saat yaşlandırma işlemi için karanlıkta bekletilmiştir. Elde edilen örnek, 105°C sıcaklıkta 12 saat kurutulmuştur. Bu işlemi yıkama işlemi takip etmiştir. 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsinasyon yapılmıştır. Eleme işleminin ardından 0,1-TiO₂ MP elde edilmiştir. 0,05-TiO₂ MP ve 0,15-TiO₂ MP'lerinin hazırlanması için gereken miktarda TIP çözeltisi alınarak yukarıda belirtilen sentez işlemi uygulanmıştır.

Modifiye sol-jel yöntemi ile 0,05 mol, 0,1 mol ve 0,15 mol TIP ön maddesi ile hazırlanan küreler sırası ile 0,05-TiO₂ MPx2, 0,1-TiO₂ MPx2 ve 0,15-TiO₂ MPx2 olarak adlandırılmıştır.

İkinci kat kaplama işlemi için 100 mL etanole damla damla karıştırarak 0,1 mol TIP 30 dakikada ilave edilerek A çözeltisi hazırlanmıştır. 10 mL saf suyun, 10 mL asetik asitin ve

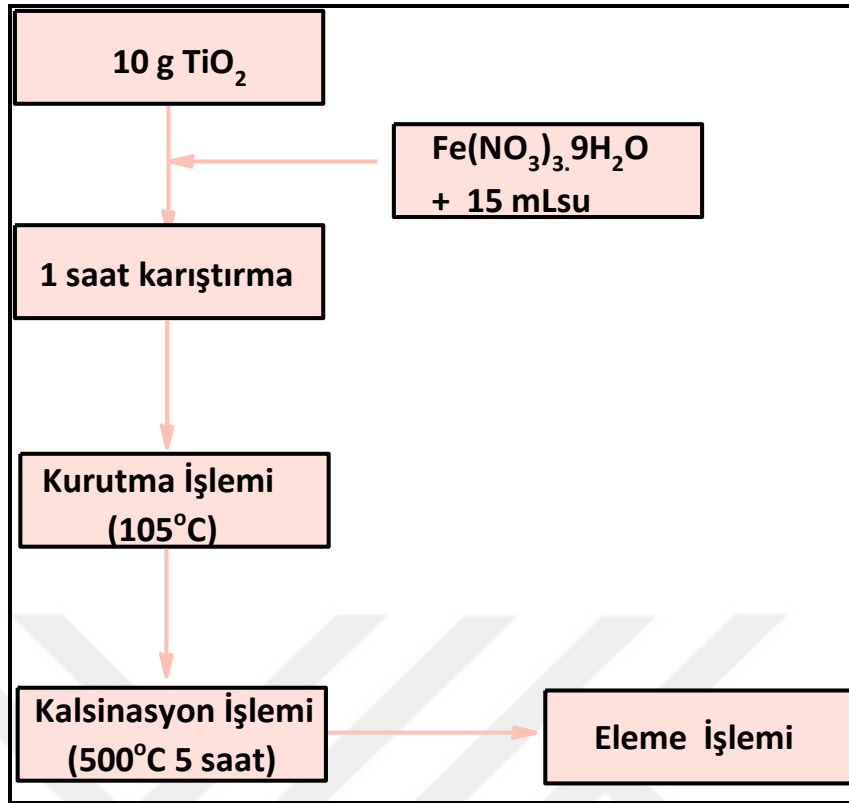
80 mL etanolün oda sıcaklığında karıştırılması ile B çözeltisi hazırlanmıştır. A çözeltisi damla damla B çözeltisine 60 dakikada ilave edilmiştir. 0,1-TiO₂ MP örneği, 10 mL suya eklenmiştir ve 2 saat karıştırılmıştır. 0,1-TiO₂ MP çözeltisi, hazırlanan sole ilave edilmiştir ve 20 saat karıştırma işlemi karanlıkta devam etmiştir. Ardından, çözelti 24 saat yaşlandırma işlemi için karanlıkta bekletilmiştir. Elde edilen örnekler, 105°C sıcaklıkta 12 saat kurutulmuştur. Bu işlemi yıkama işlemi takip etmiştir. 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsinasyon yapılmıştır. Eleme işleminin ardından 0,1-TiO₂ MPx2 elde edilmiştir. 0,05-TiO₂ MPx2 ve 0,15-TiO₂ MPx2' lerinin hazırlanması için gereken miktarda TIP çözeltisi alınarak yukarıda belirtilen sentez işlemi aynen uygulanmıştır.

6.6 Demir Katkılı TiO₂ Fotokatalizörlerinin Hazırlanması

Demir katkıli TiO₂ fotokatalizörleri ıslak aşılama yöntemi [20] ile hazırlanmıştır ve Şekil 6.8'de hazırlanış şeması gösterilmiştir. Sentezlenen 25-TiO₂ ve 0,1-TiO₂ nanopartiküllerini demir ile katkılandırmak amacı ile ağırlıkça %0,1, % 0,25, %0,5 %0,75 ve %1,0 oranında demir içerecek şekilde Fe(NO₃)₃.9H₂O alınmıştır. Belirlenen miktarda alınan Fe(NO₃)₃.9H₂O, 10 g TiO₂ nanopartikülleri ve mikro partikülleri ile 15 mL destile suda karıştırılmıştır. Hazırlanan süspansiyon karanlıkta 1 saat karıştırılmıştır. 105°C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Optimum kalsinasyon sıcaklığı ve süresi olarak belirlenen 500°C sıcaklıkta ve 5 saat süre ile kalsinasyon yapılmıştır. Eleme işleminin ardından demir katkıli fotokatalizörler elde edilmiştir.

Asit katalizli sol-jel yöntemi ile hazırlanan %0,1, % 0,25, %0,5, %0,75 ve %1,0 oranında demir içeren 25-TiO₂ örnekleri sırası ile 0,1-Fe-25-TiO₂, 0,25-Fe-25-TiO₂, 0,5-Fe-25-TiO₂, 0,75-Fe-25-TiO₂, 1,0-Fe-25-TiO₂ olarak adlandırılmıştır.

Modifiye sol-jel yöntemi ile hazırlanan %0,1, % 0,25, %0,5, %0,75 ve %1,0 oranında demir içeren 0,1-TiO₂ örnekleri sırası ile 0,1-Fe-0,1-TiO₂, 0,25-Fe-0,1-TiO₂, 0,5-Fe-0,1-TiO₂, 0,75-Fe-0,1-TiO₂, 1,0-Fe-0,1-TiO₂ adları verilmiştir. 25-TiO₂ MP, 0,1-TiO₂ MP ve 25-TiO₂ MPx2, 0,1-TiO₂ MPKx2 örnekleri ile katkılandırılmıştır ve sırası ile 0,5-Fe-25-TiO₂ MP, 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2, 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 olarak adlandırılmıştır. Ağırlıkça %0,5 demir miktarı, belirlenmiş olan optimum demir miktarıdır.



Şekil 6. 8 Demir katkılı TiO₂ fotokatalizörlerinin hazırlanışı

6.7 Karakterizasyon Teknikleri

Hazırlanan katkısız ve demir katkılı nanopartikül ve mikro partiküller, spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir. ATR-FTIR spektrofotometresi pirinç kapçığı örneğinin ve pirinç kapçığı külü örneklerinin kimyasal yapısı ve yüzey fonksiyonel gruplarındaki değişimi gözlemleyebilmek için kullanılmıştır. Ayrıca, katkısız ve demir katkılı TiO₂ nanopartiküllerinin ve MP örneklerinin birbiri ile kıyaslanması ve örneklerle ait olan karakteristik piklerin belirlenmesi için FT-IR analizinden yararlanılmıştır. Örneklerin analizi OPUS 65 FT-IR spektrometresi ATR (azaltılmış toplam yansıma) tekniği kullanılarak 4000-400 cm⁻¹ aralığında yapılmıştır. Her bir spektrum doğrudan örneğin proba yerleştirilmesi ile elde edilmiştir ve 4 cm⁻¹ çözünürlükte kaydedilmiştir. Ölçümde toplamda 10 tarama yapılmıştır.

Sentezlenen TiO₂ örneklerinin kristal yapılarını belirleyebilmek amacı ile XRD analizleri yapılmıştır. Ayrıca, RH ve RHA örneklerinin de kristal yapıları incelenmiştir. Örneklerin analizinde, Cu Kα ışımalı (k=1,5418 Å) Rigaku-D/MAX-Ultima X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Analiz sırasında, cihazın voltajı ve emisyon akımı sırasıyla, 40kV ve 40 mA

dir. Örnekler, 2° dk^{-1} tarama hızı ile 5 -70 (2θ derece) tarama aralığında ölçülmüştür. Örneklerin kristal boyutunun belirlenmesinde, Scherrer eşitliği kullanılmıştır ve bu Eşitlik (6.1)' de gösterilmiştir.

$$L = \frac{0,9 \lambda 180}{\pi \text{FWHM}_{hkl} \cos \theta} \quad (6.1)$$

Eşitlikte;

L: Kristal boyutu

λ : X-ışınının dalga boyu

FWHM_{hkl} : θ değerindeki pikin maksimumunun yarısının genişliği

θ : Braggs açısı

dır.

Örneklerin örgü parametrelerinin hesabında Eşitlik (6.2) ve Eşitlik (6.3) kullanılmıştır.

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (6.2)$$

$$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 \quad (6.3)$$

Eşitliklerde;

d: Komşu kafes düzlemler arasındaki uzaklık

θ : Braggs açısı

a: Örgü katsayısı

b: Örgü katsayısı

c: Örgü katsayısı

h,k,l: Miller indeks gösteriminde yer alan örgü vektörleri

ni göstermektedir.

Örneklere ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi 77 K deki sıvı azot ile işlem yapılarak, Quantochrome Nova 2200e otomatik gaz adsorpsiyon sistemi ile elde edilmiştir. Sentezi yapılan örneklerin spesifik yüzey alanları çok noktalı BET analizi ile

belirlenmiş ve örneklerin gözenek boyutları BJH adsorpsiyon yöntemi ile ölçülmüştür. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ örneklerinin morfolojik özelliklerini belirleyebilmek amacı ile ESEM görüntüleri saptanmıştır. Altın ile kaplanan örneklerin ölçümleri Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX sistemi ile 5 kV voltajda yapılmıştır. RH ve RHA yapısının aydınlatılmasında da ESEM görüntülerinden faydalanılmıştır. Örneklerin yüzey özelliklerini belirleyebilmek için sentezlenen örneklerin XPS analizleri, Thermo Scientific K-Alpha X-ışını Fotoelektron Spektrofotometresi'nde yapılmıştır. Analizlerin ölçümünde hemispherical elektron analizörü ve Al-K mikro-odaklı monokromatör kullanılmıştır.

Örneklerin UV-DRS analizi, entegre küre ekipmanına sahip olan Perkin Elmer Lambda 35 spektrofotometresinde gerçekleştirilmiştir. Referans madde olarak BaSO₄ kullanılmıştır. Analiz bölgesi 200 ile 800 nm arasındadır.

TiO₂ fotokatalizörlerinin band boşluğu enerjilerinin hesabında Eşitlik (6.4)' de gösterilen Kubelka-Munk formülü kullanılmıştır.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (6.4)$$

Eşitlikte yer alan R, spektrumdan okunan reflektansı ifade etmektedir.

Tauc eşitliğinin kullanımı için $[F(R).hv]^n$ 'in $h\nu$ 'e karşı grafiği çizilmiştir. Burada $h\nu$ foton enerjisi, $n=1/2$ ' dir. Tauc eğrisinin doğrusal bölümünün ekstrapolasyonu sonucunda band boşluğu enerjileri foton enerji ekseninden okunmuştur.

Termogravimetrik analiz, SII Nanotechnology marka SII6000 Exstar TG/DTA 6300 model cihazında yapılmıştır. Örneklerin Zeta potansiyellerinin ölçümü, NanoBrook 90Plus model zeta potansiyel cihazı ile yapılmıştır.

6.8 Fotokatalitik Degradasyon Deneyleri

Fotokatalitik degradasyon denemeleri için doğal pH değerinde hazırlanan sulu TiO₂ süspansiyonu içine stok 4-NP çözeltisinden belirli miktarda ilave edilmiştir. Bu miktar, süspansiyon içerisinde 4-NP'ün konsantrasyonunu 1×10^{-4} mol.L⁻¹ olacak şekilde ayarlanmıştır. Adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin kurulabilmesi için süspansiyon karanlıkta 30 dakika mekanik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. Reaksiyon kabından

belirli zaman aralıklarında 10 mL'lik örnekler alınmıştır. Bu örnekler, 0,45 µm çapındaki Millipore filtre (HAWG047S6) sisteminden süzölmüştür. Böylece, TiO₂ taneciklerinin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Örneklerin 4-NP konsantrasyonları 4-NP'ün maksimum dalga boyu olan 318 nm'de UV-vis spektrometrede absorpsansları ölçölerek bulunmuştur.

Optimum TiO₂ miktarı ise süspansiyondaki TiO₂ konsantrasyonunun değıştirilmesi ile bulunmuştur. TiO₂ nanopartikülleri ve TiO₂ MPx2 örneklerinin optimum TiO₂ miktarını belirlemek için deneme yapılan TiO₂ konsantrasyonları (0,1-0,2-0,3-0,4-0,5) g/100 mL'dir. TiO₂ MP örneklerinin optimum TiO₂ miktarını belirlemek için deneme yapılan TiO₂ konsantrasyonları ise (0,1-0,2-0,3-0,4-0,5-0,6-0,7) g/100 mL'dir.



SONUÇLAR VE ÖNERİLER

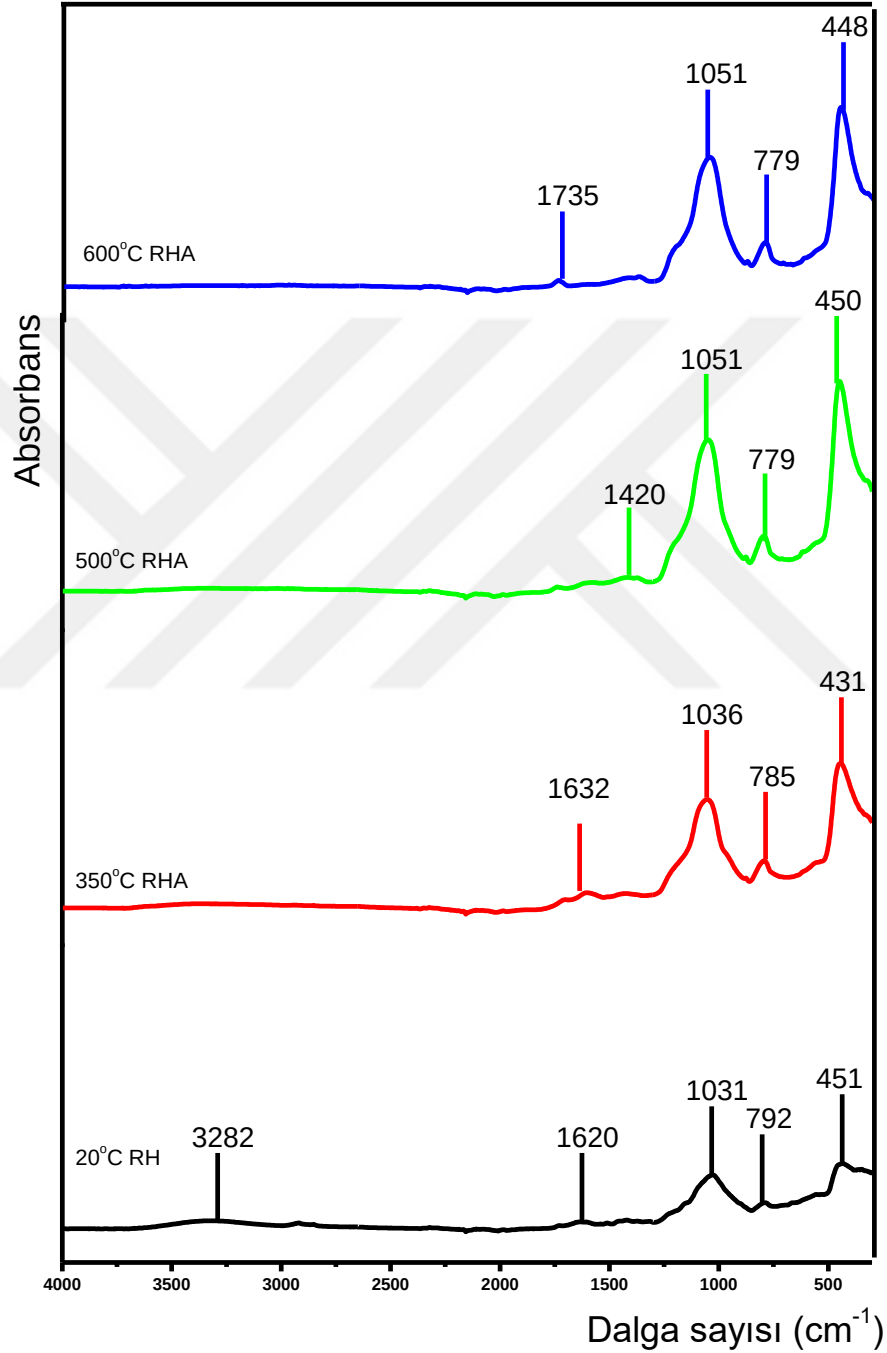
7.1 Piring Kapçığının Yapısı

Asit katalizli sol-jel yöntemi ve modifiye sol-jel yöntemi ile hazırlanan tek katlı ve iki kat kaplı TiO_2 mikro partiküllerinin hazırlanmasında biyoşablon olarak kullanılan piring kapçığının yapısı aydınlatılmıştır. Ayrıca, 350°C , 500°C ve 600°C sıcaklıkta 1, 3 ve 5 saat kalsine edilen piring kapçığı külünün de yapısı incelenmiştir.

7.1.1 FT-IR Analizi

ATR-FTIR spektroskopisi, piring kapçığı örneğinin ve piring kapçığı külü örneklerinin kimyasal yapısı ve yüzey fonksiyonel gruplarındaki değişimi gözlemleyebilmek için kullanılmıştır. Oda sıcaklığındaki RH örneği ile 350°C , 500°C ve 600°C sıcaklıkta 1 saat süre ile kalsine edilen RHA örneklerine ait FT-IR spektrumları Şekil 7.1’de gösterilmiştir. RH örneğinin FT-IR spektrumunda $3600\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde geniş bir pik bulunmaktadır ve bu pik $\sim 3282\text{ cm}^{-1}$ de bir maksimuma sahiptir. Gözlenen pik, su moleküllerindeki hidrojen bağları ile bağlanmış olan OH bağlarının gerilme titreşimlerine veya piring kapçığının yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve ligninde bulunan hidroksil gruplarına aittir. 1735 cm^{-1} deki düşük şiddetli pik ise keton, aldehid, lakton veya karboksili asit gruplarına ait C=O gerilme titreşimine karşılık gelir. 1420 ve 1518 cm^{-1} deki iki pik sırasıyla $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarına aittir. 1620 cm^{-1} deki pik ise aromatik halkalardaki C=C gerilmesi titreşimine aittir. Spektrumun $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölümünü, C-OH bağı gerilme titreşimleri ve silokzan (Si-O-Si) gruplarının Si-

O bağı titreşimleri oluşturmaktadır. 1031 cm^{-1} deki şiddetli pik, silisyum-oksijen tetrahedronlarının gerilme titreşimine ($\gamma_{\text{as}(\text{SiO}_4)}$) karşılık gelmektedir. 792 cm^{-1} deki zayıf pik ise Si-H bağındaki gerilme titreşimini ve 451 cm^{-1} deki keskin pik Si-H bağındaki gerilme titreşimini göstermektedir [75], [77], [83], [177].



Şekil 7. 1 RH ve 1 saat süre ile kalsine edilen RHA örneklerine ait FT-IR spektrumları

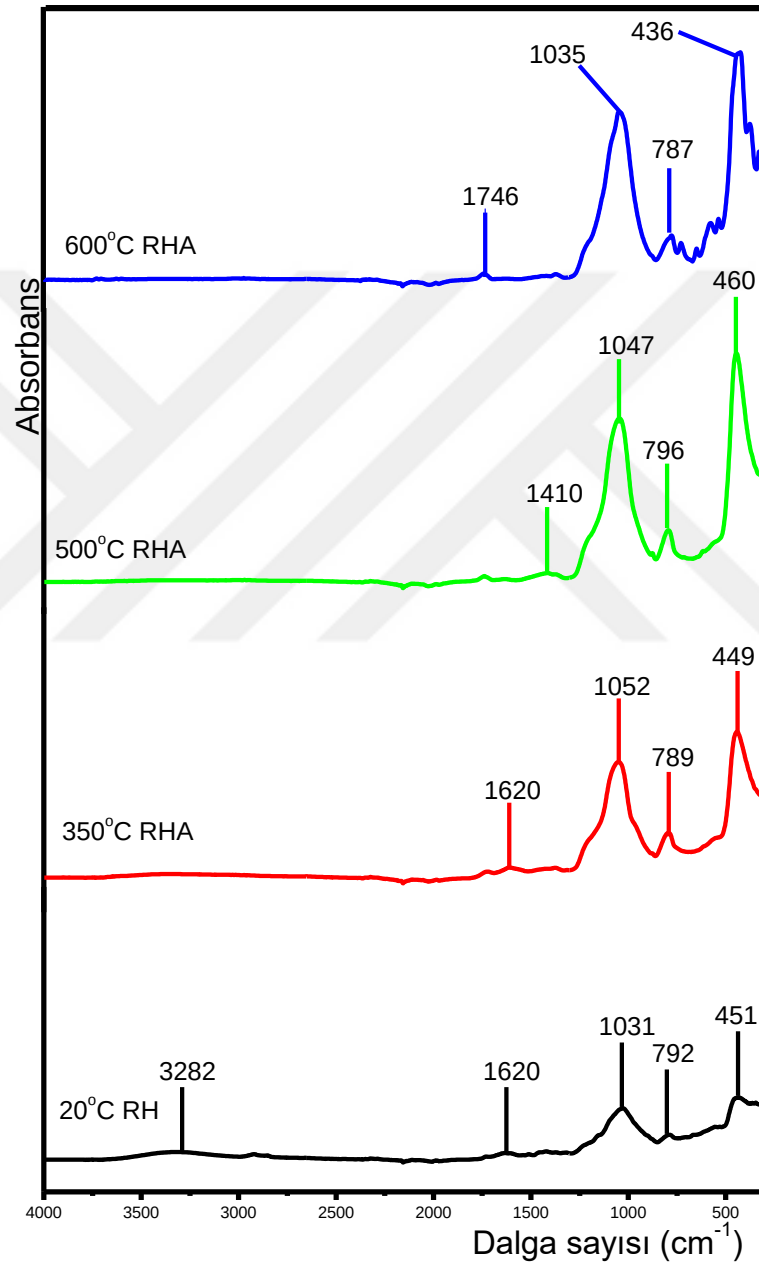
~3282 cm^{-1} deki pikin şiddetinin artan sıcaklığa bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni, yüzeydeki hidroksil gruplarının azalmasıdır. Ayrıca, 1620 cm^{-1} deki pikin, 600°C deki RHA örneğinde büyük ölçüde azaldığı görülmektedir. Diğer taraftan, 1420 ve 1518 cm^{-1} deki iki pik 600°C’ de yok olmaktadır. Bunun nedeni, $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarına ait selüloz ve hemiselülozun ısıtma işleminin ilk aşamasında yanarken, dayanıklı aromatik halkaya sahip ve yapısında tekli bağlara göre daha kuvvetli $\text{C}=\text{C}$ bağları bulunduran ligninin daha sonra bozunması olarak açıklanabilmektedir. Buna ilaveten, 1031 cm^{-1} ’ de bulunan pik artan sıcaklıkla daha yüksek frekansa 1051 cm^{-1} ’ e kaymıştır. Bunun nedeni, yüksek sıcaklıklarda O-Si-O açısının genişlemesi ve yapının yoğunlaşmasıdır. Bu arada, düşük erime sıcaklığına sahip olan anorganik oksitler yüksek sıcaklıklarda RH yüzeyindeki silika ile eriyerek lignine oksijen geçişini engelleyen amorf bir yapı oluşturmaktadır. Bu nedenle, lignin, selüloz ve hemiselüloza kıyasla daha sonra yanmaktadır. Çizelge 7.1’de FT-IR spektrumundaki absorpsiyon pikleri ve gösterdikleri gruplar yer almaktadır.

Çizelge 7. 2 FT-IR Spektrumundaki absorpsiyon pikleri ve gösterdikleri gruplar

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Yüzey Fonksiyonel Grupları
3600-2800	OH gerilmesi
1643	Aromatik halkadaki $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi
1420	$-\text{CH}_2$ grubu
1510	$-\text{CH}_3$ grubu
1735	$\text{C}=\text{O}$ karbonil grup
1031	Silikon-oksijen terahedronlarının gerilmesi
792	Si-H bağı gerilmesi
451	Si-H bağı gerilmesi

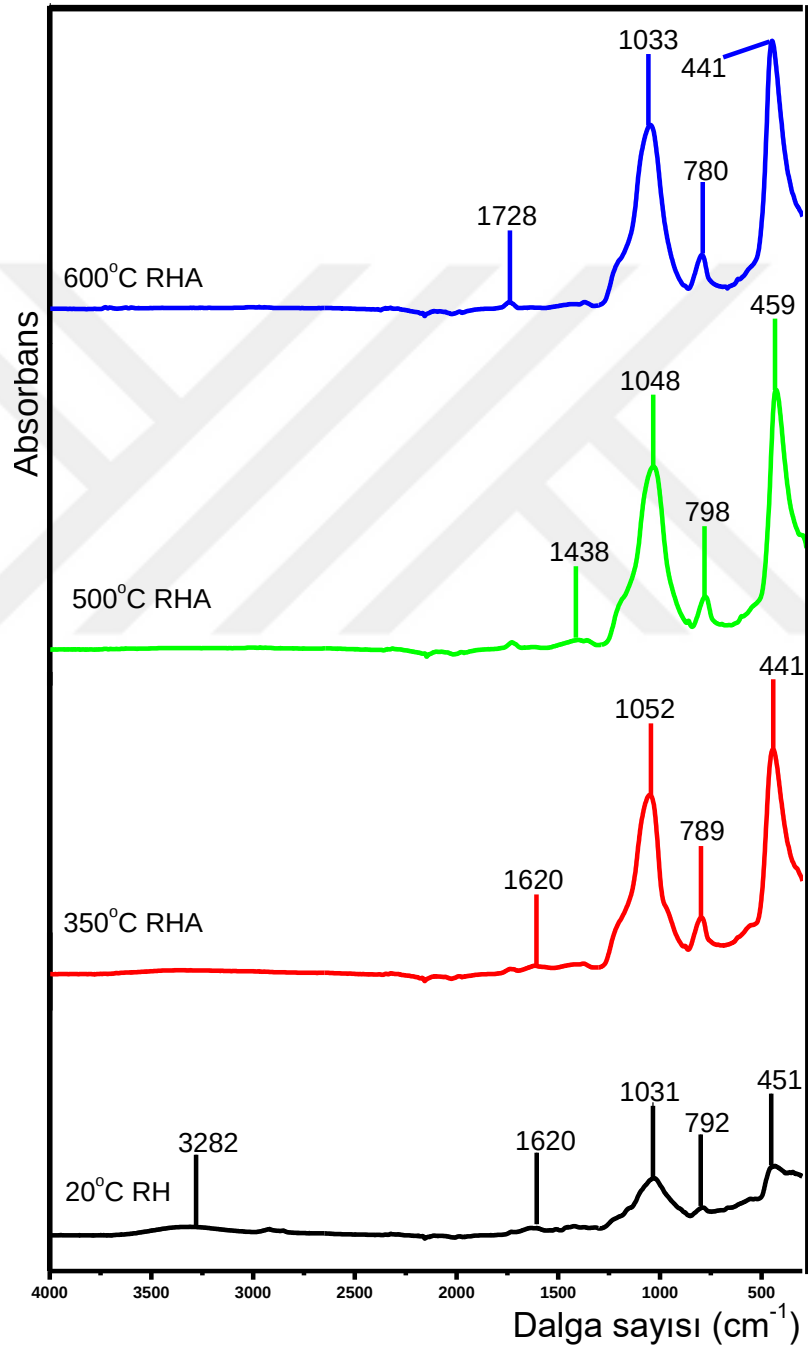
Isıtma işlemi sırasında, uçucu bileşiklerin fazlaca yayılması, RH’ nin iç katmanlarına oksijen geçişini geciktirici etkiye sebep olabilmektedir [178]. Silika piklerine karşılık gelen 1031 cm^{-1} , 792 cm^{-1} ve 451 cm^{-1} ’de yer alan piklerin şiddetinde, kalsinasyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak artma görülmektedir.

Şekil 7.2’de oda sıcaklığındaki RH örneğine ve 350°C, 500°C ve 600°C sıcaklıkta 3 saat süre ile kalsine edilen RHA örneklerine ait FT-IR spektrumları yer almaktadır. Kalsinasyon süresindeki artış, pik şiddetlerinde bir artışın gözlenmesine sebep olmuştur. Özellikle silika fonksiyonel gruplarına ait olan 1031 cm^{-1} , 792 cm^{-1} ve 451 cm^{-1} deki piklerin şiddeti sıcaklık artışı ile artmaktadır.



Şekil 7. 2 RH ve 3 saat süre ile kalsine edilen RHA örneklerine ait FT-IR spektrumları

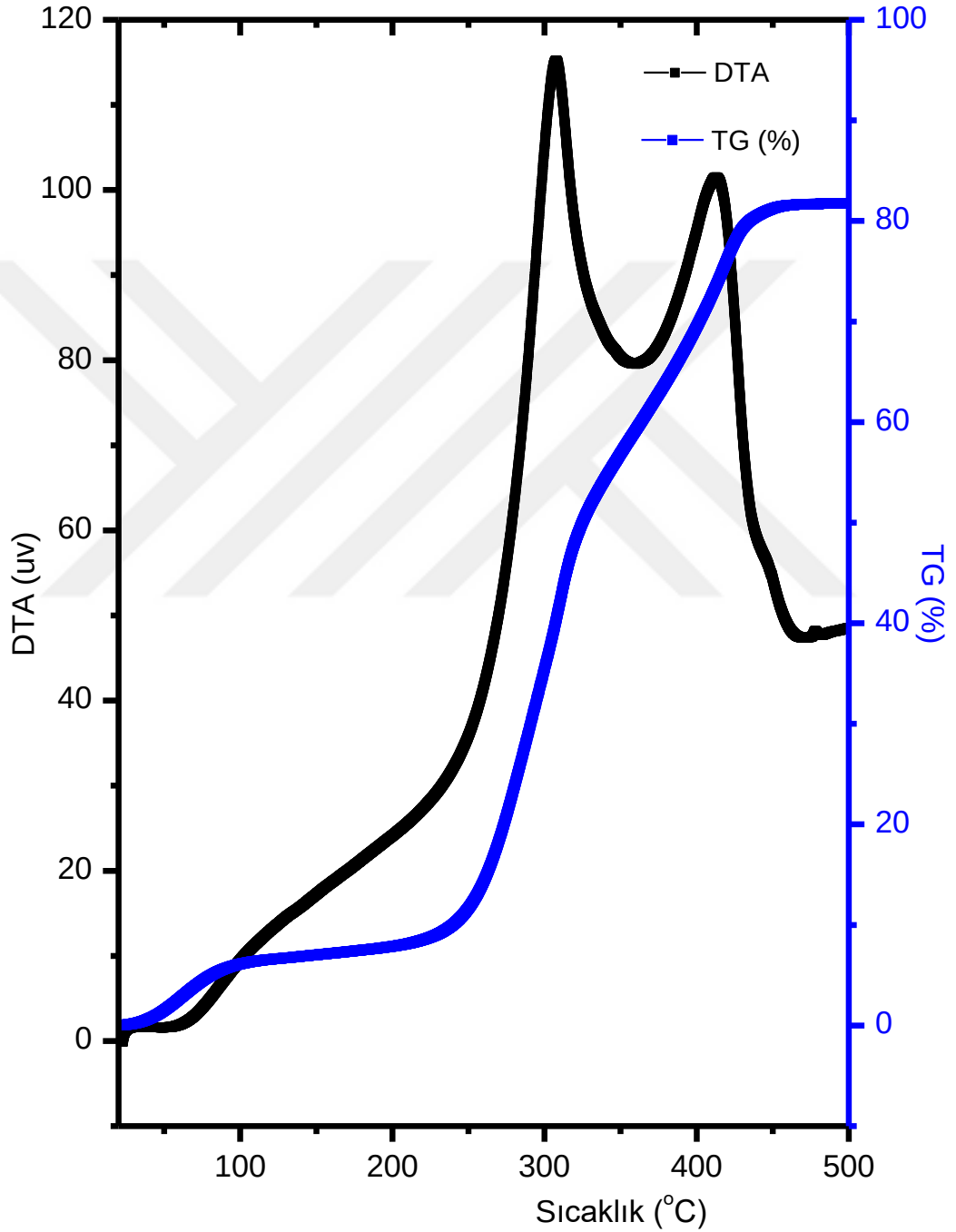
Şekil 7.3’de ise kalsinasyon süresi 5 saate çıkarılan RHA örneklerine ve oda sıcaklığındaki RH örneğine ait spektrumlara yer verilmiştir. Elde edilen spektrumlarda, kalsinasyon süresinin uzaması ile silika fonksiyonel gruplarının şiddetinin en yüksek seviyeye ulaştığı gözlenmiştir. Ayrıca, kalsinasyon sıcaklığının artışıyla birlikte piklerin şiddeti sıcaklık artışı ile artmaktadır.



Şekil 7. 3 RH ve 5 saat süre ile kalsine edilen RHA örneklerine ait FT-IR spektrumları

7.1.2 Piri kapçığının Termal Dayanıklılığı

Piri kapçığının termal dayanıklılığının belirlenmesi amacı ile DTA-TGA analizi yapılmıştır. Piri kapçığının 20-500°C sıcaklık aralığındaki termal bozunma sonuçları DTA ve TG (%) eğrileri ile şekil 7.4’de gösterilmiştir.



şekil 7. 4 RH rneėinin DTA ve TGA (%) analizlerinin sonuçları

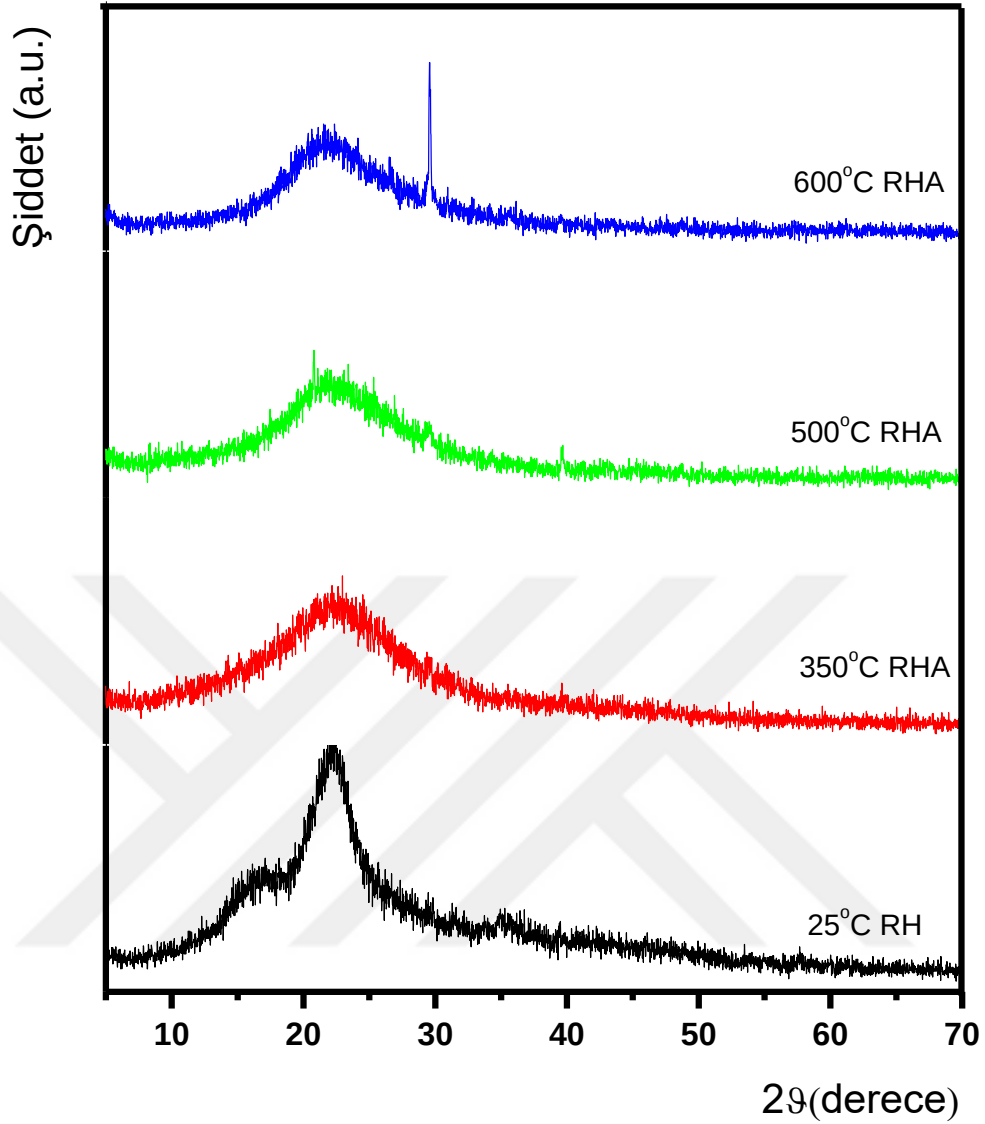
Şekil 7.4'deki termogravimetrik analizdeki kütle kaybı üç aşamaya ayrılabilir. Bu üç aşamayı, nem, hemiselüloz-selüloz ve lignin oluşturmaktadır ve iki ekzotermik pik mevcuttur.

TGA eğrisindeki ilk kütle kaybı yaklaşık 100°C sıcaklıkta görülmektedir. Gözlenen %6'lık kütle kaybı, örnekte bulunan suyun uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek bir kütle kaybının (%50) gözlemlendiği 240-360°C sıcaklık aralığı, ikinci aşamayı oluşturmaktadır. 307°C sıcaklıkta bir maksimum değere sahip olan bu aşama, hemiselüloz ve selülozun bozunmasını içermektedir. Son aşamayı ise ligninin bozunması oluşturmaktadır. Gözlenen kütle kaybı (%20), 360-450°C sıcaklık aralığında ve 412°C sıcaklıktaki bir maksimumda gerçekleşmektedir. Bu durum, ligninin yapısının hemiselüloz ve selülozdan daha dayanıklı olduğunu göstermektedir.

7.1.3 Pirinç Kapçığının Kristal Yapısı

Oda sıcaklığındaki RH örneğinin ve 350°C, 500°C ve 600°C sıcaklıklarında 1,3 ve 5 saat süre ile kalsine edilen RHA örneklerinin kristal yapısını belirleyebilmek amacı ile XRD analizleri yapılmıştır.

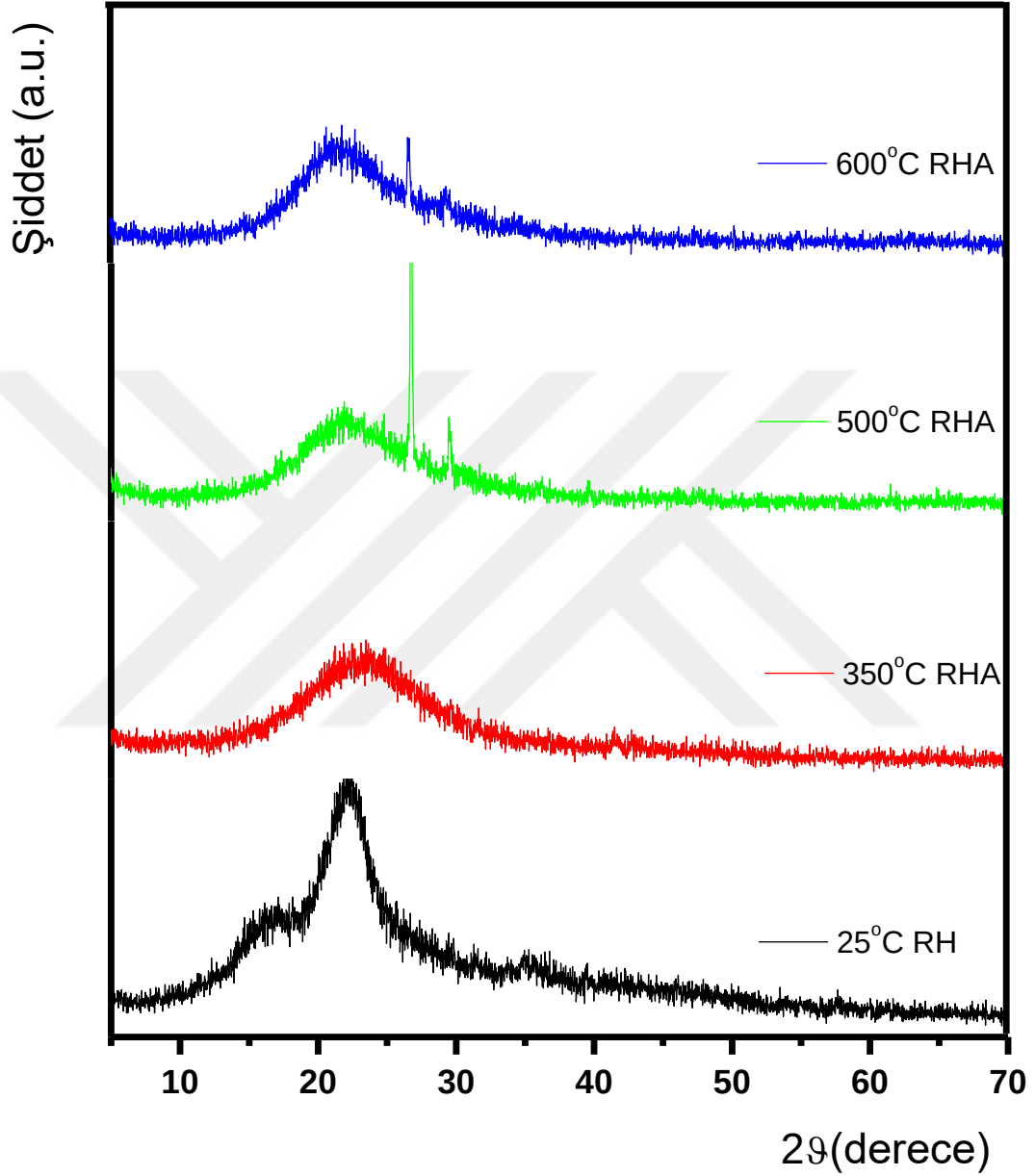
Şekil 7.5'de yer alan oda sıcaklığındaki RH örneğine ait XRD difraktogramı incelendiğinde, 15-30° aralığında yer alan tek geniş bir band gözlenmektedir. Amorf yapının varlığını gösteren bu band, amorf silikaya (SiO_2) aittir. Bu durumda, kullanılacak olan RH tamamıyla amorf ve herhangi bir kristal yapı göstermemektedir. RH nin 1 saatlik farklı sıcaklıklardaki kalsinasyonu sonucunda SiO_2 'e ait olan band daralmakta ve daha düşük açılara kaymaktadır. Bu da yapının genişlediğini ve amorf yapının yoğunluğunun azaldığını göstermektedir. SiO_2 'e ait olan bu geniş band, 350°C, 500°C ve 600°C'deki difraktogramlarda sırasıyla yaklaşık 22,31°, 22,56° ve 22,72° civarında yer almaktadır. 350°C deki ve 500°C deki RHA örneklerinin XRD difraktogramları incelendiğinde, yeni bir pik oluşumuna rastlanmamıştır. Ancak, 600°C deki RHA örneğine ait XRD difraktogramında, $2\theta=29,42^\circ$ 'da yer alan yeni bir kristal pik oluşumu gözlenmiştir. Oluşan keskin pik, kristalolit oluşumunun başladığını göstermektedir.



Şekil 7. 5 RH ve RHA örneklerinin 1 saat kalsinasyon sonrasındaki XRD difraktogramı

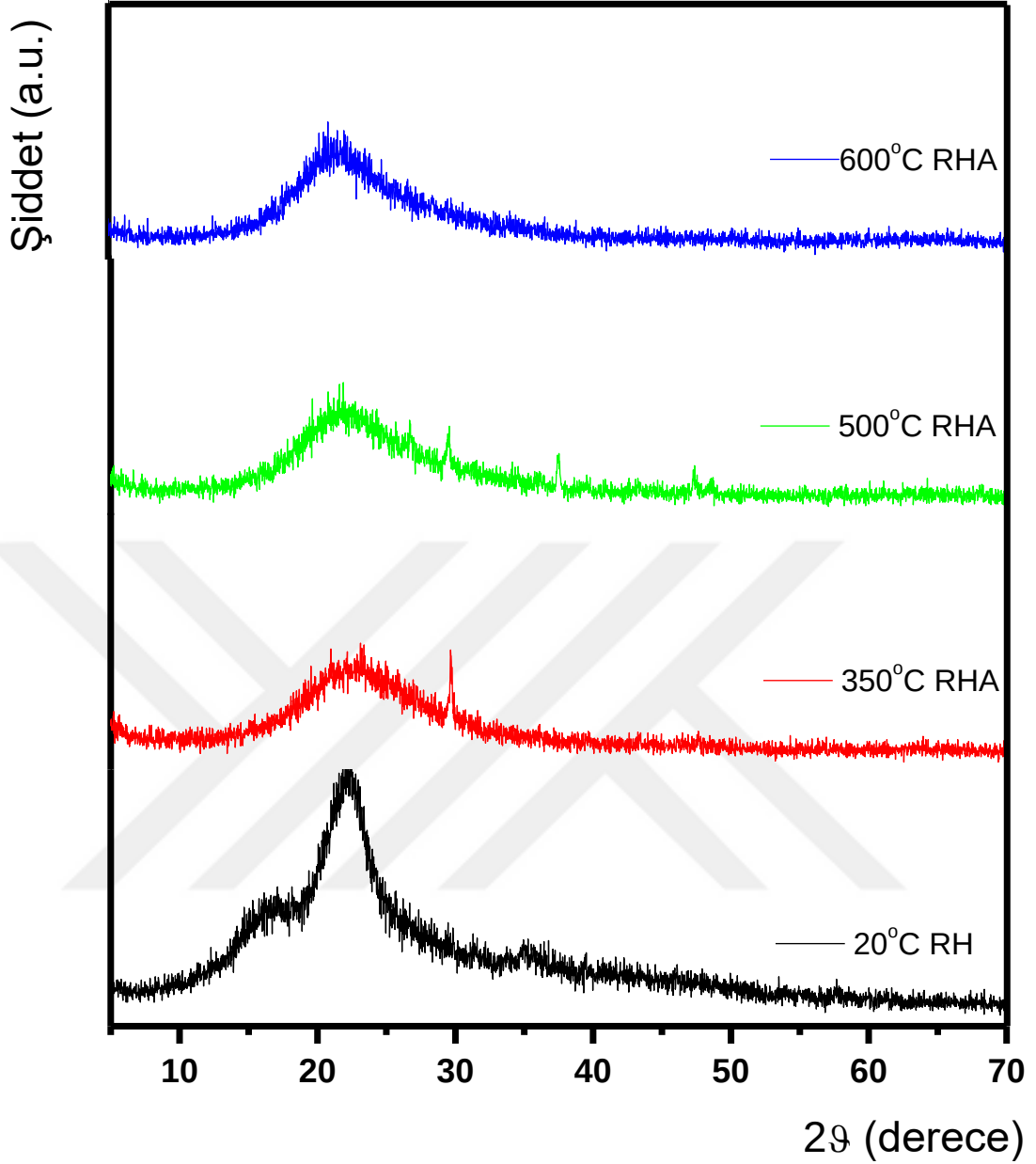
Şekil 7. 6'da yer alan oda sıcaklığındaki RH örneğine ait difraktogramdaki amorf silika bandı 3 saat süreli kalsinasyon işlemi sonucunda daralmaktadır. 350°C' deki RHA örneğinin XRD difraktogramı incelendiğinde, amorf yapıya ait bandın yaklaşık $2\theta=23,33^\circ$ de bir maksimum verdiği ve difüz yapının ortadan kalktığı gözlenmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak bu değer, 500°C ve 600°C' de $23,57^\circ$ ve $2\theta=22,45^\circ$ e kaymıştır. 350°C'deki RHA örneğinin XRD difraktogramı incelendiğinde, yeni bir pik oluşumu gözlenmemiştir. Ancak, 500°C deki RHA örneğine ait XRD difraktogramında, iki yeni kristal pik oluşumu gözlenmiştir. $2\theta=26,79^\circ$ da bulunan oldukça şiddetli ve keskin pik kuartz, $2\theta=29,42^\circ$ de bulunan daha az şiddetli pik ise kristabolite karşılık

gelmektedir. 600°C'deki RHA örneğinin XRD difraktogramında ise sıcaklık artışı ile kuartzza karşılık gelen pikin şiddetinde azalmanın olduğu ve kristabolite karşılık gelen pikin de yok olduğu görülmektedir.



Şekil 7. 6 RH ve RHA örneklerinin 3 saat kalsinasyon sonrasındaki XRD difraktogramı

Şekil 7. 7'de yer alan 5 saatlik kalsinasyon süresi sonucu elde edilen difraktogramlarda oda sıcaklığındaki RH örneğine ait amorf silika bandının sıcaklık artışına bağlı olarak daraldığı ve 23,24°'ye kaydığı gözlenmiştir. 500°C ve 600°C'deki RHA örneklerin de ise kayma 22,76° ve 22,31°'e kadar olmaktadır.



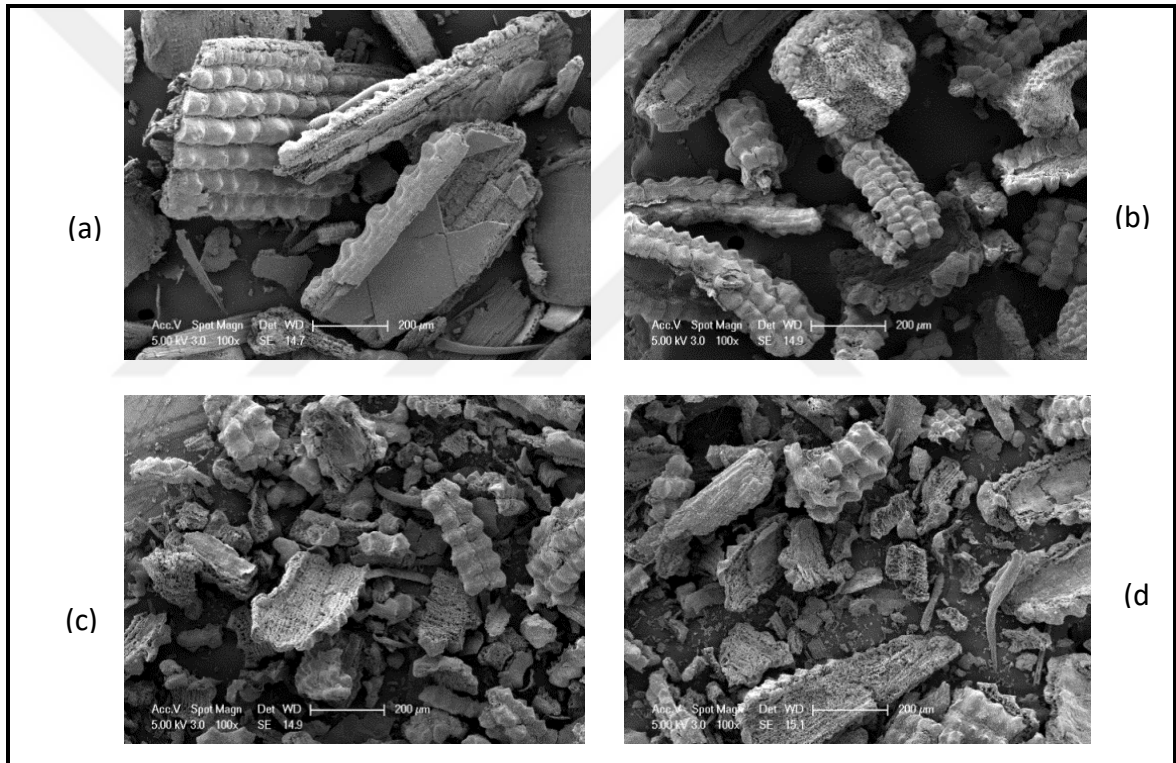
Şekil 7. 7 RH ve RHA örneklerinin 5 saat kalsinasyon sonrasındaki XRD difraktogramı

Kalsinasyon süresinin uzaması ile piklerin daha keskinleştiği belirlenmiştir. Bu bulgu, yapının genişlemesinin ve amorf yapının sıkılaşmasının azaldığını göstermektedir. Bir başka ifade ile silikanın yüksek sıcaklıklarda ısıtılması ile daha düzenli yapı elde edilmiştir. Bunun nedeni, artan sıcaklık ve kalsinasyon süresine bağlı olarak karbonun yanması ve ortamdan CO₂ nin uzaklaşması olarak açıklanabilir. 350°C deki RHA örneğinin XRD difraktogramında, 2θ=29,86°'da oluşan pik kristabolite aittir. Kalsinasyon süresinin uzaması ile kristabolit oluşumunun daha düşük sıcaklıkta

başladığı gözlenmiştir. Ancak, sıcaklık artışına bağlı olarak bu pikin şiddetinde azalmanın olduğu ve 600°C’de yok olduğu tespit edilmiştir. 500°C’ deki RHA örneğinin XRD difraktogramı incelendiğinde, kristabolite ait üç pik oluşmuştur. Düşük şiddetli bu üç pik, $2\theta=29,5^\circ$, $2\theta=37,51^\circ$ ve $2\theta=47,58^\circ$ de yer almaktadır. 600°C’ deki RHA örneğine ait XRD difraktogramında ise kristabolit piklerinin yok olduğu görülmektedir.

7.1.4 Pirinç Kapçığının Morfolojisinin İncelenmesi

Oda sıcaklığındaki RH ve 350°C, 500°C ve 600°C sıcaklıkta 5 saat süre kalsine edilen RHA örneklerinin morfolojik özelliklerini belirleyebilmek amacı ile taramalı elektron mikroskopi (SEM) ile ESEM görüntüleri saptanmıştır.

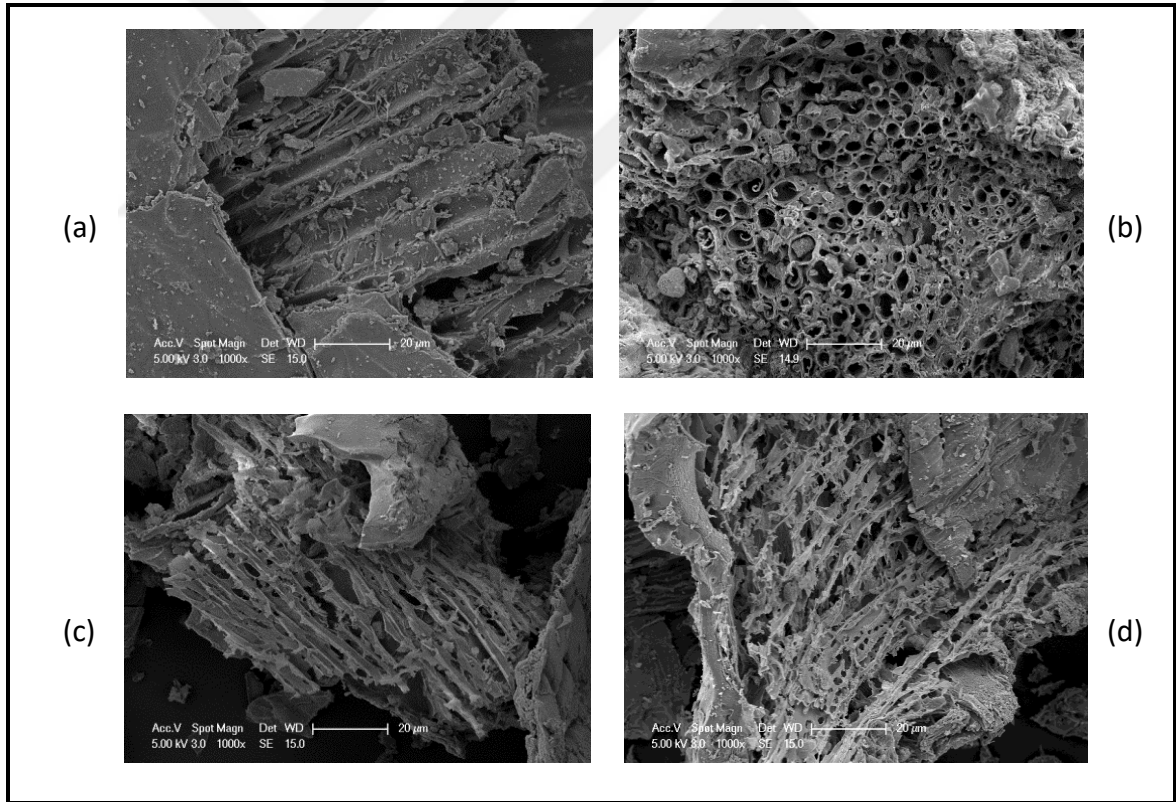


Şekil 7. 8 SEM mikrografları x 100, (a) RH (b) 350°C RHA (c) 500°C RHA (d) 600°C RHA

Şekil 7.8 RH ve RHA örneklerinin dış kabuklarının görüntülerini (x100) göstermektedir. Oda sıcaklığındaki RH örneğinin ESEM görüntüsü incelendiğinde, kompozit bir maddeye benzediği görülmektedir. RH, ince tüplerin düzenli boşluklarla sıralandığı bir matriksde yer alan hücresel bir yapıdan oluşmaktadır. Silika, selüloz ve hemiselüloz tüpleri doldurmakta, lignin ise matrikste ince bir tabaka oluşturmaktadır. Şekil 7.8’den de görüldüğü gibi, RH ve RHA tümseklerin, tüylerin olduğu bir mısır koçanı

görünümündedir. 350°C' deki RHA örneğinde, pirinç kapçığının büyük oranda morfolojik özelliğinin korunduğu gözlenmektedir ve yapısında düğmeye benzer yapıda birçok tümsek ve mikro gözenekler mevcuttur. Tümsek ve mikro gözeneklerin olması, termal ayrışma sonucunda oluşan uçucu bileşiklerin yüzeyden uzaklaşmaları ile açıklanabilmektedir. Bununla birlikte, tümseklerin dış yüzeyindeki silika uçucu maddelerin uzaklaşmasını önlemektedir ve bu nedenle RH' nin dış yüzeyinin pürüzlü olmasını sağlamaktadır. Pürüzlük dış yüzeyde yanmanın etkisini göstermektedir ve bu kısım yüksek silika oranının olduğu yerdir.

Diğer taraftan, 500°C ve 600°C' deki RHA örneklerinin mikrograflarında deformasyonlar oluşmuştur. Dış yüzeyde bulunan taneciklerin ve tüylerin boyutunda azalma meydana gelmiştir. Ayrıca, daha düzgün bir yüzey oluşumu gözlenmiştir. Buna ilaveten, tümseklerin arasında yer alan paralel tüpler bozulmuş ve büyük ölçüde yok olmuştur.



Şekil 7. 9 SEM mikrografları x1000, (a) RH (b) 350°C RHA (c) 500°C RHA (d) 600°C RHA

Şekil 7.9'da RH ve RHA örneklerinin iç yüzeyinin SEM görüntüleri (x1000) gösterilmiştir. RH' nin ESEM görüntüsünün ipliksi bir yapıda olduğu Şekil 7.9' da görülmektedir. 350°C' deki RHA örneğinin yapısında birçok mikro gözenek oluşmuştur. RH' nin 500°C ve 600°C

yüksek sıcaklıkta yakılması sonucunda daha ince bir ipliksi yapı oluşmuştur ve gözenek boyutu genişlemiştir. Bu durum, uçucu maddelerin uzaklaşmaları ile açıklanabilmektedir.

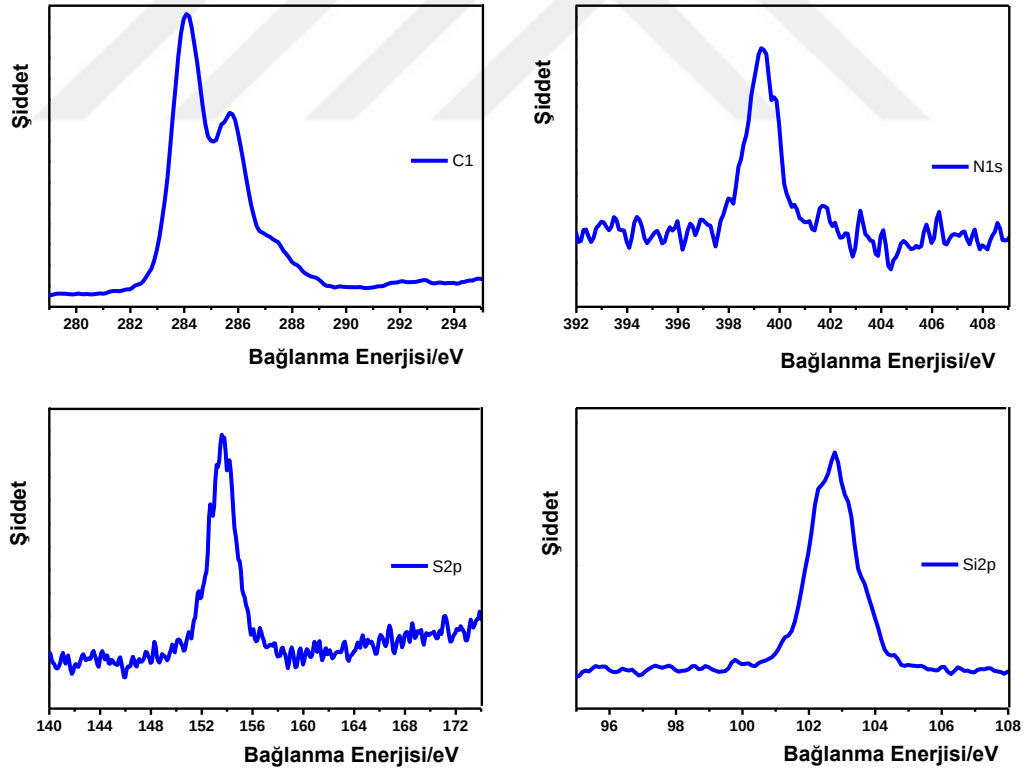
Çizelge 7.2’de EDX analizi sonuçları listelemiştir. Bu çizelge, RH ve RHA örneklerinde bulunan elementleri ve bu elementlerin ağırlıkça yüzde ve atomik birimce yüzde miktarlarını göstermektedir. RH örneğinde en yüksek oran silisyuma, en düşük oran ise kalsiyuma aittir. Pirinç kapçığının yakılması ile oluşan kül örneklerinde ise magnezyum bileşeni çok düşük bir oranda yer almaktadır. Sıcaklık arttıkça silisyum, oksijen, kalsiyum, potasyum ve magnezyum miktarları artarken, karbon ve azot miktarları azalmıştır. EDX sonuçlarında silisyum miktarındaki artış, FT-IR sonucunu desteklemektedir. Ayrıca, örneklerde sıcaklığa bağlı olarak gözlenen renk açılması silisyum miktarının arttığına bir göstergesidir. Pirinç kapçığının, 350°C, 500°C ve 600°C deki sıcaklıklarda 3 saat kalsine edilmesinin ardından, karbon miktarlarının sırasıyla % 12,5, % 65,5 % 74,9 (ağırlıkça) azaldığı gözlenmiştir.

Çizelge 7. 3 RH ve RHA örneklerinin EDX sonuçları

Element	RH 20°C		RHA 350 °C		RHA 500°C		RHA 600°C	
	wt%	at %	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
C	14,56	22,68	12,74	20,39	5,02	8,65	3,66	6,68
N	10,95	14,63	5,67	7,78	5,67	8,38	4,78	7,47
O	26,97	31,55	31,84	38,26	33,57	43,38	30,03	41,11
Si	44,8	29,85	46,76	32,01	46,88	34,51	45,91	35,8
K	1,56	0,75	1,11	0,54	5,82	3,08	8,36	4,68
Ca	1,16	0,54	1,52	0,73	1,75	0,9	6,44	3,52
Mg	0	0	0,37	0,29	1,29	1,1	0,83	0,74

7.1.4 Pirinç Kapçığının XPS Karakterizasyonu

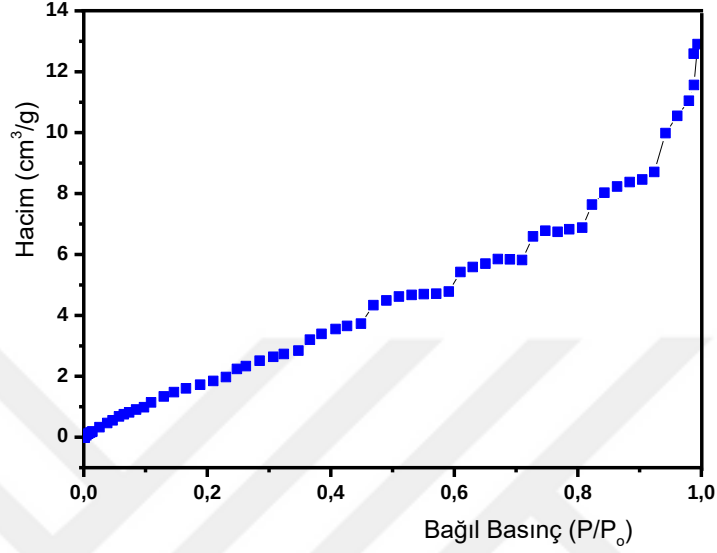
Oda sıcaklığındaki RH örneklerinin XPS analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 7.10'da gösterilmiştir. Oda sıcaklığındaki RH örneğine ait olan spektrumda, C 1s, N 1s, Si 2p ve S 2p pikleri elde edilmiştir. Şekil 7.10' dan görüldüğü üzere, C 1s spektrumunda 283,98 ve 285,42 eV' de bulunan iki pik yer almaktadır. 283,98 eV' daki pik hemiselülozdaki karbona, 285,42 eV' daki pik ise selülozdaki karbona aittir. 102,72 eV' daki pik silisyumun 2p_{3/2} fotoelektronlarından kaynaklanmaktadır. Bu bağlanma enerjisi de silikatlardaki silisyuma karşılık gelmektedir. N 1s piki 399,28 eV' da yer almaktadır. Bu değer, azotun fenil halkasına bağlı olduğunu göstermektedir. Kükürte ait bulunan 153,65 eV' daki pik S 2p_{3/2} elektronlarına aittir. Bu değer, sülfat gruplarında bulunan kükürtün karakteristik bağlanma enerjisi 168,0 eV' dan oldukça düşüktür. Bu da pirinç kapçığındaki kükürt etrafında elektropozitif atomların olduğunu ve bu nedenle de elektron yoğunluğunun arttığını göstermektedir. Bu sonuç, pirinç kapçığında silisyumun büyük miktarda bulunuşu ile açıklanabilir.



Şekil 7. 10 RH örneğinin XPS spektrumu

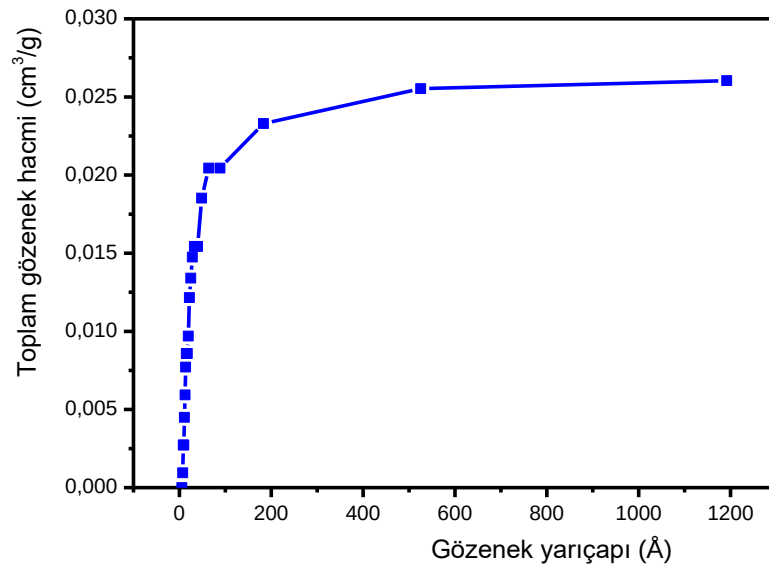
7.1.5 Pirinç Kapçığının Yüzey Alanı ve Adsorpsiyon Kapasitesi

Şekil 7.11’de oda sıcaklığındaki RH örneğinin adsorpsiyon izotermi yer almaktadır ve Tip II izotermine uyduğu görülmektedir. $P/P_0=0,9$ olduğunda, hacimde belirgin bir artış olmuştur. Bu bulgular, yapının tabakalı olduğunu göstermektedir.



Şekil 7. 11 RH örneğinin adsorpsiyon izotermi

Şekil 7.12’de RH’nin gözenek boyutu dağılım eğrisi yer almaktadır ve gözenek boyutunun dağılımı 0-100 Å arasında yoğunlaşmaktadır. BJH adsorpsiyon yöntemi kullanılarak RH’ nin yüzey alanı $24,18 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek yarıçapı $12,33 \text{ Å}$, gözenek hacmi $0,026 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak saptanmıştır.



Şekil 7. 12 RH’nin gözenek boyutu dağılımı

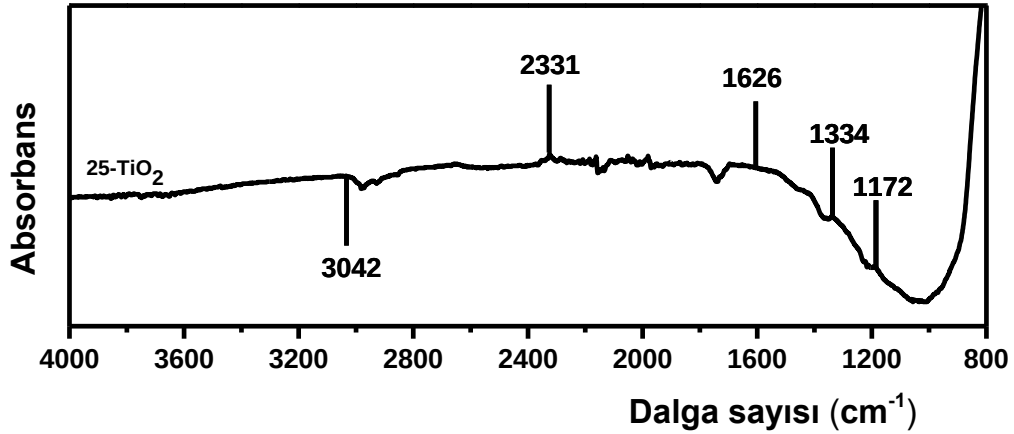
7.2 Sentezlenen TiO₂ Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu

7.2.1 FT-IR Analizi

I. ve II. Yöntem ile sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin FT-IR analizi yapılmıştır. Örnekler, optimum kalsinasyon sıcaklığı ve süresi olarak belirlenen 500°C ve 5 saat süre ile kalsine edilmiştir.

7.2.1.1 I. Yöntem ile Sentezlenen TiO₂ Fotokatalizörleri

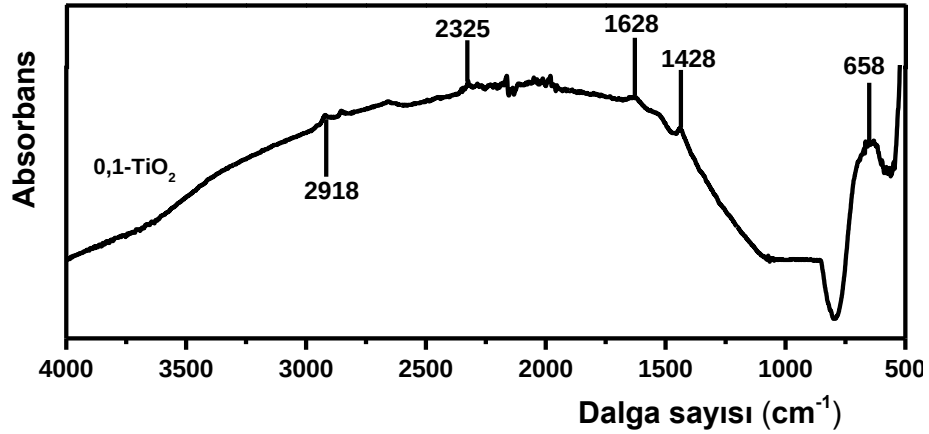
I. yöntem olarak adlandırılan asit katalizli sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş olan 25-TiO₂ örneğinin FT-IR spektrumu 4000-800 cm⁻¹ aralığında incelenmiştir. Şekil 7.13'den görüldüğü üzere, 25-TiO₂ örneğinin spektrumunda 3500–2400 cm⁻¹ bölgesinde yer alan ve 3042 cm⁻¹ merkezinde bulunan geniş bir band ve 1626 cm⁻¹'de keskin bir pik yer almaktadır. Bu pikler, OH gruplarındaki O–H gerilmesine ve adsorbe olan su moleküllerinin H–O–H bükülmesine karşılık gelmektedir. 2331 cm⁻¹'de yer alan küçük pik, sentez sırasında meydana gelen -Ti-OCH₂CH₃ gibi reaksiyona girmeyen etoksi gruplarının gerilmesi sonucunda oluşur. 1172 cm⁻¹ in altındaki bölgede Ti–O gerilme ve O–Ti–O bükülme titreşimlerine karşılık gelen pikler görülmektedir.



Şekil 7. 13 I. Yöntem ile sentezlenen 25-TiO₂ örneğinin FT-IR spektrumu

7.2.1.2 II. Yöntem ile Sentezlenen TiO₂ Fotokatalizörleri

II. yöntem olarak tanımlanan modifiye sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ örneklerinin FT-IR spektrumları 4000-500 cm⁻¹ aralığında incelenmiştir.



Şekil 7. 14 II. Yöntem ile sentezlenen 0,1-TiO₂ örneğine ait FT-IR spektrumu

Şekil 7.14' de 0,1-TiO₂ örneğine ait FT-IR spektrumu yer almaktadır. 0,1-TiO₂ örneğinin spektrumu incelendiğinde, 2918 cm⁻¹ ve 1628 cm⁻¹'de yer alan iki pikin OH gruplarındaki O-H gerilmesine ve adsorbe olan su moleküllerinin H-O-H bükülmesine karşılık geldiği görülmektedir. 2325 cm⁻¹ dalga sayısında yer alan küçük pik -Ti-OCH₂CH₃ gibi reaksiyona girmeyen etoksi gruplarının gerilmesi sonucunda oluşabilmektedir. 972 cm⁻¹' in altındaki bölgede Ti-O gerilme ve O-Ti-O bükülme titreşimlerine karşılık gelen pikler görülmektedir.

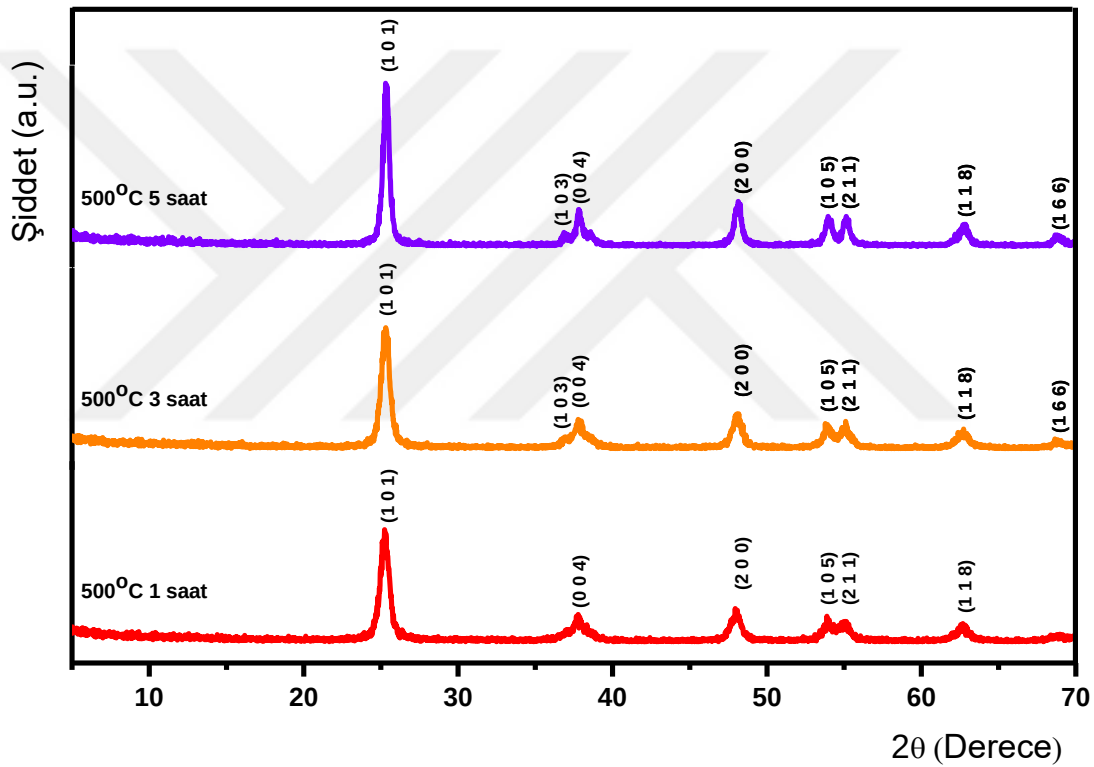
7.2.2 TiO₂ Nano Partiküllerinin Kristal Yapısı

Asit katalizli sol jel yöntemi ve modifiye sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin kristal fazlarını, kristal yapılarını ve kristal boyutlarını belirleyebilmek amacı ile XRD analizleri yapılmıştır.

7.2.2.1 I. Yöntem ile Sentezlenen TiO₂ Fotokatalizörlerinin XRD analizi

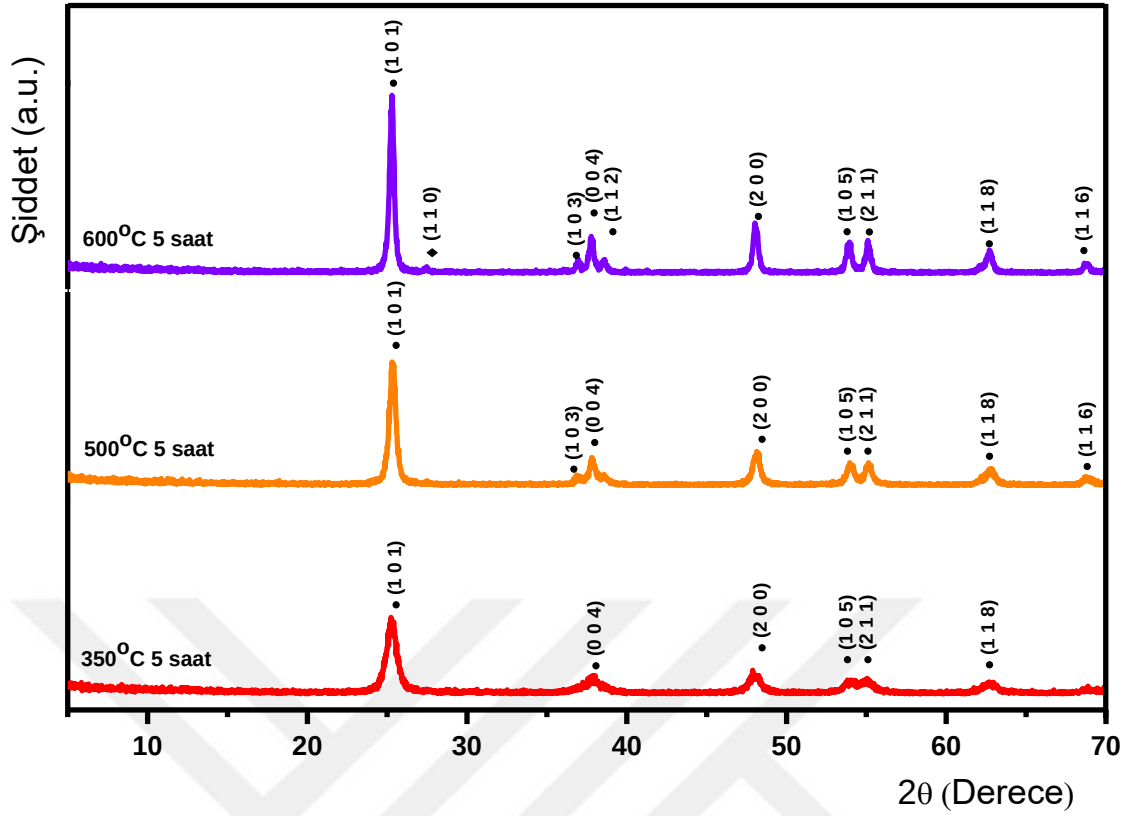
Öncelikle, kalsinasyon süresinin kristal yapıya etkisi incelenmiştir. 500°C kalsinasyon sıcaklığında ve 5 saat süre ile kalsine edilen 25-TiO₂ örneğinin XRD difraktogramı Şekil 7.15' de gösterilmiştir. Şekil 7.15'de yer alan difraktogramlar incelendiğinde, sadece anataz fazının olduğu, rutil veya brokit fazlarının oluşmadığı görülmektedir. Anataz fazına ait 8 ayrı pik belirlenmiştir. Bu pikler sırası ile anatazın (1 0 1), (1 0 3), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (1 1 8) ve (1 1 6) düzlemlerine karşı gelmektedir. Pikler, 25,30°, 37,81°, 38,64°, 48,14°, 54,02°, 55,29°, 62,86° ve 68,80° de yer almaktadır. Süre etkisini

incelemek için kalsinasyonu 1 ve 3 saat olarak hazırlanan fotokatalizörlerin de XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 7.15’den görüldüğü gibi, 1 saat kalsinasyon sonucunda elde edilen piklerin şiddetlerinin daha az olduğu, süre arttıkça pik şiddetinin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca, Şekil 7.15’de görüldüğü gibi 3 saatlik kalsinasyon sonucunda, 1 saatlik kalsinasyon sonucunda elde edilen örnekten farklı olarak iki ayrı pik oluşumu saptanmıştır. $36,98^\circ$ ve $68,79^\circ$ de yer alan bu pikler anatazın (1 0 3) ve (1 6 6) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu gözlem, kalsinasyon süresince kristal oluşumunun devam ettiğini göstermektedir. Bu nedenle, 5 saat optimum kalsinasyon süresi olarak belirlenmiştir.



Şekil 7. 15 I. Yöntem ile sentezlenen 25-TiO₂ örneklerinin XRD difraktogramları

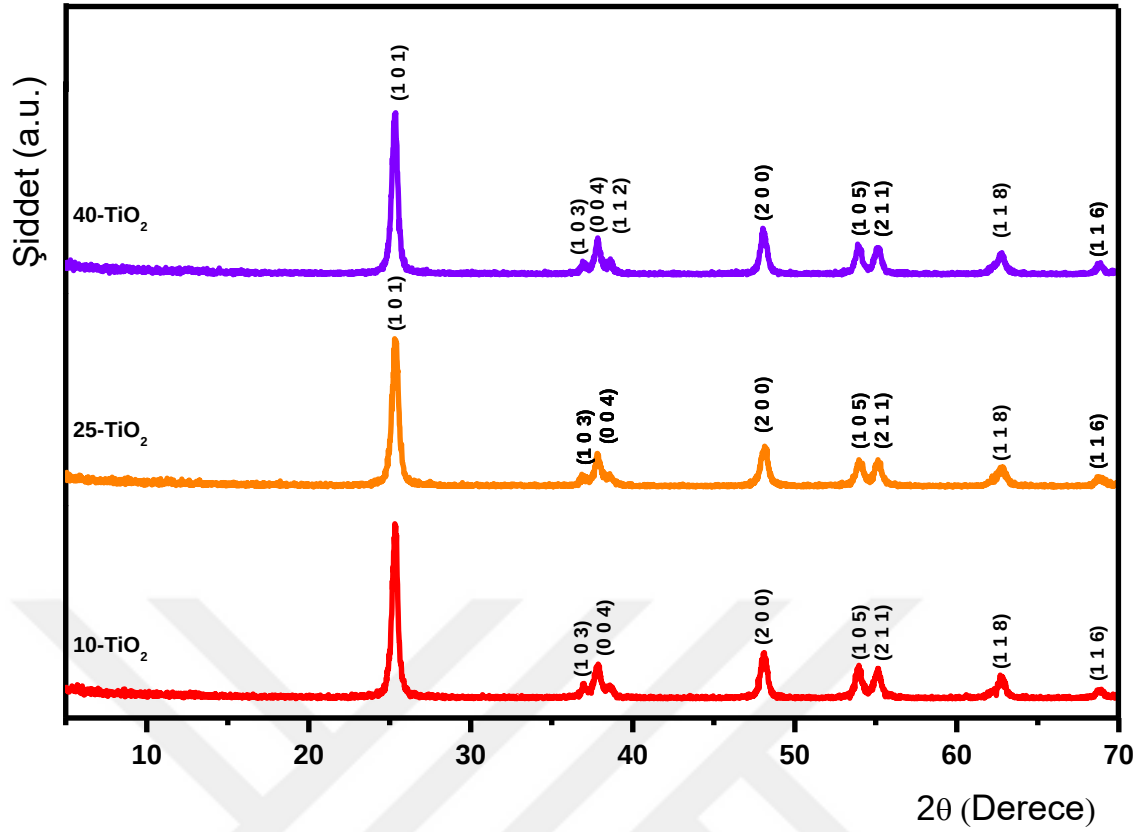
Sıcaklık etkisini belirlemek için kalsinasyon süresi 5 saat olan örnekler incelenmiştir. Şekil 7.16’da görüldüğü üzere, kalsinasyon sıcaklığının artışı ile piklerin keskinliği artmıştır. Ayrıca, $37,81^\circ$ ve $68,80^\circ$ de olan ve anatazın (1 0 3) ve (1 6 6) düzlemlerine karşılık gelen piklerin 500°C ’de oluşmaya başladığı saptanmıştır. 600°C ’de rutile ait (1 1 0) pikinin ve (1 1 2) anataz pikinin oluştuğu belirlenmiştir. Bu sonuç da 500°C ’nin optimum kalsinasyon sıcaklığı olarak seçilmesine neden olmuştur.



Şekil 7. 16 I. Yöntem ile sentezlenen farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki 25-TiO₂ örneklerinin XRD difraktogramları (• anataz, ♦ rutil)

TiO₂ konsantrasyonunun kristal yapıya etkisini belirlemek amacı ile 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsine edilen 10-TiO₂, 25-TiO₂ ve 40-TiO₂ örneklerinin XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 7.17'den de görüldüğü gibi, üç örnekte de sadece anataza ait karakteristik pikler bulunmaktadır. Konsantrasyon artışına bağlı olarak piklerin şiddeti artmaktadır. Ayrıca, 10-TiO₂ ve 25-TiO₂ örneklerinde bulunmayan (1 1 2) düzlemine ait pik 40-TiO₂ örneğinde oluşmuş görülmektedir.

Bölüm 6.7'de yer alan Eşitlik (6.1) ile gösterilen Scherrer denklemi kullanılarak hazırlanan TiO₂ örneklerinin kristal boyutu hesaplanmıştır. Eşitlikte (K) değeri 0,9 ve X-ışınının dalga boyu (λ) değeri 1,5418 (Å) olarak alınmıştır. Örneklerin kafes parametreleri de aynı bölümde yer alan Eşitlik (6.2) ve Eşitlik (6.3) ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.3'de gösterilmiştir.



Şekil 7. 17 I. Yöntem ile sentezlenen farklı konsantrasyondaki TiO₂ örneklerinin XRD difraktogramları

Çizelge 7. 4 I. Yöntem ile sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin XRD parametreleri ve tanecik boyutu

TiO ₂ Örnekleri	FWHM (°)	2θ (°)	Faz Bileşeni	hkl düzlemi	Kristal Boyutu (nm)	Kafes Sabitleri a=b	c
25-TiO ₂ 500°C'de 1 saat kalsinasyon	0,563	25,24	Anataz	(1 0 1)	14,47	2,751	2,571
25-TiO ₂ 500°C'de 3 saat kalsinasyon	0,571	25,32	Anataz	(1 0 1)	14,27	2,749	2,565
25-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,440	25,30	Anataz	(1 0 1)	18,52	2,750	2,566
25-TiO ₂ 350°C'de 5 saat kalsinasyon	0,628	25,28	Anataz	(1 0 1)	12,97	2,751	2,566
25-TiO ₂ 600°C'de 5 saat kalsinasyon	0,332	25,30	Anataz	(1 0 1)	24,54	2,752	2,564
10-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,404	25,32	Anataz	(1 0 1)	20,17	2,750	2,564
40-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,406	25,36	Anataz	(1 0 1)	20,07	2,605	2,698

Çizelge 7.3'den görüldüğü gibi, 500°C' de 1 ve 3 saat süre ile kalsine edilen 25-TiO₂ örneklerinin kristal boyutları sırası ile 14,47 nm ve 14,27 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçta, kalsinasyon süresinin kristal boyutu üzerinde belirgin bir farkının olmadığı görülmektedir. Ancak, kalsinasyon süresi 5 saat olduğunda kristal boyutunda yaklaşık 4 nm' lik bir artış elde edilmektedir. Örneğin kristal boyutu 18,52 nm olarak hesaplanmıştır. 350°C, 500°C, 600°C kalsinasyon sıcaklığında 5 saat süre ile kalsine edilen TiO₂ örneklerinin tanecik boyutu sırası ile 12,97 nm, 18,52 nm ve 24,54 nm olarak bulunmuştur. TiO₂ konsantrasyonunun da kristal boyutu üzerinde büyük bir etkisi yoktur. 10-TiO₂, 25-TiO₂ ve 40-TiO₂ TiO₂ örneklerinin, kristal tanecik boyutları sırası ile 20,17 nm, 18,52 nm ve 20,07 nm olarak bulunmuştur.

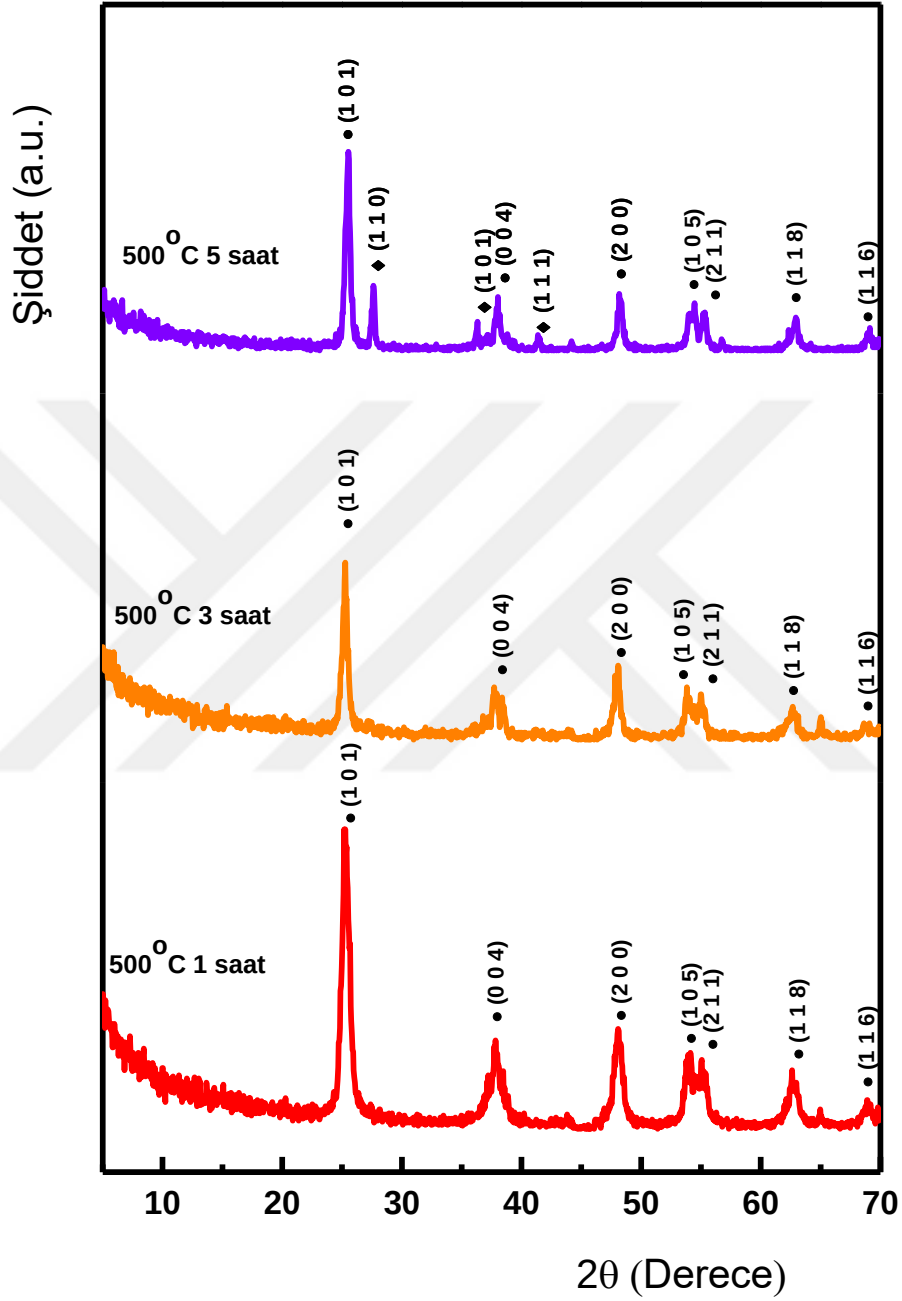
7.2.2.2 II. Yöntem ile Sentezlenen TiO₂ Fotokatalizörlerinin XRD analizi

Öncelikle, kalsinasyon süresinin kristal yapıya etkisi incelenmiştir. 500°C kalsinasyon sıcaklığında ve 1 ve 3 saat süre ile kalsine edilen 0,1-TiO₂ örneğinin XRD difraktogramları Şekil 7.18'de gösterilmiştir. Şekil 7.18'de yer alan difraktogramlar incelendiğinde, sadece anataz fazının olduğu görülmektedir. Anataz fazına ait 7 ayrı pik belirlenmiştir. Bu pikler sırası ile anatazın (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (1 1 8) ve (1 1 6) düzlemlerine karşı gelmektedir. Pikler, 25,53°, 37,92°, 48,25°, 54,21°, 55,29°, 62,89° ve 69,26° de yer almaktadır. Kalsinasyon süresi 5 saate çıkarıldığında ise rutil fazına ait ise üç pikin olduğu belirlenmiştir. Bu pikler sırası ile (1 1 0), (1 0 1), (1 1 1) düzlemlerine karşı gelmektedir. Pikler, 27,67°, 36,27° ve 41,43° de yer almaktadır.

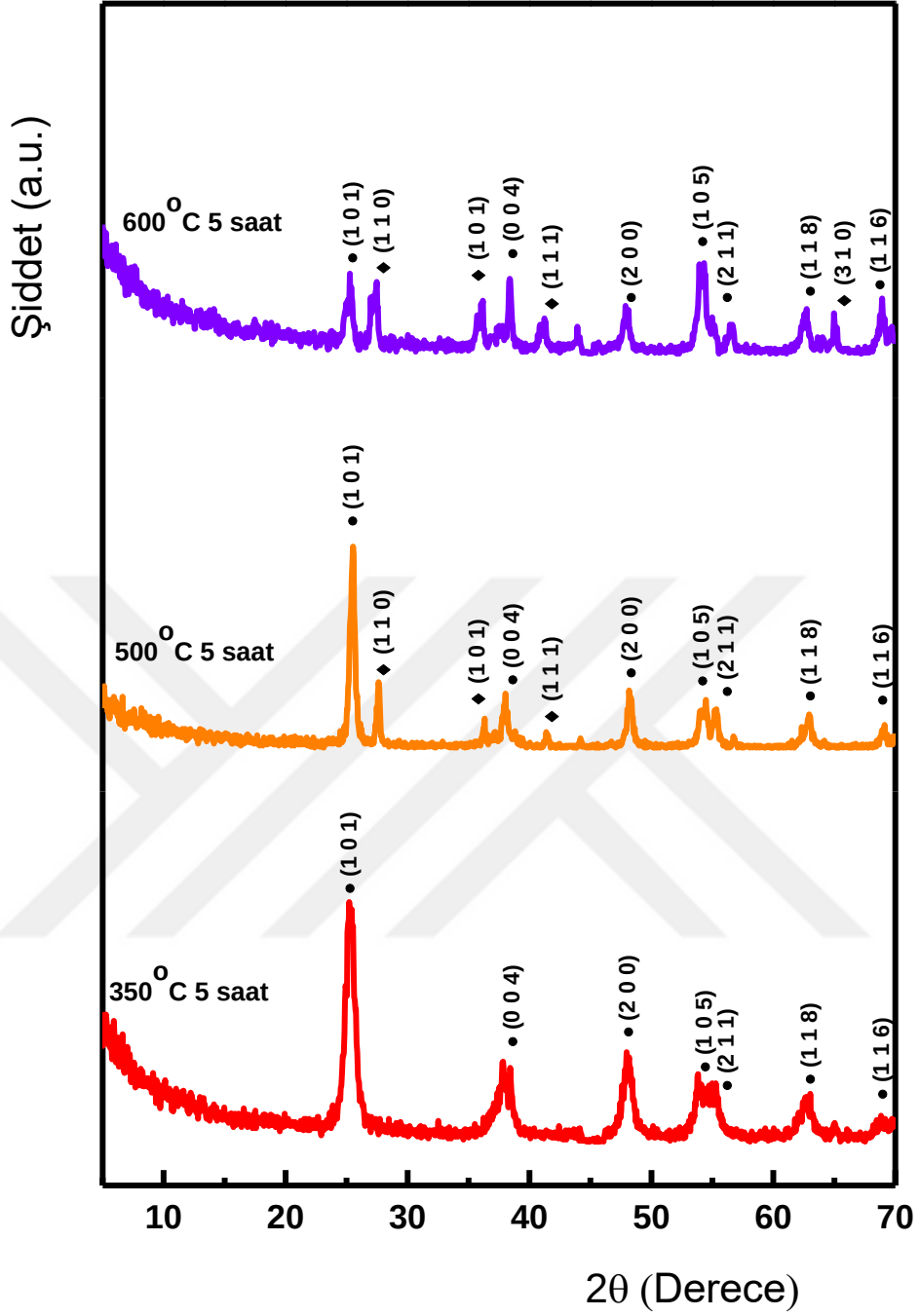
Şekil 7.18'den görüldüğü gibi, 1 saat kalsinasyon sonucunda elde edilen anataz fazına ait olan piklerin şiddetlerinin daha çok olduğu, süre arttıkça pik şiddetinin azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca, Şekil 7.18'de görüldüğü gibi 3 saatlik kalsinasyon sonucunda, 1 saatlik kalsinasyon sonucunda elde edilen örnekten farklı olarak herhangi yeni bir pik oluşumu saptanmamıştır.

Sıcaklık etkisini belirlemek için kalsinasyon süresi 5 saat olan örnekler incelenmiştir. Şekil 7.19'dan görüldüğü üzere, kalsinasyon sıcaklığının artışı ile rutil fazının oluşmaya başladığı belirlenmiştir. 27,67°, 36,27° ve 41,43° de olan ve rutilin (1 1 0), (1 0 1), (1 1 1) düzlemlerine karşılık gelen pikler 500°C'de oluşmaktadır. 600°C'deki difraktogramda, 65,09° de ve (3 1 0) düzlemine ait dördüncü bir rutil pikinin olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca, sıcaklık artışına bağlı olarak anataz piklerinin şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu nedenle, I. yöntemle elde edilen TiO_2 örneği ile uyumlu olabilmesi için 500°C sıcaklık optimum kalsinasyon sıcaklığı, 5 saat de optimum kalsinasyon süresi olarak seçilmiştir.

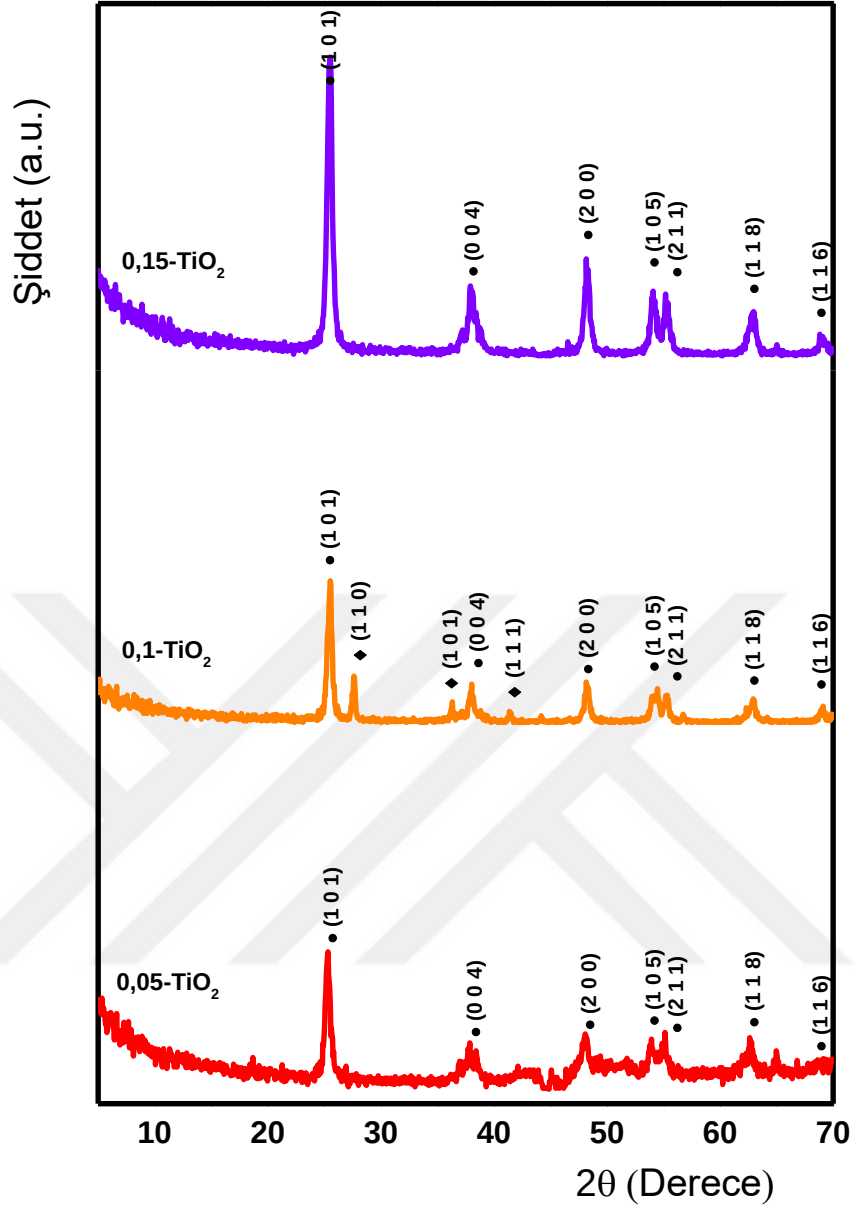


Şekil 7. 18 II. Yöntem ile sentezlenen farklı kalsinasyon sürelerindeki 0,1- TiO_2 örneklerinin XRD difraktogramları (• anataz, ♦ rutil)



Şekil 7. 19 II. Yöntem ile sentezlenen farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki 0,1-TiO₂ örneklerinin XRD difraktogramları (• anataz, ♦ rutil)

TiO₂ konsantrasyonunun kristal yapıya etkisini belirlemek amacı ile 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsine edilen 0,05-TiO₂, 0,1-TiO₂ ve 0,15-TiO₂ örneklerinin XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 7.20'den de görüldüğü üzere, 0,05-TiO₂ ve 0,15-TiO₂ örnekleri sadece anataz fazını içerirken, 0,1-TiO₂ örneği ise anataz ve rutil fazlarını içermektedir. TiO₂ konsantrasyonu artışına bağlı olarak piklerin şiddeti artmaktadır.



Şekil 7. 20 II. Yöntem ile sentezlenen farklı konsantrasyonlardaki TiO₂ örneklerinin XRD difraktogramları (• anataz, ♦ rutil)

Çizelge 7.4'den görüldüğü üzere, kalsinasyon süresinin uzamasına bağlı olarak kristal boyutu artmıştır. 1, 3 ve 5 saat süre ile kalsine edilen 0,1-TiO₂ örneklerinin kristal boyutları sırası ile 10,35, 23,66 ve 33,14 nm olarak hesaplanmıştır. 350°C ve 600°C sıcaklığında kalsine edilen 0,1-TiO₂ örneklerinin kristal boyutları sırası ile 10,35 nm ve 11,83 nm olarak hesaplanmıştır. Ancak, 500°C kalsinasyon sıcaklığındaki 0,1-TiO₂ örneğinde, kristal boyutunda belirgin bir artışın olduğu görülmektedir. TiO₂ konsantrasyonunun kristal boyutu üzerinde büyük bir etkisi yoktur. 0,05-TiO₂, 0,1-TiO₂

ve 0,15-TiO₂ örneklerinin, kristal boyutları sırası ile ve 20,70 nm, 33,14 nm ve 20,71 nm olarak bulunmuştur.

Çizelge 7. 5 II. Yöntem ile sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin XRD parametreleri ve tanecik boyutu

TiO ₂ Örnekleri	FWHM (°)	2θ (°)	Faz Bileşeni	hkl düzlemi	Kristal Boyutu (nm)	Kafes Sabitleri a=b	c
0,1-TiO ₂ 500°C'de 1 saat kalsinasyon	0,787	25,27	Anataz	(1 0 1)	10,35	2,750	2,569
0,1-TiO ₂ 500°C'de 3 saat kalsinasyon	0,344	25,31	Anataz	(1 0 1)	23,66	2,753	2,563
0,1-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,246	25,53 27,67	Anataz Rutil	(1 0 1) (1 1 0)	33,14	2,747	2,548
0,1-TiO ₂ 350°C'de 5 saat kalsinasyon	0,787	25,31	Anataz	(1 0 1)	10,35	2,751	2,564
0,1-TiO ₂ 600°C'de 5 saat kalsinasyon	0,689	25,39 27,44	Anataz Rutil	(1 0 1) (1 1 0)	11,83	2,754	2,555
0,05-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,394	25,27	Anataz	(1 0 1)	20,70	2,750	2,569
0,15-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,393	25,56	Anataz	(1 0 1)	20,71	2,743	2,548

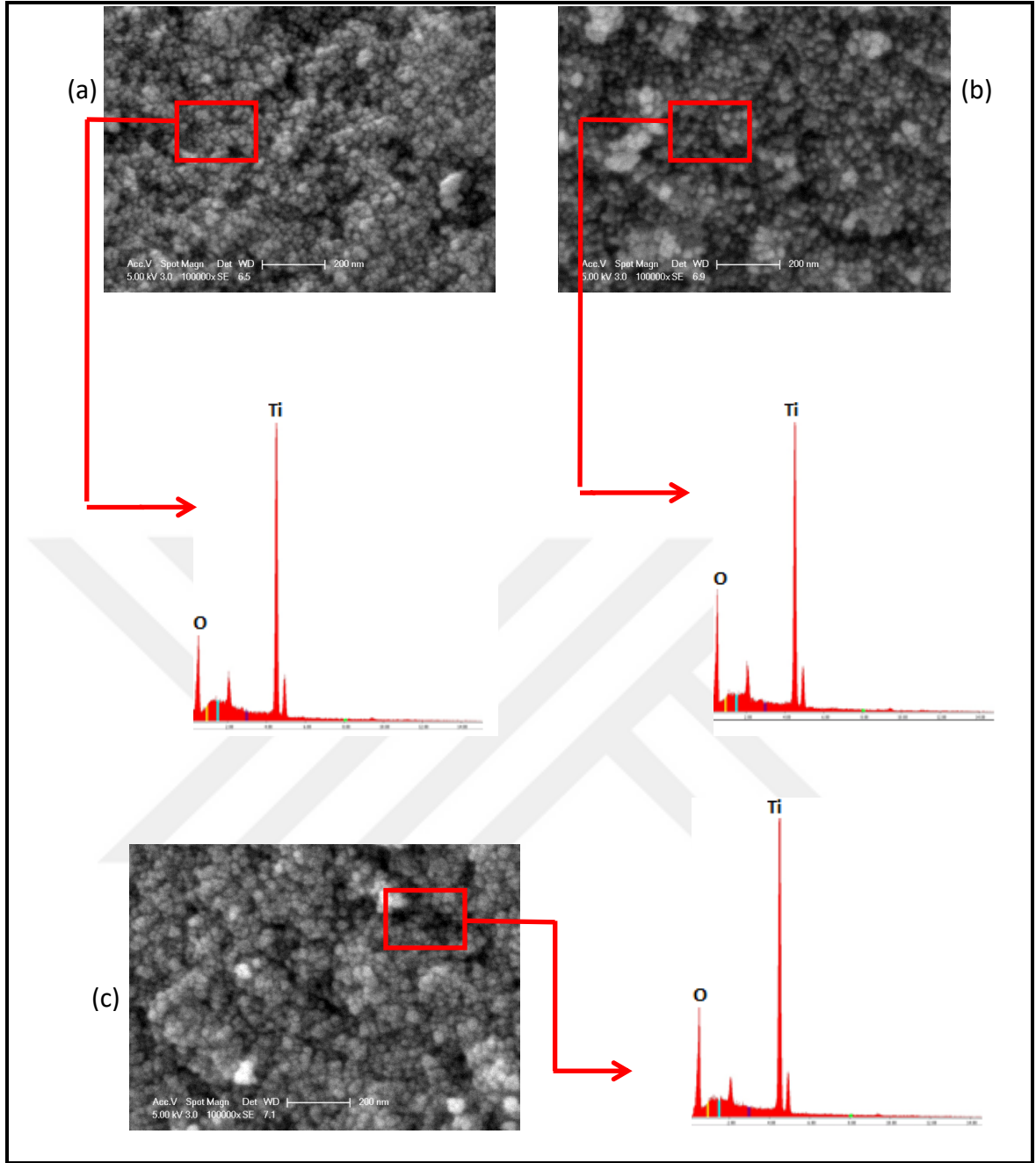
7.2.3 TiO₂ Nanopartiküllerinin Morfolojisinin İncelenmesi

Asit katalizli sol-jel yöntemi (I. Yöntem) ve modifiye sol-jel yöntemi (II. Yöntem) ile sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin morfolojik özelliklerini belirleyebilmek amacı ile ESEM görüntüleri saptanmıştır.

7.2.3.1 I. Yöntem ile Sentezlenen TiO₂ Örneklerinin Morfolojisi

Şekil 7.21'de 500°C sıcaklıkta 1, 3, 5 saat süre ile kalsine edilen ve asit katalizli sol-jel yöntemi ile sentezlenen 25-TiO₂ örneğinin ESEM mikrografı yer almaktadır.

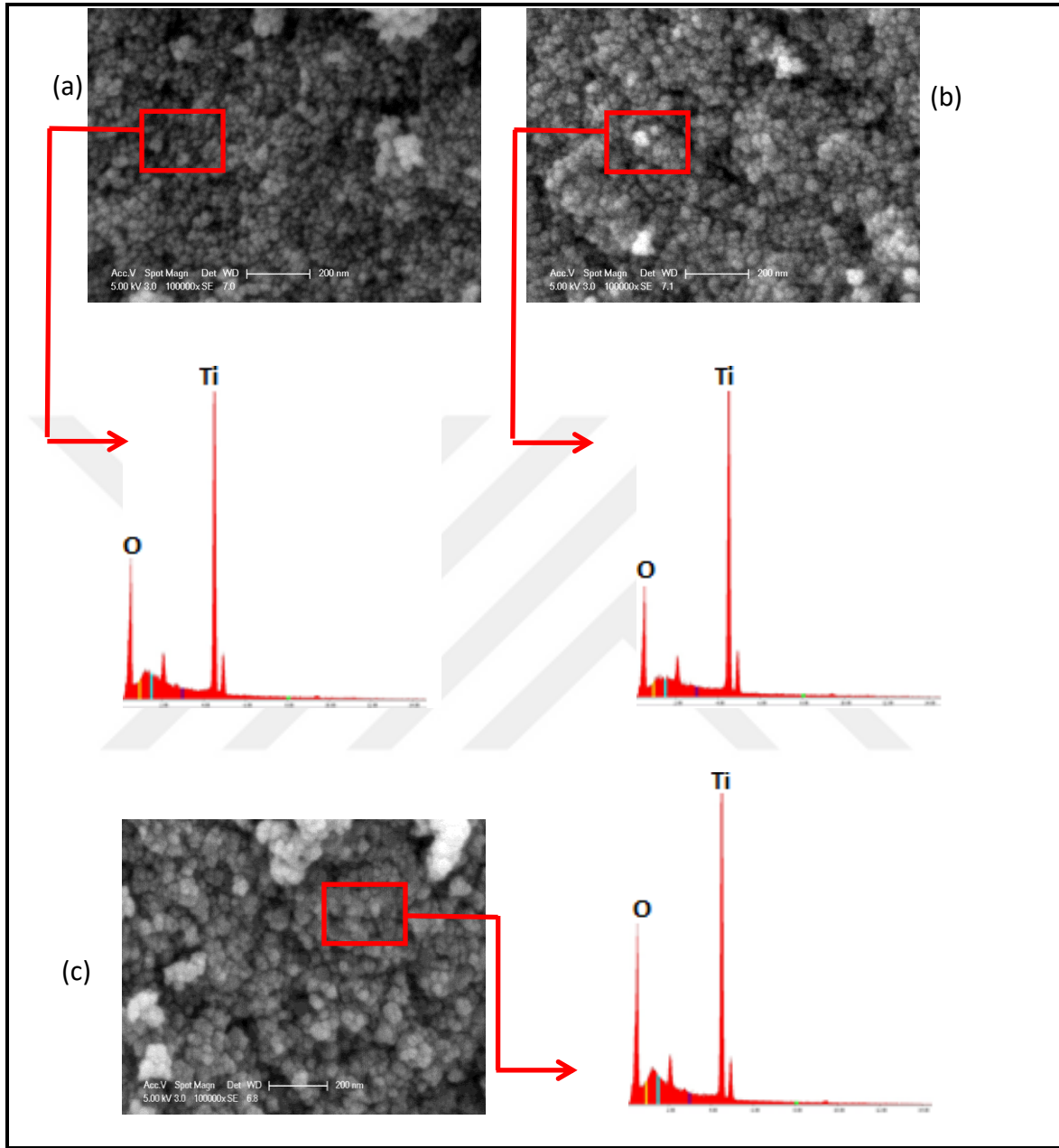
Şekil 7.21'den görüldüğü üzere, sentezlenen örnekler homojen ve küresel taneciklerden oluşmaktadır. Herhangi bir kümeleşme gözlenmemiştir. EDX spektrumu, Ti ve O ana bileşenlerini göstermektedir. Herhangi bir safsızlık saptanmamıştır. Kalsinasyon süresinin artışına bağlı olarak tanecik boyutu büyümüştür. Bu sonuç da XRD sonuçları ile uyumludur.



Şekil 7. 21 I. Yöntem ile sentezlenen 25-TiO₂ örneklerinin ESEM micrografları ve EDX spektrumları (a) 500°C 1saat, (b) 500°C 3 saat, (c) 500°C 5 saat (x100000)

Şekil 7.22’de 350°C, 500°C ve 600°C kalsinasyon sıcaklığında 5 saat süre ile kalsine edilen 25-TiO₂ örneğinin ESEM mikrografı yer almaktadır. Şekil 7.22’de yer alan örneklerin ESEM mikrograflarında, taneciklerin küresel ve homojen olduğu görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının artışına bağlı olarak tanecik boyutunda büyümenin olduğu belirlenmiştir. EDX spektrumunda ise Ti ve O ana bileşenlerinin olduğu saptanmıştır.

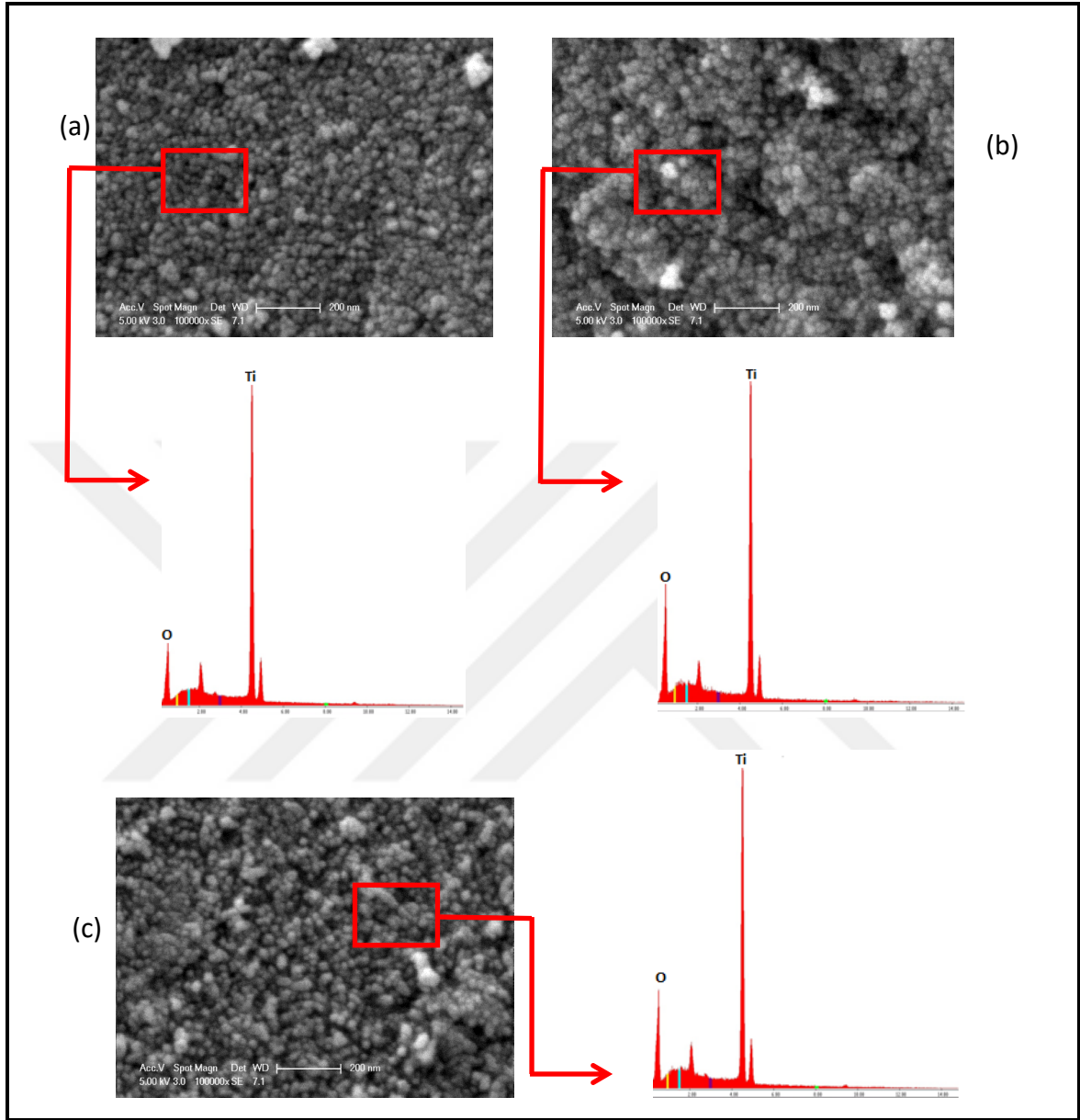
Şekil 7.23’de 500°C sıcaklıkta ve 5 saat süre ile kalsine edilen farklı konsantrasyonlarda TiO₂ içeren 10-TiO₂, 25-TiO₂ ve 40-TiO₂ örneklerinin ESEM görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 7. 22 I. Yöntem ile sentezlenen 25-TiO₂ örneklerinin ESEM microagrafları ve EDX spektrumları (a) 350°C 5 saat, (b) 500°C 5 saat, (c) 600°C 5 saat (x100000)

Şekil 7.23’de yer alan ESEM görüntülerinde, tanecikler küresele yakın boyutta ve homojendir. 25-TiO₂ örneğinde, tanecikler daha büyüktür ve oldukça küresel bir yapıdadır. Ancak, 40-TiO₂ örneğinde tanecikler arasında bir yığılma söz konusudur.

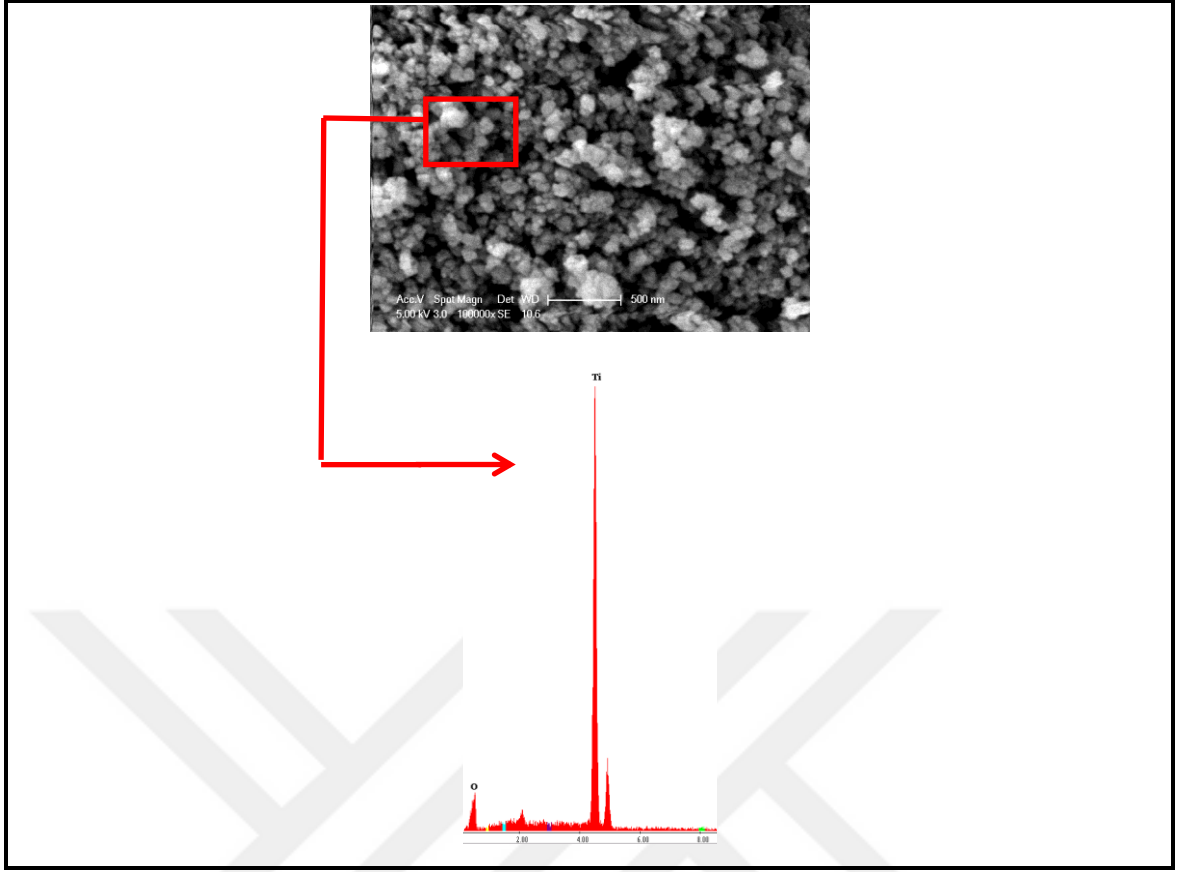
10-TiO₂ örneğinde ise taneciklerin 25-TiO₂ ve 40-TiO₂ örneklerine kıyas ile daha küçük olduğu görülmektedir.



Şekil 7. 23 I. Yöntem ile sentezlenen TiO₂ örneklerinin ESEM micrografları ve EDX spektrumları (a) 10-TiO₂, (b) 25-TiO₂, (c) 40-TiO₂ (x100000)

7.2.3.2 II. Yöntem ile Sentezlenen TiO₂ Örneklerinin Morfolojisi

Modifiye sol-jel yöntemi ile sentezlenen 0,1-TiO₂ nanopartiküllerinin morfolojileri incelenmiştir. Örnekler, 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsine edilmiştir. Sentez işlemi, optimum pH olarak belirlenmiş olan pH=2' de gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.24'de 0,1-TiO₂ örneğine ait ESEM mikrografları ve EDX spektrumları yer almaktadır.



Şekil 7. 24 II. Yöntem ile sentezlenen 0,1-TiO₂ örneğinin ESEM micrografları ve EDX spektrumları

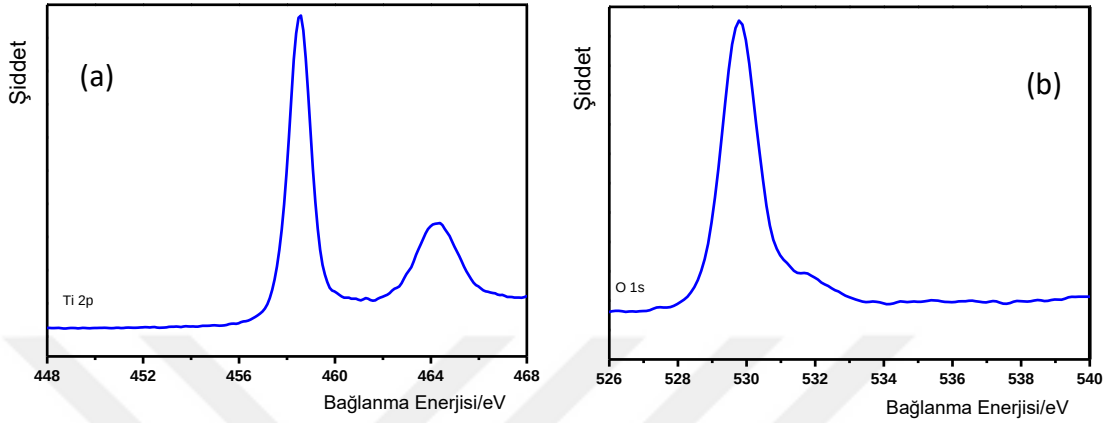
7.2.4 TiO₂ Nanopartiküllerinin XPS Analizi

Asit katalizli sol jel yöntemi ve modifiye sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin XPS analizleri yapılmıştır. İncelenen örneklerin kalsinasyonu 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile yapılmıştır.

7.2.4.1 I. Yöntem ile Sentezlenen TiO₂ Örneklerinin XPS Analizi

Şekil 7.25’de gösterilen XPS spektrumunda, 460 eV civarında Ti 2p ve 530 eV civarında da O 1s bölgeleri incelenmiştir. Şekil 7.25 (a)’da görülen ve 458,5 ve 464,3 eV’da yer alan iki pik Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2} spin-orbital yarılmalarına ait elektronlara aittir. Bu da örnekteki titanyumun Ti⁴⁺ halinde bulunduğunu göstermektedir. Piklerin simetrikliği, kusursuz bir şekilde stokiometrik TiO₂ oluşunu göstermektedir.

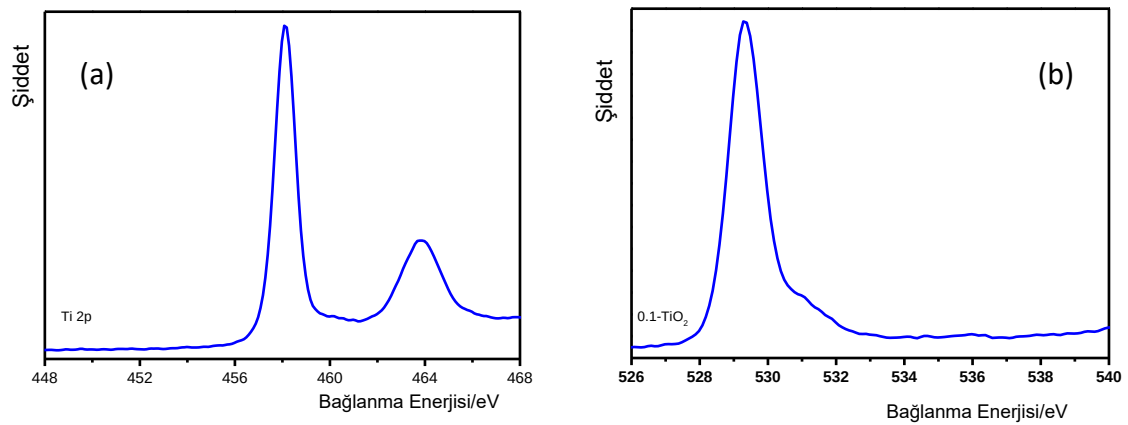
Şekil 7.25 (b)'de görülen 25-TiO₂ örneğinin O 1s elektronunun bağlanma enerjisi 529,78 eV olarak bulunmuştur. Bu değer, metalik oksitlerdeki O₂⁻' nuna aittir. Spektrumda 531,35 eV' da yer alan bir omuz görülmektedir. TiO₂ yüzeyinde adsoplanmış olan su moleküllerini veya hidroksil gruplarını işaret etmektedir.



Şekil 7. 25 I. Yöntem ile sentezlenen 25-TiO₂ örneğinin XPS (a) Ti 2p ve (b) O 1s spektrumları

7.2.4.2 II. Yöntem ile Sentezlenen TiO₂ Örneklerinin XPS Analizi

Şekil 7.26' da gösterilen XPS spektrumunda, 460 eV civarında Ti 2p ve 530 eV civarında da O 1s bölgeleri incelenmiştir. Şekil 7.26 (a)'da görülen ve 458,1 eV ve 463,9 eV'da yer alan iki pik Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2} spin-orbital yarılmaya ait elektronlara aittir. Bu da örnekteki titanyumun Ti⁴⁺ halinde bulunduğunu göstermektedir. Piklerin simetrikliği, kusursuz bir şekilde stokiometrik TiO₂ oluşunu göstermektedir.



Şekil 7. 26 II. Yöntem ile sentezlenen 0,1-TiO₂ örneğinin XPS (a) Ti 2p ve (b) O 1s spektrumları

Şekil 7.26 (b)' de görülen 0,1-TiO₂ örneğinin O 1s elektronunun bağlanma enerjisi 529,3 eV olarak bulunmuştur. Bu değer, metalik oksitlerdeki O₂⁻' nuna aittir. Spektrumda 530,7 eV' da yer alan bir omuz görülmektedir. Bu pik, TiO₂ yüzeyinde adsorplanmış olan su moleküllerini veya hidroksil gruplarına aittir.

7.2.5 TiO₂ Nanopartiküllerinin Yüzey Alanı ve Adsorpsiyon Kapasitesi

Asit katalizli sol jel yöntemi ve modifiye sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin BET yüzey analizleri yapılmıştır. Ayrıca, örneklerin gözenek boyutu BJH adsorpsiyon yöntemi ile saptanmıştır.

7.2.5.1 I. Yöntem ile Sentezlenen TiO₂ Nanopartiküllerinin BET Analizi

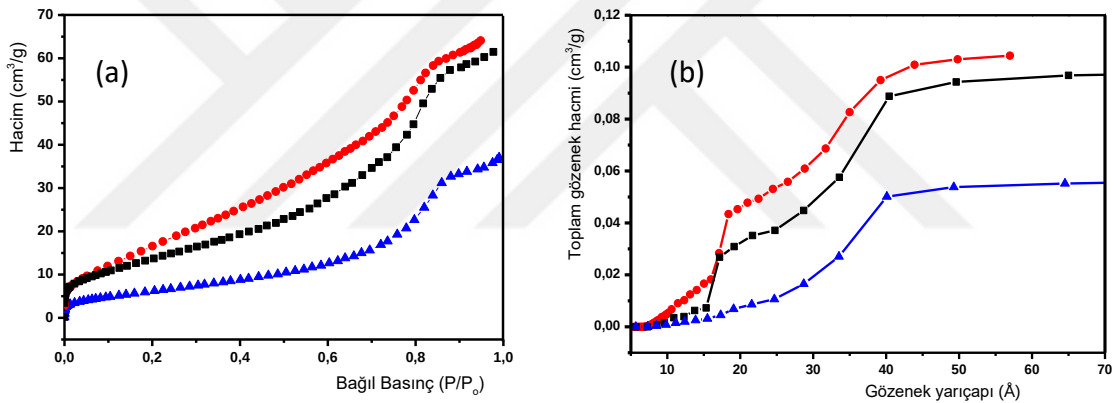
Çizelge 7. 6 I. Yöntem ile sentezlenen TiO₂ örneklerinin BET değerleri

TiO ₂ Örnekleri	BET (m ² /g)	V _{gözenek} (cm ³ /g)	r _{gözenek} (Å)
25-TiO ₂ 500°C'de 1 saat kalsinasyon	100,01	0,1250	18,380
25-TiO ₂ 500°C'de 3 saat kalsinasyon	77,323	0,1070	17,160
25-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	37,218	0,0620	33,524
25-TiO ₂ 350°C'de 5 saat kalsinasyon	133,14	0,1650	17,367
25-TiO ₂ 600°C'de 5 saat kalsinasyon	38,971	0,0560	8,3970
10-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	43,335	0,0720	40,111
40-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	14,041	0,0180	19,413

Öncelikle, kalsinasyon süresinin yüzey alanına olan etkisi ve adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, 500°C kalsinasyon sıcaklığında ve 1, 3, 5 saat süre ile kalsine edilen 25-TiO₂ örneğinin adsorpsiyon izotermi Şekil 7.27' de gösterilmiştir. Çizelge 7.6' da ise örneklere ait yüzey alanı, gözenek hacmi (V_{gözenek}) ve gözenek yarıçapı (r_{gözenek}) değerleri yer almaktadır. Şekil 7.27 (a)'da yer alan 1 saat ve 3 saat süre ile kalsine edilen 25-TiO₂ örneklerinin adsorpsiyon izotermi birbirlerine benzemektedir. Bu iki örneğin P/P₀= 0,80 değerine kadar birbirine oldukça yakın

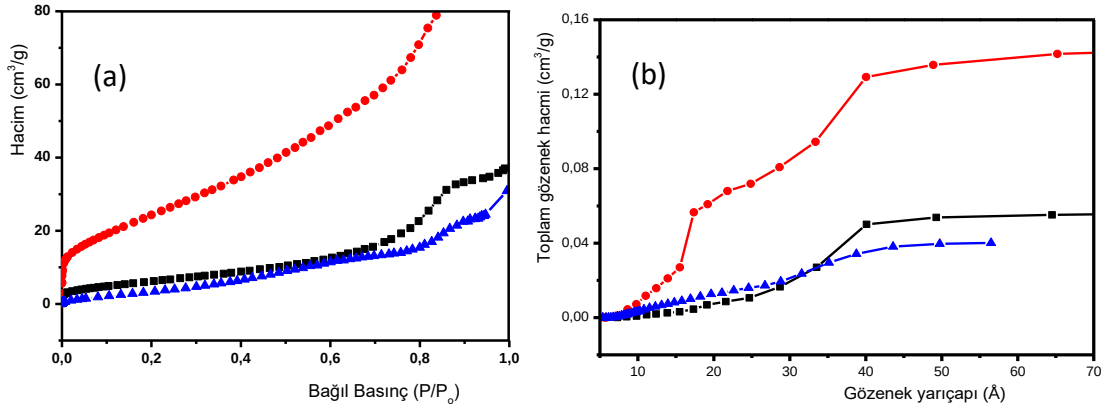
izoterm verildiği, $P/P_0 = 0,80$ değerinde ise oldukça dik bir yükseliş gösterdikleri görülmektedir. Şekil 7.27 (a)'dan da görüldüğü gibi, çok az bir farkla 1 saat kalsinasyon süresi ile hazırlanan örneğin adsorpsiyonu 3 saat süre ile hazırlanan örneğin adsorpsiyonundan daha fazladır. Kalsinasyon süresinin 5 saate ulaşması ile örneğin adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Örneklerin adsorpsiyon izotermi Tip IV izotermine karşılık gelmektedir. Bu bulgu da örnek yapılarının mezopor olduklarını göstermektedir.

Şekil 7.27 (b)'de yer alan 25-TiO₂ örneklerinin gözenek dağılım eğrisi 0-70 Å arasındaki bölgede yer almaktadır. Şekil 7.27 (b)' den ve Çizelge 7.6'dan da görüldüğü üzere, en düşük yüzey alanı ve en yüksek gözenek yarıçapı 5 saat süre ile kalsine edilen 25-TiO₂ örneğine aittir. 1 saat ve 3 saat kalsine edilen 25-TiO₂ örneklerinin ise yüzey alanları ve gözenek yarıçapları birbirine yakındır.

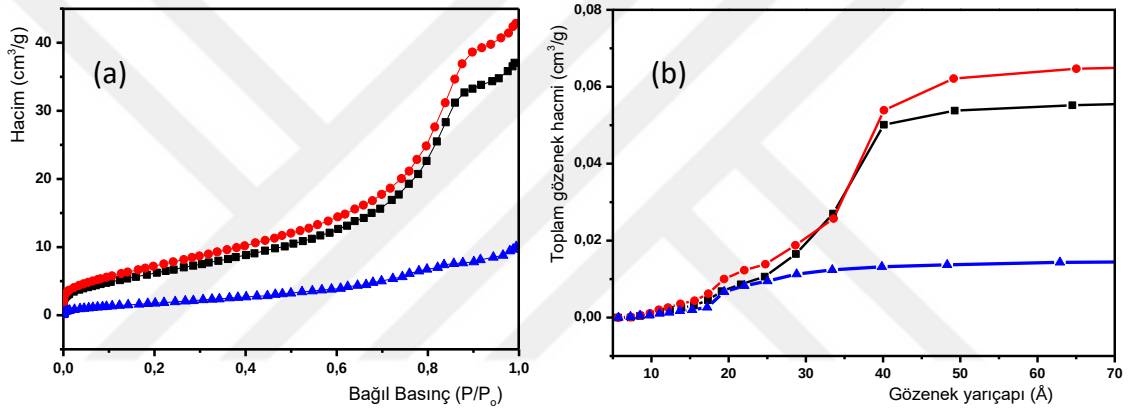


Şekil 7. 27 I. Yöntem ile sentezlenen farklı kalsinasyon süresindeki 25-TiO₂ örneklerinin (a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı (● 1 saat, ■ 3 saat, ▲ 5 saat)

Şekil 7.28'de farklı kalsinasyon sıcaklıklarında 5 saat süre ile kalsine edilen 25-TiO₂ örneklerinin adsorpsiyon izotermi yer almaktadır. Şekil 7.28 ' den görüldüğü üzere, 500°C ve 600°C' deki 25-TiO₂ örneklerinin adsorpsiyon izotermi $P/P_0 = 0.80$ değerine kadar birbirine çok yakındır. Ancak, 500°C' deki 25-TiO₂ örneğinin adsorpsiyon izotermi $P/P_0 = 0.80$ değerinde 600°C' deki 25-TiO₂ örneğine göre daha dik bir yükseliş göstermektedir. Bu iki örneğin yüzey alanları ve gözenek hacimleri birbirine oldukça yakındır. 350°C' deki 25-TiO₂ örneğinin adsorpsiyon izotermi ise en yüksek adsorpsiyona ve yüzey alanına sahiptir.



Şekil 7. 28 I. Yöntem ile sentezlenen farklı kalsinasyon sıcaklığındaki 25-TiO₂ örneklerinin a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı
(● 350°C, ■ 500°C, ▲ 600°C)



Şekil 7. 29 I. Yöntem ile sentezlenen farklı konsantrasyonlardaki TiO₂ örneklerinin a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı (● 10-TiO₂, ■ 25-TiO₂, ▲ 40-TiO₂)

Örneklerdeki TiO₂ konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine ve yüzey alanına olan etkisi belirlenmiştir. Bu doğrultuda, farklı konsantrasyon içeren TiO₂ örneklerinin adsorpsiyon izotermi Şekil 7.29 'da yer almaktadır. Şekil 7.29'da incelenen örnekler, 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsine edilmiştir. 10-TiO₂ ve 25-TiO₂ örneklerinin adsorpsiyon izotermi birbirine çok yakındır. Ancak, 40-TiO₂ örneğinin adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey alanı ise oldukça düşüktür. 10-TiO₂ ve 25-TiO₂ örneklerinin yüzey alanları birbirine yakındır. Bu durum, yüksek konsantrasyonun yüzey alanına olumsuz etkisi olduğunu göstermektedir.

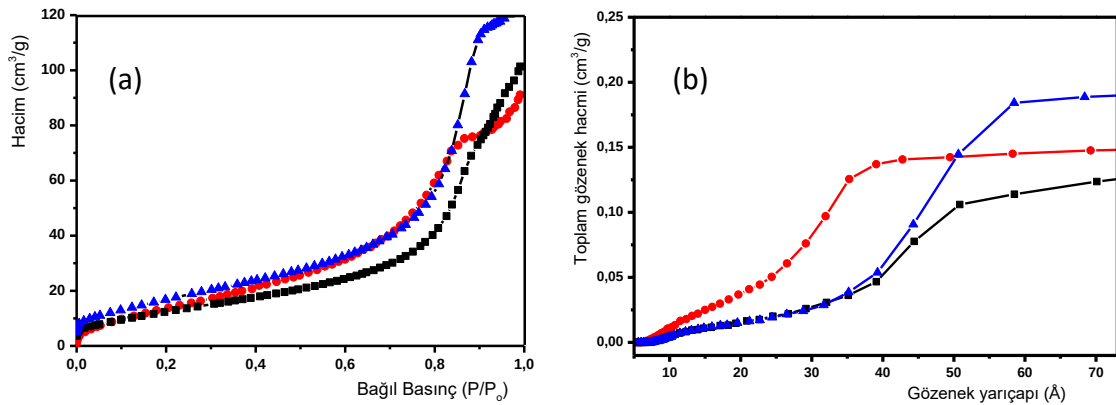
7.2.5.2 II. Yöntem ile Sentezlenen TiO₂ Örneklerinin BET Analizi

Konsantrasyon etkisinin adsorpsiyon kapasitesine ve yüzey alanına olan etkisi belirlenmiştir. Bu amaçla, farklı TiO₂ konsantrasyonu içeren örneklerin adsorpsiyon izotermi Şekil 7.30 'da yer almaktadır.

Çizelge 7. 7 II. Yöntem ile sentezlenen TiO₂ örneklerinin BET değerleri

TiO ₂ Örnekleri	BET (m ² /g)	V _{gözenek} (cm ³ /g)	r _{gözenek} (Å)
0,05-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	133,49	0,1680	31,953
0,1-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	82,903	0,1690	44,417
0,15-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	103,84	0,2090	50,638

İncelenen örnekler, 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsine edilmiştir. 0,05-TiO₂ ve 0,15-TiO₂ örneklerinin adsorpsiyon izotermi $P/P_0 = 0.80$ değerine kadar hemen hemen aynıdır. Ancak, 0,15-TiO₂ örneğinin adsorpsiyon izotermi bu değerden sonra çok yüksek bir artış göstermiştir. 0,1-TiO₂ örneğinin adsorpsiyon izotermi $P/P_0 = 0.80$ değerine kadar daha düşük bir adsorpsiyon kapasitesi izlemiş, bu değerden ardından yüksek bir artış göstermiştir. 0,1-TiO₂ örneği, bu artış ile 0,05 adsorpsiyon izotermi $P/P_0 = 0.80-1,0$ aralığında geçmiştir.



Şekil 7. 30 I. Yöntem ile sentezlenen farklı konsantrasyonlardaki TiO₂ örneklerinin a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı (● 0,05-TiO₂, ■ 0,1-TiO₂, ▲ 0,15-TiO₂)

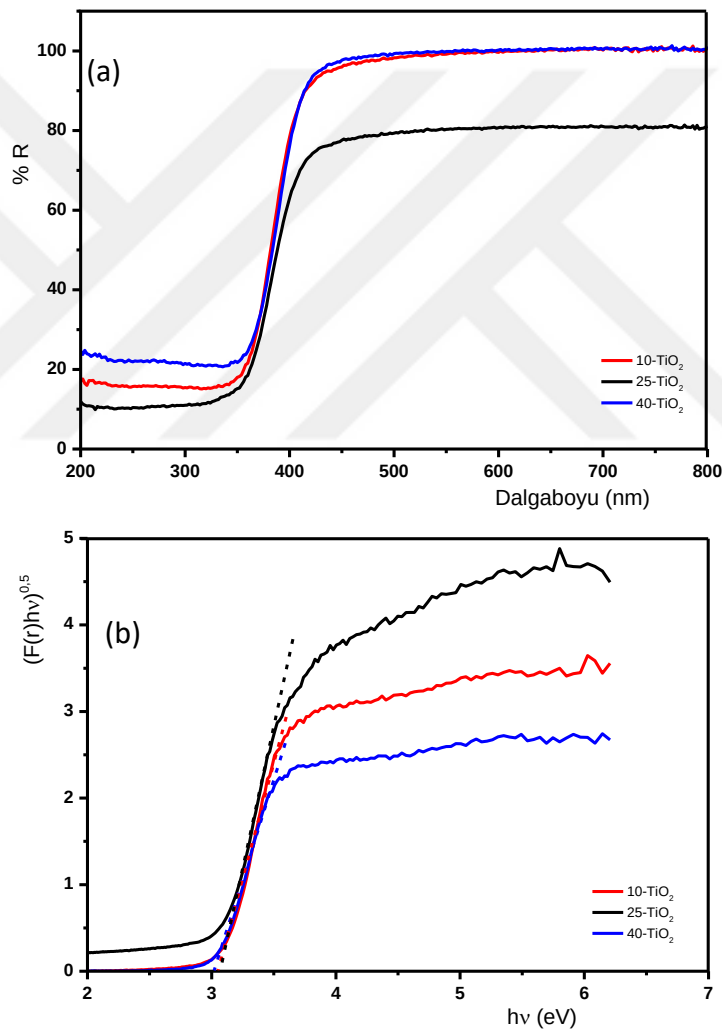
Çizelge 7.7'de ise örneklere ait yüzey alanı, gözenek hacmi (V_{gözenek}) ve gözenek yarıçapı (r_{gözenek}) değerleri yer almaktadır. 0,05-TiO₂ ve 0,1-TiO₂ örneklerinin gözenek hacmi

hemen hemen aynı olup, 0,05-TiO₂ örneğinin yüzey alanı daha büyüktür. 0,15-TiO₂ örneğinin gözenek hacmi ve gözenek yarıçapı en yüksek olan örnektir.

7.2.6 TiO₂ Örneklerinin UV-DRS Analizi

Asit katalizli sol jel yöntemi ve modifiye sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin UV-DRS analizleri yapılmıştır. İncelenen örneklerin kalsinasyonu 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile yapılmıştır.

7.2.6.1 I. Yöntem ile Sentezlenen TiO₂ Nanopartiküllerinin UV-DRS Analizi



Şekil 7. 31 I. Yöntem ile sentezlenen farklı konsantrasyonlardaki TiO₂ örneklerinin UV-DRS spektrumları a) Reflaktans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflaktans spektrumu

500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsine edilen farklı TiO_2 konsantrasyonları içeren örneklerin UV-DRS spektrumları Şekil 7.31’de yer almaktadır. Görüldüğü gibi, örneklerin 340 nm civarında keskin bir absorbands eşiği bulunmaktadır. Bu absorbands, üç örnekte de 420 nm’ ye kadar devam etmektedir.

Band boşluğu enerjileri Bölüm 6’ da yer alan Kubelka-Munk eşitliğinin (Eşitlik 6.4) kullanılması ve çizilen Tauc doğrusunun teğetinin $h\nu$ eksenine ile kesim noktası değerinden hesaplanmıştır.

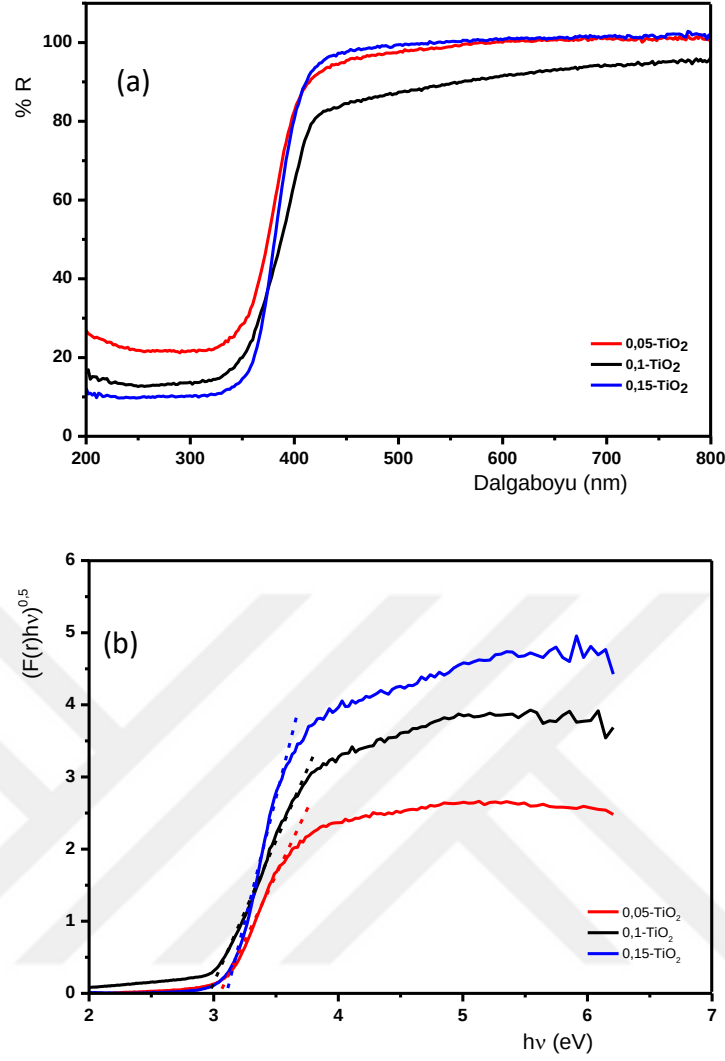
10- TiO_2 , 25- TiO_2 , 40- TiO_2 örneklerinin band boşluğu enerjileri sırası ile 3,04, 3,05, 3,02 eV olarak bulunmuştur. Bu değerler, sırası ile 10- TiO_2 , 25- TiO_2 , 40- TiO_2 örnekleri için 408, 406, 410 nm’ ye karşı gelmektedir. Bu sonuç, örneklerdeki TiO_2 konsantrasyonunun band boşluğu üzerinde büyük bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

7.2.6.2 II. Yöntem ile Sentezlenen TiO_2 Örneklerinin UV-DRS Analizi

500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsine edilen farklı TiO_2 konsantrasyonları içeren örneklerin UV-DRS spektrumları Şekil 7.32’de yer almaktadır. Görüldüğü gibi, örneklerin 325 nm civarında keskin bir absorbands eşiği bulunmaktadır. Bu absorbands, üç örnekte de 420-435 nm’ ye kadar devam etmektedir.

Band boşluğu enerjileri Bölüm 6’ da yer alan Kubelka-Munk eşitliğinin (Eşitlik 6.4) kullanılması ve çizilen Tauc doğrusunun teğetinin $h\nu$ eksenine ile kesim noktası değerinden hesaplanmıştır.

0,05- TiO_2 , 0,1- TiO_2 , 0,15- TiO_2 örneklerinin band boşluğu enerjileri sırası ile 3,07, 2,98, 3,11 eV olarak bulunmuştur. Bu değerler, sırası ile 0,05- TiO_2 , 0,1- TiO_2 , 0,15- TiO_2 örnekleri için 404, 416, 399 nm’ ye karşı gelmektedir. Bu sonuç, örneklerdeki TiO_2 konsantrasyonunun band boşluğu üzerinde büyük bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Ancak, band boşluğu en düşük olduğundan bu üç örnek arasında 0,1- TiO_2 ’ nin optikçe en aktif olduğu kabul edilmiştir.



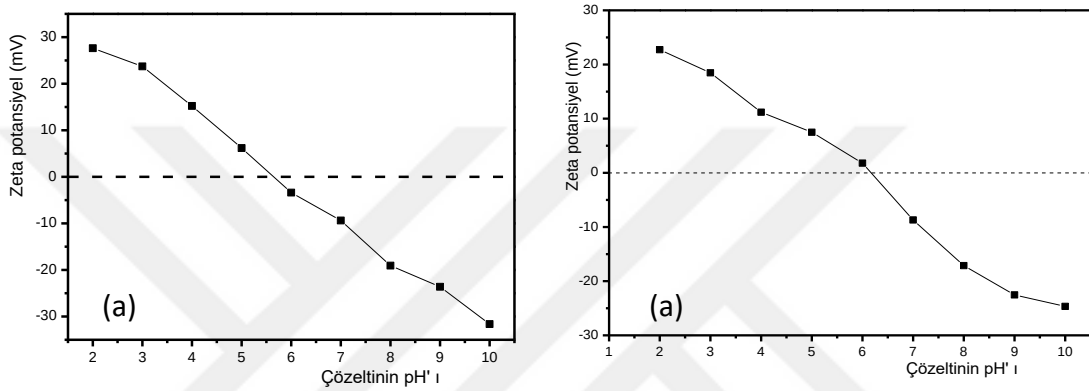
Şekil 7. 32 II. Yöntem ile sentezlenen farklı konsantrasyonlardaki TiO₂ örneklerinin UV-DRS spektrumları a) reflaktans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflaktans spektrumu

7.2.7 TiO₂ Nanopartiküllerinin Zeta Potansiyelleri ve IEP Değerleri

I. Yöntem ile sentezlenen 25-TiO₂ örneği ve II. Yöntem ile sentezlenen 0,1-TiO₂ örneği için zeta potansiyel-pH eğrisi Şekil 7.33' de gösterilmiştir. Zeta potansiyel-pH eğrileri, TiO₂ yüzeyinin karakterini incelemek amacı ile çizilmiştir. İncelenen örneklerin konsantrasyonu 1 g/L olacak şekilde çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH' ı 2-10 arasında incelenmiştir. pH ayarı 0,1 g/L NaOH ve 0,1 g/L HCl ile yapılmıştır.

TiO₂' nin doğal yapısı pH değişiminden etkilenmektedir. Asidik koşullarda yüzeyi pozitif yüklü ve bazik koşullarda ise negatif yüklüdür. Asidik çözelti içerisinde TiO₂ yüzeyi

TiOH_2^+ ve bazik çözelti içerisinde TiO^- formunda bulunmaktadır. Bu sayede, pH durumu incelenerek TiO_2 çözeltisinde baskın yüzey türü belirlenebilmektedir. İzoelektrik nokta (IEP) zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktadır ve hidroksil iyonları için yüzeyin adsorpsiyon yeteneğini pH değerine bağlı olarak tanımlar. Anatazin IEP değeri 6,8 olarak literatürde verilmektedir. Düşük IEP değerinde, hidroksil iyonlarının TiO_2 yüzeyindeki adsorpsiyonu artar. Fotokatalitik aktivite de yüzeyde bulunan hidroksil iyonlarının konsantrasyonu ile orantılıdır. Şekil 7.33' den görüldüğü üzere, 25- TiO_2 ' nin IEP değeri 5,65, 0,1- TiO_2 ' nin IEP değeri de 6,14 olarak bulunmuştur.



Şekil 7. 33 TiO_2 örneklerinin Zeta potansiyelleri a) 25- TiO_2 (b) 0,1- TiO_2

7.3 Hazırlanan TiO_2 Mikro Partiküllerinin Karakterizasyonu

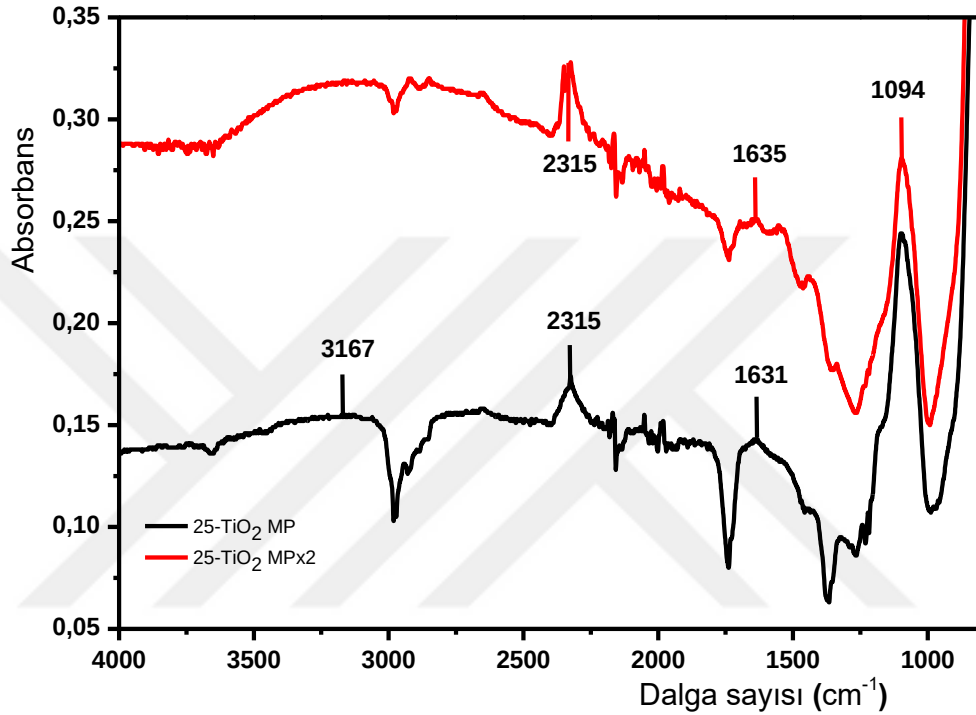
7.3.1 TiO_2 Mikro Partiküllerinin FT-IR Analizi

I. ve II. Yöntem ile hazırlanan tek katlı ve iki katlı TiO_2 mikro partiküllerinin FT-IR analizi yapılmıştır. Örnekler optimum kalsinasyon sıcaklığı ve süresi olan 500°C ve 5 saat süre ile kalsine edilmiştir.

7.3.1.1 I. Yöntem ile Hazırlanan TiO_2 Mikro Partikülleri

Şekil 7.34'de ise 25- TiO_2 MP ve 25- TiO_2 MPx2 örneklerinin FT-IR spektrumları yer almaktadır. 25- TiO_2 MP örneğinin spektrumunda, 3162 cm^{-1} geniş bir band ve 1658 cm^{-1} de orta şiddette bir pik yer almaktadır. Bu pikler, OH gruplarındaki O-H gerilmesine ve adsorbe olan su moleküllerinin H-O-H bükülmesine karşılık gelmektedir. 25- TiO_2 MP örneğinin spektrumunda, 2315 cm^{-1} dalga sayısında bulunan pik ise - $\text{Ti-OCH}_2\text{CH}_3$ gibi reaksiyona girmeyen etoksi gruplarının gerilmesi sonucunda

oluşabilmektedir. Biyoşablon olarak kullanılan pirinç kapçığında bulunan silikaya ait şiddetli pik 1094 cm^{-1} 'de yer almaktadır. İki kat ile kaplama yapılması pik şiddetlerinde bir azalmaya sebep olmuştur. 3167 cm^{-1} ve 1631 cm^{-1} dalga sayısında yer alan iki pikin şiddetindeki azalma, TiO_2 yüzeyinde OH gruplarının tek kat kaplama yapılan örneklerle kıyas ile azaldığını göstermektedir. Bunun nedeni, yapılan iki kurutma işlemi sırasında suyun uzaklaştırılması olarak açıklanabilmektedir.

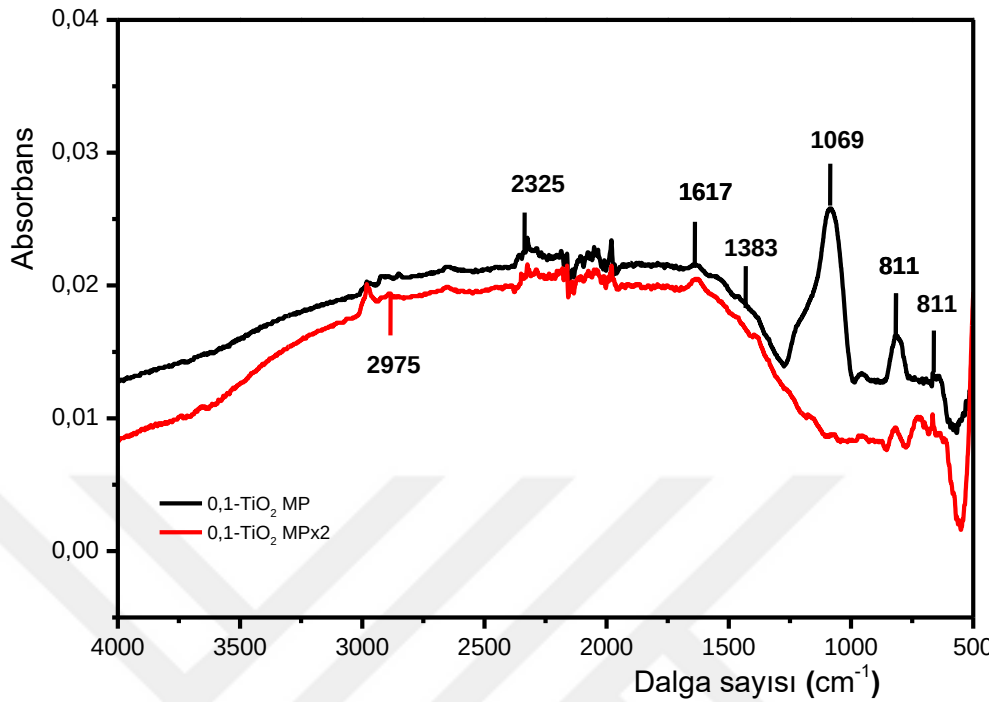


Şekil 7. 34 I. Yöntem ile hazırlanan 25- TiO_2 MP ve 25- TiO_2 MPx2 örneklerinin FT-IR spektrumları

7.3.1.2 II. Yöntem ile Hazırlanan TiO_2 Mikro Partikülleri

Şekil 7.35'de 0,1-MP TiO_2 ve 0,1-MPx2 TiO_2 örneklerine ait FT-IR spektrumları görülmektedir. 1069 cm^{-1} in altındaki bölgede Ti-O gerilme ve O-Ti-O bükülme titreşimlerine karşılık gelen pikler görülmektedir. 1617 cm^{-1} de bulunan pik ise OH gruplarındaki O-H gerilmesine karşılık gelmektedir. 2325 cm^{-1} deki pik ise -Ti-OCH₂CH₃ gibi reaksiyona girmeyen etoksi gruplarının gerilmesi sonucunda oluşabilmektedir. İki kat ile kaplama yapılması pik şiddetlerinde bir azalmaya sebep olmuştur. İki kat kaplama yapılan örnekte, özellikle 1069 cm^{-1} dalga sayısında yer alan silika pikine ait

olan pikin şiddetinde büyük bir azalma görülmüştür. Bunun nedeni, örnekteki TiO_2 miktarının artması ve silika miktarının oran olarak azalmasıdır.



Şekil 7. 35 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1- TiO_2 MP ve 0,1- TiO_2 MPx2 örneklerinin FT-IR spektrumu

7.3.2 TiO_2 Mikro Partiküllerin Kristal Yapısı

Asit katalizli sol jel yöntemi (I. yöntem) ve modifiye sol-jel yöntemi (II. yöntem) ile hazırlanan tek katlı ve iki katlı TiO_2 mikro partiküllerinin kristal fazlarını, kristal yapılarını ve kristal boyutlarını belirleyebilmek amacı ile XRD analizleri yapılmıştır. İncelenen örneklerin kalsinasyon sıcaklığı 500°C ve kalsinasyon süresi 5 saattir.

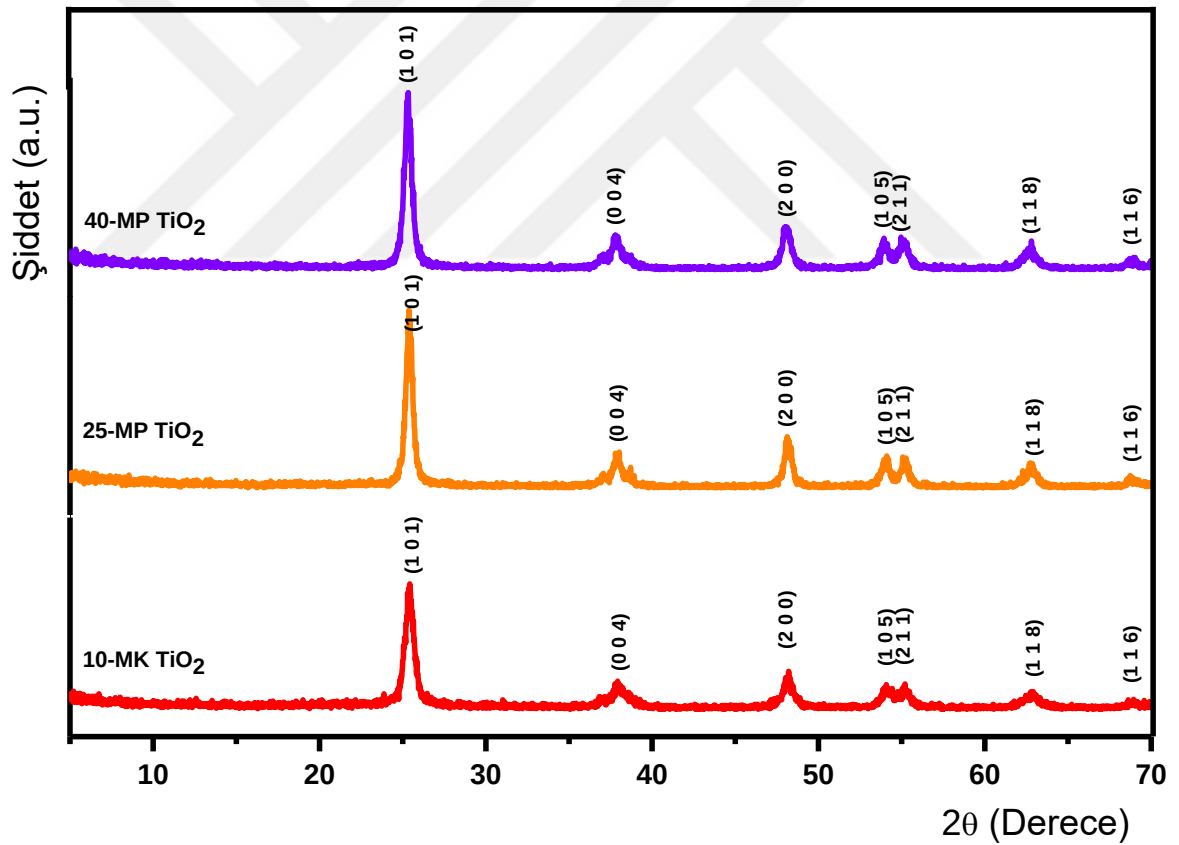
7.3.2.1 I. Yöntem ile Hazırlanan TiO_2 Mikro Partiküllerinin XRD analizi

TiO_2 konsantrasyonunun kristal yapıya etkisini belirlemek amacı ile 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsine edilen 10- TiO_2 MP, 25- TiO_2 MP, ve 40- TiO_2 MP örneklerinin XRD analizleri yapılmıştır.

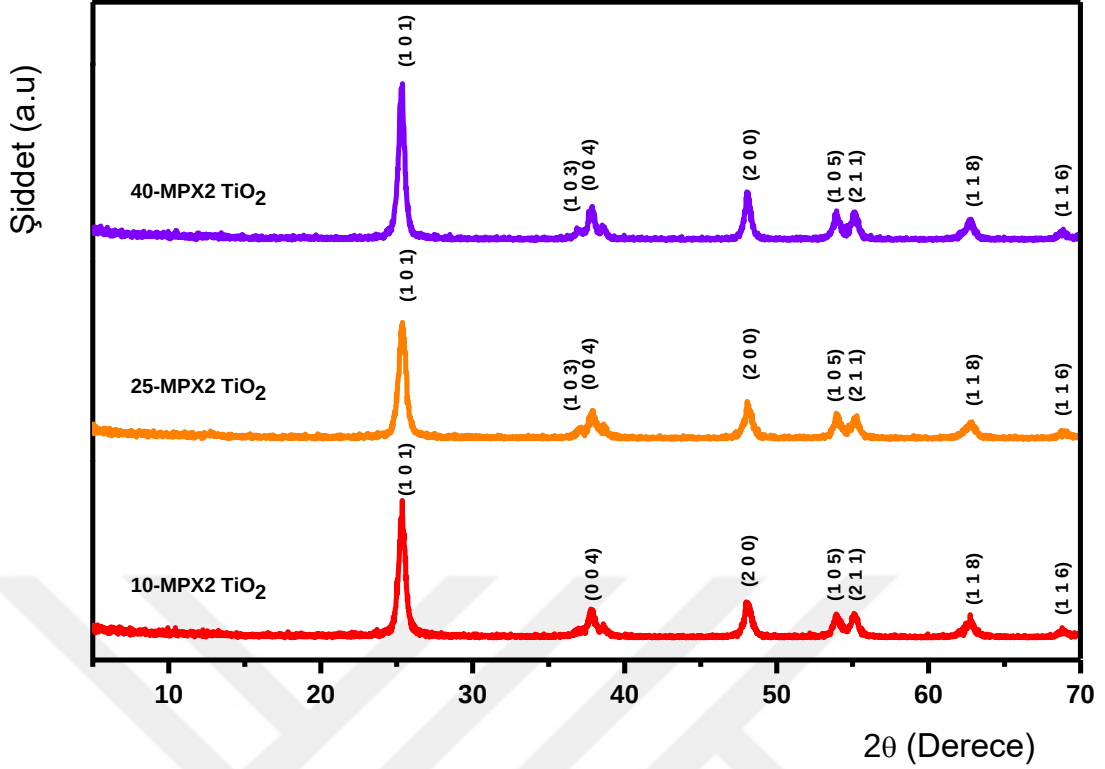
Şekil 7.36' dan görüldüğü gibi, üç örnekte de sadece anataza ait karakteristik pikler bulunmaktadır. 25- TiO_2 MP örneğinin difraktogramında, anataz fazına ait 7 ayrı pik belirlenmiştir. Bu pikler sırası ile anatazın (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (1 1 8)

ve (1 1 6) düzlemlerine karşı gelmektedir. Pikler, $25,38^\circ$, $38,02^\circ$, $48,12^\circ$, $54,20^\circ$, $55,29^\circ$, $62,84^\circ$ ve $68,98^\circ$ de yer almaktadır. Bu değerlerin 25-TiO₂ örneğine ait XRD spektrumundan farkı (1 0 3) düzlemine karşı gelen pikin olmayışı ve (1 0 1) düzlemine ait olan açının az da olsa daha büyük bir açığa kaymasıdır. Bunun nedeni, piringç kapçığındaki bazı iyonların kristal yapıya girmiş olması ile açıklanabilir. Şekil 7.36'daki difraktogramlardan da görüldüğü gibi, kaplamadaki TiO₂ konsantrasyonu arttıkça pik şiddetleri de artmaktadır.

TiO₂ konsantrasyonunun kristal yapıya olan etkisi iki kat kaplamanın yapıldığı 10-TiO₂ MPx2, 25-TiO₂ MPx2 ve 40-TiO₂ MPx2 örneklerinin XRD analizleri yapılarak belirlenmiştir. İncelenen örnekler 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsine edilmiştir ve difraktogramları Şekil 7.37'de gösterilmiştir.



Şekil 7. 36 I. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyondaki TiO₂ MP örneklerinin XRD difraktogramları



Şekil 7. 37 I. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyondaki TiO₂ MPx₂ örneklerinin XRD difraktogramları

Şekil 7.37’de yer alan üç difraktogramda sadece anataza ait karakteristik pikler bulunmaktadır. 25-TiO₂ MPx₂ örneğinin difraktogramında, anataz fazına ait 8 ayrı pik belirlenmiştir. Bu pikler sırası ile anatazın ile (1 0 1), (1 0 3), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (1 1 8) ve (1 1 6) düzlemlerine karşı gelmektedir. Pikler, 25,38°, 36,86°, 37,92°, 48,14°, 54,14°, 55,28°, 62,84° ve 69,02°’ de yer almaktadır. 10-TiO₂ MPx₂ örneğinin difraktogramında, (1 0 3) düzlemine karşılık gelen pik gözlenmemiştir. Konsantrasyon artışına bağlı olarak piklerin şiddeti artmaktadır. Difraktogramlarda yer alan piklerde az da olsa bir kayma saptanmıştır.

Çizelge 7.8’de 500°C sıcaklıkta 5 saat kalsine edilen örneklerin kristal büyüklükleri gösterilmiştir. Görüldüğü üzere, kristallerin büyüklüğüne TiO₂ konsantrasyonunun bir etkisi olmamıştır. Kristal boyutları sırası ile 15,46 nm, 18,82 nm ve 17,30 nm olarak belirlenmiştir. İki kat kaplama yapılan 10-TiO₂ MPx₂, 25-TiO₂ MPx₂, 40-TiO₂ MPx₂ örneklerinin ise kristal boyutları ise sırası ile 12,97 nm, 24,54 nm ve 20,17 nm olarak

belirlenmiştir. İki kat kaplama yapılan örneklerde, TiO_2 konsantrasyonunun çok az bir etkisinin olduğu görülmüştür.

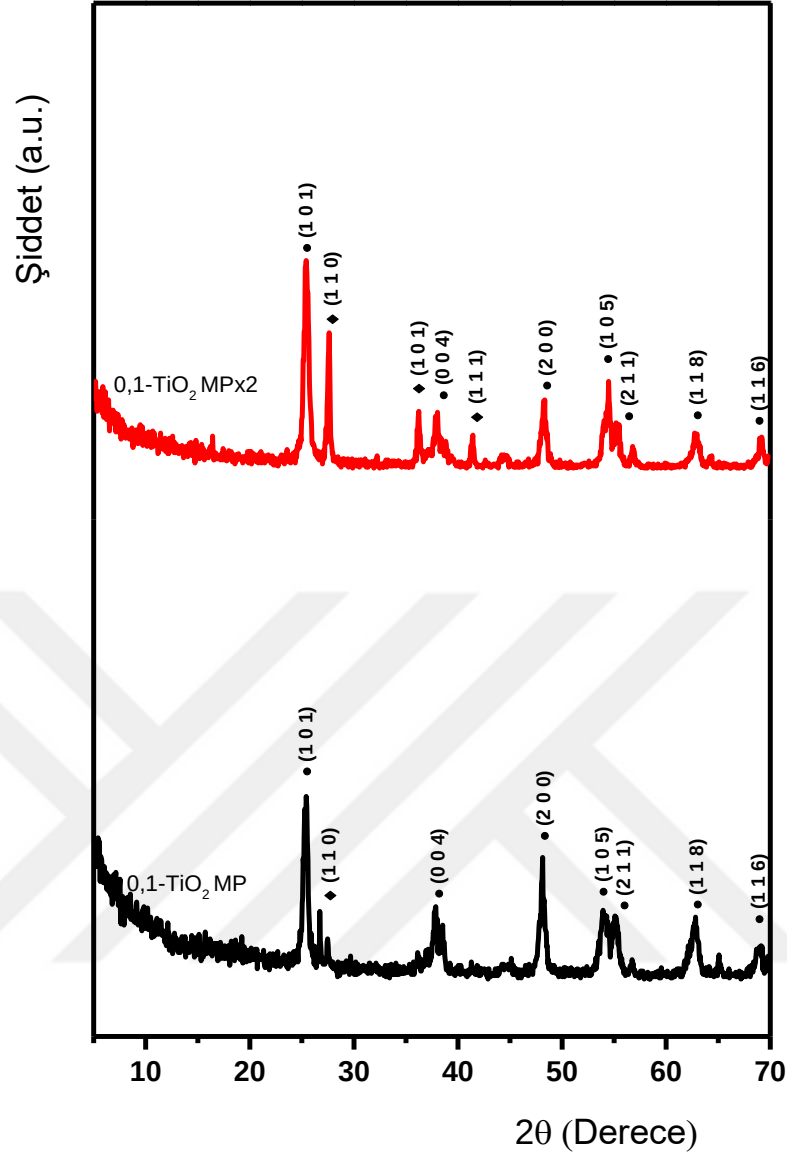
Çizelge 7. 8 I. Yöntem ile hazırlanan TiO_2 mikro partiküllerinin XRD parametreleri ve tanecik boyutu

TiO_2 Örnekleri	FWHM (°)	2θ (°)	Faz Bileşeni	hkl düzlemi	Kristal Boyutu (nm)	Kafes Sabitleri a=b	c
10- TiO_2 MP 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,526	25,42	Anataz	(1 0 1)	15,46	2,605	2,692
25- TiO_2 MP 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,433	25,38	Anataz	(1 0 1)	18,82	2,750	2,559
40- TiO_2 MP 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,471	25,34	Anataz	(1 0 1)	17,30	2,753	2,560
10- TiO_2 MPx2 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,431	25,36	Anataz	(1 0 1)	12,97	2,605	2,559
25- TiO_2 MPx2 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,511	25,34	Anataz	(1 0 1)	24,54	2,750	2,560
40- TiO_2 MPx2 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,444	25,34	Anataz	(1 0 1)	20,17	2,750	2,559

Çizelge 7.7 ve 7.8' deki kristal büyüklükleri Çizelge 7.3 ve 7.4' deki TiO_2 kristal büyüklükleri ile karşılaştırıldığında kaplamanın kristal büyüklüğü üzerinde azaltıcı bir rolü olduğu saptanmıştır. İki kat kaplama kristal büyüklüğünü arttırmaktadır. Bunun nedeni, kristal yapıya girmiş olan iyonların yapıda deformasyon oluşturmaları şeklinde açıklanabilir.

7.3.2.2 II. Yöntem ile Hazırlanan TiO_2 Mikro Partiküllerinin XRD analizi

II. yöntem ile hazırlanan 0,1- TiO_2 MP ve 0,1- TiO_2 MPx2 örneklerinin kristal yapısı incelenmiştir ve bu örneklerle ait difraktogramlar Şekil 7.38'de yer almaktadır. İncelenen örnekler 500°C kalsinasyon sıcaklığında ve 5 saat süre ile kalsine edilmiştir.



Şekil 7. 38 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1- TiO₂ MP ve 0,1- TiO₂ MPx₂ örneklerinin XRD difraktogramları

0,1-TiO₂ MP örneğinin difraktogramı incelendiğinde, anataz ve rutil fazlarının oluştuğu görülmektedir. Bu pikler sırası ile anatazın (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (1 1 8) ve (1 1 6) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Pikler, 25,47°, 37,81°, 48,14°, 53,98°, 55,15°, 62,78° ve 69,08°'de yer almaktadır. Difraktogramda 27,59°'de (1 1 0) rutil düzlemine karşılık gelen çok ufak bir pik mevcuttur. Bu nedenle, 0,1-TiO₂ MP örneğinde az miktarda rutil fazı bulunmaktadır ve başlıca faz anataz fazıdır.

0,1-TiO₂ MPx₂ örneğinin difraktogramında anataz ve rutil fazlarının oluştuğu görülmekte ve rutil fazının oranı oldukça arttığı saptanmıştır. Difraktogramda rutil

fazına ait iki yeni pik görülmüştür. Bu pikler, $36,17^\circ$, $41,46^\circ$ da yer almaktadır ve sırası ile (1 0 1), (1 1 1) düzlemlerine aittir. İki difraktogramda da pirinç kapçığına ait bir pik saptanmamıştır. Çizelge 7.8’ de 0,1-TiO₂ MP ve 0,1-TiO₂ MPx2 örneklerine ait XRD parametreleri yer almaktadır. Tek kat kaplı MP örneğinde kristal boyutunda bir azalma olmuştur. MPx2 örneğinin kristal boyutunda ise çok az oranda bir artış olmuştur.

Çizelge 7. 9 II. Yöntem ile hazırlanan TiO₂ mikro partiküllerinin XRD parametreleri ve tanecik boyutu

TiO ₂ Örnekleri	FWHM (°)	2θ (°)	Faz Bileşeni	hkl düzlemi	Kristalin Tanecik Boyutu (nm)	Kafes Sabitleri a=b c	
0,1-TiO ₂ MP 500°C’de 5 saat kalsinasyon	0,492	25,48	Anataz Rutil	(1 0 1) (1 1 0)	16,57	2,750	2,550
0,1-TiO ₂ MPx2 500°C’de 5 saat kalsinasyon	0,443	25,40	Anataz Rutil	(1 0 1) (1 1 0)	18,41	2,745	2,561

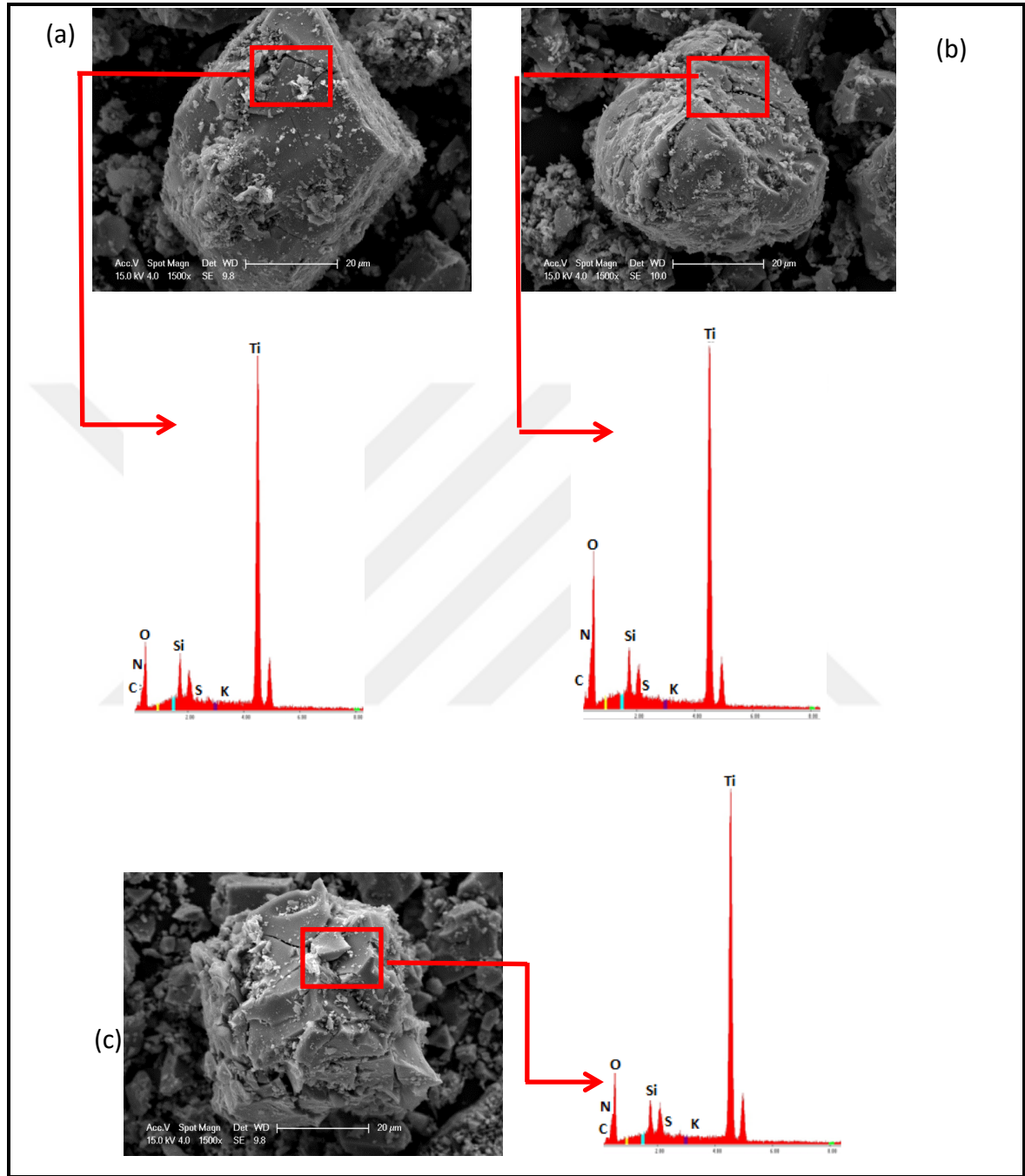
7.3.3 TiO₂ Mikro Partiküllerinin Morfolojisi

Asit katalizli sol-jel yöntemi (I. Yöntem) ve modifiye sol-jel yöntemi (II. Yöntem) ile hazırlanan tek katlı ve iki katlı TiO₂ mikro partiküllerinin morfolojik özelliklerini belirleyebilmek amacı ile ESEM görüntüleri saptanmıştır. İncelenen örneklerin kalsinasyon sıcaklığı 500°C ve kalsinasyon süresi 5 saattir.

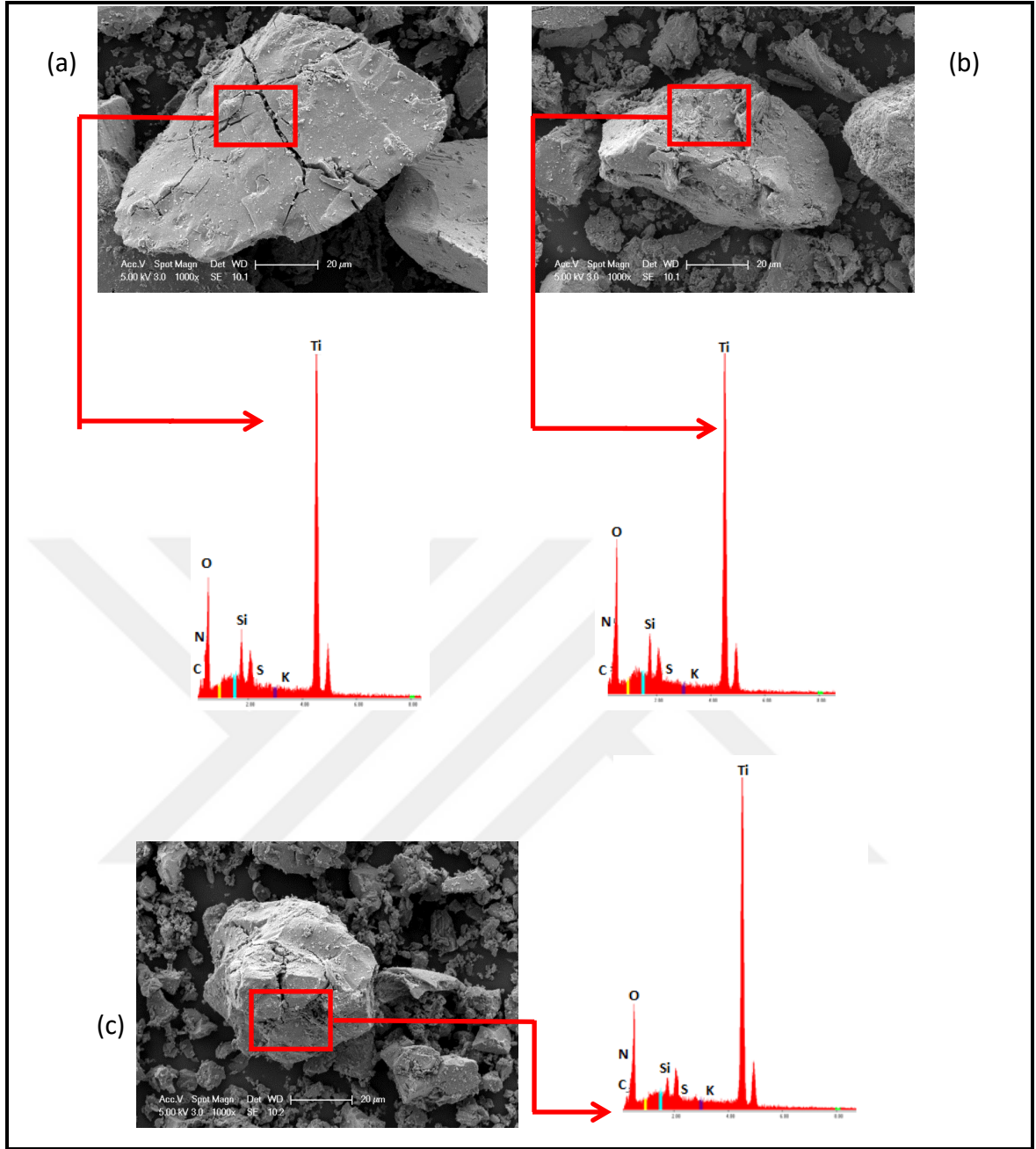
7.3.3.1 I. Yöntem ile Hazırlanan TiO₂ Mikro Partiküllerinin Morfolojisi

10-TiO₂ MP, 25-TiO₂ MP ve 40-TiO₂ MP örneklerinin ESEM görüntüleri Şekil 7.39’da gösterilmiştir. Tüm örneklerde, kaplama sonucunda elde edilen mikro partikülün şeklinin pirinç kapçığı şekli ile aynı olduğu gözlenmiştir. 10-TiO₂ MP örneğinin, keskin kenarlara ve düz bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Aynı zamanda, 40-TiO₂ MP örneğinin de keskin kenarlara sahip olduğu görülmektedir. Ancak, 40-TiO₂ MP örneği daha fazla deforme olmuştur ve yüzeyinin üzerinde kümeleşen tabaka oluşturmamış tanecikler bulunmaktadır. 25-TiO₂ MP örneğinde de deformasyonun ve yüzeyinde

çatlakların olduğu görülmektedir. Çizelge 7.10' dan görüldüğü üzere, TiO_2 örneklerinin EDX spektrumunda pirinç kapçığının yapısında bulunan C, N, Si ve S saptanmıştır.



Şekil 7. 39 I. Yöntem ile hazırlanan TiO_2 mikro partiküllerinin ESEM micrografları ve EDX spektrumları (x1500) 10-TiO₂ MP, (b) 25-TiO₂ MP, (c) 40-TiO₂ MP



Şekil 7. 40 I. Yöntem ile hazırlanan TiO_2 örneklerinin ESEM micrografları ve EDX spektrumları ($\times 1000$) 10- TiO_2 MPx2, (b) 25- TiO_2 MPx2, (c) 40- TiO_2 MPx2

Şekil 7.40'da 10-MPx2 TiO_2 , 25-MPx2 TiO_2 ve 40-MPx2 TiO_2 örneklerinin ESEM görüntülerinde, iki kat kaplamanın kümeleşmeye sebep olduğu görülmektedir. Özellikle, TiO_2 konsantrasyonunun yüksek olduğu 40- TiO_2 MPx2 örneğinde, taneciklerin yığılması ve kümeleşmesi belirgindir. Ayrıca, pirinç kapçığının sebep olduğu deformasyonların olduğu görülmektedir. Tüm örneklerde, kaplama sonucunda elde edilen mikro partikülün şeklinin pirinç kapçığı şekli ile aynı olduğu gözlenmiştir. Örneklerin yüzeylerinin düz, çatlak ve keskin köşeli oldukları görülmektedir. Çizelge

7.10'da görüldüğü üzere, TiO₂ örneklerinin EDX spektrumunda pirinç kapçığının yapısında bulunan C, N, Si ve S saptanmıştır.

Çizelge 7. 10 I. Yöntem ile hazırlanan TiO₂ mikro partiküllerinin EDX sonuçları

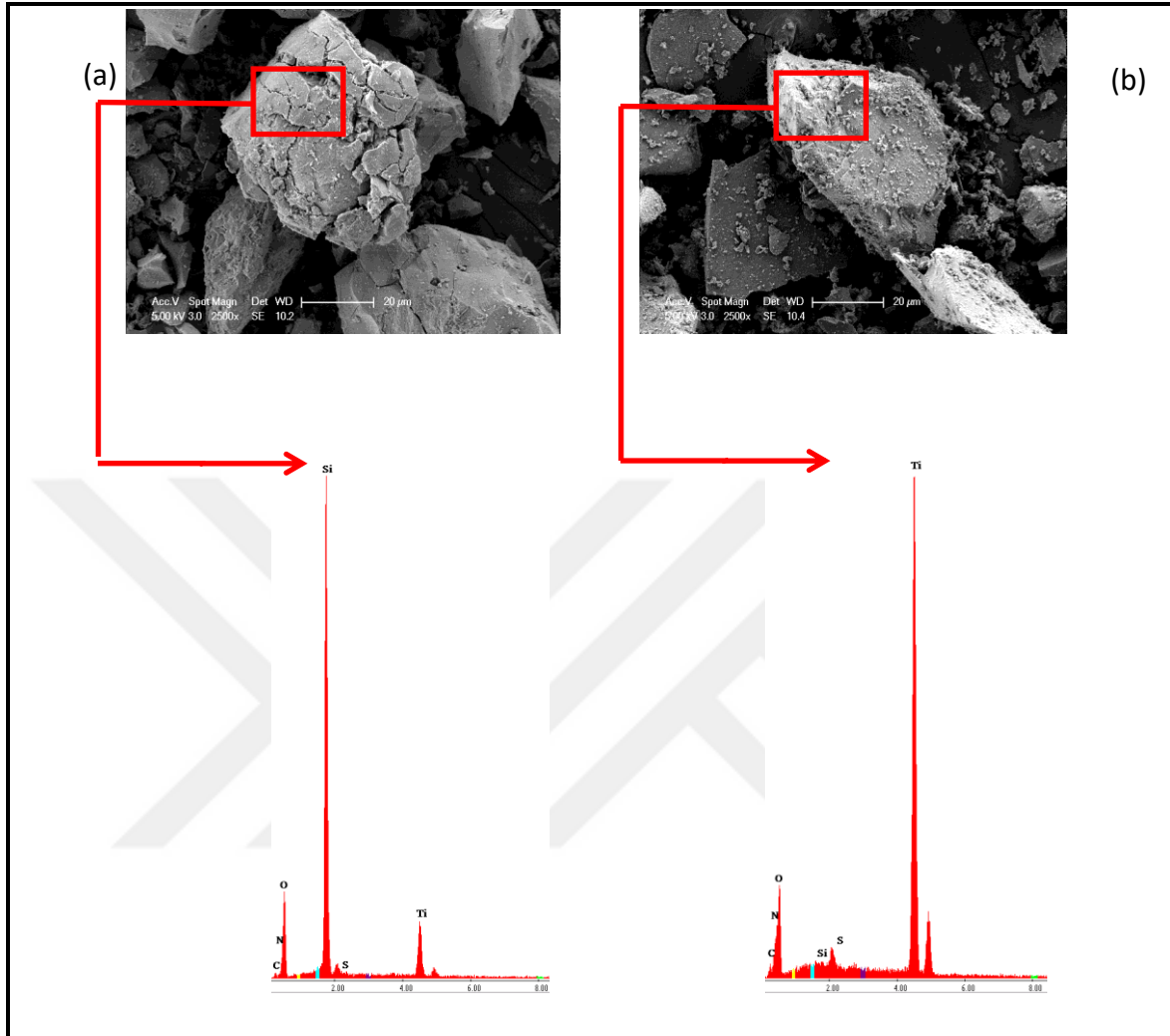
TiO ₂ Örnekleri	C (%)	N (%)	O (%)	Si (%)	S (%)	K (%)	Ti (%)
10-TiO ₂ MP 500 ⁰ C'de 5 saat kalsinasyon	1,53	4,08	15,61	3,36	0,39	0,14	74,60
25-TiO ₂ MP 500 ⁰ C'de 5 saat kalsinasyon	2,09	5,32	30,58	2,82	0,29	0,07	58,83
40-TiO ₂ MP 500 ⁰ C'de 5 saat kalsinasyon	1,83	3,24	23,03	2,85	0,35	0,04	68,65
10-TiO ₂ MPx2 500 ⁰ C'de 5 saat kalsinasyon	2,77	5,43	27,55	2,69	0,18	-	61,38
25-TiO ₂ MPx2 500 ⁰ C'de 5 saat kalsinasyon	2,63	5,08	32,21	2,35	0,05	0,13	57,56
40-TiO ₂ MPx2 500 ⁰ C'de 5 saat kalsinasyon	1,86	3,54	28,13	1,33	-	0,10	65,04

7.3.3.2 II. Yöntem ile Sentezlenen TiO₂ Örneklerinin Morfolojisi

0,1-TiO₂ MP ve 0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin ESEM görüntüleri Şekil 7.41'de gösterilmiştir. Tüm örneklerde, kaplama sonucunda elde edilen mikro partikülün şeklinin pirinç kapçığı şekli ile aynı olduğu gözlenmiştir. 0,1-TiO₂ MP örneğinin köşeli bir geometrik yapıda olduğu ve çatlaklı bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. 0,1-TiO₂ MPx2 örneği de köşeli bir geometrik yapıda olup, daha keskin kenarlara sahiptir. Ancak, 0,1-TiO₂ MP örneği daha fazla deforme olmuştur ve yüzeyinin üzerinde derin çatlaklar bulunmaktadır. Buna karşın, 0,1-TiO₂ MPx2 örneğinin yüzeyi üzerinde çatlak oluşumu daha az olup, kümeleşme ise oldukça fazladır.

Herbir örneğin EDX spektrumlarında, C, N, O, Si, S ve Ti elementlerinin olduğu bulunmuştur. 0,1-TiO₂ MP örneğinin EDX spektrumunda, C, N, O, Si, S, Ti elementleri ağırlıkça %5,69, %6,15, %29,95, %44,58, %0,52, %13,11 olarak bulunmuştur. 0,1-TiO₂

MPx2 örneğinin EDX spektrumunda ise C, N, O, Si, S, Ti elementleri ağırlıkça %2,54, %7,02, %30,84, %0,32, %0,11, %59,69 olarak bulunmuştur.



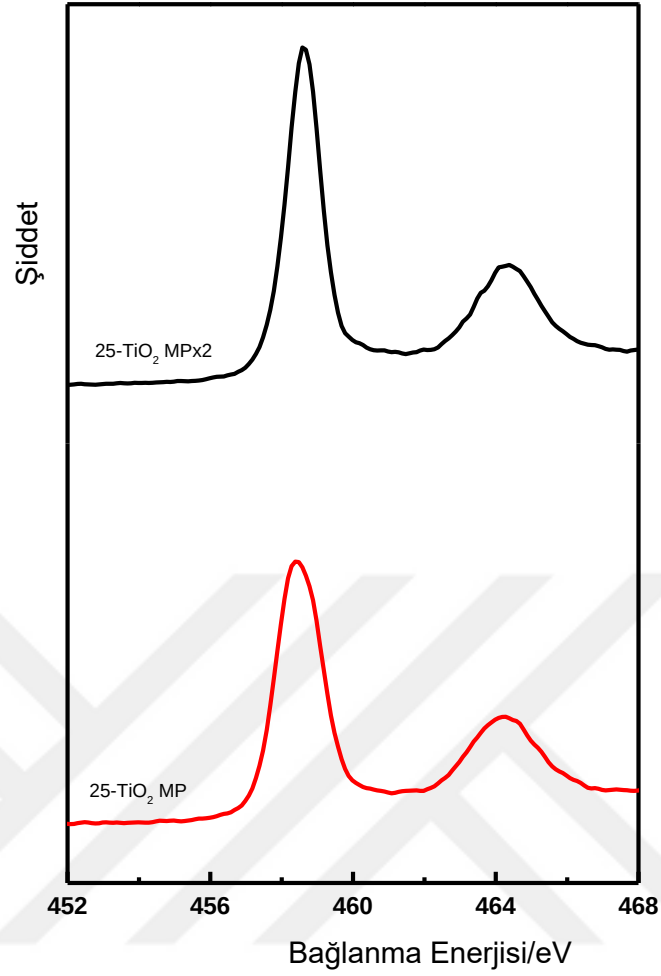
Şeki 7. 41 II. Yöntem ile hazırlanan TiO_2 örneklerinin ESEM microagrafları ve EDX spektrumları (x2500) (a) 0,1- TiO_2 MP, (b) 0,1- TiO_2 MPx2

7.3.4 TiO_2 Mikro Partiküllerinin XPS Analizi

Asit katalizli sol-jel yöntemi (I. Yöntem) ve modifiye sol-jel yöntemi (II. Yöntem) ile hazırlanan tek katlı ve iki katlı TiO_2 mikro partiküllerinin XPS analizleri yapılmıştır. İncelenen örneklerin kalsinasyonu 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile yapılmıştır.

7.3.4.1 I. Yöntem ile Hazırlanan TiO_2 Mikro Partiküllerinin XPS Analizi

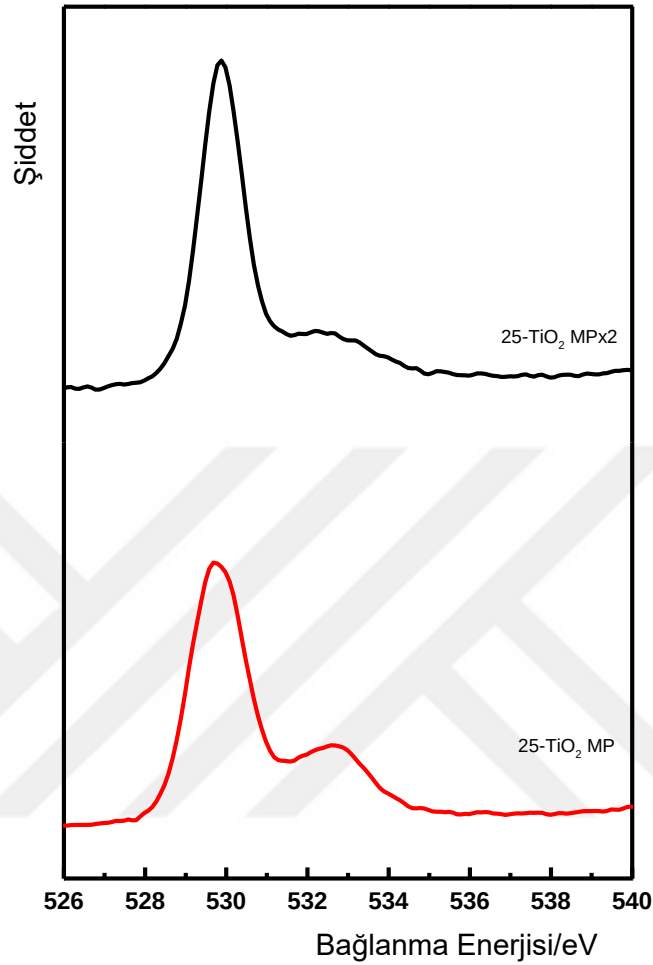
Şekil 7.42’de gösterilen XPS spektrumlarında, 460 eV civarında Ti 2p bölgesi incelenmiştir.



Şekil 7. 42 I. Yöntem ile hazırlanan 25-TiO₂ MP ve 25-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS Ti 2p spektrumları

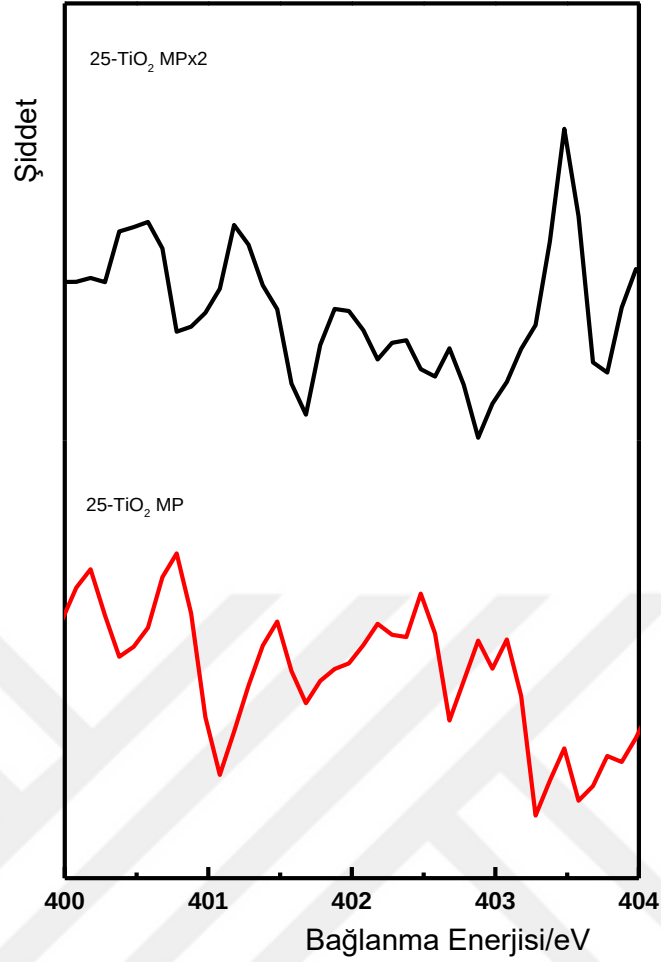
Şekil 7.42’de 25-TiO₂ MP örneğinin spektrumunda, 458,50 eV ve 464,25 eV’ da yer alan iki pik ve 25-TiO₂ MPx2 örneğinin spektrumunda 458,63 eV ve 464,37 eV’ da bulunan iki pik Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2} spin-orbital yarılmaya ait elektronlara aittir. Bu bulgu da örneklerdeki titanyumun Ti⁴⁺ halinde bulunduğunu göstermektedir. Piklerin simetrikliği, kusursuz bir şekilde stokiometrik TiO₂ oluşunu göstermektedir. Hazırlanan TiO₂ mikro partiküllerde titanyumun bağlanma enerjisi, 25-TiO₂ örneğindeki titanyumun bağlanma enerjisinden daha yüksektir. Bu durum, TiO₂ kristal örgüsünde, titanyumun etrafındaki elektron yoğunluğunun azaldığını göstermektedir. Azalma nedeni, kristal örgüsüne pirinç kapçığından kaynaklanan titanyuma kıyasla daha elektronegatif atomların girmesi ile açıklanabilir. İki kat kaplamalı örneklerde,

bağlanma enerjisinin daha fazla artmış olması bunun bir göstergesidir. Kaplamanın artması iki kez işlem yapıldığından katkılanan iyonların miktarını arttırmıştır.



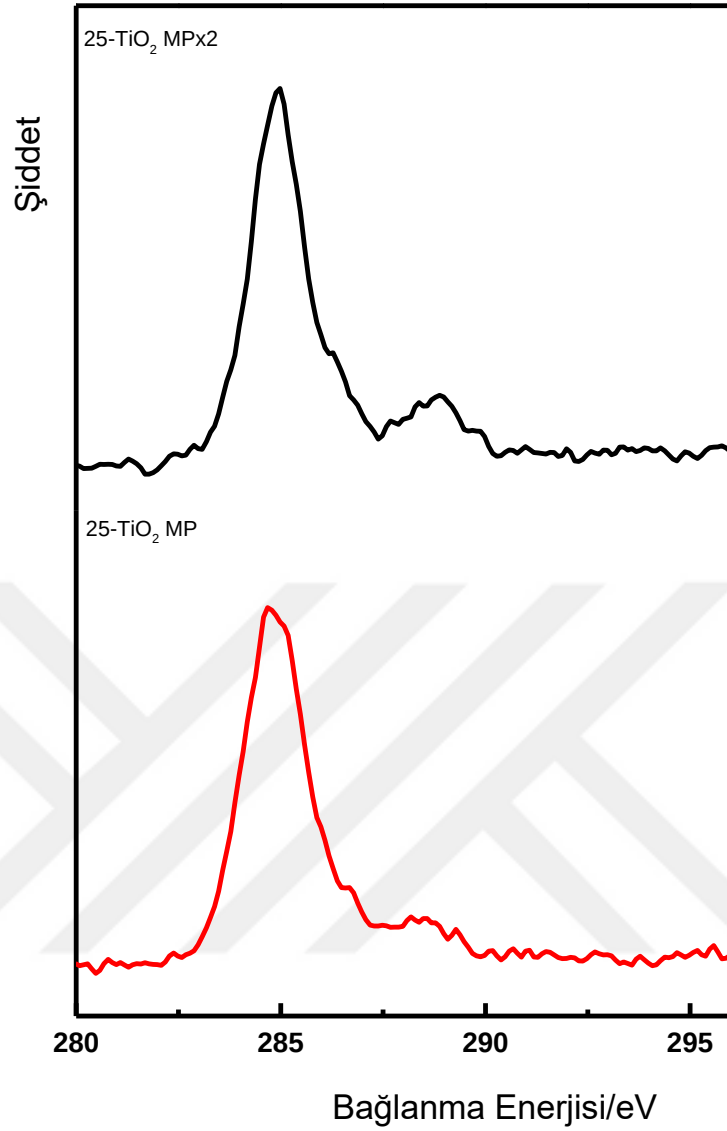
Şekil 7. 43 I. Yöntem ile hazırlanan 25-TiO₂ MP ve 25-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS O 1s spektrumları

Şekil 7.43’de gösterilen XPS spektrumlarında, 530 eV civarında O 1s bölgesi incelenmiştir. Şekil 7.43’de yer alan 25-TiO₂ MP ve 25-TiO₂ MPx2 örneklerinin O 1s pikinin bağlanma enerjisi sırası ile 529,79 eV, 529,87 eV olarak bulunmuştur. Bu pik metalik oksitlerdeki oksijene aittir. Spektrumda 532,45 ve 532,11 eV’da yer alan bir omuz görülmektedir ve sırası ile 25-TiO₂ MP ve 25-TiO₂ MPx2 örneklerine aittir. Bu pik ise, TiO₂ yüzeyinde adsorplanmış olan su moleküllerini veya hidroksil gruplarını işaret etmektedir ve 25-TiO₂ MPx2 örneğinde piklerin şiddetinde belirgin bir azalışın olduğu görülmüştür. Bu durum, iki kat kaplama yapılan örnekte adsorbe su molekülünün azaldığını göstermiştir.



Şekil 7. 44 I. Yöntem ile hazırlanan 25-TiO₂ MP ve 25-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS N 1s spektrumları

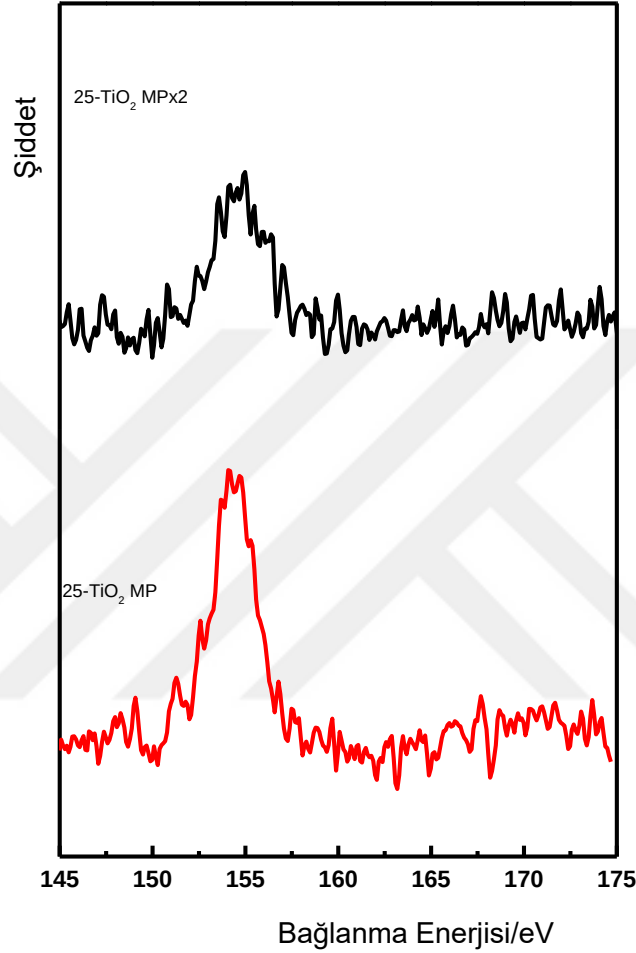
Şekil 7.44'deki XPS spektrumlarında, 400 eV civarında N 1s bölgesi incelenmiştir. N 1s'e ait olarak çok zayıf şiddette 400,75 eV da bir pik, 403,46 eV da ikinci bir pik elde edilmiştir. Kaplanmamış pirinç kapçığında, 399,28 eV' da bulunan bu pikin hazırlanan TiO₂ mikro partiküllerinde çok az yüksek değere kaydığı belirlenmiştir. Bu artışın nedeni, azot etrafında oksijen gibi daha elektronegatif atomların bulunmasıdır. Bu değer, O-Ti-N bağlarındaki azotu göstermektedir. Diğer taraftan, yüksek enerjili 403,48 eV'da pik bağlanma enerjisi TiN' deki azotun karakteristik bağlanma enerjisi 396,9 eV'dan daha büyük olduğundan azotun bir kısmının pozitif yüklü olduğunu göstermektedir. Bu tür azot, Ti-O-N bağlarında yer alabilir. İki pik de pirinç kapçığındaki azotun çok az da olsa TiO₂ örgüsüne girdiğini, mikro partiküllerde doğal katkılandırma olduğunu göstermektedir.



Şekil 7. 45 I. Yöntem ile hazırlanan 25-TiO₂ MP ve 25-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS C 1s spektrumları

Şekil 7.45'deki XPS spektrumlarında, 285-288 eV civarında C 1s bölgesi incelenmiştir. Şekil 7.45'de 25-TiO₂ MP örneğinin spektrumunda 284,82 ve 287,05 eV'da ve 25-TiO₂ MPx2 örneğinin ise spektrumunda 284,90 ve 287,52 eV'da iki pik bulunmaktadır. C 1s pikinin hazırlanan TiO₂ mikro partiküllerinde görülmesi pirinç kapçığının yapısında bulunan karbonun TiO₂ mikro partiküllerinde katkılandırmaya yol açtığını göstermektedir. Pirinç kapçığında 283,98 ve 285,42 eV'da bulunan C 1s piki, hazırlanan tek katlı ve iki katlı TiO₂ mikro partiküllerinde daha yüksek bağlanma enerjisine sahiptir. Bunun nedeni, elektronegatif oksijenin yapıda bulunması ile karbon

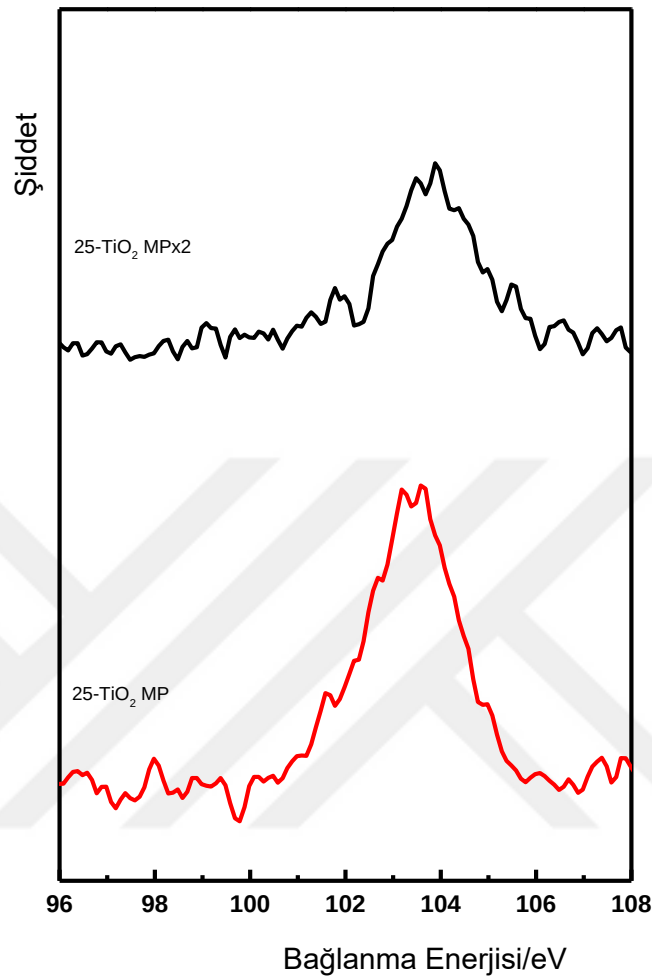
etrafındaki elektron yoğunluğunun azalması ile açıklanabilir. Ayrıca, iki kat kaplama yapılan TiO_2 MPx2 örneğinin 287,05 eV’da bulunan pik şiddetinde 25- TiO_2 MP örneğine kıyas ile azalma görülmüştür. 287,05, 287,52’de bulunan ve sırası ile 25- TiO_2 MP ve 25- TiO_2 MPx2 örneklerine ait olan piklerin Ti-C-O bağlarına karşılık geldiği saptanmıştır.



Şekil 7. 46 I. Yöntem ile hazırlanan 25- TiO_2 MP ve 25- TiO_2 MPx2 örneklerinin XPS S 2p spektrumları

Şekil 7.46’daki XPS spektrumlarında, 155 eV civarında S 2p bölgesi incelenmiştir. Şekil 7.46 ‘da 25- TiO_2 MP ve 25- TiO_2 MPx2 örneklerinin S 2p spektrumlarında 154,8 eV, 154,68 eV’da bulunan iki pik S $2p_{3/2}$ pikine karşılık gelmektedir. Her iki örneğin spektrumunda da S $2p_{3/2}$ pikinin bulunması, pirinç kapçığında bulunan kükürt ile katkılandırmanın olduğunu göstermektedir. Pirinç kapçığında kükürte ait bulunan S $2p_{3/2}$ piki 153,65 eV’da bulunmaktadır. 25- TiO_2 MP, 25- TiO_2 MPx2 örneklerinin kükürte ait bağlanma enerjisinin daha yüksek olmasının nedeni kükürt etrafında oksijen gibi

elektronegatif atomların olması ile açıklanabilir. Bu sayede, elektron yoğunluğu azalmış ve bağlanma enerjisi yükselmiştir.

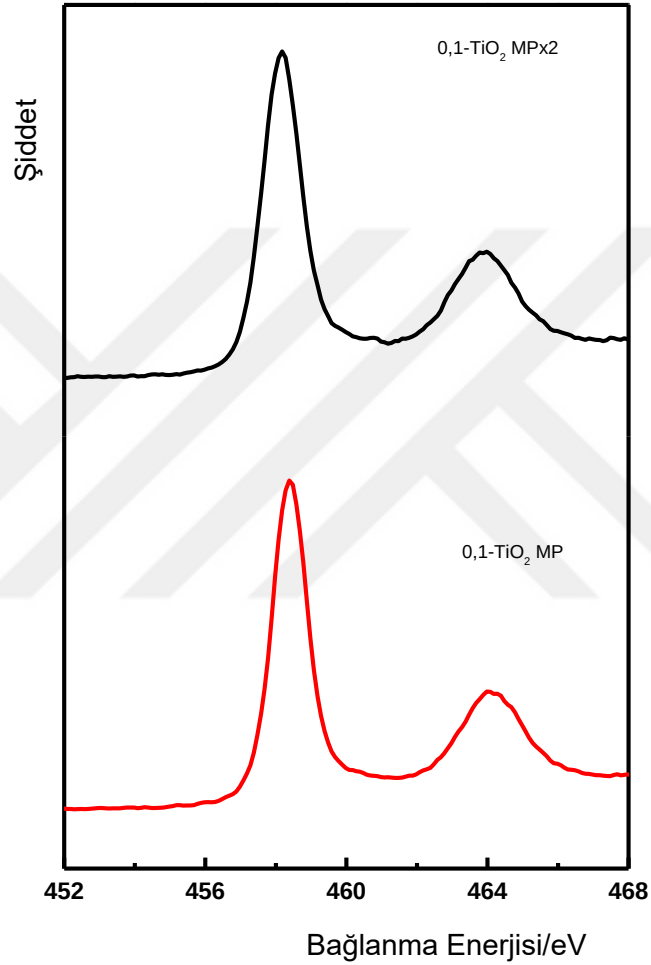


Şekil 7. 47 I. Yöntem ile hazırlanan 25-TiO₂ MP ve 25-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS Si 2p spektrumları

Şekil 7.47'deki XPS spektrumlarında, 103 eV civarında Si 2p bölgesi incelenmiştir. Şekil 7.47 'de 25-TiO₂ MP ve 25-TiO₂ MPx2 örneklerinin Si 2p spektrumlarında 103,39 eV ve 103,80 eV'da bulunan iki pik Si 2p_{3/2} pikine karşılık gelmektedir. Her iki örneğin spektrumunda da Si 2p_{3/2} pikinin bulunması, pirinç kapçığında bulunan silisyumun yapıya girdiğini göstermiştir. Pirinç kapçığında 102,72 eV'da pik silisyumun 2p_{3/2} fotoelektronlarından kaynaklanmaktadır ve silikatlardaki silisyuma karşılık gelmektedir. Ancak, 102,72 eV'dan daha yüksek bağlanma enerjisinin gözükmesinin nedeni silisyum etrafında silisyumdan daha elektronegatif olan atomların bulunmasıdır.

7.3.4.2 II. Yöntem ile Hazırlanan TiO₂ Mikro Partiküllerinin XPS Analizi

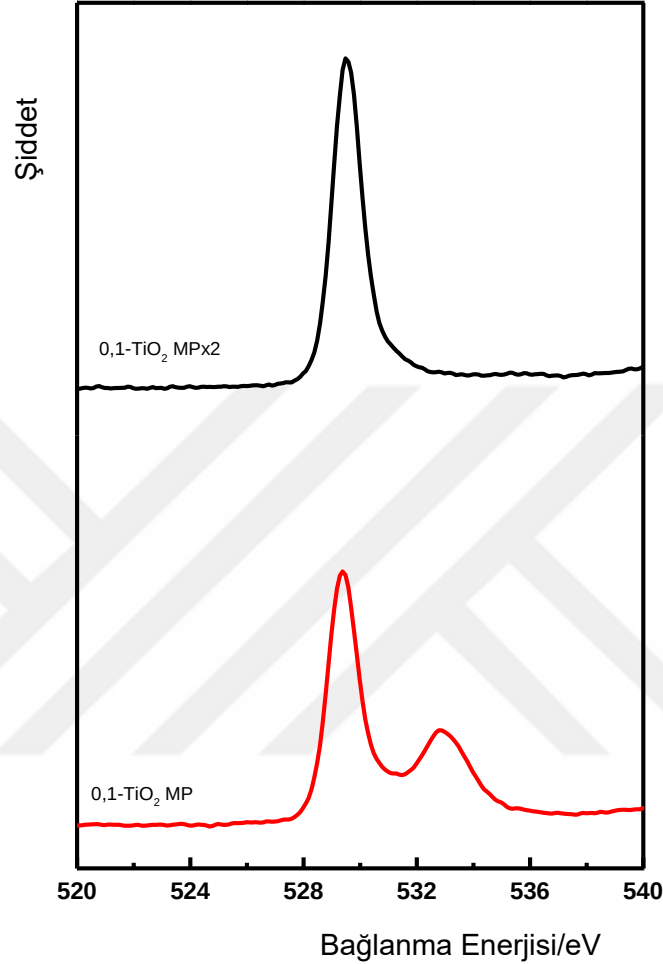
Şekil 7.48' de gösterilen XPS spektrumlarında, 460 eV civarında Ti 2p bölgesi incelenmiştir. Şekil 7.48' de 0,1-TiO₂ MP örneğinin spektrumunda, 458,41 eV ve 464,16 eV' da yer alan iki pik ve 0,1-TiO₂ MPx2 örneğinin spektrumunda 458,19 eV ve 463,94 eV' da bulunan iki pik Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2} spin-orbital yarılmaya ait elektronlara aittir.



Şekil 7. 48 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1-TiO₂ MP ve 0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS Ti 2p spektrumları

Bu bulgu da örneklerdeki titanyumun Ti⁴⁺ halinde bulunduğunu göstermektedir. Piklerin simetrikliği, kusursuz bir şekilde stokiometrik TiO₂ oluşunu göstermektedir. Hazırlanan TiO₂ mikro partiküllerde titanyumun bağlanma enerjisi, 0,1-TiO₂ örneğindeki titanyumun bağlanma enerjisinden daha yüksektir. Bu durum, TiO₂ kristal örgüsünde, titanyumun etrafındaki elektron yoğunluğunun azaldığını göstermektedir. Azalma nedeni, kristal örgüsüne piriç kapçığından kaynaklanan titanyuma kıyasla

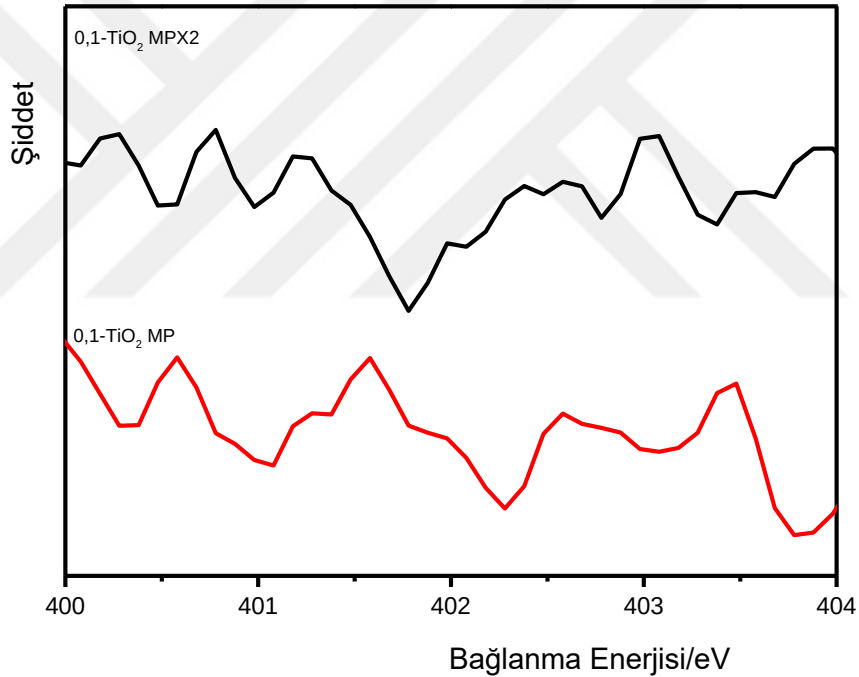
daha elektronegatif atomların girmesi ile açıklanabilir. İki kat kaplamalı örneklerde, bağlanma enerjisinin daha fazla artmış olması bunun bir göstergesidir. Kaplamanın artması iki kez işlem yapıldığından katılan iyonların miktarını arttırmıştır.



Şekil 7. 49 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1-TiO₂ MP ve 0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS O 1s spektrumları

Şekil 7.49'da gösterilen XPS spektrumlarında, 530 eV civarında O 1s bölgesi incelenmiştir. Şekil 7.49' da yer alan 0,1-TiO₂ MP ve 0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin O 1s pikinin bağlanma enerjisi sırası ile 529,41 eV, 529,56 eV olarak bulunmuştur. Bu pik metalik oksitlerdeki oksijene aittir. 0,1-TiO₂ MP örneğinin spektrumunda, 532,73 eV'da yer alan omuz ise TiO₂ yüzeyinde adsorplanmış olan su moleküllerini veya hidroksil gruplarını işaret etmektedir. 0,1-TiO₂ MPx2 örneğinde ise omuz yok olmuştur. Bunun nedeni, su moleküllerinin ortamdan uzaklaşması olarak açıklanabilir.

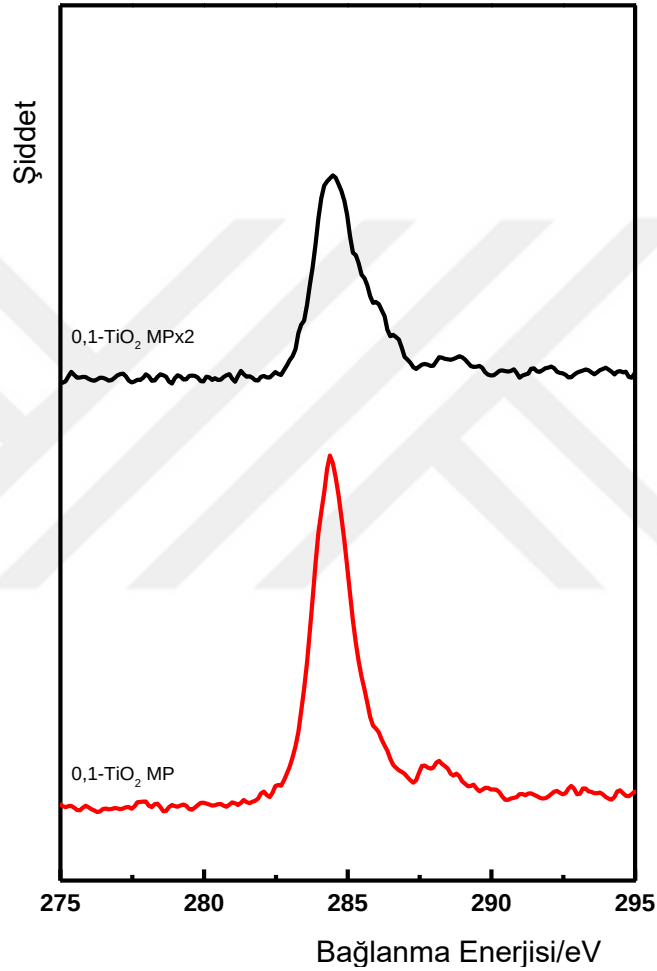
Şekil 7.50'deki XPS spektrumlarında, 400 eV civarında N 1s bölgesi incelenmiştir. N 1s 'e ait olarak çok zayıf şiddette 400,58 eV da bir pik, 403,45 eV da ikinci bir pik elde edilmiştir. Kaplanmamış pirinç kapçığında, 399,28 eV' da bulunan bu pikin hazırlanan TiO₂ mikro partiküllerinde çok az yüksek değere kaydığı belirlenmiştir. Bu artışın nedeni, azot etrafında oksijen gibi daha elektronegatif atomların bulunmasıdır. Bu değer, O-Ti-N bağlarındaki azotu göstermektedir. Diğer taraftan, yüksek enerjili 403,45 eV' da pik bağlanma enerjisi TiN' deki azotun karakteristik bağlanma enerjisi 396,9 eV'dan daha büyük olduğundan azotun bir kısmının pozitif yüklü olduğunu göstermektedir. Bu tür azot, Ti-O-N bağlarında yer alabilir. İki pik de pirinç kapçığındaki azotun çok az da olsa TiO₂ örgüsüne girdiğini, mikro partiküllerde doğal katkılandırma olduğunu göstermektedir.



Şekil 7. 50 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1-TiO₂ MP ve 0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS N 1s spektrumları

Şekil 7.51'deki XPS spektrumlarında, 285-288 eV civarında C 1s bölgesi incelenmiştir. Şekil 7.51'de 0,1-TiO₂ MP örneğinin spektrumunda 284,42 ve 286,43 eV'da ve 0,1-TiO₂ MPx2 örneğinin ise spektrumunda piki 284,35 ve 285,34 eV'da iki pik bulunmaktadır. C 1s pikinin hazırlanan TiO₂ mikro partiküllerinde görülmesi pirinç kapçığının yapısında bulunan karbonun TiO₂ mikro partiküllerinde katkılandırmaya yol açtığını

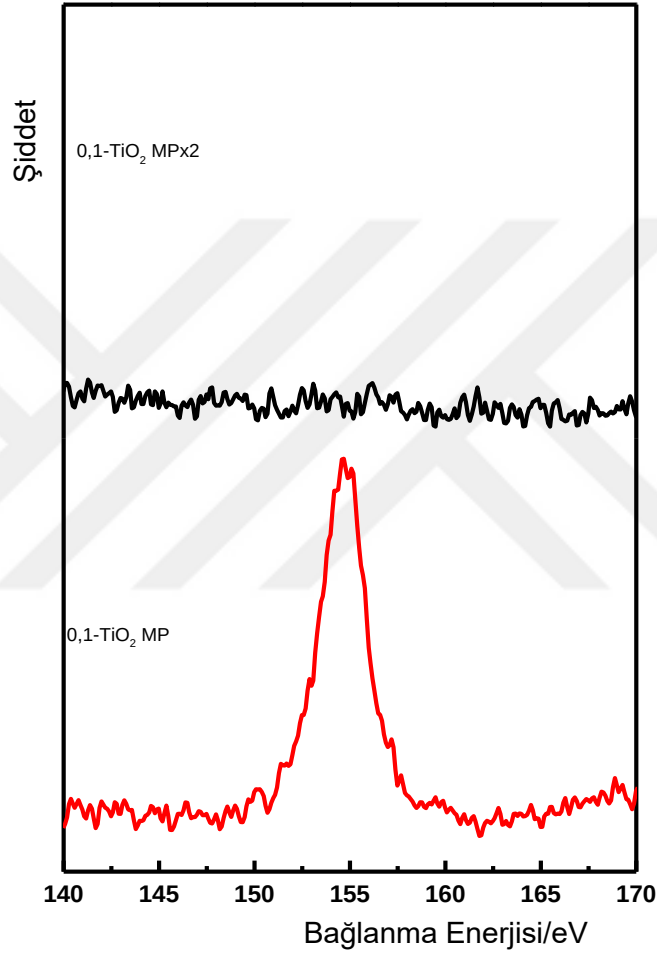
göstermektedir. Pirinç kapçığında 283,98 ve 285,42 eV'da bulunan C 1s piki, hazırlanan tek katlı ve iki katlı TiO₂ mikro partiküllerinde daha yüksek bağlanma enerjisine sahiptir. Bunun nedeni, elektronegatif oksijenin yapıda bulunması ile karbon etrafındaki elektron yoğunluğunun azalması ile açıklanabilir. 286,43, 286,42'de bulunan ve sırası ile 0,1-TiO₂ MP ve 0,1-TiO₂ MPx2 örneklerine ait olan piklerin Ti-C-O bağlarına karşılık geldiği saptanmıştır.



Şekil 7. 51 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1-TiO₂ MP ve 0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS C 1s spektrumları

Şekil 7.52'deki XPS spektrumlarında, 155 eV civarında S 2p bölgesi incelenmiştir. Şekil 7.52'de 0,1-TiO₂ MP örneğinin S 2p spektrumunda 154,80 eV'da bulunan zayıf şiddetli pik S 2p_{3/2} elektronlarına karşılık gelmektedir. Spektrumda S 2p_{3/2} pikinin bulunması, pirinç kapçığında bulunan kükürt ile katkılandırmanın olduğunu göstermektedir. Pirinç kapçığında kükürte ait bulunan S 2p_{3/2} piki 153,65 eV'da bulunmaktadır. 0,1-TiO₂ MP,

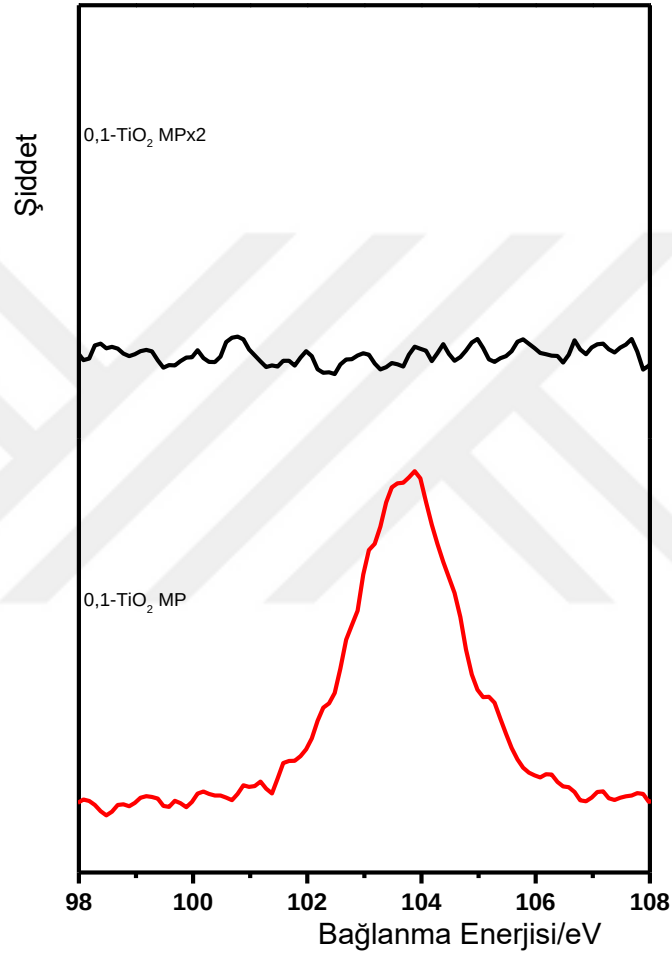
örneğin kükürte ait bağlanma enerjisinin daha yüksek olmasının nedeni kükürt etrafında oksijen gibi elektronegatif atomların olması ile açıklanabilir. Bu sayede, elektron yoğunluğu azalmış ve bağlanma enerjisi yükselmiştir. İki kat kaplı örnekte ise kükürte ait bir pik gözlenmemektedir. Pikin spektrumda görülmemesinin nedeni, yapıda titanyum yüzdesinin %13,11'den %59,69'a artması ve kükürt oranının %0,52'den %0,11'e inmesidir.



Şekil 7. 52 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1-TiO₂ MP ve 0,1-TiO₂ MPx₂ örneklerinin XPS S 2p spektrumları

Şekil 7.53'deki XPS spektrumlarında, 103 eV civarında Si 2p bölgesi incelenmiştir. Şekil 7.53'de 0,1-TiO₂ MP örneğinin Si 2p spektrumunda 103,74 eV'da bulunan pik Si 2p_{3/2} pikine karşılık gelmektedir. Spektrumda Si 2p_{3/2} pikinin bulunması, pirinç kapçığında bulunan silisyumun yapıya girdiğini göstermiştir. Pirinç kapçığında 102,72 eV'da bulunan pik silisyumun 2p_{3/2} fotoelektronlarından kaynaklanmaktadır ve silikatlardaki

silisyuma karşılık gelmektedir. Ancak, tek kat kaplanmış olan örnekte 102,72 eV'dan daha yüksek bağlanma enerjisinin gözükmesinin nedeni silisyum etrafında silisyumdan daha elektronegatif olan atomların bulunmasıdır. İki kat kaplı örnekte ise silisyuma ait bir pik gözlenmemektedir. Pikin spektrumunda görülmemesinin nedeni, yapıda titanyum yüzdesinin %13,11'den %59,69'a artması ve silisyum oranının %44,58'den %0,32'e inmesidir.



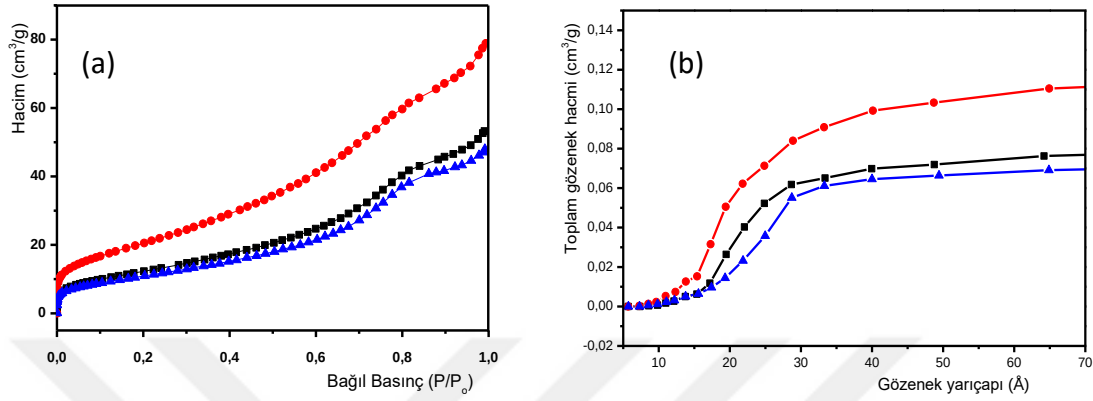
Şekil 7. 53 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1-TiO₂ MP ve 0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS Si 2p spektrumları

7.3.5 TiO₂ Mikro Partiküllerinin Yüzey Alanı ve Adsorpsiyon Kapasitesi

Asit katalizli sol jel yöntemi ve modifiye sol-jel yöntemi ile hazırlanan TiO₂ mikro partiküllerinin BET yüzey analizleri yapılmıştır. Ayrıca, örneklerin gözenek boyutu BJH adsorpsiyon yöntemi ile saptanmıştır. İncelenen örneklerin kalsinasyon sıcaklığı 500°C ve kalsinasyon süresi 5 saattir.

7.3.5.1 I. Yöntem ile Hazırlanan TiO₂ Mikro Partiküllerinin BET Analizi

Konsantrasyonun yüzey alanına olan etkisi ve adsorpsiyon kapasitesi incelenmiş, 10-TiO₂ MP, 25-TiO₂ MP ve 40-TiO₂ MP örneklerinin adsorpsiyon izotermi Şekil 7.54'de gösterilmiştir.



Şekil 7. 54 I. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki TiO₂ MP örneklerinin
a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı
(● 10-TiO₂ MP, ■ 25-TiO₂ MP, ▲ 40-TiO₂ MP)

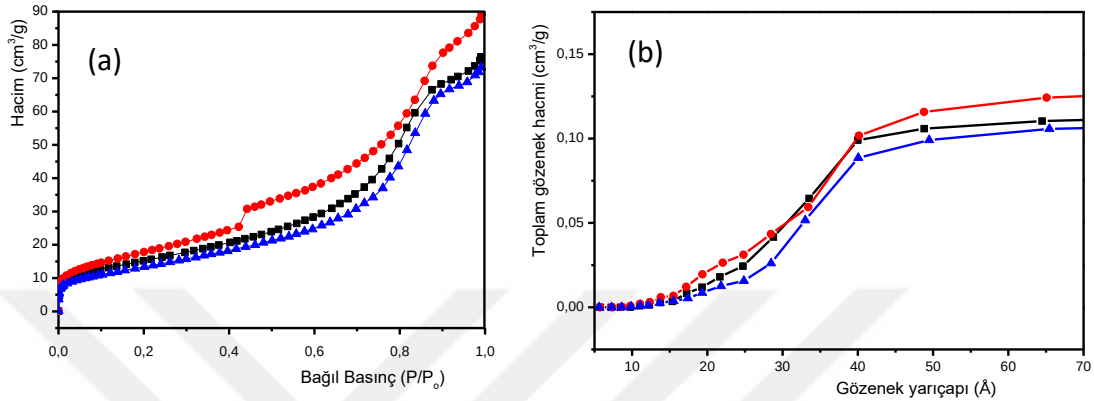
Çizelge 7.11'da ise örneklere ait yüzey alanı, gözenek hacmi ($V_{\text{gözenek}}$) ve gözenek yarıçapı ($r_{\text{gözenek}}$) değerleri yer almaktadır.

Çizelge 7. 11 I. Yöntem ile hazırlanan TiO₂ mikro partiküllerinin BET değerleri

TiO ₂ Örnekleri	BET (m²/g)	$V_{\text{gözenek}}$ (cm³/g)	$r_{\text{gözenek}}$ (Å)
10-TiO ₂ MP 500°C'de 5 saat kalsinasyon	104,66	0,1300	19,418
25-TiO ₂ MP 500°C'de 5 saat kalsinasyon	68,297	0,0890	19,477
40-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	58,768	0,0800	24,969
10-TiO ₂ MPx2 500°C'de 5 saat kalsinasyon	84,684	0,1440	40,146
25-TiO ₂ MPx2 500°C'de 5 saat kalsinasyon	74,035	0,1240	33,532
40-TiO ₂ MPx2 500°C'de 5 saat kalsinasyon	65,985	0,1190	33,011

Şekil 7.54'de incelenen örnekler, Tip IV adsorpsiyon izotermine uymaktadırlar. Bu bulgu da örnek yapılarının mezopor olduklarını göstermektedir. 25-TiO₂ MP ve 40-TiO₂

MP örneklerinin adsorpsiyon izotermi birbirine çok yakındır. Ancak, 10-TiO₂ örneğinin adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey alanı ise daha yüksektir. Farklı konsantrasyonlardaki TiO₂ MP örnekleri ile adsorpsiyon kapasitesinin ters orantılı olduğu görülmektedir. En yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi 10-TiO₂ MP örneğine aittir.



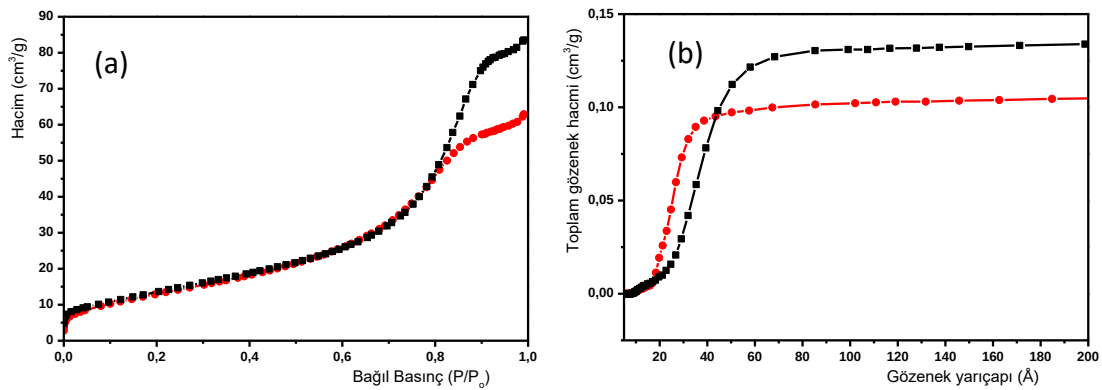
Şekil 7. 55 I. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki TiO₂ MPx2 örneklerinin
a) adsorpsiyon izotermi (b) gözenek büyüklüğü dağılımı
(● 10-TiO₂ MPx2, ■ 25-TiO₂ MPx2, ▲ 40-TiO₂ MPx2)

İki kat kaplama yapılan 10-TiO₂ MPx2, 25-TiO₂ MPx2 ve 40-TiO₂ MPx2 örneklerinin adsorpsiyon izotermi Şekil 7.55’de gösterilmiştir. Şekil 7.55’de incelenen örnekler, Tip IV adsorpsiyon izotermine uymaktadırlar. Üç adsorpsiyon izotermi, başlangıçta birbirine çok yakındır. Fakat, 10-TiO₂ MPx2 örneği, $P/P_0 = 0.40$ değerinde oldukça dik bir yükseliş göstermektedir ve 10-TiO₂ örneğinin adsorpsiyon kapasitesi ile yüzey alanı değerleri daha yüksektir. 25-TiO₂ MPx2 ve 40-TiO₂ MPx2 örneklerinin ise adsorpsiyon izotermi yüzey alanları birbirine yakındır. TiO₂ konsantrasyonu arttıkça, mikro partikülün adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. En yüksek yüzey alanı ve gözenek yarıçapı 10-TiO₂ MPx2 örneğine aittir.

7.3.5.1 II. Yöntem ile Hazırlanan TiO₂ Mikro Partiküllerinin BET Analizi

0,1-TiO₂ MP ve 0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin adsorpsiyon izotermi Şekil 7.56’da gösterilmiştir. Çizelge 7.12’de ise örneklere ait yüzey alanı, gözenek hacmi ($V_{\text{gözenek}}$) ve gözenek yarıçapı ($r_{\text{gözenek}}$) değerleri yer almaktadır. İncelenen örneklerin adsorpsiyon

izotermi, Tip IV adsorpsiyon izotermine uymaktadırlar. Bu bulgu da örnek yapılarının mezopor olduklarını göstermektedir. Tek katlı ve iki katlı 0,1-TiO₂ örneklerinin yüzey



Şekil 7. 56 II. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki TiO₂ MP ve TiO₂ MPx2 örneklerinin a) adsorpsiyon izotermi (b) gözenek büyüklüğü dağılımı (● 0,1-TiO₂ MP, ■ 0,1-TiO₂ MPx2)

alanı değerleri birbirine yakındır. Ancak, 0,1-TiO₂ MP örneğinin yüzey alanı değeri 0,1-TiO₂ MPx2 örneğinin yüzey alanı değerine göre daha yüksektir. Diğer taraftan, iki kat kaplamalı örneğin gözenek yarıçapının ve gözenek hacminin tek katlı örneğe kıyasla daha büyük olduğu görülmektedir. 0,1-TiO₂ MP ve 0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin adsorpsiyon izotermi başlangıçta birbirine çok yakındır. Ancak, 0,1-TiO₂ MPx2 örneği, P/P₀ = 0,80 değerine ulaştığında oldukça dik bir yükseliş göstermektedir.

Çizelge 7. 12 II. Yöntem ile hazırlanan TiO₂ mikro partiküllerinin BET değerleri

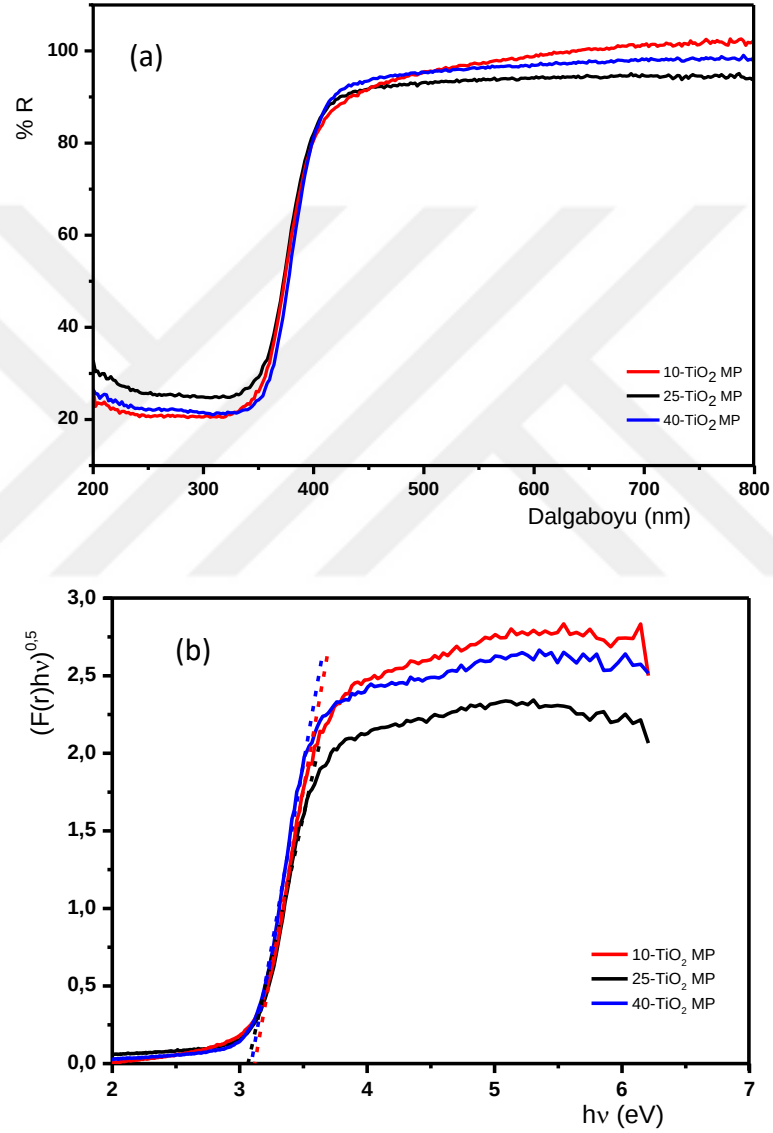
TiO ₂ Örnekleri	BET (m ² /g)	V _{gözenek} (cm ³ /g)	r _{gözenek} (Å)
0,1-TiO ₂ MP 500°C'de 5 saat kalsinasyon	80,999	0,109	24,701
0,1-TiO ₂ MPx2 500°C'de 5 saat kalsinasyon	76,977	0,139	35,294

7.3.6 TiO₂ Mikro Partiküllerinin UV-DRS Analizi

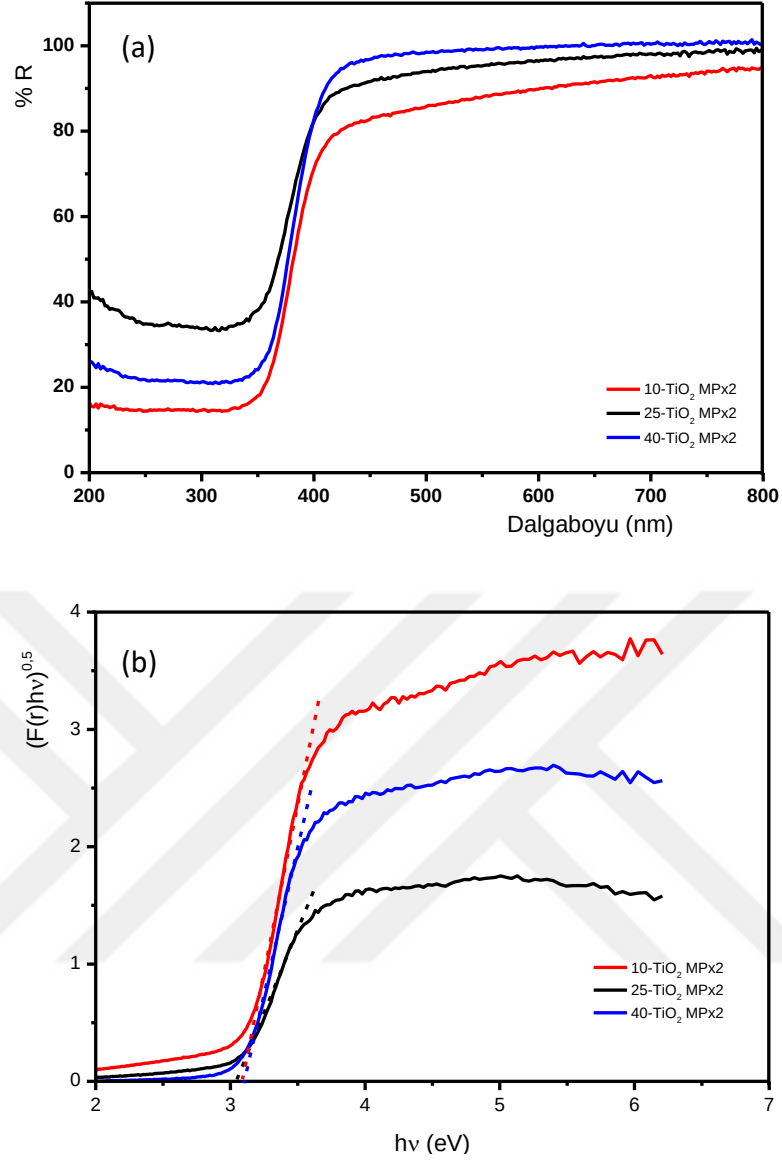
Asit katalizli sol jel yöntemi ve modifiye sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ mikro partiküllerin UV-DRS analizleri yapılmıştır. İncelenen örneklerin kalsinasyonu 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile yapılmıştır.

7.3.6.1 I. Yöntem ile Hazırlanan TiO₂ Mikro Partiküllerinin UV-DRS Analizi

500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsine edilen farklı TiO₂ konsantrasyonu içeren 10-TiO₂ MP, 25-TiO₂ MP, 40-TiO₂ MP örneklerinin UV-DRS spektrumları Şekil 7.57’de gösterilmiştir. Şekil 7.57’den görüldüğü gibi, örneklerin 330 nm civarında keskin bir absorbans eşiği bulunmaktadır. Bu absorbans, üç örnekte de 435 nm’ ye kadar devam etmektedir.



Şekil 7. 57 I. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki TiO₂ MP örneklerinin UV-DRS spektrumları a) Reflaktans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflaktans spektrumu



Şekil 7. 58 I. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki TiO₂ MPx₂ örneklerinin UV-DRS spektrumları a) Reflaktans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflaktans spektrumu

Band boşluğu enerjileri Bölüm 6'da yer alan Kubelka-Munk eşitliğinin (Eşitlik 6.4) kullanılması ve çizilen Tauc doğrusunun teğetinin $h\nu$ eksenine ile kesim noktası değerinden hesaplanmıştır. 10-TiO₂ MP, 25-TiO₂ MP, 40-TiO₂ MP örneklerinin band boşluğu enerjileri sırası ile 3,11, 3,06, 3,09 eV olarak bulunmuştur. Bu değerler, sırası ile 10-TiO₂ MP, 25-TiO₂ MP, 40-TiO₂ MP örnekleri için 400, 406, 402 nm'ye karşı gelmektedir. Bu sonuç, örneklerdeki TiO₂ konsantrasyonunun band boşluğu üzerinde büyük bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Ancak, aynı yöntem ile sentezlenen TiO₂

örnekleri ile karşılaştırıldığında pirinç kapçığının TiO_2 ile kaplanması sonucunda absorbandsın arttığı görülmüştür.

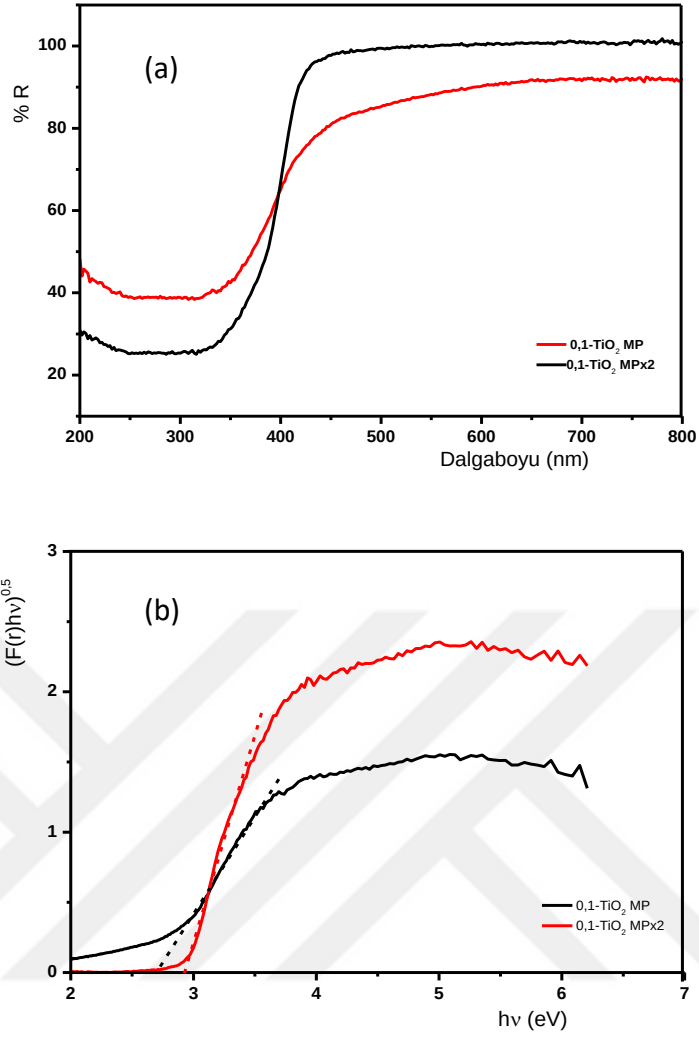
Farklı TiO_2 konsantrasyon içeren 10- TiO_2 MPx2, 25- TiO_2 MPx2, 40- TiO_2 MPx2 örneklerinin UV-DRS spektrumları Şekil 7.58’de gösterilmiştir. Görüldüğü üzere, örneklerin 330 nm civarında keskin bir absorbands eşiği bulunmaktadır. Bu absorbands, üç örnekte de 440 nm’ ye kadar devam etmektedir.

10- TiO_2 MPx2, 25- TiO_2 MPx2, 40- TiO_2 MPx2 örneklerinin band boşluğu enerjileri sırası ile 3,09, 3,05, 3,11 eV olarak bulunmuştur. Bu değerler, sırası ile 10- TiO_2 MPx2, 25- TiO_2 MPx2, 40- TiO_2 MPx2 örnekleri için 402, 408, 398 nm’ ye karşı gelmektedir. Bu sonuç, örneklerdeki TiO_2 konsantrasyonunun band boşluğu üzerinde büyük bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Ayrıca, pirinç kapçığının TiO_2 ile kaplanmasının TiO_2 ’in band boşluğu üzerinde bir etkisi olmadığı bulunmuştur. Ancak, 10- TiO_2 MPx2 örneğinde az da olsa ışık absorbandsı 600 nm’ ye kadar devam etmektedir.

7.3.6.2 II. Yöntem ile Hazırlanan TiO_2 Mikro Partiküllerinin UV-DRS Analizi

0,1- TiO_2 MP, 0,1- TiO_2 MPx2 örneklerinin UV-DRS spektrumları Şekil 7.59’da gösterilmiştir. Şekil 7.59’dan görüldüğü gibi, örneklerin 330 nm civarında keskin bir absorbands eşiği bulunmaktadır. Bu absorbands, 0,1- TiO_2 MPx2 örneğinde 450 nm’ye kadar, 0,1- TiO_2 MP örneğinde ise 600 nm’ ye kadar devam etmektedir. 0,1- TiO_2 MP, 0,1- TiO_2 MPx2 örneklerinin band boşluğu enerjileri sırası ile 2,74 eV ve 2,92 olarak bulunmuştur. Bu değerler, sırası ile 0,1- TiO_2 MP, 0,1- TiO_2 MPx2 örnekleri için 452, 424 nm’ ye karşı gelmektedir. Band boşluğu enerjileri 0,1- TiO_2 ’ nin 2,98 eV olan band boşluğu enerjisi ile karşılaştırıldığında pirinç kapçığının TiO_2 ile kaplanmasının band boşluğu enerjilerini düşürdüğünü göstermektedir.

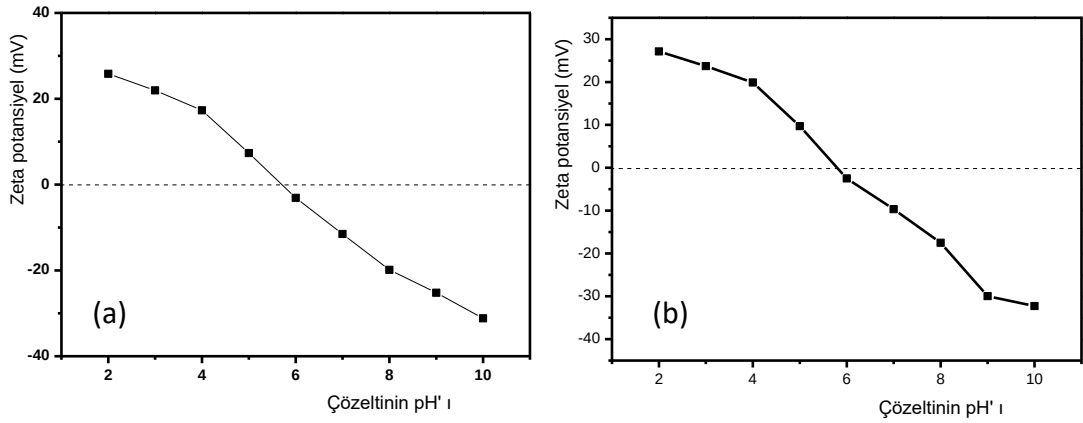
Genel sonuç olarak, örnekteki TiO_2 konsantrasyonunun band boşluğu üzerinde bir etkisi olmadığı, pirinç kapçığının kaplanmasının örneğin ışık absorpsiyonunu arttırdığı, tek kat kaplanmış olan pirinç kapçığı örneklerinin iki kat kaplanmış örneklere kıyasla ışık absorpsiyonunun daha çok olduğu bulunmuştur.



Şekil 7. 59 II. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki TiO₂ örneklerinin UV-DRS spektrumları a) reflaktans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflaktans spektrumu

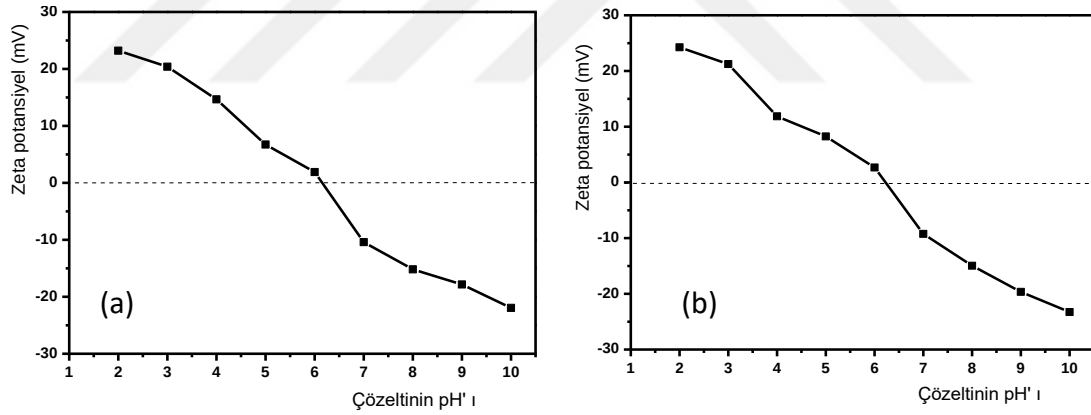
7.3.7 TiO₂ Mikro Partiküllerinin Zeta Potansiyelleri ve IEP Değerleri

I. Yöntem ile sentezlenen 25-TiO₂ MP ve 25-TiO₂ MPx2 örneklerinin zeta potansiyel-pH eğrisi Şekil 7.60' da gösterilmiştir. Zeta potansiyel-pH eğrileri, TiO₂ yüzeyinin karakterini incelemek amacı ile çizilmiştir. İncelenen örneklerin konsantrasyonu 1/gL olacak şekilde çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH' ı 2-10 arasında incelenmiştir. pH ayarı 0,1 g/L NaOH ve 0,1 g/L HCl ile yapılmıştır.



Şekil 7. 60 I. Yöntem ile hazırlanan TiO₂ örneklerinin Zeta potansiyelleri a) 25-TiO₂ MP(b) 25-TiO₂ MPx2

Şekil 7.60'dan görüldüğü üzere, 25-TiO₂ MP ve 25-TiO₂ MPx2 örneklerinin izoelektrik noktası (IEP) sırası ile 5,73 ve 5,80 olarak bulunmuştur. Şekil 7.61'den görüldüğü üzere, II. Yöntem ile sentezlenen 0,1-TiO₂ MP ve 0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin izoelektrik noktası sırası ile 6,15 ve 6,22 olarak bulunmuştur. Bu değerler, kaplama katının sayısının artması ile izoelektrik noktanın da arttığını göstermektedir.



Şekil 7. 61 II. Yöntem ile hazırlanan TiO₂ örneklerinin Zeta potansiyelleri a) 0,1-TiO₂ MP(b) 0,1-TiO₂ MPx2

Pirinç kapçığının TiO₂ ile kaplanmasının izoelektrik noktaya etkisini belirlemek için elde edilen değerler 25-TiO₂ ve 0,1-TiO₂ örneklerine ait izoelektrik nokta değerleri ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucu pirinç kapçığı kaplanmasının TiO₂'in IEP değerini arttırdığını göstermektedir.

7.4 Demir Katkılı Fotokatalizörler

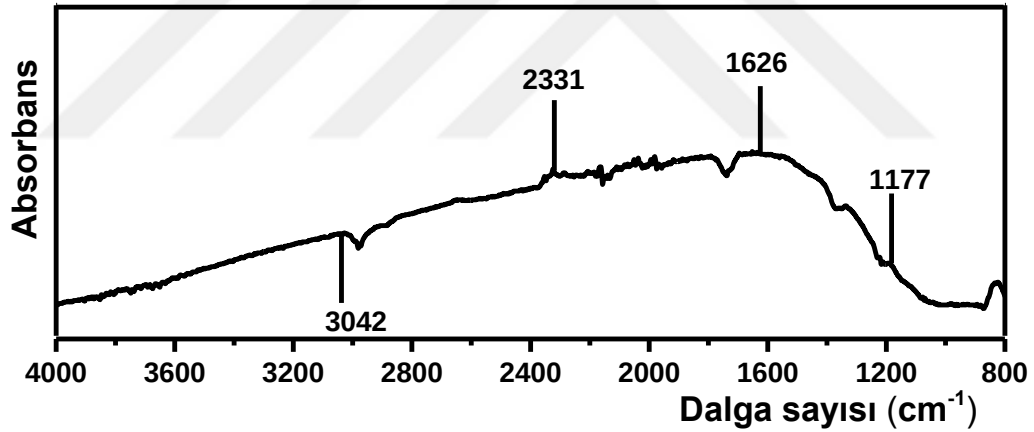
Asit katalizli sol-jel yöntemi (I. yöntem) ve modifiye sol-jel yöntemi (II. Yöntem) ile sentezlenen TiO_2 nanopartikül ve TiO_2 mikro partiküllerinin demir ile katkılandırılması yapılmıştır. Demir ile katkılandırma ıslak aşılama yöntemi ile hazırlanmıştır.

7.4.1 FT-IR Analizi

Örnekler, optimum kalsinasyon sıcaklığı ve süresi olarak belirlenen 500°C ve 5 saat süre ile kalsine edilmiştir. Ağırlıkça %0,5 demir miktarı içerecek şekilde örnekler katkılandırılmıştır.

7.4.1.1 I. Yöntem ile Sentezlenen Demir Katkılı TiO_2 Fotokatalizörleri

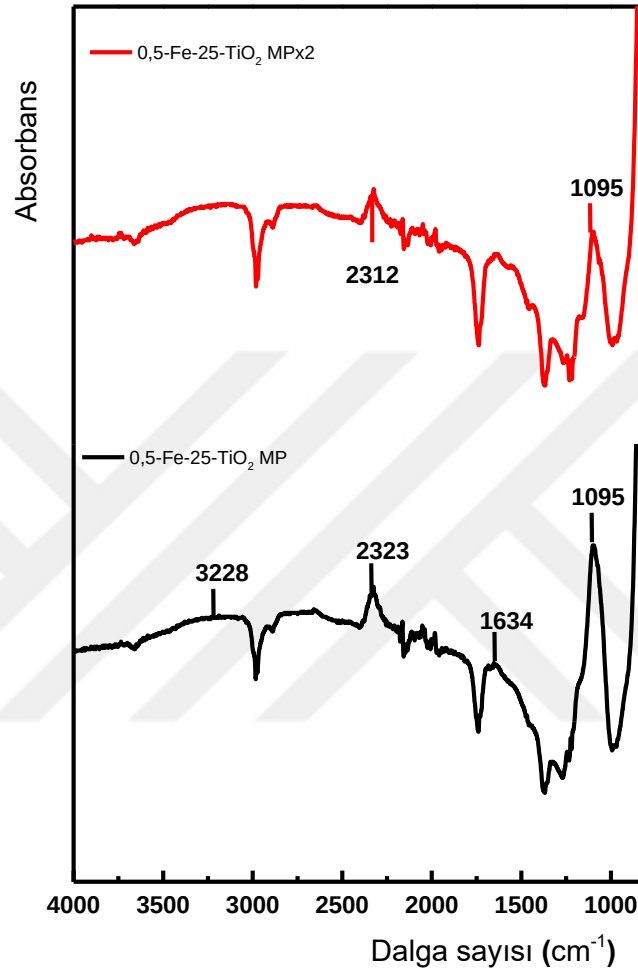
I. yöntem olarak adlandırılan asit katalizli sol-jel yöntemi ile hazırlanan $0,5\text{-Fe-}25\text{-TiO}_2$ örneğinin FT-IR spektrumu $4000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ aralığında incelenmiştir.



Şekil 7. 62 I. Yöntem ile hazırlanan $0,5\text{-Fe-}25\text{-TiO}_2$ örneğinin FT-IR spektrumu

Şekil 7.62'den görüldüğü üzere, $0,5\text{-Fe-}25\text{-TiO}_2$ örneğinin spektrumunda $3500\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde yer alan ve 3042 cm^{-1} merkezinde bulunan geniş bir band ve 1626 cm^{-1} de bulunan keskin bir pik yer almaktadır. Bu pikler, OH gruplarındaki O–H gerilmesine ve adsorbe olan su moleküllerinin H–O–H bükülmesine karşılık gelmektedir. 2331 cm^{-1} dalga sayısında yer alan küçük pik, sentez sırasında meydana gelen $\text{-Ti-OCH}_2\text{CH}_3$ gibi reaksiyona girmeyen etoksi gruplarının gerilmesi sonucunda oluşur. 1177 cm^{-1} dalga sayısının altındaki bölgede Ti–O gerilme ve O–Ti–O bükülme

titreşimlerine karşılık gelen pikler görülmektedir. 0,5-Fe-25-TiO₂ örneğinin spektrumunda görüldüğü gibi, demire ait hiçbir pik elde edilmemiştir. 25-TiO₂ örneğinin FT-IR spektrumu ile 0,5-Fe-25-TiO₂ örneğinin spektrumu aynı pikleri vermiştir.



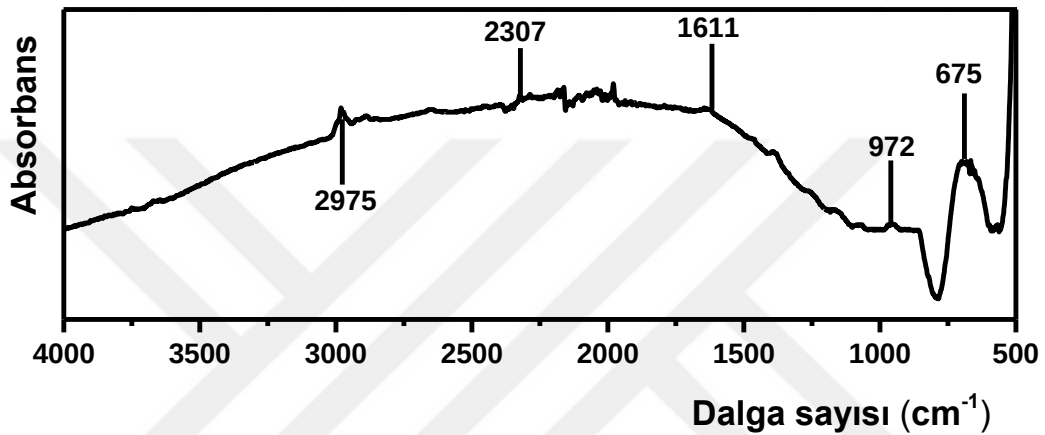
Şekil 7. 63 I. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-25-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneklerinin FT-IR spektrumu

Şekil 7.63' de ise 0,5-Fe-25-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneklerinin FT-IR spektrumları görülmektedir. 0,5-Fe-25-TiO₂ MP örneğinin spektrumunda, biyoşablon olarak kullanılan pirinç kapçığında bulunan silisyuma ait şiddetli pik 1095 cm⁻¹'de yer almaktadır. 0,5-Fe-25-TiO₂ MP örneğinin spektrumunda, 3228 cm⁻¹ dalga sayısında bulunan geniş bir pik ve 1658 cm⁻¹ dalga sayısında ise keskin bir pik yer almaktadır. Bu pikler, OH gruplarındaki O-H gerilmesine ve adsorbe olan su moleküllerinin H-O-H bükülmesine karşılık gelmektedir. 2323 cm⁻¹ dalga sayısında bulunan pik ise -Ti-

OCH₂CH₃ gibi reaksiyona girmeyen etoksi gruplarının gerilmesi sonucunda oluşabilmektedir. İki kat kaplama yapılan örneklerde de aynı pikler elde edilmiştir.

7.4.1.2 II. Yöntem ile Sentezlenen Demir Katkılı TiO₂ Fotokatalizörleri

II. yöntem olarak tanımlanan modifiye sol-jel yöntemi ile sentezlenen demir katkılı 0,5-Fe-0,1-TiO₂ örneğinin FT-IR spektrumları 4000-500cm⁻¹ aralığında incelenmiştir ve Şekil 7,64’de gösterilmiştir.

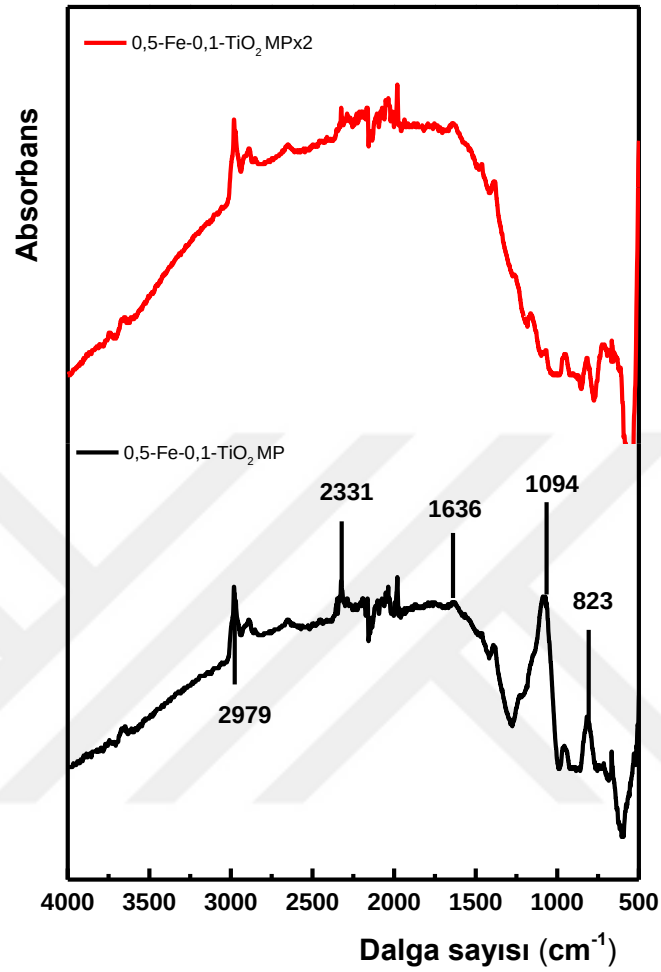


Şekil 7. 64 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO₂ örneğinin FT-IR spektrumu

Şekil 7.64’de katkılı 0,5-Fe-0,1-TiO₂ örneğine ait FT-IR spektrumu yer almaktadır. 0,5-Fe-0,1-TiO₂ örneğinin spektrumu incelendiğinde, 2975 cm⁻¹ ve 1611 cm⁻¹ de yer alan iki pikin OH gruplarındaki O–H gerilmesine ve adsorbe olan su moleküllerinin H–O–H bükülmesine karşılık geldiği görülmektedir. 2307 cm⁻¹ dalga sayısında yer alan küçük pik -Ti-OCH₂CH₃ gibi reaksiyona girmeyen etoksi gruplarının gerilmesi sonucunda oluşabilmektedir. 972 cm⁻¹ dalga sayısının altındaki bölgede Ti–O gerilme ve O–Ti–O bükülme titreşimlerine karşılık gelen pikler görülmektedir. Demire ait bir pik elde edilmemiştir.

Şekil 7.65’ de 0,5-Fe-0,1-MP TiO₂ ve 0,5-Fe-0,1-MPx2 TiO₂ örneklerine ait FT-IR spektrumu gösterilmiştir. 1094 cm⁻¹ in altındaki bölgede Ti–O gerilme ve O–Ti–O bükülme titreşimlerine karşılık gelen pikler görülmektedir. 1636 cm⁻¹ de bulunan keskin pik ise OH gruplarındaki O–H gerilmesine karşılık gelmektedir. 2321 cm⁻¹ deki pik

ise $-Ti-OCH_2CH_3$ gibi reaksiyona girmeyen etoksi gruplarının gerilmesi sonucunda oluşabilmektedir. İki kat ile kaplama yapılan örneklerde de aynı pikler elde edilmiştir.



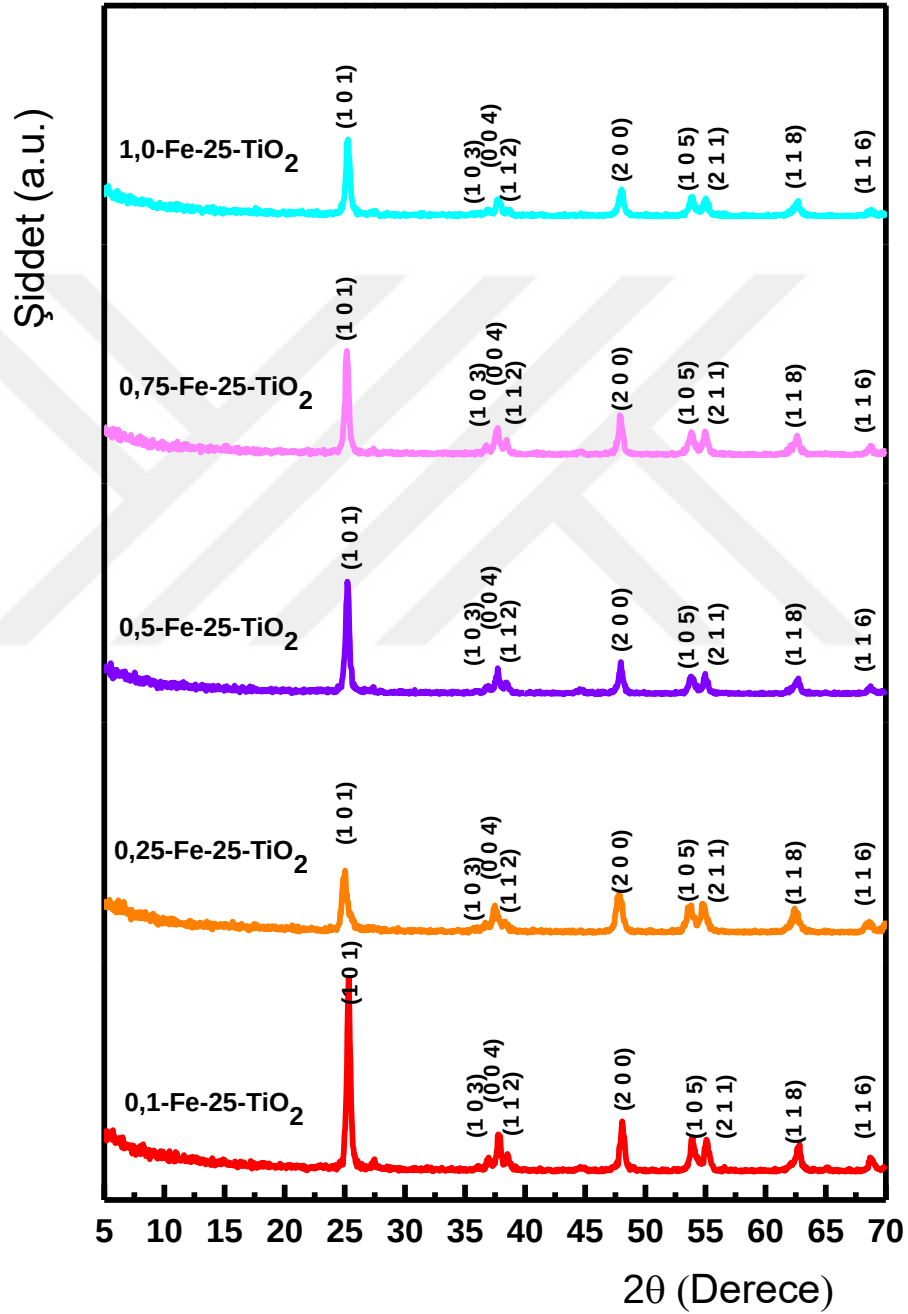
Şekil 7. 65 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin FT-IR spektrumu

7.4.2 Demir Katkılı TiO₂ Fotokatalizörlerin Kristal Yapısı

Asit katalizli sol jel yöntemi ve modifiye sol-jel yöntemi ile hazırlanan demir TiO₂ nanopartiküllerin ve mikro partiküllerin kristal fazlarını, kristal yapılarını ve kristal boyutlarını belirleyebilmek amacı ile XRD analizleri yapılmıştır. İncelen örnekler, 500°C kalsinasyon sıcaklığında ve 5 saat süre ile kalsine edilmiştir.

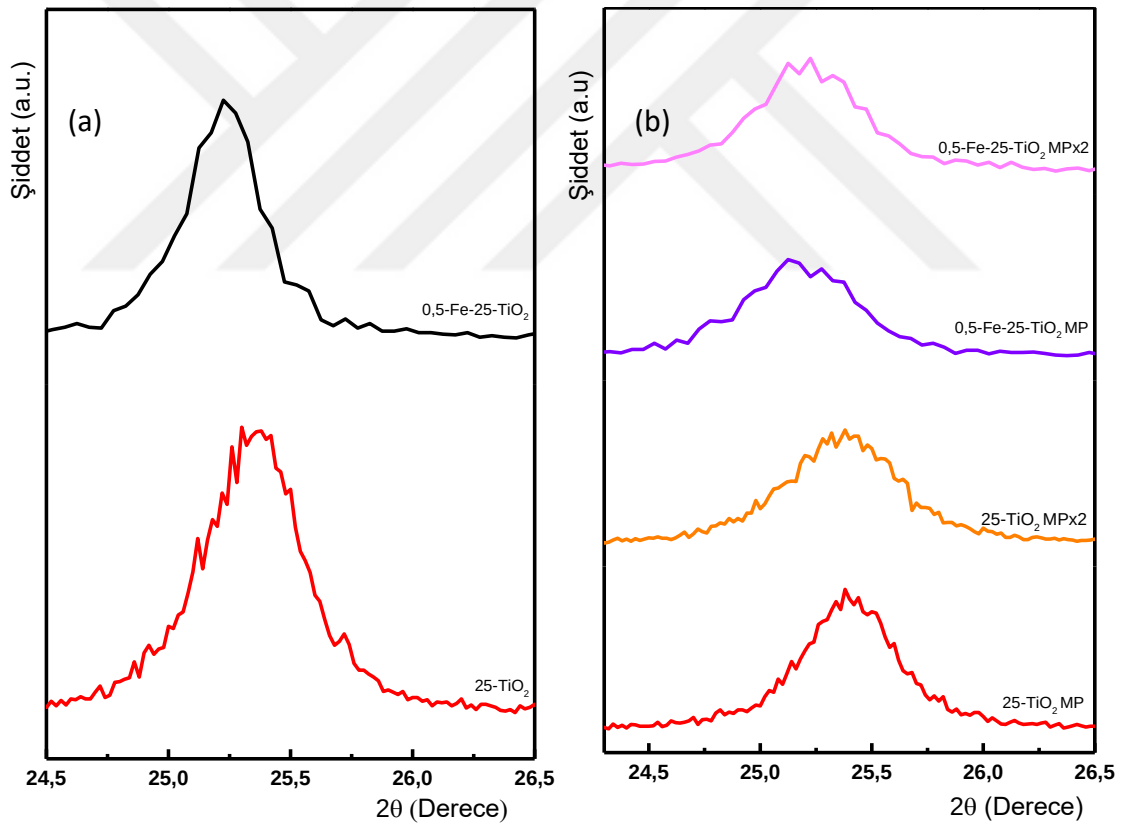
7.4.2.1 I. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO₂ Örneklerinin XRD analizi

Asit katalizli sol-jel yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %0,1, % 0,25, %0,5, %0,75 ve %1,0 oranında demir içeren 25-TiO₂ örnekleri sırası ile 0,1-Fe-25-TiO₂, 0,25-Fe-25-TiO₂, 0,5-Fe-25-TiO₂, 0,75-Fe-25-TiO₂, 1,0-Fe-25-TiO₂ olarak adlandırılmış ve örneklere ait XRD difraktogramları Şekil 7.66'da gösterilmiştir.



Şekil 7. 66 I. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı 25-TiO₂ örneklerinin XRD difraktogramları

Şekil 7.66'da yer alan 0,5-Fe-25-TiO₂ örneğinin difraktogramı incelendiğinde, sadece anataz fazının oluştuğu, rutil veya brokit fazlarının oluşmadığı görülmektedir. Anataz fazına ait 9 ayrı pik belirlenmiştir. Bu pikler sırası ile anatazın (1 0 1), (1 0 3), (0 0 4), (1 1 2), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (1 1 8) ve (1 1 6) düzlemlerine karşı gelmektedir. Pikler, 25,23°, 36,86°, 37,70°, 38,45°, 47,97°, 53,82°, 55,02°, 62,71° ve 68,65° de yer almaktadır. Ayrıca, demire ait yeni bir pik oluşumu saptanmamıştır. Bu sonuç, katkı iyonu demirin TiO₂ ile reaksiyona girererek Fe₂TiO₅ ve α -Fe₂O₃ gibi yeni kristal fazlarını meydana getirmediğini göstermektedir. TiO₂ fotokatalizinde, bu metal oksitlerin oluşumu negatif bir etki yapmaktadır. TiO₂ yüzeyinde, aktif bölgeleri işgal ederek hidroksil radikallerinin sayısını azaltırlar ve böylece de fotokatalizörün aktivitesini düşürürler.



Şekil 7. 67 I. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı ve katkısız TiO₂ örneklerinin (1 0 1) düzlemine ait XRD difraktogramları (a) nanopartikül (b) mikro partikül

İncelenen demir katkılı örneklerde (1 0 1) pikinin katkılandırma ile daha daraldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, demir katkısı ile meydana gelen deformasyon sonucu

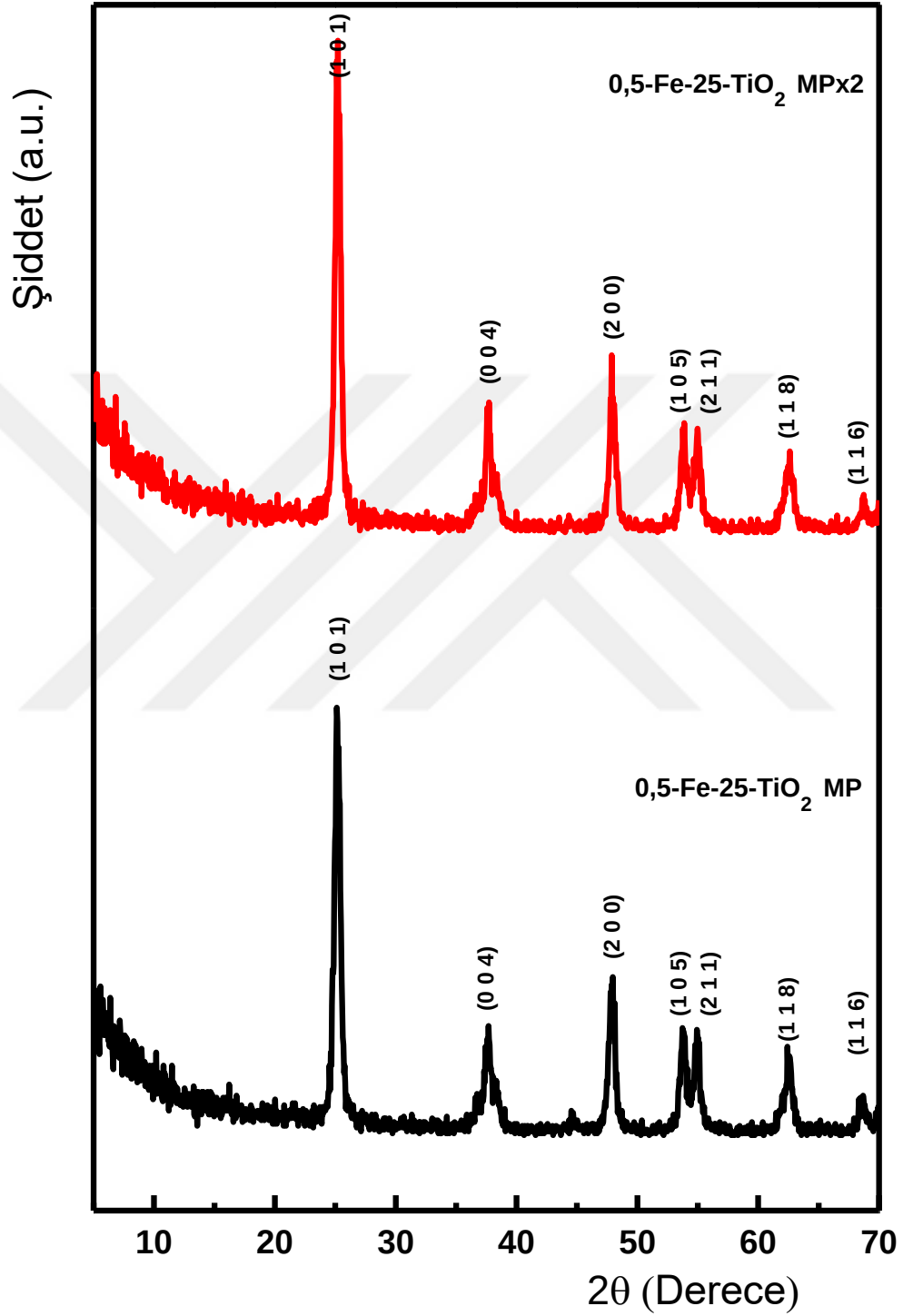
Çizelge 7.13' de görüldüğü gibi, kristal boyutunun artmasıdır. Ayrıca, katkılandırma ile (1 0 1) düzlemine ait pikin küçük açığa doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu sonuç, demirin TiO_2 kristal örgüsüne girdiğini ve d değerinde bir artışa neden olduğunu göstermektedir. Şekil 7.67 (a) da 0,5-Fe-25- TiO_2 ve Fe-25- TiO_2 örneklerinin 25,4-26,5 aralığındaki difraktogramında (1 0 1) pikinin demir katkılandırma ile daraldığı açıkça görülmektedir.

Çizelge 7. 13 I. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı TiO_2 örneklerinin XRD parametreleri ve tanecik boyutu

TiO_2 Örnekleri	FWHM (°)	2 θ (°)	Faz Bileşeni	hkl düzlemi	Kristal Boyutu (nm)	Kafes Sabitleri a=b	c
0,1-Fe-25- TiO_2 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,197	25,31	Anataz	(1 0 1)	41,40	2,751	2,564
0,25-Fe-25- TiO_2 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,394	24,99	Anataz	(1 0 1)	20,69	2,757	2,590
0,5-Fe-25- TiO_2 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,246	25,23	Anataz	(1 0 1)	33,12	2,754	2,570
0,75-Fe-25- TiO_2 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,295	25,17	Anataz	(1 0 1)	27,60	2,755	2,574
1,0-Fe-25- TiO_2 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,197	25,22	Anataz	(1 0 1)	41,40	2,751	2,572
0,5-Fe-25- TiO_2 MP 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,246	25,16	Anataz	(1 0 1)	33,11	2,755	2,575
0,5-Fe-25- TiO_2 MPx2 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,394	25,15	Anataz	(1 0 1)	20,70	2,756	2,576

Şekil 7.68'de 0,5-Fe-25- TiO_2 MP ve 0,5-Fe-25- TiO_2 MPx2 örneklerinin XRD difraktogramları gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, iki örnekte de sadece anataza ait karakteristik pikler bulunmaktadır. 0,5-Fe-25- TiO_2 MP örneğinin difraktogramında, anataz fazına ait 7 ayrı pik belirlenmiştir. Bu pikler sırası ile anatazın (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (1 1 8) ve (1 1 6) düzlemlerine karşı gelmektedir.

Pikler, $25,16^\circ$, $37,64^\circ$, $47,94^\circ$, $53,92^\circ$, $55,03^\circ$, $62,56^\circ$ ve $68,53^\circ$ ' de yer almaktadır. İki difraktogramda da demire ve pirinç kapçığına ait bir pik tespit edilmemiştir. Bunun



Şekil 7. 68 I. Yöntem ile hazırlanan $0,5\text{-Fe-}25\text{-TiO}_2 \text{ MP}$ ve $0,5\text{-Fe-}25\text{-TiO}_2 \text{ MPx2}$ örneklerinin XRD difraktogramları

nedeni, kalsinasyon işlemi ile biyoşablonun uzaklaştırılması olarak açıklanabilmektedir. İncelenen demir katkılı mikro partikül örneklerinde, (1 0 1) pikinin daralması, katkılandırma ile daha daraldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, demir katkısı ile meydana deformasyon sonucu kristal boyutunun artmasıdır. Ayrıca, katkılandırma ile (1 0 1) düzlemine ait pikin küçük açığa doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu bulgu da demirin TiO_2 kristal örgüsüne girdiğini ve d değerinde bir artışa neden olduğunu göstermektedir. Şekil 7.67 (b) de ağırlıkça %0,5 oranında katkılı ve katkısız örneklerin 25,4-26,5 aralığındaki difraktogramında (1 0 1) pikinin demir katkılandırma ile kaydığı açıkça gözükmemektedir.

Ancak, iki kat kaplama sonucunda demir katkılı örneklerin kristal boyutu 33,11 nm' den 20,7 nm' ye azalmaktadır. Bunun nedeni, hem demirin hem de pirinç kapçığında bulunan katkı iyonlarının TiO_2 kristal yapısı içindeki elektronik dağılımı değiştirdiği, baskıcı bir gerilim oluşturarak kristali küçülttüğü şeklinde açıklanabilir.

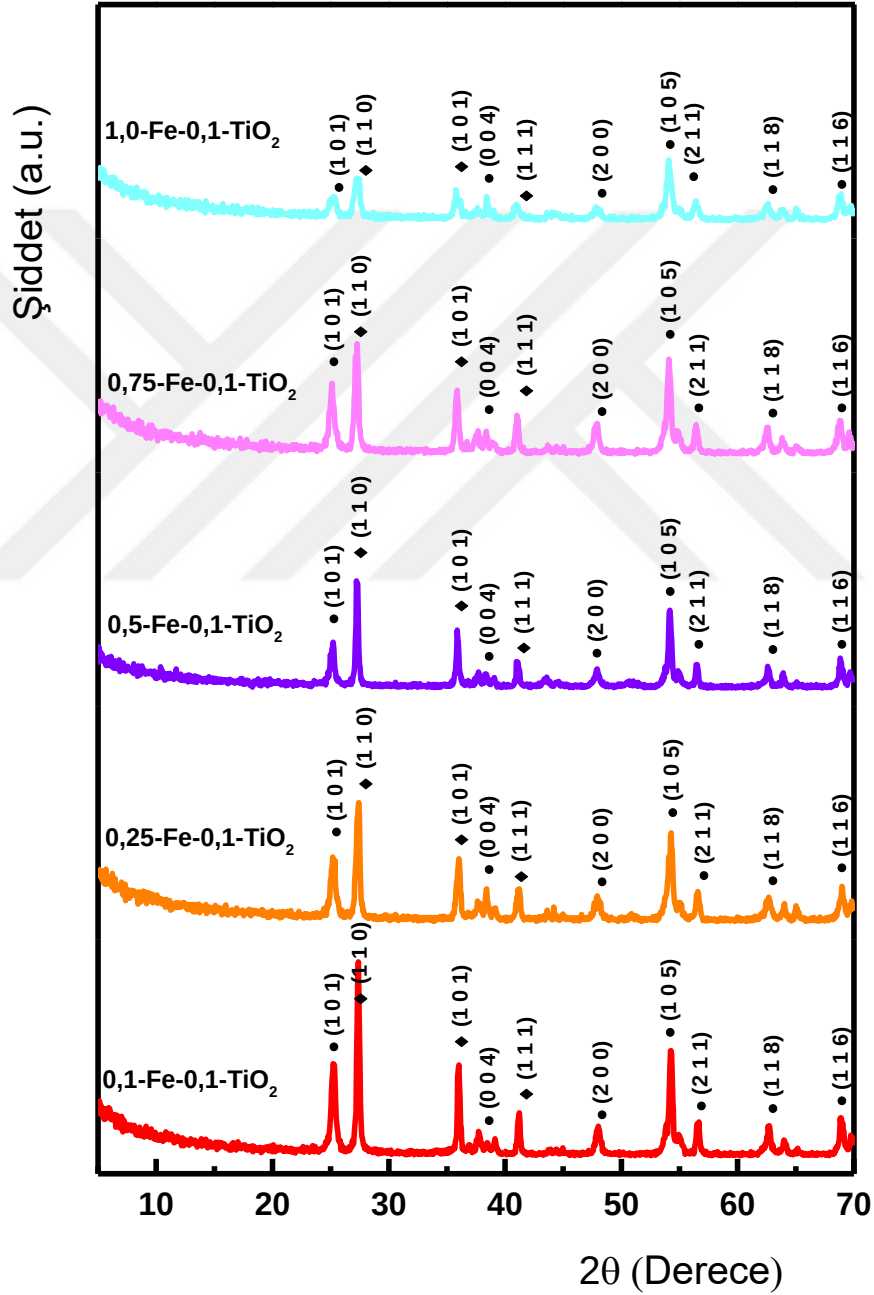
Çizelge 7.13'den görüldüğü üzere demir oranının Fe- TiO_2 örneklerinde kristal boyut üzerine olan incelenmiştir. Bu iki örnek dışında kalan örneklerin kristal boyutları ise birbirine yakındır. Tek kat kaplama ve iki kat kaplama yapılan örneklerde, demir oranının kristal boyut üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

7.4.2.2 II. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO_2 Örneklerinin XRD analizi

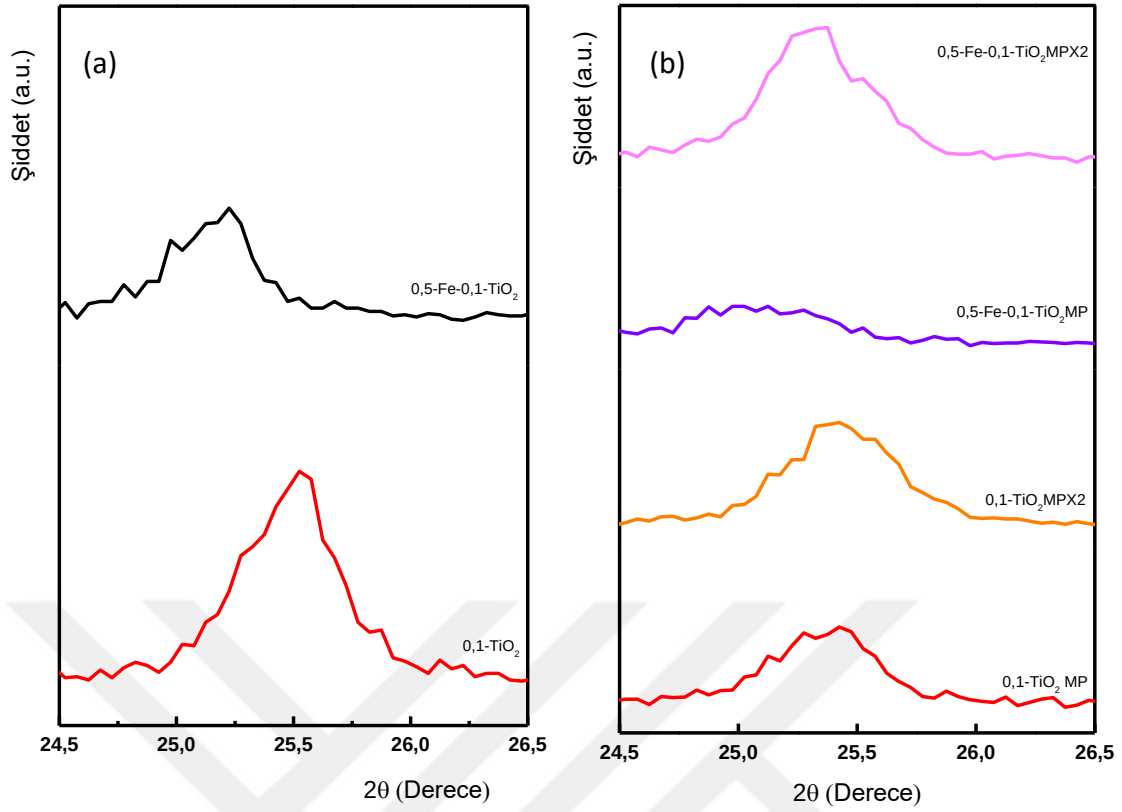
Demir konsantrasyonunun kristal yapıya olan etkisi incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, modifiye sol-jel yöntemi ile hazırlanan ağırlıkça %0,1, % 0,25, %0,5, %0,75 ve %1,0 oranında demir içeren 0,1- TiO_2 örnekleri sırası ile 0,1-Fe-0,1- TiO_2 , 0,25-Fe-0,1- TiO_2 , 0,5-Fe-0,1- TiO_2 , 0,75-Fe-0,1- TiO_2 , 1,0-Fe-0,1- TiO_2 olarak adlandırılmış ve örneklerle ait XRD difraktogramları Şekil 7.69' da gösterilmiştir.

Şekil 7.69' da yer alan difraktogramlar incelendiğinde, anataz ve az miktarda rutil fazlarının oluştuğu görülmektedir. 0,5-Fe-0,1- TiO_2 örneğinin difraktogramında, anataz fazına ait 7 ayrı pik belirlenmiştir. Bu pikler sırası ile anatazın (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (1 1 8) ve (1 1 6) düzlemlerine karşı gelmektedir. Pikler, 25,22°, 37,65°, 47,92°, 54,15°, 56,49°, 62,65° ve 68,30' de yer almaktadır. Rutil fazına ait ise üç pik belirlenmiştir. Bu pikler sırası ile (1 1 0), (1 0 1), (1 1 1) düzlemlerine karşı gelmektedir.

Pikler, $27,28^\circ$, $35,91^\circ$ ve $41,04^\circ$ de yer almaktadır. Ayrıca, demire ait yeni bir pik oluşumu saptanmamıştır. Bu sonuç, katkı iyonu demirin TiO_2 ile reaksiyona girererek Fe_2TiO_5 ve $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gibi yeni kristal fazların meydana gelmediğini göstermektedir. TiO_2 katkılandırmasında bu metal oksitlerin oluşumu negatif bir etki yapmamaktadır. TiO_2 yüzeyinde, aktif bölgeleri işgal ederek hidroksil radikallerinin sayısını azaltırlar ve böylece de fotokatalizörün aktivitesini düşürürler.



Şekil 7. 69 II. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı 0,1- TiO_2 örneklerinin XRD difraktogramları



Şekil 7. 70 II. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı ve katkısız TiO_2 örneklerinin XRD difraktogramları (a) nanopartikül (b) mikro partikül

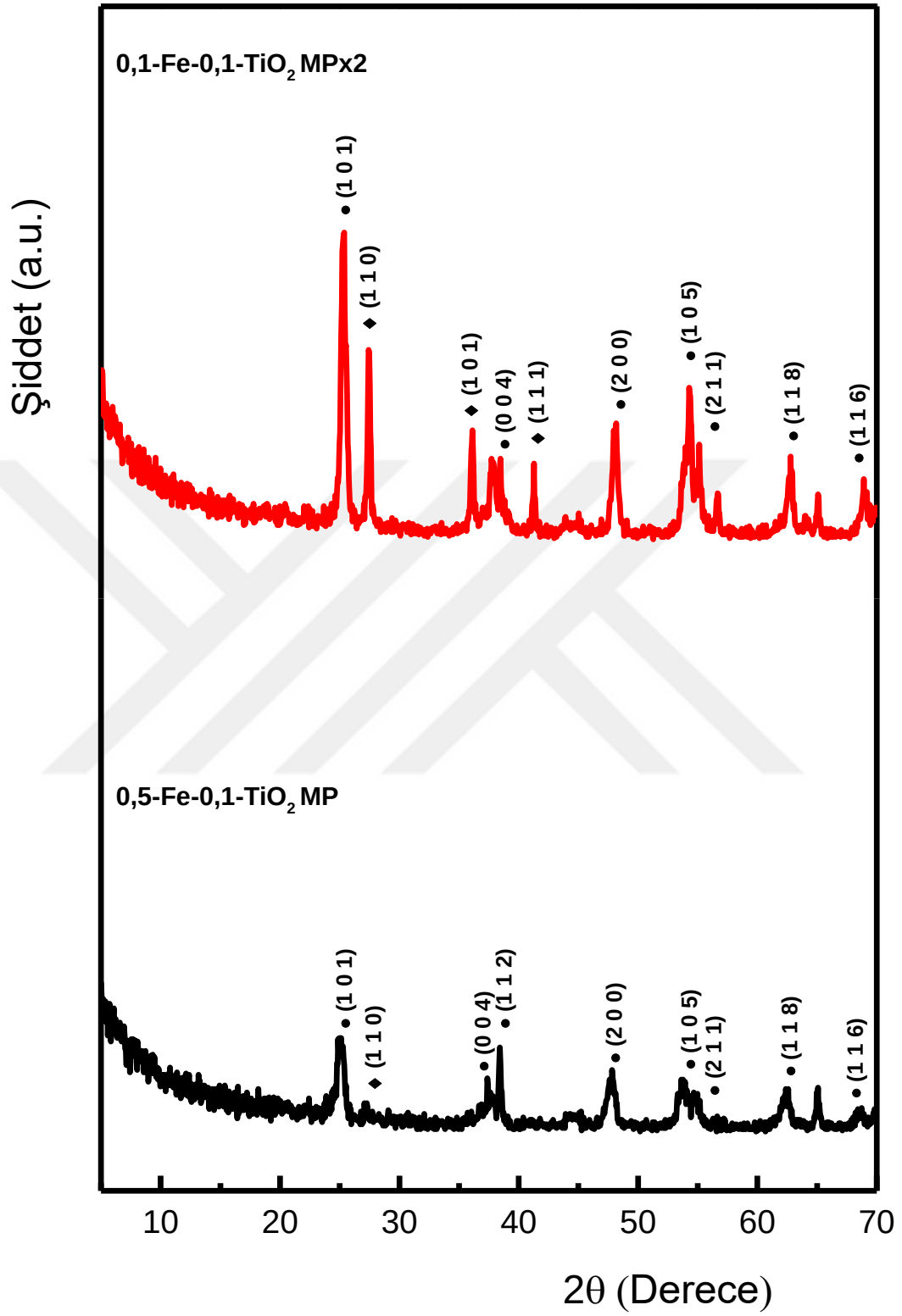
İncelenen demir katkılı örneklerde (1 0 1) pikinin katkılandırma ile daha daraldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, demir katkısı ile meydana gelen deformasyon sonucu Çizelge 7.14'den görüldüğü gibi, kristal boyutunun artmasıdır. Bu bulgu da demirin TiO_2 kristal örgüsüne girdiğini ve d değerinde bir artışa neden olduğunu göstermektedir. Ayrıca, demir katkısı ile (1 0 1) pikinin daha küçük açığa doğru kaydığı gözlenmiştir. Şekil 7.70 (a) da 0,5-Fe-0,1- TiO_2 ve Fe-0,1- TiO_2 örneklerinin 25,4-26,5 aralığındaki difraktogramında (1 0 1) pikinin demir katkılandırma ile kayma açıkça gözükmemektedir.

Şekil 7.71'de 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MP ve 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MPx2 örneklerinin XRD difraktogramları gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, iki örnekte de sadece anataza ve rutile ait karakteristik pikler bulunmaktadır. 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MP örneğinin difraktogramında, (1 0 1), (0 0 4), (1 1 2), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (1 1 8) ve (1 1 6) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Pikler, $25,98^\circ$, $37,56^\circ$, $38,39^\circ$, $47,99^\circ$, $53,77^\circ$, $55,25^\circ$, $62,45^\circ$ ve $68,98^\circ$ de yer almaktadır. Difragtoramda $27,48^\circ$ de (1 1 0) rutil düzlemine karşılık gelen çok ufak bir pik mevcuttur. İki katlı 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MPx2 örneğinde, pik

şiddetleri artmış ve rutile ait iki yeni pik oluşumu gözlenmiştir. Bu pikler sırası ile (1 0 1), (1 1 1) düzlemlerine karşı gelmektedir ve 36,11° ve 41,31°'de yer almaktadır. İki difraktogramda da demire ve pirinç kapçığına ait bir pik tespit edilmemiştir. Bunun nedeni, kalsinasyon işlemi ile biyoşablonun uzaklaştırılması olarak açıklanabilmektedir. Şekil 7.70 (b) de incelenen iki katlı demir katkılı mikro partikül örneklerinde, (1 0 1) pikinin katkılandırma ile çok az daraldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, demir katkısı ile meydana gelen deformasyon sonucu kristal boyutunun artmasıdır. İki kat kaplamalı örneklerin kristal boyutları Çizelge 7.14' de görüldüğü gibi, katkısız TiO₂ içeren mikro partiküllerden daha büyüktür. Ancak, tek kat kaplama sonucunda demir katkılı örneklerin kristal boyutu 16,57 nm' den 13,79 nm' ye azalmaktadır. Bunun nedeni, hem demirden hem de pirinç kapçığında bulunan katkı iyonlarının TiO₂ kristal yapısı içindeki elektronik dağılımı değiştirdiği, baskıcı bir gerilim oluşturarak kristali küçülttüğü şeklinde açıklanabilir.

Çizelge 7. 14 II. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı TiO₂ örneklerin XRD parametreleri ve tanecik boyutu

TiO ₂ Örnekleri	FWHM (°)	2θ (°)	Faz Bileşeni	hkl düzlemi	Kristal Boyutu (nm)	Kafes Sabitleri a=b c	
0,1-Fe-0,1-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,394	25,31	Anataz Rutil	(1 0 1) (1 1 0)	20,70	2,752	2,564
0,25-Fe-0,1-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,394	25,21	Anataz Rutil	(1 0 1) (1 1 0)	20,70	2,757	2,569
0,5-Fe-0,1-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,344	25,22	Anataz Rutil	(1 0 1) (1 1 0)	23,66	2,755	2,570
0,75-Fe-0,1-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,246	25,09	Anataz Rutil	(1 0 1) (1 1 0)	33,11	2,755	2,582
1,0-Fe-0,1-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,689	25,33	Anataz Rutil	(1 0 1) (1 1 0)	11,83	2,758	2,557
0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MP 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,590	24,98	Anataz Rutil	(1 0 1) (1 1 0)	13,79	2,754	2,594
0,5-Fe-0,1-TiO ₂ MPx2 500°C'de 5 saat kalsinasyon	0,295	25,31	Anataz Rutil	(1 0 1) (1 1 0)	27,60	2,751	2,564



Şekil 7. 71 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx₂ örneklerinin XRD difraktogramları

Ayrıca, katkılandırma ile (1 0 1) düzlemine ait pikin küçük açığa doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu bulgu da demirin TiO_2 kristal örgüsüne girdiğini ve d değerinde bir artışa neden olduğunu göstermektedir.

Çizelge 7.14' den görüldüğü üzere demir oranının Fe- TiO_2 örneklerinde kristal boyut üzerine olan incelenmiştir. Tek kat kaplama ve iki kat kaplama yapılan örneklerde, demir oranının kristal boyut üzerinde az da olsa arttırıcı bir etkisinin olduğu gözlenmiştir. İki kat kaplama yapılan demir katkılı örneğin ise kristal boyutu tek katlı demir katkılı örneğe kıyasla daha büyüktür.

7.4.3 Demir Katkılı TiO_2 Örneklerinin Morfolojisi

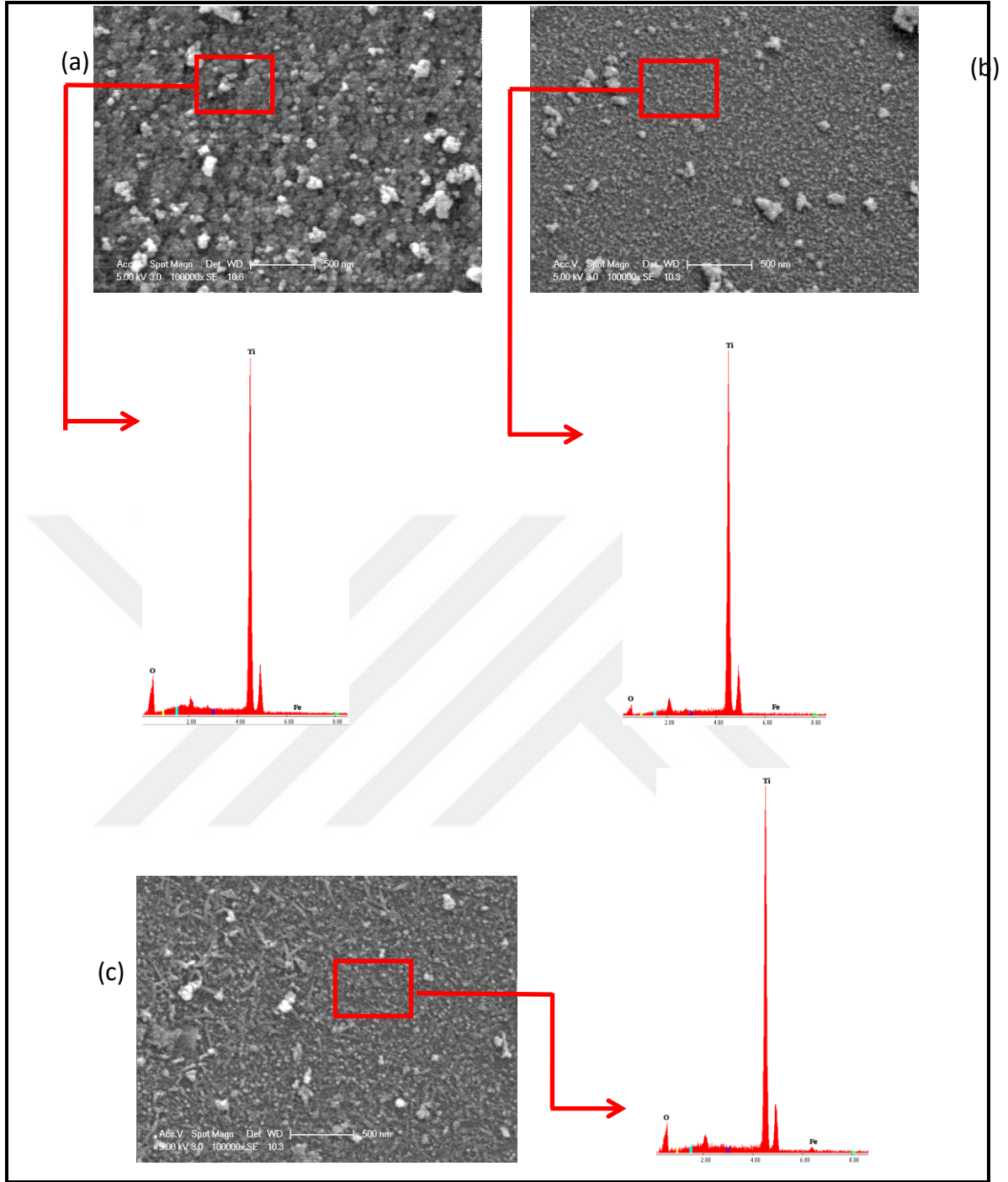
Asit katalizli sol jel yöntemi ve modifiye sol-jel yöntemi ile hazırlanan demir katkılı TiO_2 nanopartiküllerinin ve mikro partiküllerin ESEM ve EDX analizleri yapılmıştır. İncelenen örnekler, 500°C kalsinasyon sıcaklığında ve 5 saat süre ile kalsine edilmiştir.

7.4.3.1 I. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO_2 Örneklerinin Morfolojisi

Demir ile katkılanırılan 0,1-Fe-25- TiO_2 , 0,5-Fe-25- TiO_2 ve 1,0-Fe-25- TiO_2 örneklerinin ESEM görüntülerine EDX spektrumlarına Şekil 7.72'de yer verilmiştir.

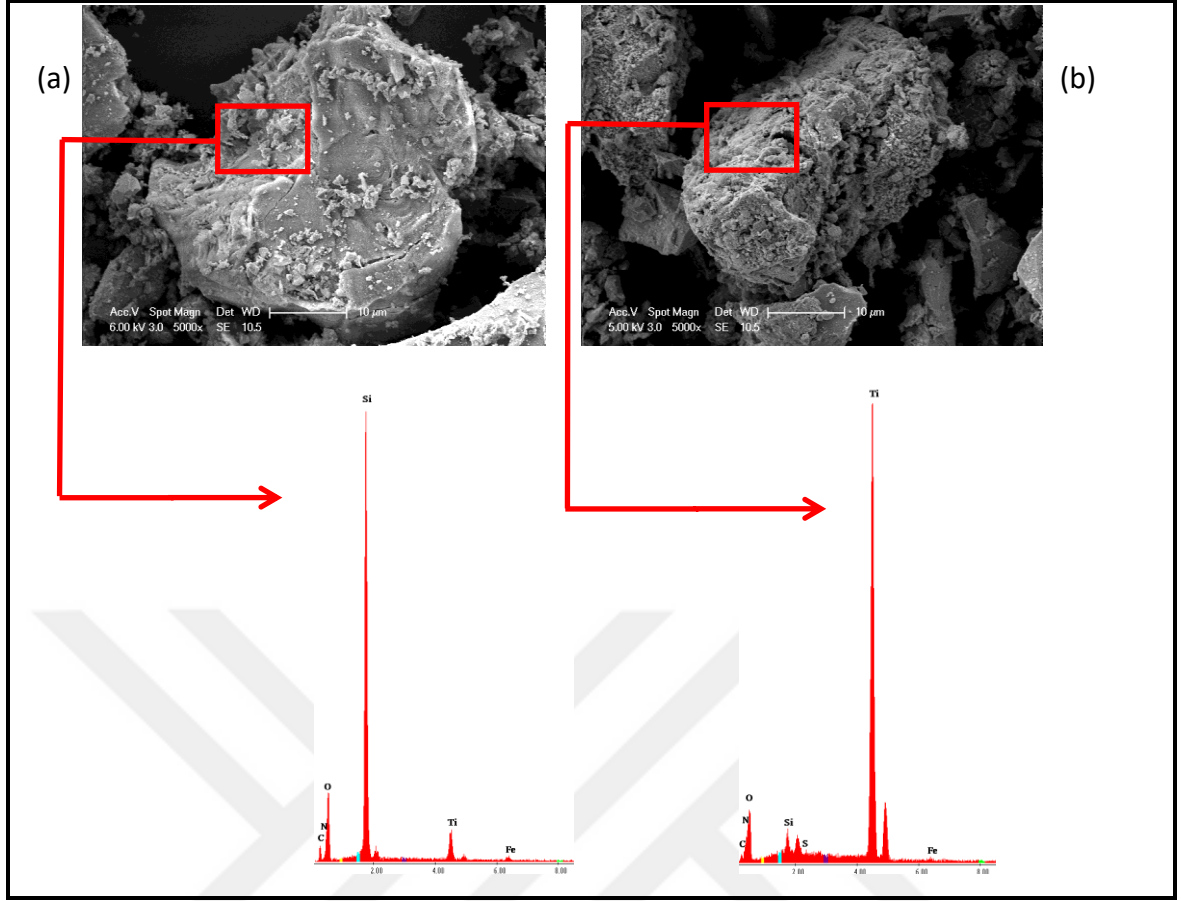
Şekil 7.72'deki 0,1-Fe-25- TiO_2 örneğinin ESEM görüntüsü incelendiğinde, küresel boyuta yakın taneciklerin ve bir miktar kümeleşmenin olduğu görülmektedir. 0,5-Fe-25- TiO_2 örneğinde ise kümeleşme azalmıştır. 1-Fe-25- TiO_2 örneğinde, ince ve uzun yapıda olan taneciklerin yer aldığı görülmektedir. Demir ile katkılı örneklerin yüzeylerinin katkısız 25- TiO_2 örneğine oranla daha düz bir yüzey formunda olduğu saptanmıştır. 0,1-Fe-25- TiO_2 , 0,5-Fe-25- TiO_2 ve 1,0-Fe-25- TiO_2 örneklerinin EDX sonuçlarında ağırlıkça demir miktarı sırası ile %0,38, %0,75 ve %1,96 olarak bulunmuştur. EDX spektrumlarında herhangi bir safsızlık belirlenmemiştir.

Şekil 7.73'de 0,5-Fe-25- TiO_2 MP, 0,5-Fe-25- TiO_2 MPx2 örneklerinin morfolojisi incelenmiştir. Her iki örnek de keskin kenarlı geometrik bir şekle sahip partiküllerden oluşmuştur. Bu şekil, pirinç kapçığı şeklinin aynısıdır. Ayrıca, örneklerin yüzeyi üzerinde



Şekil 7. 72 I. Yöntem ile hazırlanan Fe-TiO₂ örneklerinin ESEM microagrafları ve EDX spektrumları (x1000000) (a) 0,1-Fe-25-TiO₂, (b) 0,5-Fe-25-TiO₂, (c) 1,0-Fe-25-TiO₂

kümeleşen bir tabaka mevcuttur. Yüzey üzerinde deformasyonlar ve çatlaklar vardır. EDX sonuçlarına göre, 0,5-Fe-25-TiO₂ MP örneğinde C, N, O, Si, Fe, Ti elementleri ağırlıkça %16,67, %5,80, %26,94, %44,69, %1,95, %7,65 olarak bulunmuştur. 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneğinin EDX spektrumunda ise C, N, O, Si, S, Fe, Ti elementleri ağırlıkça %2,39, %5,27, %23,94, %2,02, %0,23, %0,86, %65,29 olarak bulunmuştur.

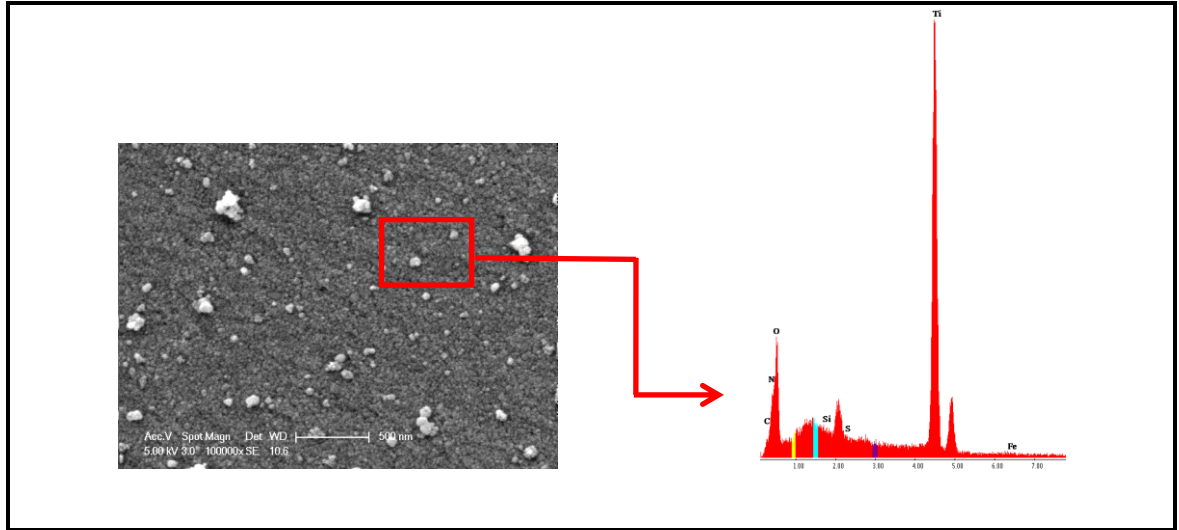


Şeki 7. 73 I. Yöntem ile hazırlanan Fe-TiO₂ mikro partiküllerinin ESEM micrografları ve EDX spektrumları (x5000) (a) 0,5-Fe-25-TiO₂ MP, (b) 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2

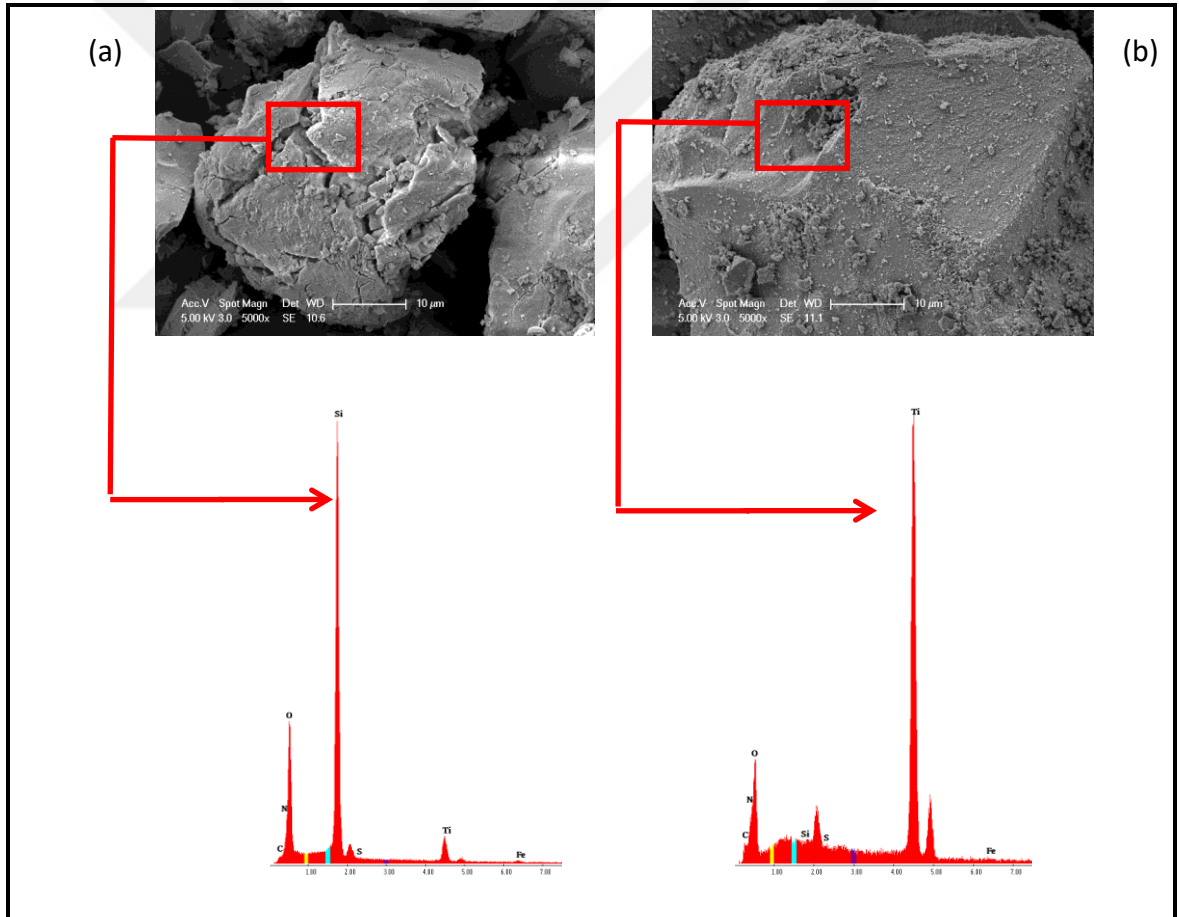
7.4.3.2 II. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO₂ Örneklerinin Morfolojisi

Demir ile katkılandırılan 0,5-Fe-0,1-TiO₂ örneğinin ESEM görüntüsü ve EDX spektrumu Şekil 7.74’de gösterilmiştir. Şekil 7.74’deki 0,1-Fe-0,1-TiO₂ örneğinin ESEM görüntüsü incelendiğinde, küresel boyuta yakın taneciklerin ve bir miktar kümeleşmenin olduğu görülmektedir. Demir ile katkılı örneğin yüzeyinin katkısız 0,1-TiO₂ örneğine oranla daha düz olduğu saptanmıştır. 0,1-Fe-0,1-TiO₂ örneğinin göre EDX sonuçlarında ağırlıkça demir miktarı %0,83 olarak bulunmuştur. EDX spektrumlarında herhangi bir safsızlık belirlenmemiştir.

0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin ESEM görüntüleri ve EDX spektrumları Şekil 7.75’de gösterilmiştir. Şekil 7.75’den görüldüğü gibi, her iki örnek de kenarlı ve köşeli bir geometrik yapıya sahiptir. 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP örneğinin yüzeyinde çatlak oluşumunun ve deformasyonun iki kat kaplamalı örneğe kıyasla daha



Şekil 7. 74 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO₂ örneğinin ESEM micrografı ve EDX spektrumu (x100000)



Şeki 7. 75 II. Yöntem ile hazırlanan Fe-TiO₂ mikro partiküllerinin ESEM micrografları ve EDX spektrumları (x5000) (a) 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP, (b) 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2

çok olduğu görülmüştür. 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 örneğinde ise kümeleşme daha fazladır. 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP örneğinin EDX sonucunda, C, N, O, Si, Fe, Ti elementleri ağırlıkça %4,70, %11,35, %35,84, %40,2, %11,16, %6,74 olarak bulunmuştur. 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneğinin EDX spektrumunda ise C, N, O, Si, S, Fe, Ti elementleri ağırlıkça %2,51, %5,49, %23,79, %0,16, %0,05, %0,93, %67,06 olarak bulunmuştur. EDX spektrumlarında herhangi bir safsızlık belirlenmemiştir.

7.4.4 Demir Katkılı TiO₂ Örneklerinin XPS Analizi

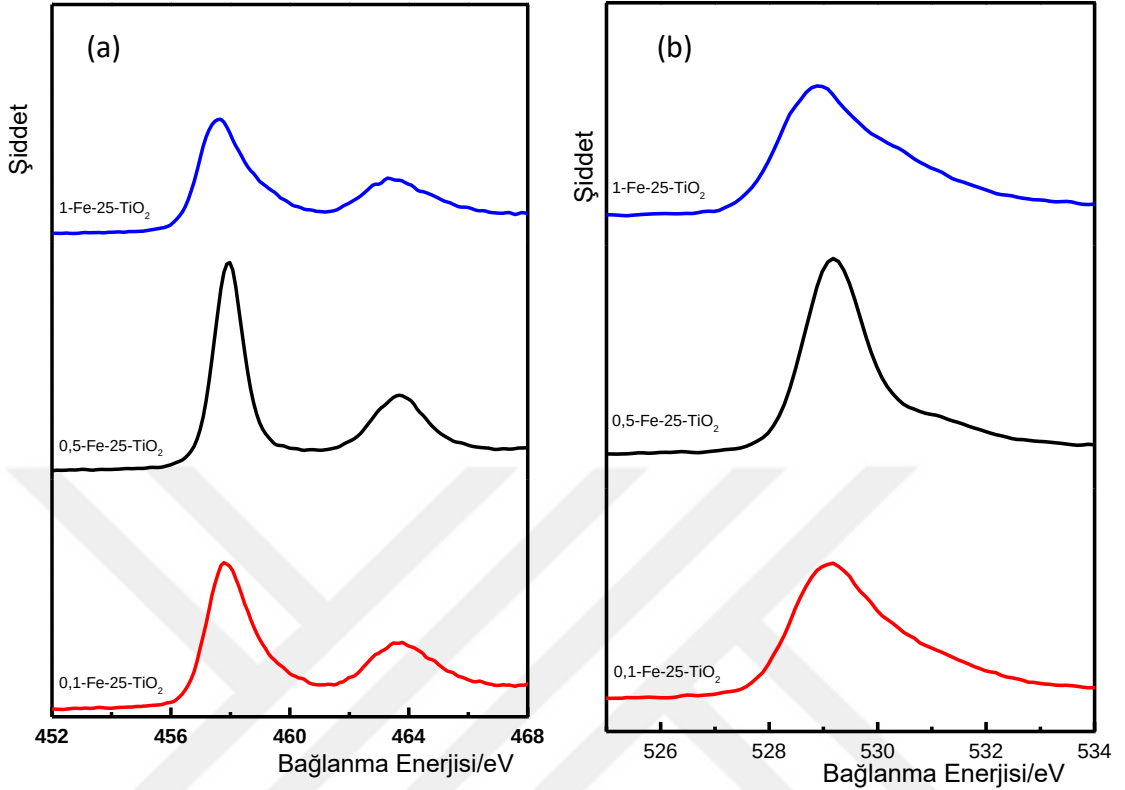
Asit katalizli sol jel yöntemi ve modifiye sol-jel yöntemi ile sentezlenen demir katkılı TiO₂ nanopartiküllerinin ve mikro partiküllerin XPS analizleri yapılmıştır. İncelenen örneklerin kalsinasyonu 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile yapılmıştır.

7.4.4.1 I. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO₂ Örneklerinin XPS Analizi

Şekil 7.76' da gösterilen demir katkılı 25-TiO₂ örneğinin XPS spektrumunda, 460 eV civarında Ti 2p ve 530 eV civarında da O 1s bölgeleri incelenmiştir. Şekil 7.76 (a) da 0,1-Fe-25-TiO₂ örneğinin spektrumunda 457,95 eV ve 463,78 eV' da, 0,5-Fe-25-TiO₂ örneğinin spektrumunda 457,96 eV ve 463,68 eV' da, 1-Fe-25-TiO₂ örneğinin spektrumunda 457,74 eV ve 463,28 eV' da bulunan iki pik Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2} spin-orbital yarılmasına ait elektronlara aittir. Bu sonuç, örneklerdeki titanyumun Ti⁴⁺ halinde bulunduğunu göstermektedir. Piklerin simetrikliği, kusursuz bir şekilde stokiyometrik TiO₂ oluşunu belirtmektedir. Hazırlanan demir katkılı 0,5-Fe-25-TiO₂ örneklerindeki titanyumun bağlanma enerjisi, 25-TiO₂ örneğindeki titanyumun bağlanma enerjisinden daha düşüktür. Bu da titanyum etrafında elektron yoğunluğunun arttığını gösterir. Bunun nedeni, kristal örgüsünde Ti-O-Fe bağlarının oluşmasıdır.

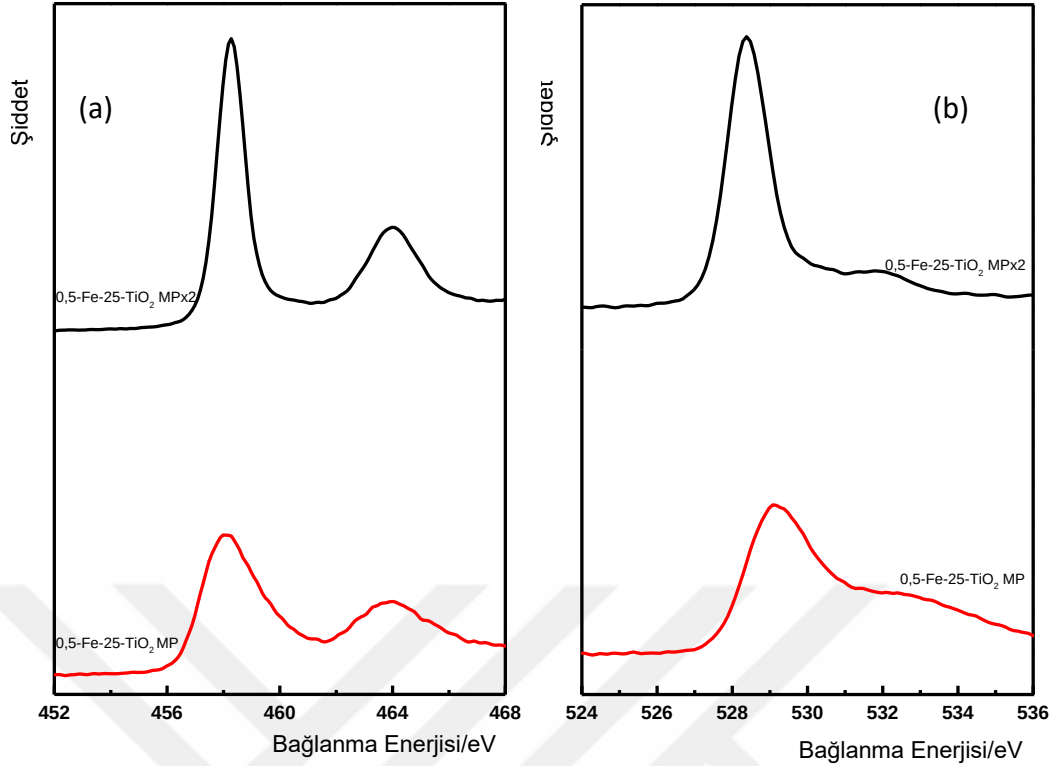
Şekil 7.76 (b) dan görüldüğü üzere, 0,1-Fe-25-TiO₂, 0,5-Fe-25-TiO₂, 1-Fe-25-TiO₂ örneklerinin O 1s pikine ait olan bağlanma enerjileri sırası ile 529,23 eV, 529,25 eV, 529,39 eV olarak bulunmuştur. Bu değer, metalik oksitlerdeki O₂⁻' nuna aittir. Ayrıca, katkısız 25-TiO₂ örneğinin spektrumda 531,35 eV'da yer alan ve hidroksil gruplarındaki

oksijene ait olan omuz ise yok olmuştur. Bu durum, iki kez kalsinasyon işlemi yapılması ile TiO_2 yüzeyinde adsoplanmış olan suyun uzaklaştırıldığını göstermektedir.



Şekil 7. 76 I. Yöntem ile hazırlanan Fe katkılı 25- TiO_2 örneklerinin XPS (a) Ti 2p, O 1s spektrumları

Şekil 7.77’de gösterilen ağırlıkça % 0,5 demir içeren TiO_2 ile kaplı 0,5-Fe-25- TiO_2 MP ve 0,5-Fe-25- TiO_2 MPx2 örneklerinin XPS spektrumunda, 460 eV civarında Ti 2p ve 530 eV civarında da O 1s bölgeleri incelenmiştir. Şekil 7.77 (a) dan görüldüğü üzere, 0,5-Fe-25- TiO_2 MP örneğinin spektrumunda 458,35 eV ve 464,90 eV’ da, 0,5-Fe-25- TiO_2 MPx2 örneğinin spektrumunda 458,28 eV ve 464,05 eV’ da bulunan iki pik Ti $2p_{3/2}$ ve Ti $2p_{1/2}$ spin-orbital yarılmaya ait elektronlara aittir. Bu iki pikin spektrumda yer alması, titanyumun örnekte Ti^{4+} halinde bulunduğunu göstermektedir. Piklerin simetrikliği, kusursuz bir şekilde stokiyometrik TiO_2 oluşunu göstermektedir. Hazırlanan demir katkılı MP örneklerinde titanyuma ait bağlanma enerjisi, 0,5-Fe-25- TiO_2 örneğindeki titanyumun bağlanma enerjisinden daha büyüktür. Bu durum, titanyum etrafındaki elektron yoğunluğunun azaldığını göstermektedir. Bunun nedeni, TiO_2 kristaline pirinç kapçığından kaynaklanan elektronegatif iyonların girmiş olmasıdır. 0,5-Fe-25- TiO_2 MPx2 örneğinde değerin daha yüksek olması katkı iyonlarının artmasındandır.



Şekil 7. 77 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-25-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS (a) Ti 2p, (b) O 1s spektrumları

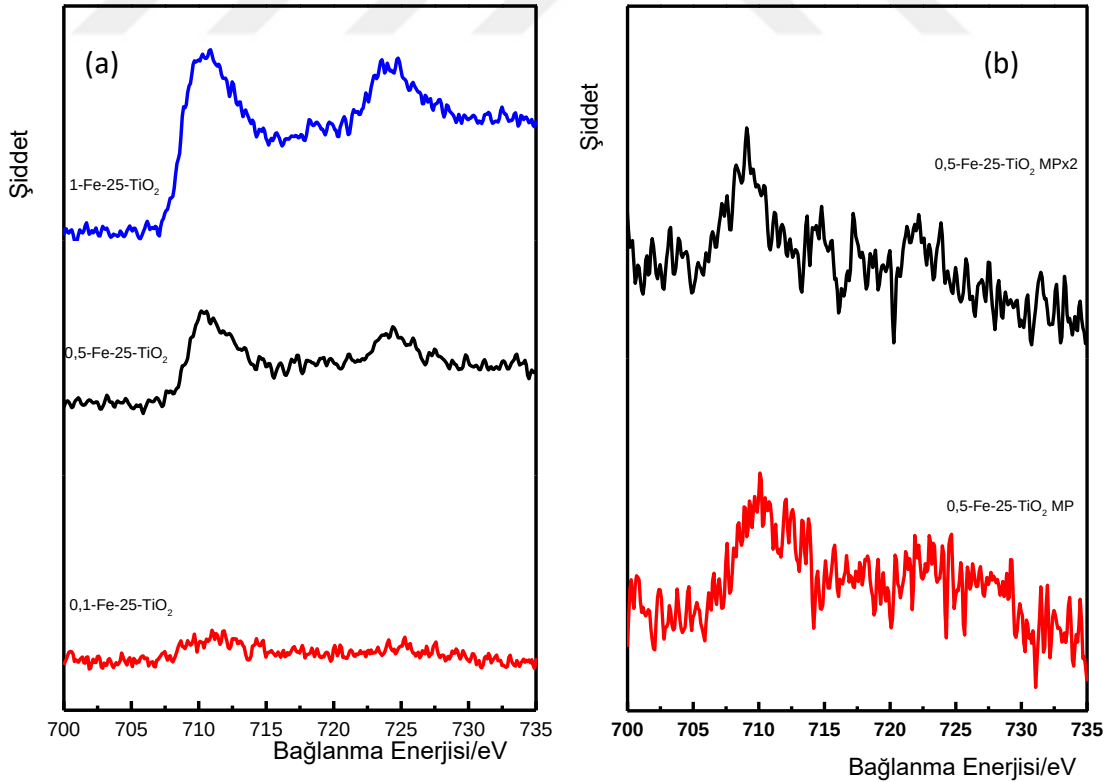
Şekil 7.77 (b) den görüldüğü üzere, 0,5-Fe-25-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneklerinin O 1s pikine ait olan bağlanma enerjileri sırası ile 529,20 eV, 528,40 eV, olarak bulunmuştur. Bu değerler, metalik oksitlerdeki O₂⁻ ne aittir. Kaplama ile oksijenin bağlanma enerjisinde büyük bir değişiklik olmamıştır. Ancak, değerlerin çok az da olsa demirden kaynaklanan bir azalma gösterdiği görülmektedir.

Şekil 7.78' de gösterilen demir katkılı 25-TiO₂ nanopartiküllerine ve mikro partiküllerine ait XPS spektrumlarında, 710 eV civarında yer alan Fe 2p bölgeleri incelenmiştir. Şekil 7.78 (a) dan görüldüğü üzere, 0,1-Fe-25-TiO₂, 0,5-Fe-25-TiO₂, 1-Fe-25-TiO₂ örneklerinin spektrumlarında 711,26 eV, 710,33 eV, 710,44 eV' da bulunan pikler Fe³⁺ katyonunun 2p_{3/2} elektronlarına karşılık gelmektedir. Spektrumlarda, 707 eV' da metalik Fe 2p_{3/2}' e ait bir pike rastlanmamıştır. Demir ile yapılan katkılandırma konsantrasyonuna bağlı olarak düşük konsantrasyonlarda düşük bir demir sinyali elde edilmiştir. Bu durum, Fe³⁺ katyonunun TiO₂ kristal örgüsüne girdiğini, Ti⁴⁺ katyonları ile yer değiştirdiğini göstermektedir. Kristal örgüde, yeni Ti-O-Fe bağlarının oluşumu Ti⁴⁺ katyonlarının ve

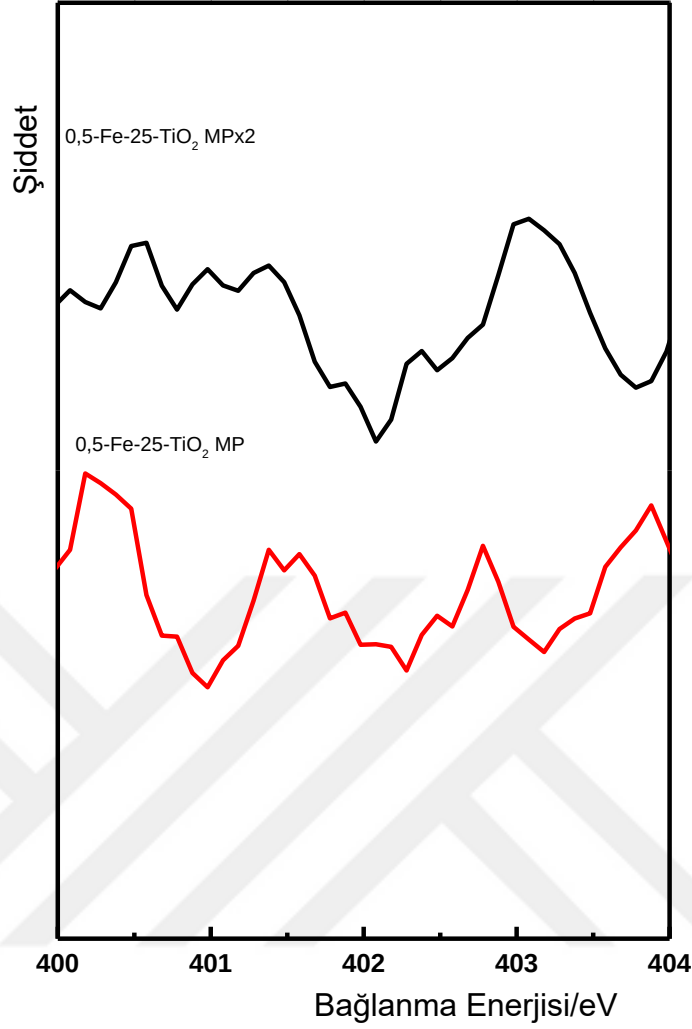
O²⁻ anyonlarının elektron yoğunluklarında değişime yol açar. Bu durum, fotokatalizör yüzeyinde atomların yük dağılımlarının değişimine ve fotokatalitik aktivitenin artmasına yol açabilir.

Şekil 7.78 (b) de yer alan 0,5-Fe-25-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneklerinin spektrumlarında 709,14 eV, 710,20 eV ' da bulunan iki pik Fe³⁺ katyonunun 2p_{3/2} elektronlarına karşılık gelmektedir. Spektrumda, metalik Fe 2p_{3/2} elektronlarına ait bir pike rastlanmamıştır. Kaplanmış örneklerde demire ait bağlanma enerjisinin daha düşük oluşu, pirinç kapçığından kaynaklanan katkı iyonlarından ileri gelmektedir.

7.79' daki XPS spektrumlarında, 400 eV civarında N 1s bölgesi incelenmiştir. 0,5-Fe-25-TiO₂ MP örneğinin spektrumunda 400,31 eV ve 402,78 eV' da, 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneğinin spektrumunda 400,52 eV ve 403,08 eV' da bulunan N 1s' e ait biri çok zayıf şiddetli olan iki pik elde edilmiştir. Katkısız TiO₂ mikro partikül örneklerinde de 400,75 ve 403,46 eV' da bulunan bu iki pik azot etrafındaki elektron yoğunluğunun azaldığını göstermektedir. Bunun nedeni, pirinç kapçığından kaynaklanan katkı iyonlarından ileri gelmektedir. Kaplama sayısının artması N 1s pikini daha yüksek değerlere kaydırmıştır.

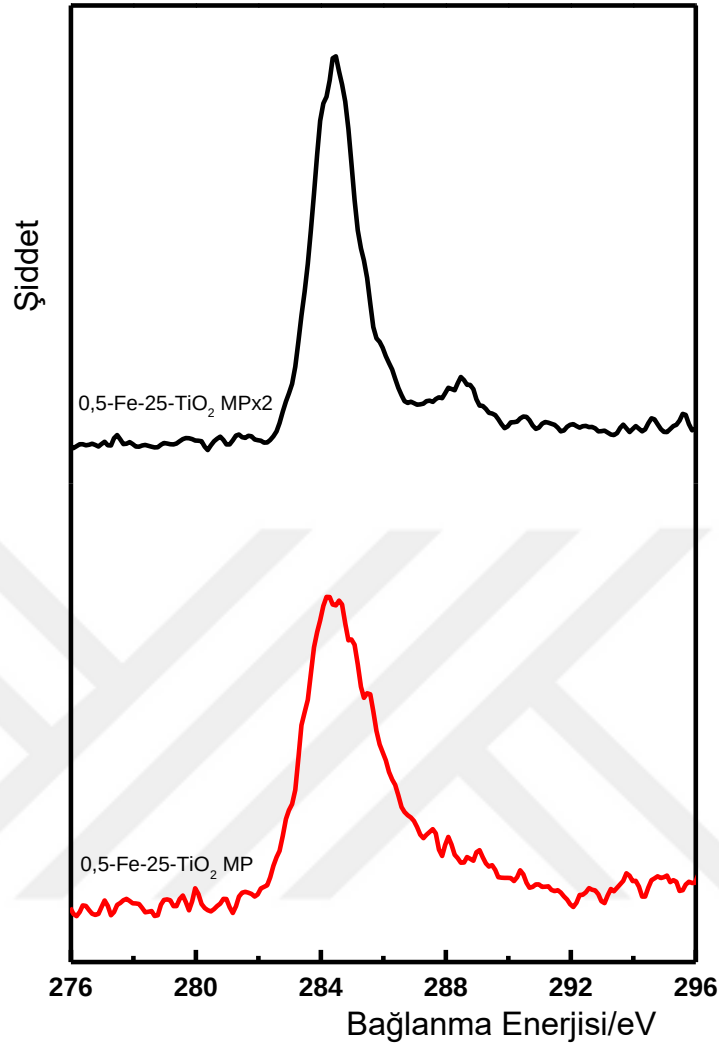


Şekil 7. 78 I. Yöntem ile hazırlanan Fe katkılı (a)25-TiO₂ (b) 0,5-Fe-25-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS Fe 2p spektrumları



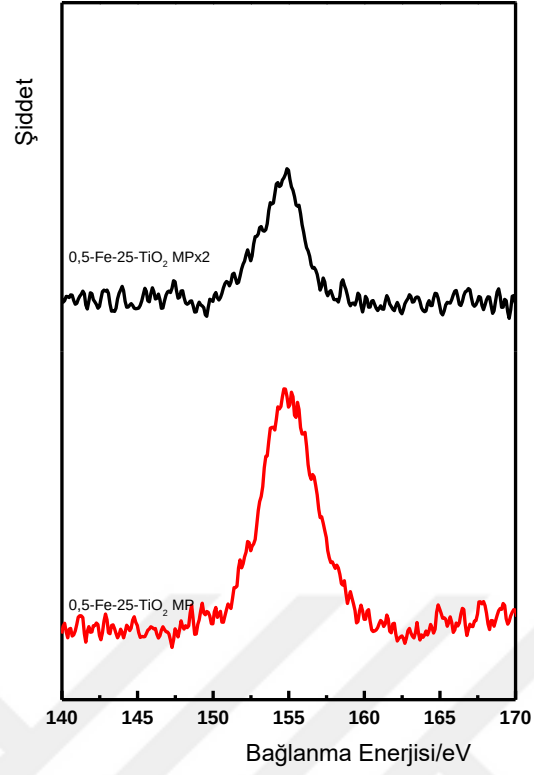
Şekil 7. 79 I. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-25-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS N 1s spektrumu

Şekil 7.80'deki tek katlı ve iki kat kaplamalı MP örneklerinin XPS spektrumlarında, 284-288 eV arası C 1s bölgesi incelenmiştir. 0,5-Fe-25-TiO₂ MP örneğinin spektrumunda 284,65 eV ve 287,56 eV' da, 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneğinin spektrumunda 284,48 eV ve 288,07 eV' da iki pik bulunmaktadır. C 1s pikinin hazırlanan TiO₂ mikro partiküllerinde görülmesi pirinç kapçığının yapısında bulunan karbonun TiO₂ mikro partiküllerinde katkılandırmaya yol açtığını göstermektedir. Hazırlanan demir katkılı TiO₂ mikro partikül örneklerinin 284,65 eV ve 28,4,4e eV' da karbona ait bağlanma enerjisi katkısız TiO₂ mikro partikül örneklerinin bağlanma enerjisinden daha düşüktür. Bunun nedeni, karbon etrafında daha elektropozitif atom olan demirin elektron yoğunluğunu arttırmasıdır.

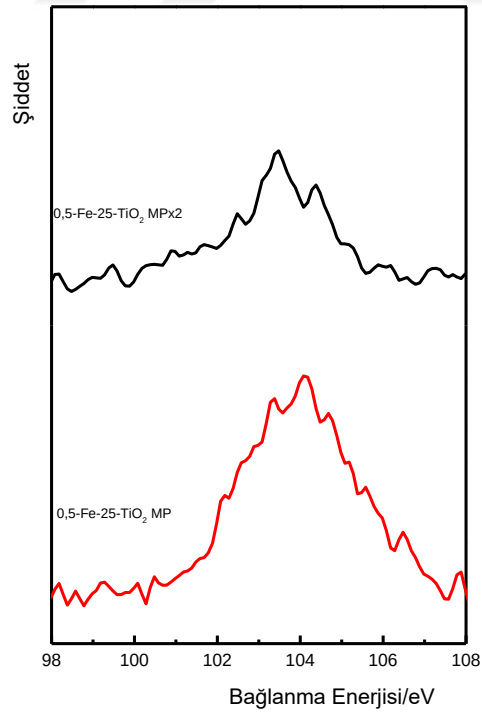


Şekil 7. 80 I. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-25-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS C 1s spektrumu

Şekil 7.81'deki XPS spektrumlarında, 155 eV civarında S 2p bölgesi incelenmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, 0,5-Fe-25-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneklerinin S 2p spektrumlarında, 154,81 eV, 154,91 eV'da bulunan iki pik S 2p_{3/2} pikine karşılık gelmektedir. Her iki örneğin spektrumunda da S 2p_{3/2} pikinin bulunması, pirinç kapçığında bulunan kükürt ile katkılandırmanın olduğunu göstermektedir. Tek kat kaplamada kükürtün bağlanma enerjisinde bir değişiklik olmamış, iki kat kaplamada ise etrafta diğer katkı iyonlarının bulunması nedeni ile bağlanma enerjisinde 0,23 eV gibi az bir artış olmuştur.



Şekil 7. 81 I. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-25-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS S 2p spektrumu

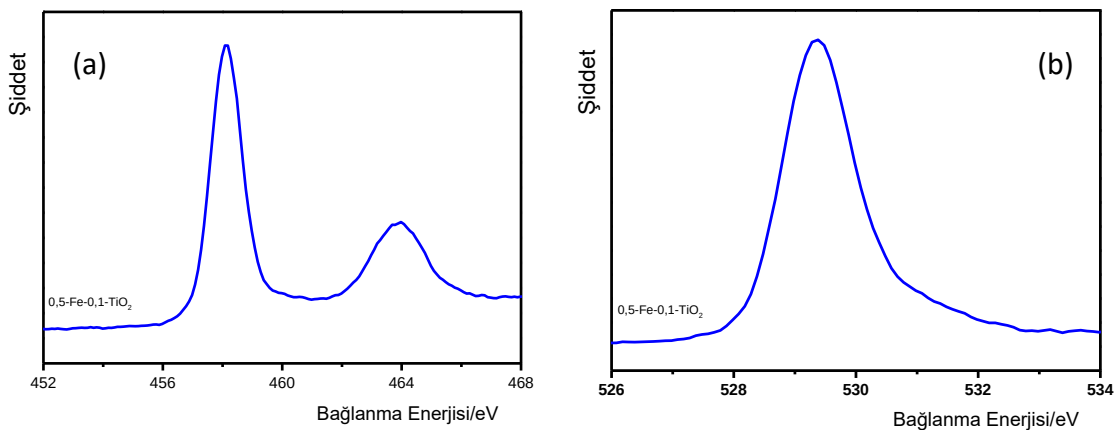


Şekil 7. 82 I. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-25-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS Si 2p spektrumu

Şekil 7.82'deki XPS spektrumlarında, 103 eV civarında Si 2p bölgesi incelenmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, 0,5-Fe-25-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneklerinin spektrumunda 103,42 eV ve 104,06 eV' da bulunan iki pik Si 2p_{3/2} pikine karşılık gelmektedir. Her iki örneğin spektrumunda da Si 2p_{3/2} pikinin bulunması, piring kapçığında bulunan silisyumun yapıya girdiğini göstermiştir. Demir katkılı TiO₂ mikro partiküllerinin silisyuma ait bağlanma enerjisi katkısız TiO₂ mikro partiküllerinin bağlanma enerjisinden daha yüksektir. Bu bulgu da etrafta bulunan katkı iyonlarından dolayı, silisyum etrafındaki elektron yoğunluğunun azaldığını göstermektedir.

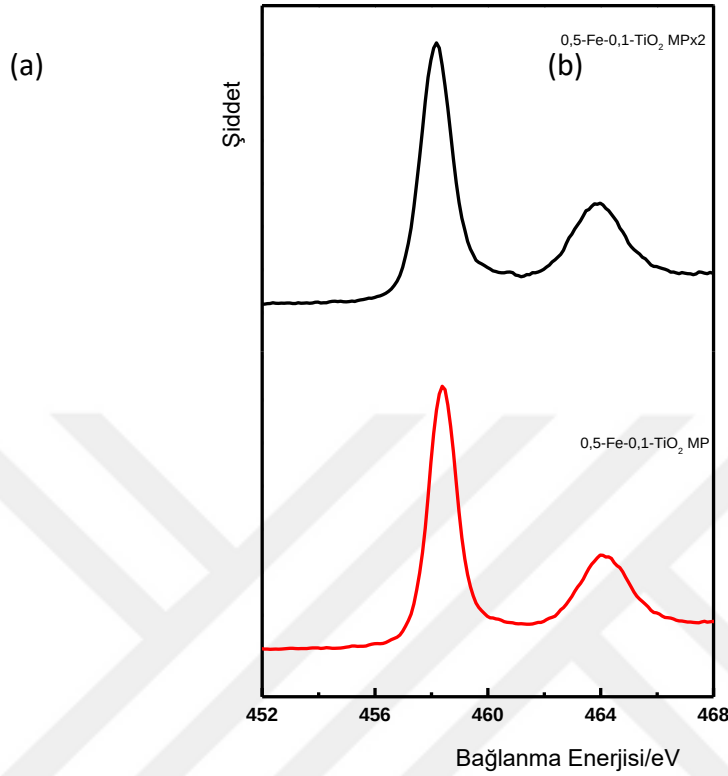
7.4.4.2 II. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO₂ Örneklerinin XPS Analizi

Şekil 7.83'de gösterilen demir katkılı 0,5-Fe-0,1-TiO₂ örneğinin XPS spektrumunda, 460 eV civarında Ti 2p ve 530 eV civarında da O 1s bölgeleri incelenmiştir. Şekil 83 (a) dan görüldüğü üzere, ve Ti 2p_{1/2} spin-orbital yarılmasına ait elektronlarına ait olan iki pik mevcuttur. Bu iki pikin spektrumda yer alması, titanyumun örnekte Ti⁴⁺ halinde bulunduğunu göstermektedir. Ti 2p_{3/2} piki ve Ti 2p_{1/2} pikleri sırası ile 458,15 eV ve 463,92 eV' dur. Demir katkılı örneğin titanyuma ait bağlanma enerjisinde az bir artış olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, kristal yapısında Ti-O-Fe bağlarının oluşmuş olmasıdır. Şekil 7.83 (b) den görüldüğü üzere, 0,5-Fe-0,1-TiO₂ örneğinin O 1s pikine ait olan bağlanma enerjisi 529,41 eV olarak bulunmuştur. Bu değer, metalik oksitlerdeki O₂⁻ nuna aittir ve katkılılandırılmış örnekte de oksijen çevresinin değiştiğini



Şekil 7. 83 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO₂ örneklerinin XPS (a) Ti 2p, (b) O 1s spektrumları

göstermektedir. Demir titanyuma kıyasla daha elektronegatiftir. Demirin yapıya girmesi oksijen etrafındaki elektron yoğunluğunu azaltmaktadır.

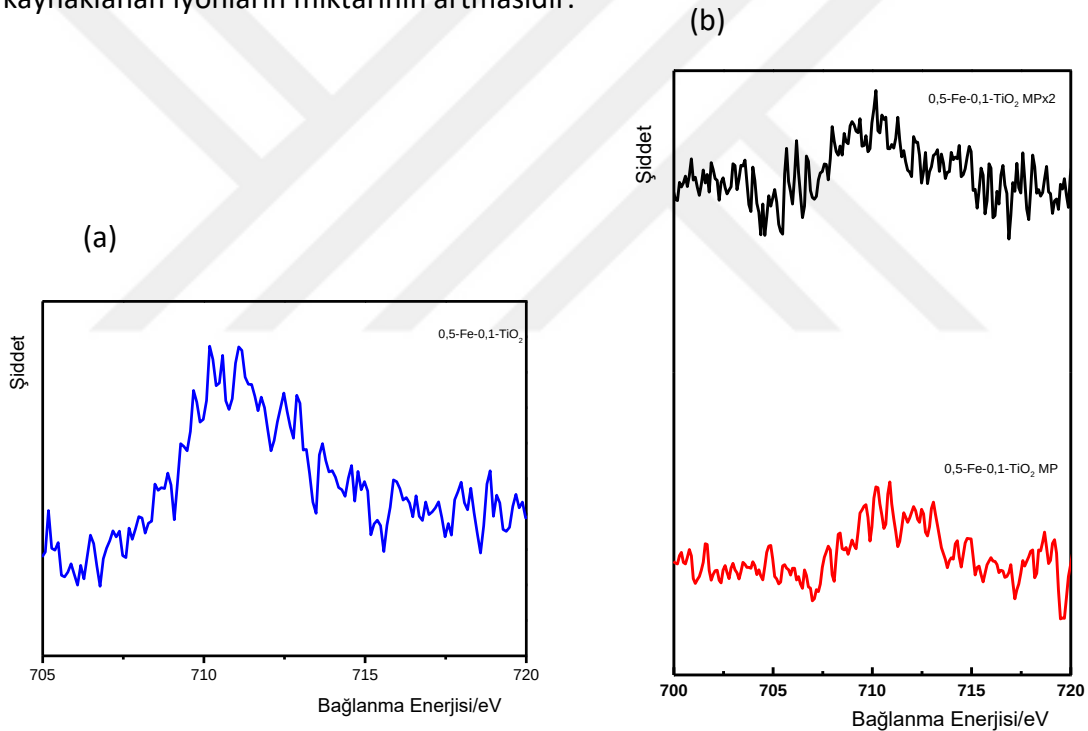


Şekil 7. 84 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP x2 örneklerinin XPS (a) Ti 2p, (b) O 1s spektrumları

Şekil 7.84’de gösterilen 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS spektrumlarında, 460 eV civarında Ti 2p ve 530 eV civarında da O 1s bölgeleri incelenmiştir. Şekil 7.84 (a)’dan görüldüğü üzere, 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP örneğinin spektrumunda 458,10 eV ve 464,16 eV’da, 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 örneğinin spektrumunda 458,19 eV ve 465,29 eV’da iki pik bulunmaktadır ve bu iki pik Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2} spin-orbital yarılmaya ait olan elektronlarına aittir. Bu sonuç, örneklerdeki titanyumun Ti⁴⁺ halinde bulunduğunu göstermektedir. Piklerin simetrikliği, kusursuz bir şekilde stokiometrik TiO₂ oluşunu göstermektedir. Hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 mikro partiküllerinde titanyumun bağlanma enerjisi, 463,92 eV olan 0,5-Fe-0,1-TiO₂ örneğinin Ti 2p_{1/2} bağlanma enerjisinden daha yüksektir. Bu durum, TiO₂ kristal örgüsünde, titanyumun etrafındaki elektron yoğunluğunun azaldığını göstermektedir. Azalma nedeni, kristal örgüsüne pirinç kapçığından

kaynaklanan titanyuma kıyasla daha elektronegatif atomların girmesi ile açıklanabilir. İki kat kaplamalı örneklerde, bağlanma enerjisinin daha fazla artmış olması bunun bir göstergesidir. Kaplamanın artması iki kez işlem yapıldığından katkılanan iyonların miktarını arttırmıştır.

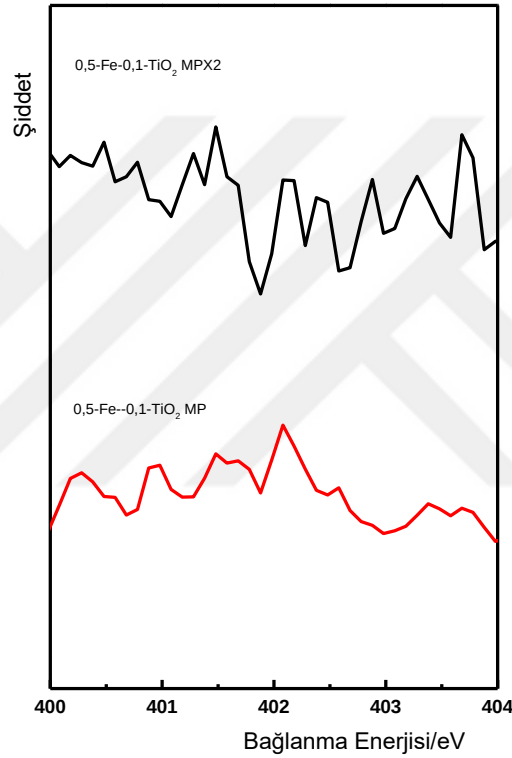
Şekil 7.84 (b)'den görüldüğü üzere, 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin O 1s pike ait olan bağlanma enerjileri sırası ile 529,67 eV, 529,47 eV, olarak bulunmuştur. Bu değer, metalik oksitlerdeki O₂⁻' ne aittir. Hazırlanan demir katkılı 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 örneklerindeki oksijenin bağlanma enerjisi, 0,5-Fe-0,1-TiO₂ örneğindeki oksijenin bağlanma enerjisinden daha yüksektir. Bunun nedeni, kaplama sayısının artması ile yapıdaki demirin ve pirinç kapçığından kaynaklanan iyonların miktarının artmasıdır.



Şekil 7. 85 II. Yöntem ile hazırlanan Fe katkılı (a) 0,1-TiO₂ (b) 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS Fe 2p

Şekil 7.85' de gösterilen 0,5-Fe-0,1-TiO₂, 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 örneklerine ait spektrumun 710 eV civarında yer alan Fe 2p bölgeleri incelenmiştir. Şekil 7.85 (a) dan görüldüğü üzere, 707 eV' da metalik Fe 2p_{3/2}' e ait bir pike rastlanmamıştır. Demir ile yapılan katkılandırma konsantrasyona bağlıdır, konsantrasyon arttıkça pik şiddetleri artmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda ise düşük

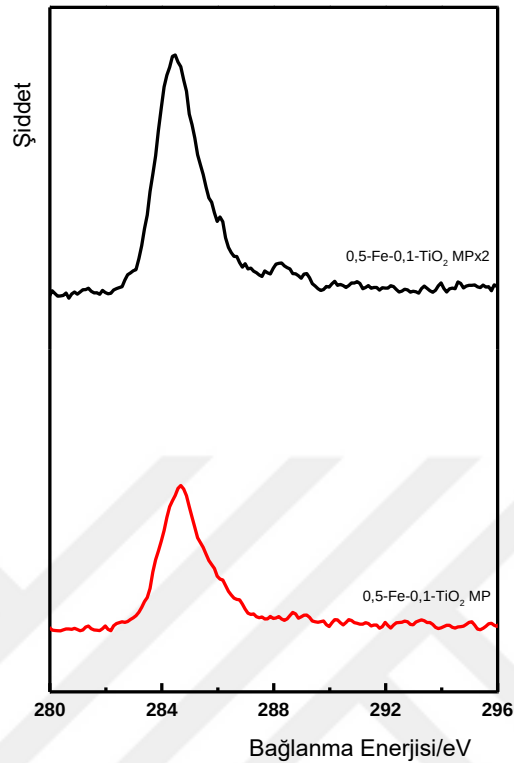
bir demir sinyali elde edilmiştir. 710 eV bölgesindeki bağlanma enerjisi Fe^{3+} katyonunun $\text{Fe } 2p_{3/2}$ elektronlarına karşılık gelmektedir. Bu durum, Fe^{3+} katyonunun TiO_2 kristal örgüsüne girdiğini, Ti^{4+} katyonları ile yer değiştirdiğini ve Fe^{3+} katkılandırmasının gerçekleştiğini göstermektedir. Kristal örgüde, yeni Ti-O-Fe bağlarının oluşumu Ti^{4+} katyonlarının ve O^{2-} anyonlarının elektron yoğunluklarında değişime yol açar. Şekil 7.85 (b) de yer alan 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MP ve 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MPx2 örneklerinin $\text{Fe } 2p_{3/2}$ e karşılık gelen bağlanma enerjileri sırası ile 710,18 eV, 710,61 eV da bulunmaktadır. Spektrumda, metalik $\text{Fe } 2p_{3/2}$ e ait bir pike rastlanmamıştır.



Şekil 7. 86 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MP ve 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MP x2 örneklerinin XPS N 1s spektrumları

Şekil 7.86'daki XPS spektrumlarında, 400 eV civarında N 1s bölgesi incelenmiştir. Şekil 7.86' dan görüldüğü üzere, 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MP örneğinin spektrumunda 400,57 eV 402,57 eV'da, 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MPx2 400,78 eV 402,86 eV'da bulunan N 1s' e ait biri çok zayıf şiddetli olan iki pik elde edilmiştir. Spektrumda N 1s pikinin varlığı, piring kapçığında bulunan azotun hazırlanan mikro partiküllerin içerisinde bulunduğunu göstermiştir. Demir katkılı TiO_2 mikro partikül örneklerinde azotun bağlanma enerjisi, katkısız TiO_2 mikro partikül örneklerindeki azotun bağlanma enerjisine kıyas ile

yüksektir. Ayrıca, değer kaplama sayısı ile artmaktadır. Bunun nedeni, yapıda bulunan katkı iyonlarının sayısının artması ile açıklanabilir.

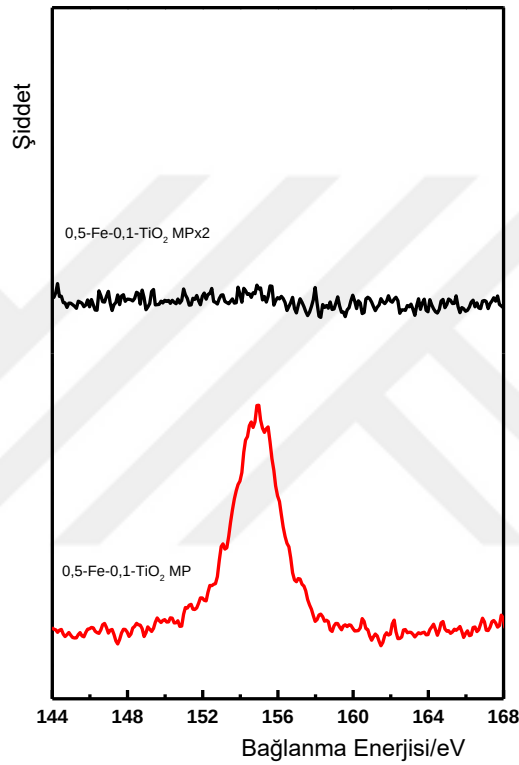


Şekil 7. 87 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP x2 örneklerinin XPS C 1s spektrumları

Şekil 7.87'deki XPS spektrumlarında, 284-288 eV arası C 1s bölgesi incelenmiştir. Şekil 7.87'den görüldüğü üzere, 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP örneğinin spektrumunda 284,53 eV ve 288, 74 eV' da, 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneğinin spektrumunda 284,49 ve 288,27 eV' da bulunan iki pik C 1s pikine aittir. C 1s pikinin hazırlanan TiO₂ mikro partiküllerinde görülmesi pirinç kapçığının yapısında bulunan karbonun TiO₂ mikro partiküllerinde katkılındırmaya yol açtığını göstermektedir. Hazırlanan demir katkılı TiO₂ mikro partikül örneklerinin 284,53 eV ve 284,49 eV'da karbona ait bağlanma enerjisi katkısız TiO₂ mikro partikül örneklerinin bağlanma enerjisinden daha yüksektir. Bunun nedeni, pirinç kapçığından kaynaklanan elektronegatif iyonların yapıda bulunmasıdır. Kapsama sayısının bağlanma enerjisi üzerinde büyük bir etkisi olmamıştır.

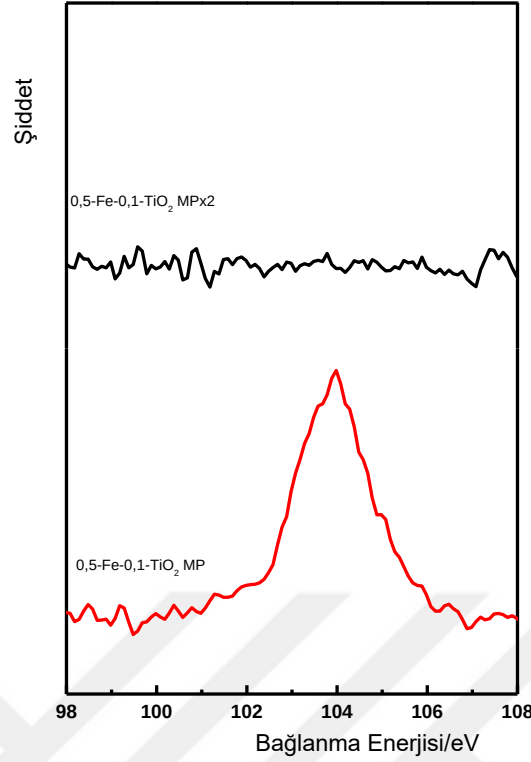
Şekil 7.88'deki XPS spektrumlarında, 155 eV civarında S 2p bölgesi incelenmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP örneğinin S 2p spektrumunda, 154,70 eV bulunan iki pik S 2p_{3/2} pikine karşılık gelmektedir. Spektrumunda da S 2p_{3/2} pikinin

bulunması, pirinç kapçığında bulunan kükürt ile katkılandırmanın olduğunu göstermektedir. Demir katkılı TiO_2 mikro partikül örneklerinin kükürte ait bağlanma enerjisi, katkısız TiO_2 mikro partikül örneklerinin bağlanma enerjisinden daha düşüktür. Bunun nedeni, kükürt etrafında kükürte göre daha elektropozitif olan demirin ortamda bulunması ile elektron yoğunluğunun artmasıdır. İki kat kaplı örnekte ise kükürte ait bir pik gözlenmemektedir. Piki spektrumda görülmemesinin nedeni, yapıda titanyum yüzdesinin %6,74'den %67,06'a artmasıdır.



Şekil 7. 88 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MP ve 0,5-Fe-0,1 TiO_2 MPx2 örneklerinin XPS S 2p spektrumları

Şekil 7.89'daki XPS spektrumlarında, 103 eV civarında Si 2p bölgesi incelenmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MP örneğinin spektrumunda Si 2p piki sırası ile 103,95 eV'da bulunmaktadır. Spektrumda Si 2p_{3/2} pikinin bulunması, pirinç kapçığında bulunan silisyumun yapıya girdiğini göstermiştir. Pirinç kapçığında 102,72 eV' de bulunan pik silisyumun 2p_{3/2} fotoelektronlarından kaynaklanmaktadır ve silikatlardaki silisyuma karşılık gelmektedir. Ancak, tek kat kaplanmış olan örnekte 102,72 eV' den daha yüksek bağlanma enerjisinin gözükmesinin nedeni silisyum etrafında silisyumdan daha elektronegatif olan atomların bulunmasıdır. İki kat kaplı



Şekil 7. 89 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin XPS Si 2p spektrumları

örnekte ise silisyuma ait bir pik gözlenmemektedir. Pikin spektrumda görülmemesinin nedeni, yapıda titanyum yüzdesinin %6,74 den %67,06' a artması ve silisyum oranının %40,2' den %0,16' a inmesidir.

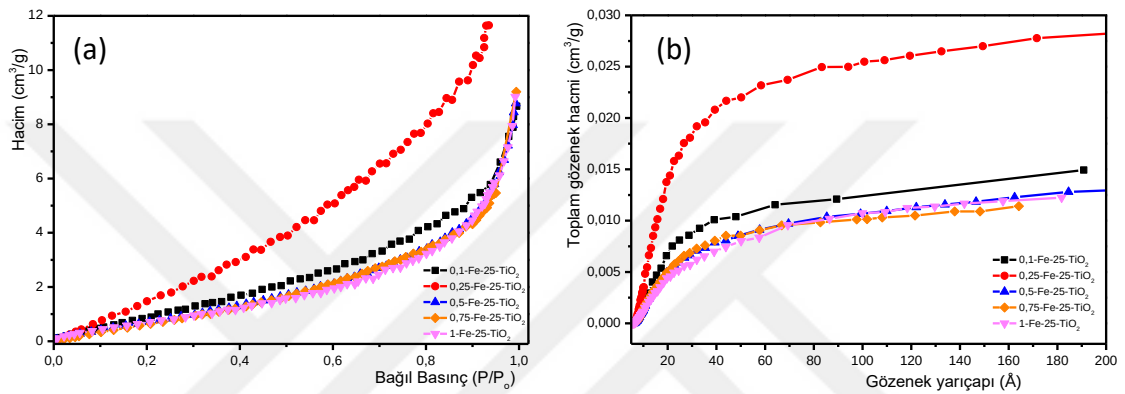
7.4.5 Demir Katkılı TiO₂ Örneklerinin Yüzey Alanı ve Adsorpsiyon Kapasitesi

Asit katalizli sol jel yöntemi ve modifiye sol-jel yöntemi ile hazırlanan demir katkı TiO₂ nanopartiküllerinin ve mikro partiküllerin BET yüzey analizleri yapılmıştır. Ayrıca, örneklerin gözenek boyutu BJH adsorpsiyon yöntemi ile saptanmıştır. İncelenen örneklerin kalsinasyon sıcaklığı 500°C ve kalsinasyon süresi 5 saattir.

7.4.5.1 I. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO₂ Örneklerinin BET Analizi

Farklı konsantrasyonlardada yapılan demir katkılandırmasının yüzey alanına olan etkisi ve adsorpsiyon kapasitesi incelenmiş, 0,1-Fe-25-TiO₂, 0,25-Fe-25-TiO₂, 0,5-Fe-25-TiO₂, 0,75-Fe-25-TiO₂, 1-Fe-25-TiO₂, örneklerinin adsorpsiyon izotermi Şekil 7.90'da gösterilmiştir. Çizelge 7.15' de ise örneklere ait yüzey alanı, gözenek hacmi ($V_{\text{gözenek}}$) ve

gözenek yarıçapı ($r_{\text{gözenek}}$) değerleri yer almaktadır. Şekil 7.90'da incelenen örneklerin adsorpsiyon izotermi Tip IV adsorpsiyon izotermine uymaktadırlar. Bu sonuç, örnek yapılarının mezopor olduklarını göstermektedir. 0,25-Fe-25-TiO₂ örneğinin izotermi diğer örneklerle oranla daha yüksektir. Diğer örneklerin adsorpsiyon izotermi ise birbirine çok yakındır. En yüksek yüzey alanı değeri 0,25-Fe-25-TiO₂ örneğine aittir. Demir konsantrasyonu ağırlıkça %0,1'den %0,25'e arttırıldığında yüzey alanı büyük ölçüde artmıştır. Ancak, konsantrasyon %0,25'den %0,5'e çıktığında kümeleşme nedeni ile yüzey alanında bir azalma olmuştur.

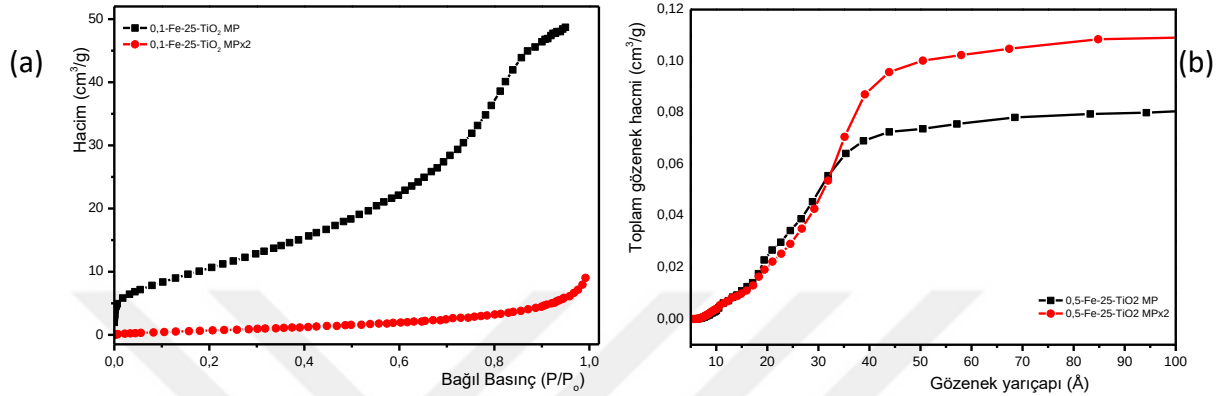


Şekil 7. 90 I. Yöntem ile hazırlanan farklı demir konsantrasyonlardaki 25-TiO₂ örneklerinin a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı

Çizelge 7. 15 I. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı TiO₂ örneklerinin BET değerleri

TiO ₂ Örnekleri	BET (m²/g)	V _{gözenek} (cm³/g)	r _{gözenek} (Å)
0,1-Fe-25-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	14,008	0,0170	11,003
0,25-Fe-25-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	29,792	0,0330	9,933
0,5-Fe-25-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	11,625	0,0160	1,846
0,75-Fe-25-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	11,588	0,0170	8,313
1-Fe-25-TiO ₂ 500°C'de 5 saat kalsinasyon	10,605	0,0160	9,390
0,5-Fe-25-TiO ₂ MP 500°C'de 5 saat kalsinasyon	69,936	0,0960	19,382
0,5-Fe-25-TiO ₂ MPx2 500°C'de 5 saat kalsinasyon	82,483	0,1300	35,136

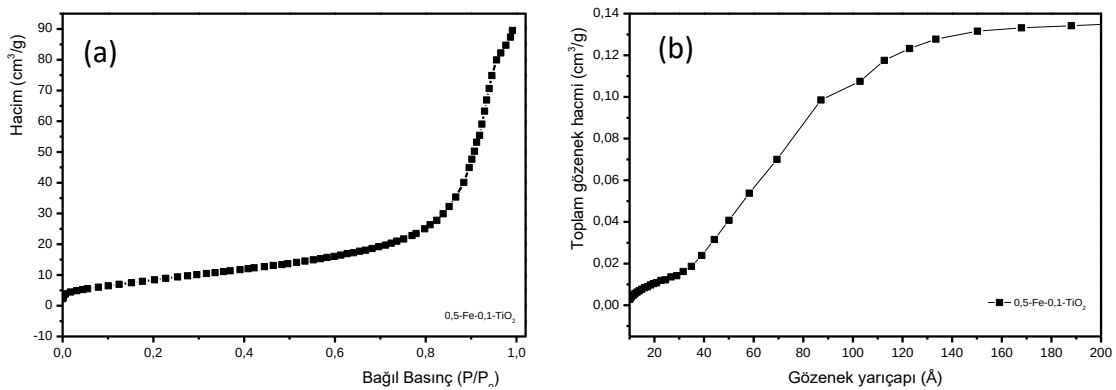
0,5-Fe-25-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneklerinin adsorpsiyon izotermi Şekil 7.91'de gösterilmiştir. 0,5-Fe-25-TiO₂ MP örneğinin adsorpsiyon izotermi 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneğine oranla daha yüksektir. Ancak, iki örneğin yüzey alanları birbirine yakındır. Değerlerden de görüldüğü gibi, pirinç kapçığı kaplanması yüzey alanını büyük ölçüde arttırmaktadır.



Şekil 7. 91 I. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-25-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneklerinin a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı

7.4.5.2 II. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO₂ Örneklerinin BET Analizi

Ağırlıkça %0,5 oranında demir içeren 0,5-Fe-0,1-TiO₂ örneğinin yüzey alanına olan etkisi ve adsorpsiyon kapasitesi incelenmiş, adsorpsiyon izotermi Şekil 7.92'de gösterilmiştir.



Şekil 7. 92 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1-TiO₂ örneğinin a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı

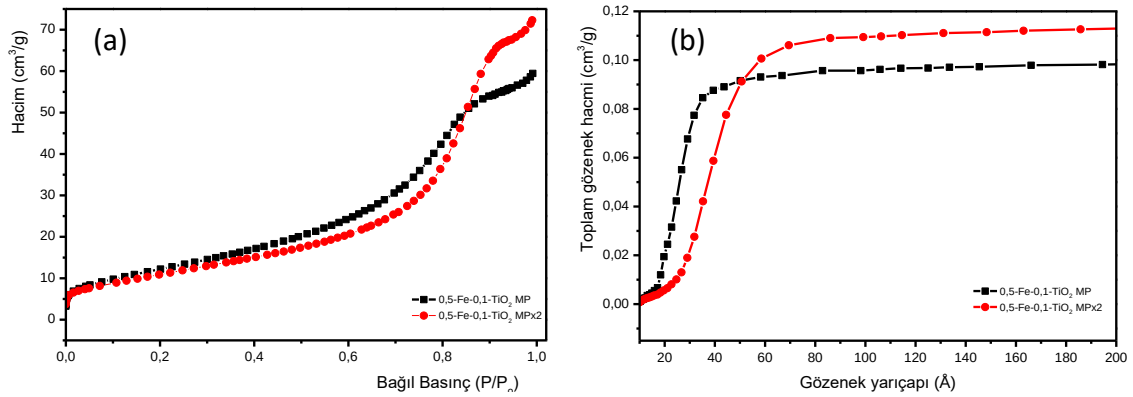
Çizelge 7.16'da ise örneğe ait yüzey alanı, gözenek hacmi ($V_{\text{gözenek}}$) ve gözenek yarıçapı ($r_{\text{gözenek}}$) değerleri yer almaktadır. Şekil 7.92'da incelenen 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP örneği, Tip IV adsorpsiyon izotermine uymaktadır ve bu sonuç örnek yapısının mezopor olduklarını

göstermektedir. Örneğin adsorpsiyon izotermi, $P/P_0 = 0.80$ değerinde oldukça dik bir yükseliş göstermektedir. Demir ile katkılandırma sonucunda kümeleşme nedeni ile örneğin yüzey alanında azalma olmuştur.

Çizelge 7. 16 II. Yöntem ile hazırlanan Hazırlanan demir katkılı TiO_2 örneklerinin BET değerleri

TiO_2 Örnekleri	BET (m^2/g)	$V_{gözenek}$ (cm^3/g)	$r_{gözenek}$ (Å)
0,5-Fe-0,1- TiO_2 500°C'de 5 saat kalsinasyon	55,374	0,1470	10,220
0, 5-Fe-0,1- TiO_2 MP 500°C'de 5 saat kalsinasyon	76,901	0,1020	19,720
0,5-Fe-0,1- TiO_2 MP x2 500°C'de 5 saat kalsinasyon	60,714	0,1190	39,429

0,5-Fe-0,1- TiO_2 MP ve 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MPx2 örneklerinin adsorpsiyon izotermi Şekil 7.93'de gösterilmiştir. Genelde, pirinç kapçığının kaplanması demir katkılı örneklerin yüzey alanını büyük ölçüde arttırmıştır. 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MP örneğinin adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey alanı 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MPx2 örneğine kıyas ile daha yüksek olarak bulunmuştur. Yüzey alanına demir katkılandırması iki katlı kaplamada fark yaratmış, 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MPx2 örneğinin yüzey alanı katkısız örneğe göre daha düşük bulunmuştur.



Şekil 7. 93 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MP ve 0,5-Fe-0,1- TiO_2 MPx2 örneklerinin a) adsorpsiyon izotermi (b) şekil boyutu dağılımı

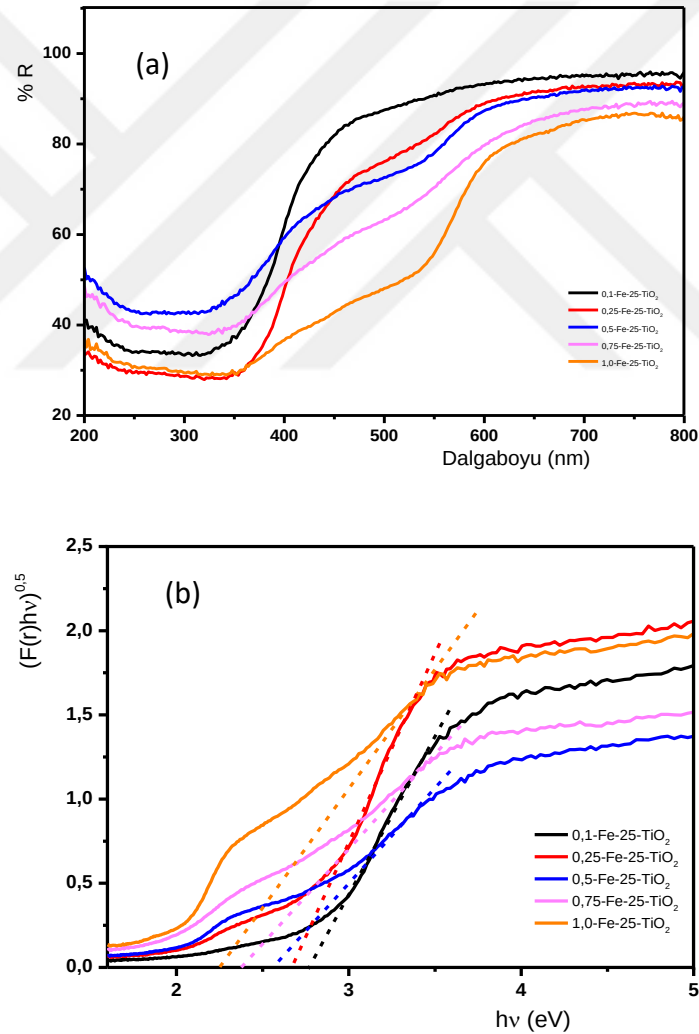
7.4.6 Demir Katkılı TiO_2 Örneklerinin UV-DRS Analizi

Asit katalizli sol jel yöntemi ve modifiye sol-jel yöntemi ile sentezlenen demir katkılı

TiO₂ nanopartiküllerinin ve mikro partiküllerinin UV-DRS analizleri yapılmıştır. İncelenen örneklerin kalsinasyonu 500°C sıcaklıkta 5 saat süre ile yapılmıştır.

7.4.6.1 I. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO₂ Örneklerinin UV-DRS Analizi

Ağırlıkça farklı yüzde oranlarında demir konsantrasyonları içeren demir katkılı 25-TiO₂ örneklerinin UV-DRS spektrumları Şekil 7.94'de yer almaktadır. Görüldüğü gibi, 0,1-Fe-25-TiO₂ ve 0,5-Fe-25-TiO₂ örneklerinin 320 nm civarında, 0,75-Fe-25-TiO₂ örneğinin 340 nm civarında, 0,25-Fe-25-TiO₂ ve 1-Fe-25-TiO₂ örneklerinin 350 nm civarında keskin bir absorbands eşiği bulunmaktadır. Bu absorbands, 0,1-Fe-25-TiO₂ örneğinde 650 nm'ye kadar devam etmektedir. 0,5-Fe-25-TiO₂ örneğinde, 423 nm ve



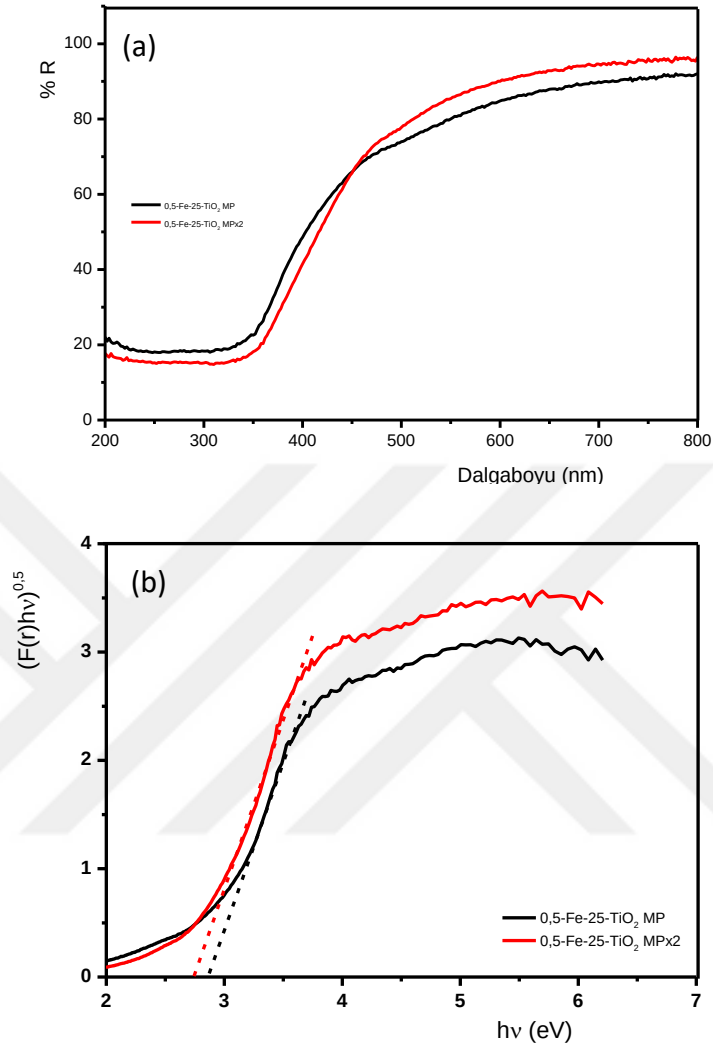
Şekil 7. 94 I. Yöntem ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki 25-TiO₂ örneklerinin UV-DRS spektrumları a) Reflaktans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflaktans spektrumu

595 nm olmak üzere iki ayrı absorbands eşiği vardır. İlk eşik oldukça dik bir eşıktir. Bu durum, Fe^{3+} iyonlarının TiO_2 kristal örgüsünde Ti^{4+} pozisyonlarını işgal ettiğini göstermektedir. 423-595 nm arasındaki bölgede büyük bir absorpsiyonun olduğu, 595-680 nm arasındaki bölgede ise kuyruklanmanın olduğu görülmektedir. Absorpsiyon bandındaki kuyruklanma, demirden yük geçişini işaret etmektedir. Ayrıca, fotokatalizörün kahverengimsi rengini de açıklamaktadır. Spektrumda iki ayrı absorbands eşiğinin bulunması band boşluğuna ilave enerji seviyelerinin girdiğini gösterir. Bu seviyeler, band boşluğunu iki ayrı kısma ayırır. Bunlardan geniş olan kısım, 423-595 nm arası değerlik bandındaki elektronların aradaki enerji seviyelerine geçeceği kısım, 595-680 nm arası ise ilave enerji seviyelerinden iletkenlik bandına geçiş simgeleri. Demirdeki 3d elektronlarının TiO_2 'nin iletkenlik bandına uyarılması görülür bölgeye kaymanın nedenidir. Öte yandan, 595 nm civarındaki absorbandsdaki artma, demir iyonlarının beş sp^3d^2 hibrid orbitalinin iki enerji seviyesi arasındaki elektronların geçişine karşılık gelmektedir. 0,25-Fe-25- TiO_2 örneğinde ise 465 nm ve 591 nm, 0,75-Fe-25- TiO_2 örneğinde 439 nm ve 609 nm, 1-Fe-25- TiO_2 örneğinde 450 ve 616 nm' de absorbands eşikleri bulunmaktadır.

Band boşluğu enerjileri Bölüm 6' da yer alan Kubelka-Munk eşitliğinin (Eşitlik 6.4) kullanılması ve çizilen Tauc doğrusunun teğetinin $h\nu$ eksenini ile kesim noktası değerinden hesaplanmıştır. 0,1-Fe-25- TiO_2 , 0,25-Fe-25- TiO_2 ve 0,5-Fe-25- TiO_2 , 0,75-Fe-25- TiO_2 , 1-Fe-25- TiO_2 örneklerinin band boşluğu enerjileri sırası ile 2,78, 2,67, 2,59, 2,37, 2,28 eV olarak bulunmuştur. Bu değerler, sırası ile 0,1-Fe-25- TiO_2 , 0,25-Fe-25- TiO_2 ve 0,5-Fe-25- TiO_2 , 0,75-Fe-25- TiO_2 , 1-Fe-25- TiO_2 örnekleri için 446, 466, 478, 524, 544 nm' ye karşı gelmektedir. Bu sonuç, demir katkısının band boşluğu enerjisini azalttığını göstermektedir.

Ağırlıkça %0,5 demir içeren 0,5-Fe-25- TiO_2 MP ve 0,5-Fe-25- TiO_2 MPx2 örneklerinin UV-DRS spektrumları Şekil 7.95 ' de yer almaktadır. Görüldüğü gibi, 0,5-Fe-25- TiO_2 MP ve 0,5-Fe-25- TiO_2 MPx2 örneklerinin 320 nm civarında keskin bir absorbands eşiği bulunmaktadır. Bu absorbands iki örnekde 650 nm' ye kadar devam etmektedir. 0,5-Fe-25- TiO_2 MP ve 0,5-Fe-25- TiO_2 MPx2 örneklerinin band boşluğu enerjileri sırası ile 2,89, 2,76 olarak bulunmuştur. Bu değerler, sırası ile 25- TiO_2 MP ve 0,5-Fe-25- TiO_2 MPx2

örnekleri için 427, 450 nm' ye karşı gelmektedir. Bu sonuç, kaplama sayısının örneklerdeki TiO₂ band boşluğu üzerinde azaltıcı bir etkisinin olduğunu göstermektedir.

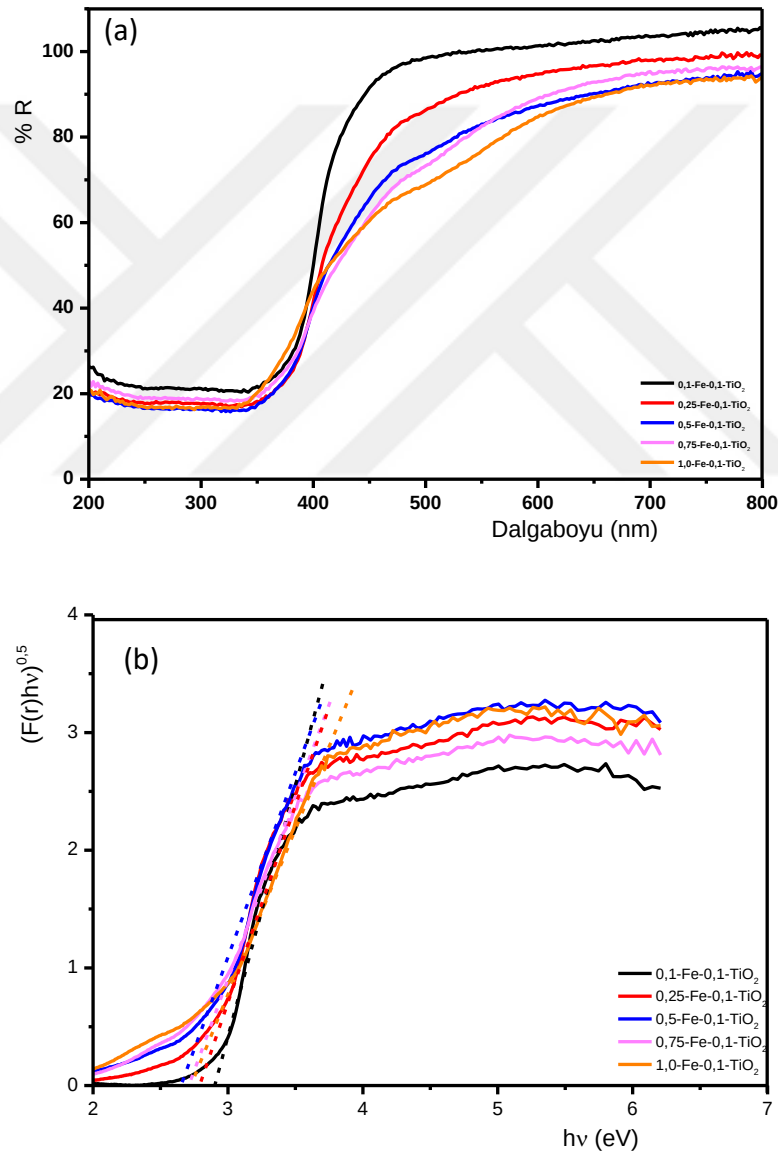


Şekil 7. 95 I. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe-25TiO₂ MP ve 0,5-Fe-25TiO₂ MPx2 örneklerinin UV-DRS spektrumları a) Reflaktans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflaktans spektrumu

7.4.6.2 II. Yöntem ile Hazırlanan Demir Katkılı TiO₂ Örneklerinin UV-DRS Analizi

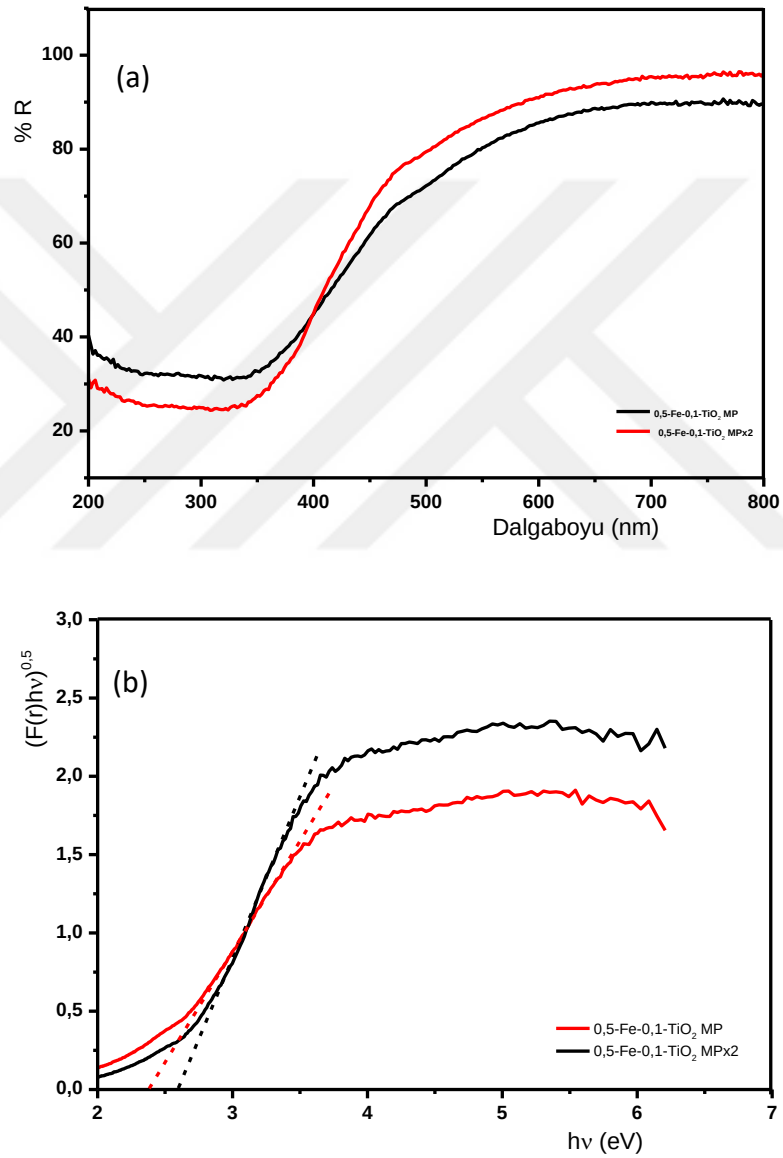
Ağırlıkça farklı yüzde oranlarında demir içeren demir katkılı 0,1-TiO₂ örneklerinin UV-DRS spektrumları Şekil 7.96'da yer almaktadır. Görüldüğü gibi, örneklerin 340 nm civarında keskin bir absorbans eşiği bulunmaktadır. Bu absorbans, 0,1-Fe-0,1-TiO₂ ve 0,25-Fe-0,1-TiO₂, örneklerinde 620 nm'ye kadar kuyruklanarak devam etmektedir. 0,5- Fe-0,1-TiO₂, 0,75-Fe-0,1-TiO₂, 1-Fe-0,1-TiO₂ örneklerinin 480 nm'de ikinci bir absorbans eşiği vardır ve absorbans değerleri 650 nm' ye kadar kuyruklanarak devam

etmektedir. 340-480 nm arasındaki dik bölge Fe^{3+} iyonlarının TiO_2 kristal örgüsünde Ti^{4+} pozisyonlarını işgal ettiğini göstermektedir. Absorpsiyon bandındaki kuyruklanma, demirden yük geçişini işaret etmektedir. Ayrıca, fotokatalizörün kahverengimsi rengini de açıklamaktadır. Demirdeki 3d elektronlarının TiO_2 'nin iletkenlik bandına uyarılması görülür bölgeye kaymanın nedenidir. 0,5-Fe-0,1- TiO_2 örneğinde 490 nm civarındaki reflektansdaki azalma, demir iyonlarının beş sp^3d^2 hibrid orbitalinin iki enerji seviyesi arasındaki elektronların geçişine karşılık gelmektedir. Bu durum, band boşluğunda elektronik hallerin oluştuğunu açıklamaktadır.



Şekil 7. 96 II. Yöntem ile hazırlanan farklı demir konsantrasyonları içeren 0,1- TiO_2 örneklerinin UV-DRS spektrumları a) Reflektans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflektans spektrumu

Band boşluğu enerjileri Bölüm 6' da yer alan Kubelka-Munk eşitliğinin (Eşitlik 6.4) kullanılması ve çizilen Tauc doğrusunun teğetinin $h\nu$ eksenine ile kesim noktası değerinden hesaplanmıştır. 0,1-Fe-0,1-TiO₂, 0,25-Fe-0,1-TiO₂ ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂, 0,75-Fe-0,1-TiO₂, 1-Fe-0,1-TiO₂ örneklerinin band boşluğu enerjileri sırası ile 2,90, 2,82, 2,67, 2,72, 2,73 eV olarak bulunmuştur. Bu değerler, sırası 0,1-Fe-0,1-TiO₂, 0,25-Fe-0,1-TiO₂ ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂, 0,75-Fe-0,1-TiO₂, 1-Fe-0,1-TiO₂ örnekleri için 428, 440, 466, 456, 454 nm' ye karşı gelmektedir.

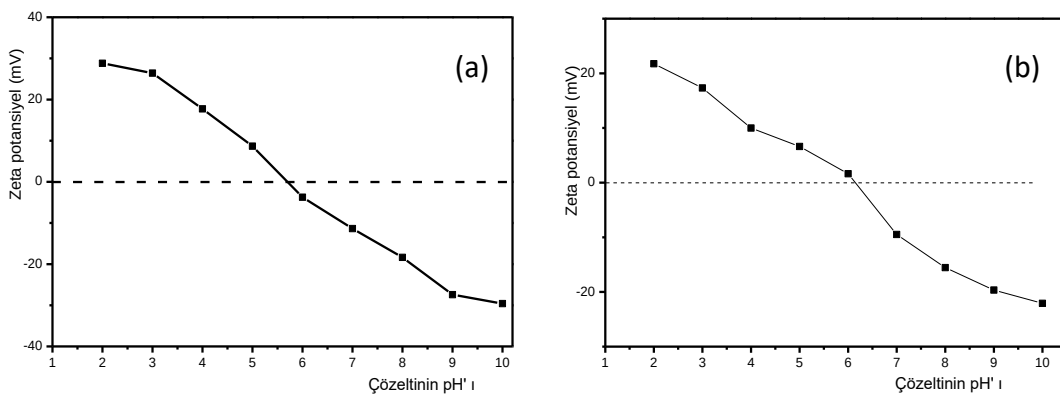


Şekil 7. 97 II. Yöntem ile hazırlanan 0,5-Fe- 0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe- 0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin UV-DRS spektrumları a) Reflaktans spektrumu (b) Kubelka-Munk dönüştürmüş reflaktans spektrumu

Ağırlıkça %0,5 demir içeren 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin UV-DRS spektrumları Şekil 7.97’de yer almaktadır. Görüldüğü gibi, 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin 340 nm civarında keskin bir absorbands eşiği bulunmaktadır. Bu absorbands, 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP örneğinde 480 nm’ e kadar dik olarak devam etmektedir. 480 nm’de ikinci bir absorbands eşiği bulunmaktadır. 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 örneğinde ise ikinci absorbands eşiği 478 nm’ de yer almaktadır. İki örneğin de absorbandsı ise 690 nm’ ye kadar devam etmektedir. 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 örneklerinin band boşluğu enerjileri sırası ile 2,62, 2,46 eV olarak bulunmuştur. Bu değerler, sırası ile 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 örnekleri için 474, 504 nm’ye karşı gelmektedir. Kaplama sayısı görüldüğü gibi band boşluğu enerjisini azaltmaktadır.

7.4.7 Demir Katkılı TiO₂ Örneklerinin Zeta Potansiyelleri IEP Değerleri

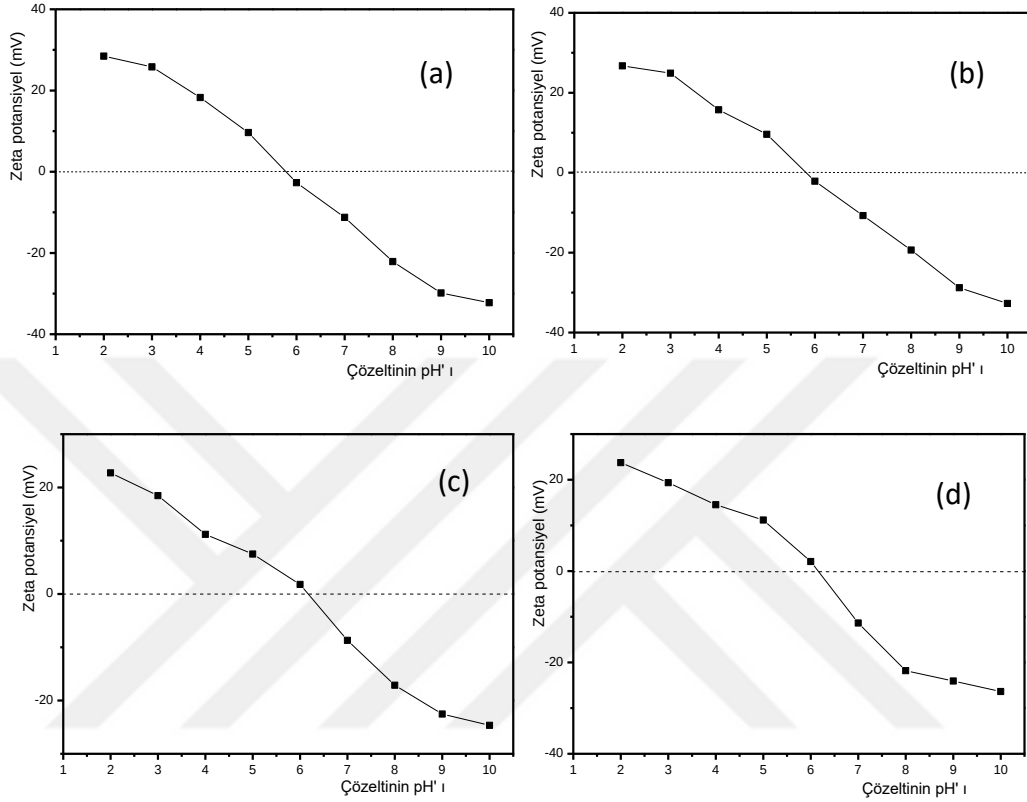
I. Yöntem ile sentezlenen 0,5-Fe-25-TiO₂ örneği ve II. Yöntem ile sentezlenen 0,5-Fe-0,1-TiO₂ örneği için zeta potansiyel-pH eğrisi Şekil 7.98’de gösterilmiştir. Zeta potansiyel-pH eğrileri, TiO₂ yüzeyinin karakterini incelemek amacı ile çizilmiştir. İncelenen örneklerin konsantrasyonu 1 g/L olacak şekilde çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH’ ı 2-10 arasında incelenmiştir. pH ayarı 0,1 g/L NaOH ve 0,1 g/L HCl ile yapılmıştır. Şekil 7.98’den görüldüğü üzere, 0,5-Fe-25-TiO₂ ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ örneklerinin IEP değeri 5,70, 0,5-Fe-0,1-TiO₂’in IEP değeri de 6,17 olarak bulunmuştur.



Şekil 7. 98 Fe-TiO₂ örneklerinin Zeta potansiyelleri a) 0,5-Fe-25-TiO₂ (b) 0,5-Fe-0,1-TiO₂

I. Yöntem ile sentezlenen 0,5-Fe-25-TiO₂ MP, 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örnekleri ve II. yöntem ile sentezlenen 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP, 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 örnekleri için zeta

potansiyel-pH eğrisi Şekil 7.99' da gösterilmiştir. Şekil 7.99'dan görüldüğü üzere, 0,5-Fe-25-TiO₂ MP örneğinin IEP değeri 5,81, 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 nin IEP değeri de 5,80 olarak bulunmuştur. 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP örneğinin IEP değeri 6,19, 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 nin IEP değeri de 6,17 olarak bulunmuştur.



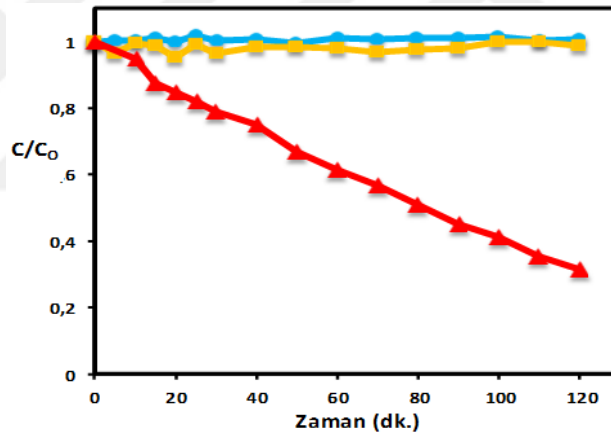
Şekil 7. 99 Fe-TiO₂ örneklerinin Zeta potansiyelleri a) 0,5-Fe-25-TiO₂ MP (b) 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 a) 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP (b) 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2

7.5 Fotokatalitik Aktivite Denemeleri

Hazırlanan fotokatalizör örneklerinin aktivitelerini incelemek için model organik kirletici olarak aromatik yapıda bulunan 4-Nitrofenol (4-NP) seçilmiştir. Ön denemeler Evonik P25 TiO₂ ile yapılmıştır ve optimum TiO₂ miktarı 0,2 g/100 mL olarak alınmıştır [20]. Sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinde, hazırlanan TiO₂ MK ve TiO₂ MKx2 örnekleri ile fotokatalitik degradasyon denemeleri yapılmıştır. Ayrıca, demir katkılı TiO₂ örneklerin de fotokatalitik degradasyonları incelenmiştir.

7.5.1 Işık ve Fotokatalizör Etkisi

Yapılan denemelerde, 4-NP konsantrasyonu ve Evonik P25 TiO_2 konsantrasyonu sırasıyla 1×10^{-4} mol.L⁻¹ ve 0,2 g/100 mL olarak alınmıştır. Yapılan çalışmalar, 4-NP'ün sadece UV-A ışığı altında, TiO_2 ile beraber karanlıkta (4-NP + karanlık + TiO_2) ve TiO_2 ile beraber UV-A ışığı altında (TiO_2 +UV-A) olmak üzere üç farklı ortam koşulu için tekrarlanmıştır. Şekil 7.100'de yukarıda belirtilen üç farklı koşulun sonuçları gösterilmiştir. Şekil 7.100'de 4-NP'ün başlangıç konsantrasyonu ve t zamanındaki konsantrasyonu sırasıyla C_0 ve C ile gösterilmiştir. 4-NP'ün UV-A ile ışıklandırılması sonucunda herhangi bir konsantrasyon değişiminin olmadığı saptanmıştır ve 4-NP'ün doğrudan fotolize uğramadığı belirlenmiştir. 4-NP'ün TiO_2 ile beraber karanlıktaki koşulunda ise adsorpsiyon nedeniyle % 1 kadar bir azalma olduğu gözlenmiştir. 4-NP'ün TiO_2 varlığında ve UV-A ışığı ile aydınlatılması sonucunda %69 oranında konsantrasyonunun azaldığı belirlenmiştir.

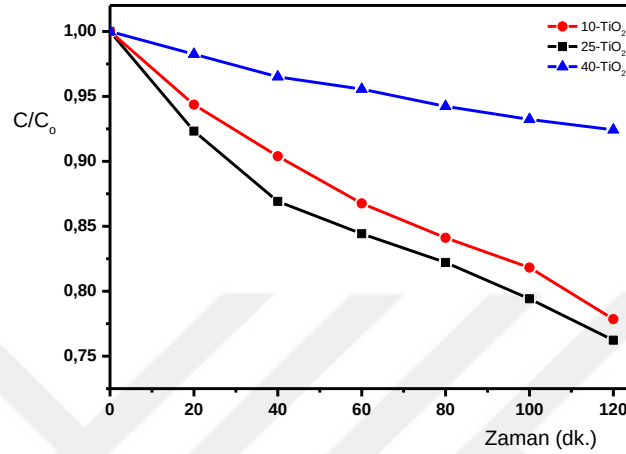


Şekil 7. 100 Organik kirletici olarak seçilen 4-NP'ün degradasyonuna ışık ve TiO_2 etkisi
(● 4-NP, ■ 4-NP + karanlık + TiO_2 , ▲ 4-NP + UV-A + TiO_2)

7.5.2 TiO_2 Örneklerinde TiO_2 Konsantrasyonu Etkisi

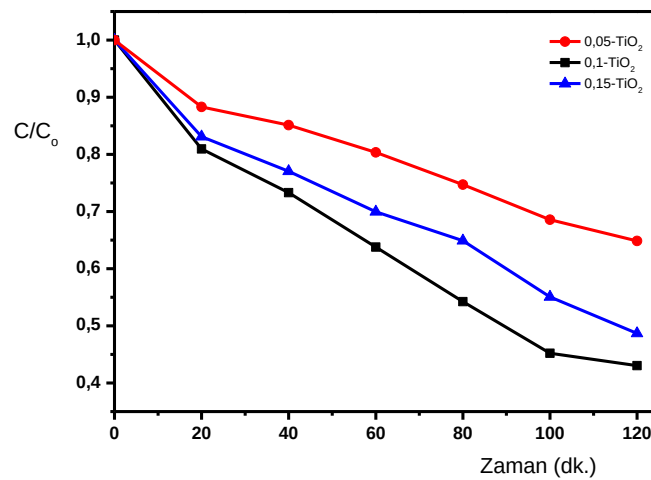
Asit katalizli sol-jel yöntemi (I. yöntem) ve modifiye sol-jel yöntemi (II. yöntem) ile sentezlenen TiO_2 örneklerinin farklı TiO_2 konsantrasyonlarının fotokatalitik degradasyona olan etkisi belirlenmiştir. Örneklerin kalsinasyon sıcaklığı 500°C ve kalsinasyon süresi 5 saattir. Yapılan denemelerde, optimum TiO_2 miktarı 0,2 g/100 mL ve 4-NP konsantrasyonu konsantrasyonu 1×10^{-4} mol.L⁻¹ olarak alınmıştır.

I. yöntem ile sentezlenen 10-TiO₂, 25-TiO₂, 40-TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyonu incelenmiştir ve örneklerdeki TiO₂ konsantrasyonunun etkisi belirlenmiştir. 10-TiO₂, 25-TiO₂, 40-TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyon yüzdeleri sırası ile %22,15, %24,77, %7,58 olarak bulunmuş ve Şekil 7.101’de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, 25-TiO₂ örneği fotokatalitik olarak en aktif olanıdır.



Şekil 7. 101 TiO₂ konsantrasyonunun 4-NP' ün degradasyonuna etkisi

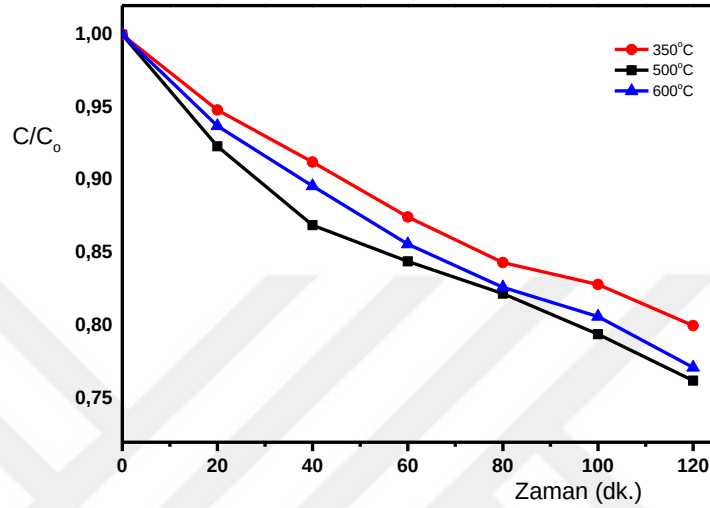
II. yöntem ile sentezlenen 0,05-TiO₂, 0,1-TiO₂, 0,15-TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyonu incelenmiştir ve örneklerdeki TiO₂ konsantrasyonunun etkisi belirlenmiştir. Modifiye sol- jel yönteminde sentezlenen örneklerin pH' ı 2 olarak ayarlanmıştır. 0,05-TiO₂, 0,1-TiO₂, 0,15-TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyon yüzdeleri sırası ile %35,16, %56,96, %51,33 olarak bulunmuş ve Şekil 7.102’de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, 0,1-TiO₂ örneği en aktif olanıdır.



Şekil 7. 102 TiO₂ konsantrasyonunun 4-NP' ün degradasyonuna etkisi

7.5.3 TiO₂ Örneklerinde Sıcaklık Etkisi

Asit katalizli sol-jel yöntemi (I. yöntem) ve modifiye sol-jel yöntemi (II. yöntem) ile sentezlenen TiO₂ örneklerinin farklı kalsinasyon sıcaklıklarının fotokatalitik aktiviteye olan etkisi belirlenmiştir. Yapılan denemelerde, optimum TiO₂ miktarı 0,2 g/100 mL ve 4-NP konsantrasyonu konsantrasyonu 1×10^{-4} mol.L⁻¹ olarak alınmıştır.

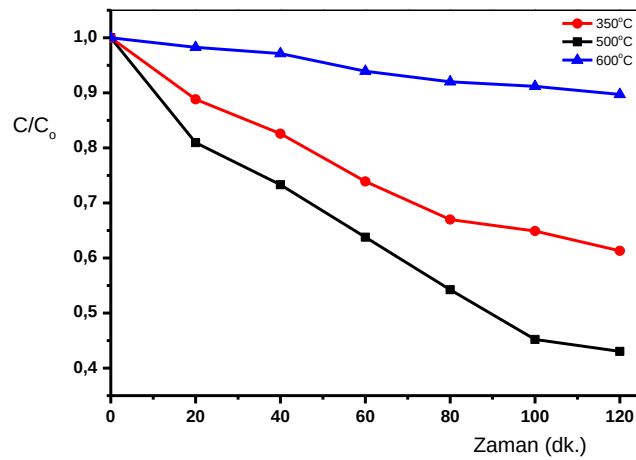


Şekil 7. 103 I. Yöntem ile farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki hazırlanan TiO₂ örneklerinin 4-NP' ün degradasyonuna olan etkisi

I. yöntem ile sentezlenen ve 350°C, 500°C, 600°C ' de 5 saat kalsine edilen 25-TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyonu incelenmiştir. 350°C, 500°C, 600°C' de kalsine edilen 25-TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyon yüzdeleri sırası %21,99, %24,77, %23,87 olarak saptanmış ve Şekil 7.103' de gösterilmiştir. 500°C ve 600°C sıcaklıklarındaki ve 5 saat süre ile kalsine edilen 25-TiO₂ örnekleri, yaklaşık % 24' lük degradasyon ile en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahiptirler. Ancak, XRD sonuçlarına göre, 600°C' de rutile ait (1 1 0) piki oluşmaktadır. Bu nedenle, 500°C optimum kalsinasyon sıcaklığı olarak seçilmiştir.

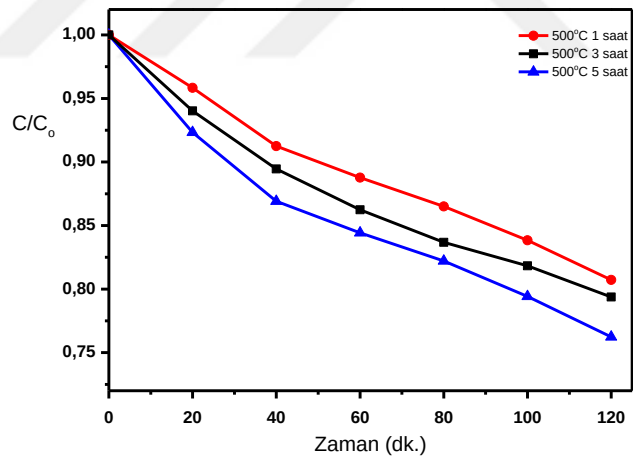
II. yöntem ile sentezlenen ve 350°C, 500°C, 600°C ' de 5 saat kalsine edilen 0,1-TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyonu incelenmiştir. Sentezlenen örneklerin pH' ı 2 olarak ayarlanmıştır. 350°C, 500°C, 600°C' de kalsine edilen 0,1-TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyon yüzdeleri %38,69, %56,96, %10,28 olarak saptanmış ve Şekil 7.104' de gösterilmiştir. 500°C kalsinasyon sıcaklığında ve 5 saat süre ile kalsine edilen

0,1-TiO₂ örneği, en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğundan, 500°C optimum kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir.



Şekil 7. 104 II. Yöntem ile farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki hazırlanan TiO₂ örneklerinin 4-NP' ün degradasyonuna olan etkisi

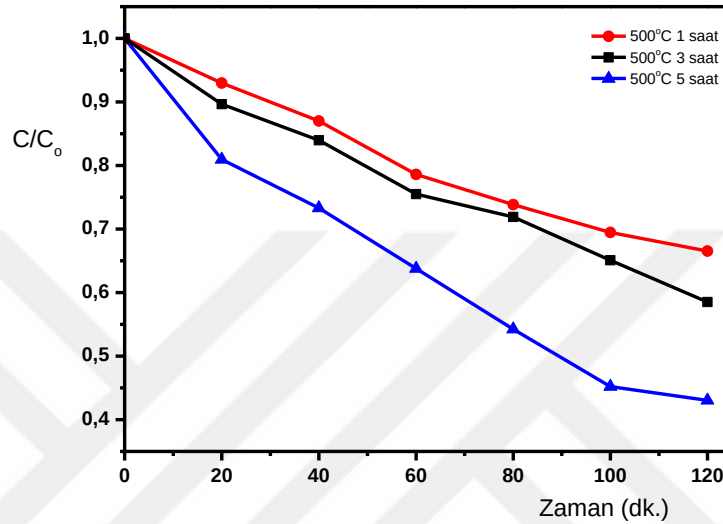
7.5.4 TiO₂ Örneklerinde Kalsinasyon Süresi Etkisi



Şekil 7. 105 I. Yöntem ile farklı kalsinasyon sürelerinde hazırlanan TiO₂ örneklerinin 4-NP' ün degradasyonuna olan etkisi

Asit katalizli sol-jel yöntemi (I. yöntem) ve modifiye sol-jel yöntemi (II. yöntem) ile 500°C kalsinasyon sıcaklığında 1, 3, 5 saat süre ile kalsine edilen 25-TiO₂ ve 0,1-TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyonu incelenmiş, optimum kalsinasyon süresi belirlenmiştir. Yapılan denemelerde, optimum TiO₂ miktarı 0,2 g/100 mL ve 4-NP konsantrasyonu konsantrasyonu 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ olarak alınmıştır.

Şekil 7.105' de I. yöntem ile 500°C' de 1, 3 5 saat süre ile kalsine edilen 25-TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyonu gösterilmiştir. 4-NP' ün fotokatalitik degradasyon yüzdesi %18,28, %21,16, %24,77 olarak belirlenmiştir. En yüksek fotokatalitik degradasyon yüzdesi 5 saat içeren örnektir. Ayrıca, XRD analizlerinde, kalsinasyon süresince kristal oluşumunun devam ettiği saptanmıştır. Bu nedenle, 5 saat optimum kalsinasyon süresi olarak seçilmiştir.



Şekil 7. 106 II. Yöntem ile farklı kalsinasyon sürelerinde hazırlanan TiO₂ örneklerinin 4-NP' ün degradasyonuna olan etkisi

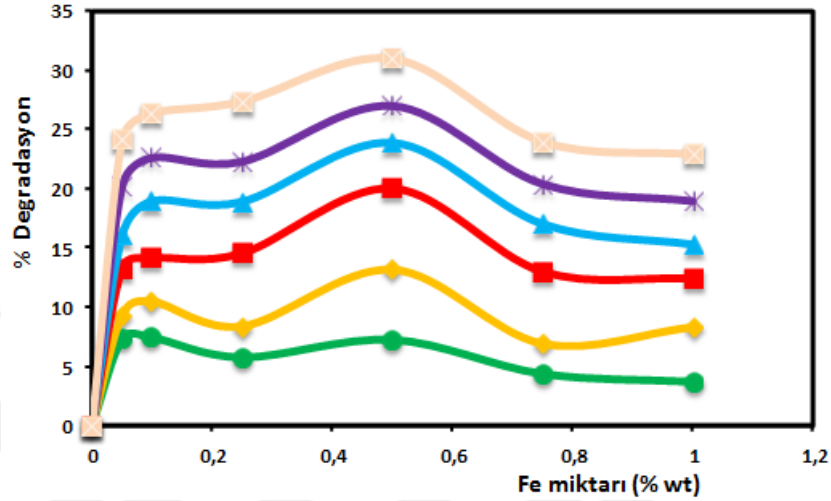
II. yöntem ile sentezlenen ve 500°C' de 1, 3, 5 saat süre ile kalsine edilen 0,1-TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyonu incelenmiştir. Sentezlenen örneklerin pH' ı 2 olarak ayarlanmıştır. 500°C' de 1, 3, 5 saat süre kalsine edilen 0,1-TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyon yüzdeleri %33,47, %41,48, %56,96 olarak saptanmış ve Şekil 7.106' da gösterilmiştir. 500°C kalsinasyon sıcaklığında ve 5 saat süre ile kalsine edilen 0,1-TiO₂ örneği, en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğundan 5 saat optimum kalsinasyon süresi olarak belirlenmiştir.

7.5.5 Demir Katkılı TiO₂ Örneklerinin Fotokatalitik Degradasyonu

Asit katalizli sol-jel yöntemi (I. yöntem) ve modifiye sol-jel yöntemi (II. yöntem) ile sentezlenen demir katkı ve katkısız TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyonu incelenmiştir. İncelenen örneklerin kalsinasyonu, optimum kalsinasyon sıcaklığı ve

süresi olarak belirlenen 500°C’ de 5 saat süre ile yapılmıştır. Fotokatalitik degradasyon denemelerinde, 4-NP’ün başlangıç konsantrasyonunu 1×10^{-4} mol.L⁻¹ olarak alınmıştır.

7.5.6.1 Demir Katkılı ve Katkısız TiO₂ Nanopartiküllerinin Fotokatalitik Degradasyonu



Şekil 7. 107 I. Yöntem ile hazırlanan demir ile katkı 25-TiO₂ fotokatalizörlerinin 4-NP’ün degradasyonuna etkisi (● 20 dk., ◆ 40 dk., ■ 60 dk., ▲ 80 dk., * 100 dk., ✕ 120 dk.)

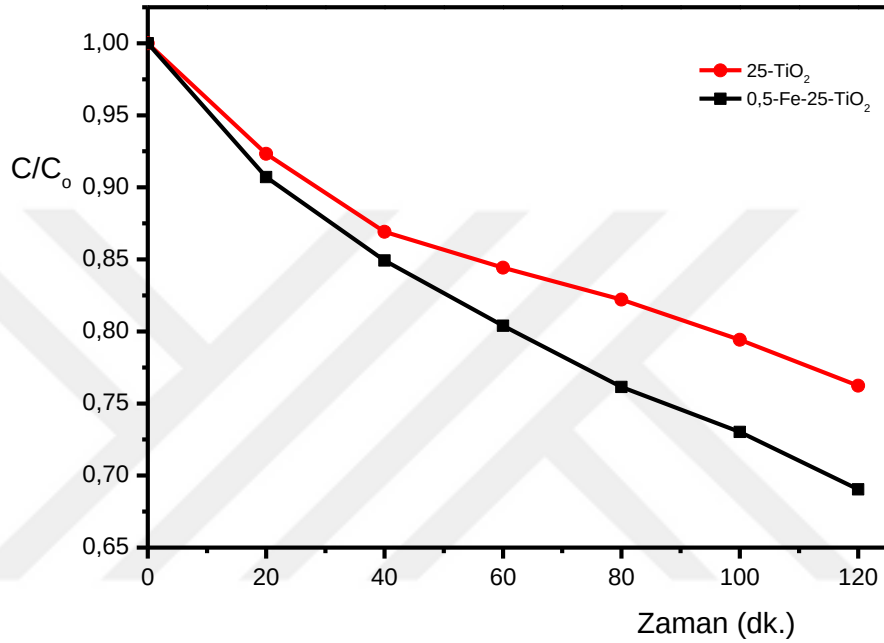
Hazırlanan demir katkı TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyonları Şekil 7.107’ de gösterilmiştir.

Çizelge 7. 17 I. Yöntem ile hazırlanan katkısız ve demir katkı 25-TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyonu

Örnek Adı	Degradasyon (%)
25-TiO ₂	24,77
0,5-Fe-25-TiO ₂	30,96
0,1-TiO ₂	56,96
0,5-Fe-0,1-TiO ₂	62,62

0,5-Fe-25-TiO₂ ve 25-TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyon sonuçları Çizelge 7.16'da yer almaktadır. Şekil 7.106'den görüldüğü gibi, optimum demir konsantrasyonu ağırlıkça % 0,5 demir oranı içeren 0,5-Fe-25-TiO₂ aittir ve fotokatalitik degradasyonu yaklaşık % 31' dir.

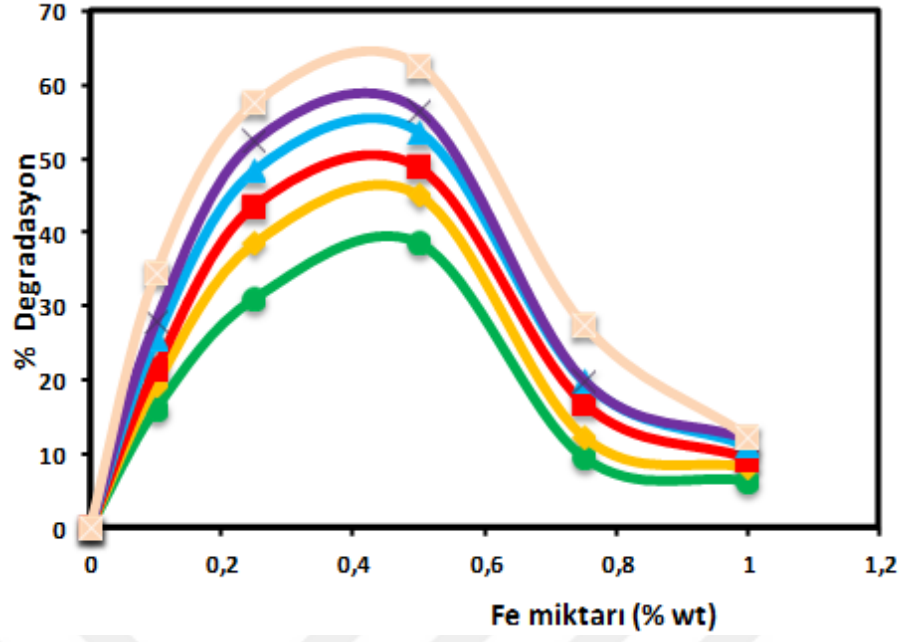
Şekil 108' den görüldüğü üzere, demir ile katkılandırılan 0,5-Fe-25-TiO₂ örneğinin 4-NP-ün degradasyonuna olan etkisi katkısız 25-TiO₂ örneğine kıyasla artmıştır.



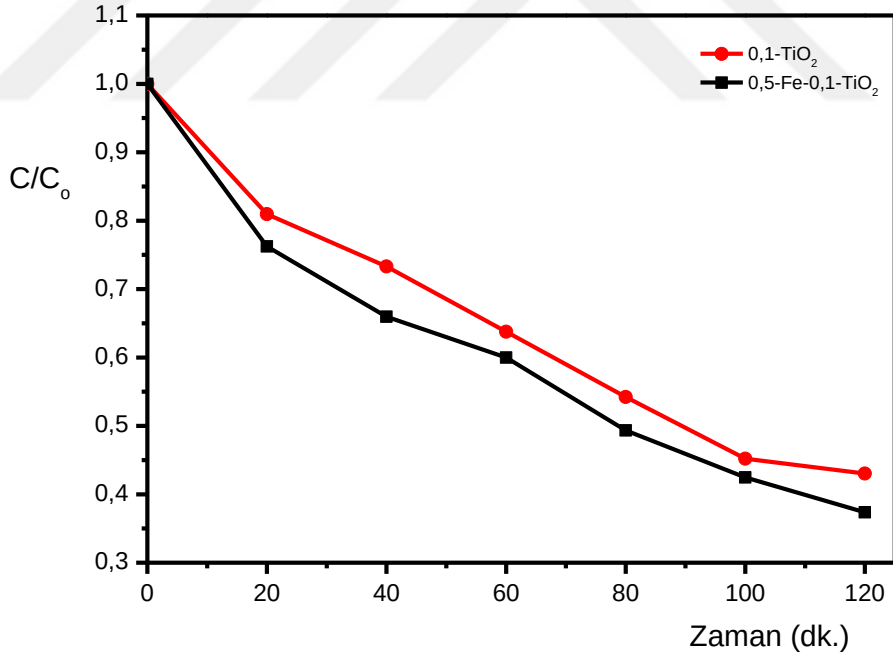
Şekil 7. 108 I. Yöntem ile hazırlanan 25-TiO₂ ve 0,5-Fe-25-TiO₂ örneklerinin 4-NP' ün degradasyonuna etkisi

II. yöntem ile sentezlenen demir katkılı TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyonları Şekil 7.109' da gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, bu örneklerde de optimum demir konsantrasyonu ağırlıkça %0,5 olarak belirlenmiştir. Optimum değer, biraz daha küçük olmakla birlikte iki sentez yöntemini karşılaştırabilmek için, ayrıca demir miktarı örneğin band boşluğu enerjisini düşürdüğünden optimum değer % 0,5 olarak alınmıştır.

0,5-Fe-0,1-TiO₂ ve 0,1-TiO₂ örneklerinin fotokatalitik degradasyon sonuçları Çizelge 7.17' de yer almaktadır. Şekil 7.110'dan görüldüğü gibi, demir katkılı 0,5-Fe-0,1-TiO₂ örneğinin fotokatalitik degradasyonu, 0,1-TiO₂ örneğinin fotokatalitik degradasyonuna kıyasla yaklaşık %6 artmıştır.



Şekil 7. 109 II. Yöntem ile hazırlanan demir ile katkı 0,1-TiO₂ fotokatalizörlerinin 4-NP' ün degradasyonuna etkisi (● 20 dk., ◆ 40 dk., ■ 60 dk., ▲ 80 dk., * 100 dk., ✕ 120 dk.)



Şekil 7. 110 II. Yöntem ile hazırlanan 0,1-TiO₂ ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ örneklerinin 4-NP' ün degradasyonuna etkisi

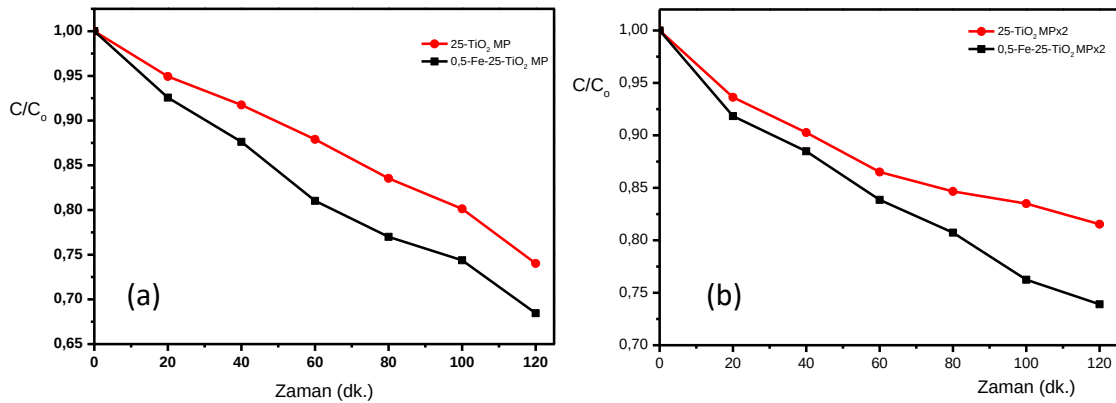
7.5.6.2 Demir Katkılı ve Katkısız TiO₂ Mikro Partiküllerinin Fotokatalitik Degradasyonu

I. yöntem ile hazırlanan 25-MP TiO₂ ve 25-MPx2 TiO₂ örnekleri, ağırlıkça % 0,5 oranında demir içerecek şekilde katkılандırılmıştır ve sırası ile 0,5-Fe-25- TiO₂ MP ve 0,5-Fe-25- TiO₂ MPx2 olarak adlandırılmıştır. Çizelge 7.17’ de katkısız ve demir katkılı TiO₂ MP örneklerinin 4-NP’ ün fotokatalitik degradasyon yüzdeleri gösterilmiştir. Çizelgeden görüldüğü üzere, pirinç kapçığının TiO₂ ile kaplanması fotokatalitik aktiviteyi arttırmaktadır. Ancak, kaplama sayısı ikiye çıkarıldığında aktivite büyük ölçüde azalmaktadır. Bunun nedeni, düşük erime sıcaklığına sahip olan anorganik oksitlerin yüksek sıcaklıklarda RH yüzeyindeki silika ile eriyerek fotokatalizör yüzeyinde bir film tabakası oluşturmaları şeklinde açıklanabilir. Demir katkılандırmanın ise degradasyona olumlu yönde bir etkisi olduğu belirlenmiştir. 0,5-Fe-25-TiO₂ MP örneğinin fotokatalitik aktivitesi, 0,5-Fe-25-TiO₂ örneğinin fotokatalitik aktivitesinden daha yüksektir. Ancak,

Çizelge 7. 18 Sentezlenen demir katkılı ve katkısız TiO₂ MP örneklerinin fotokatalitik degradasyonu

Örnek Adı	Degradasyon (%)
25- TiO ₂ MP	25,97
0,5-Fe-25- TiO ₂ MP	31,55
25- TiO ₂ MPx2	18,47
0,5-Fe-25- TiO ₂ MPx2	26,09
0,1-MK TiO ₂	57,78
0,5-Fe-0,1-MK TiO ₂	40,45
0,1-MKx2 TiO ₂	27,34
0,5-Fe-0,1-MKx2 TiO ₂	16,24

iki kat kaplama yapılan 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneğinin degradasyonunda ise az bir düşmenin olduğu saptanmıştır.

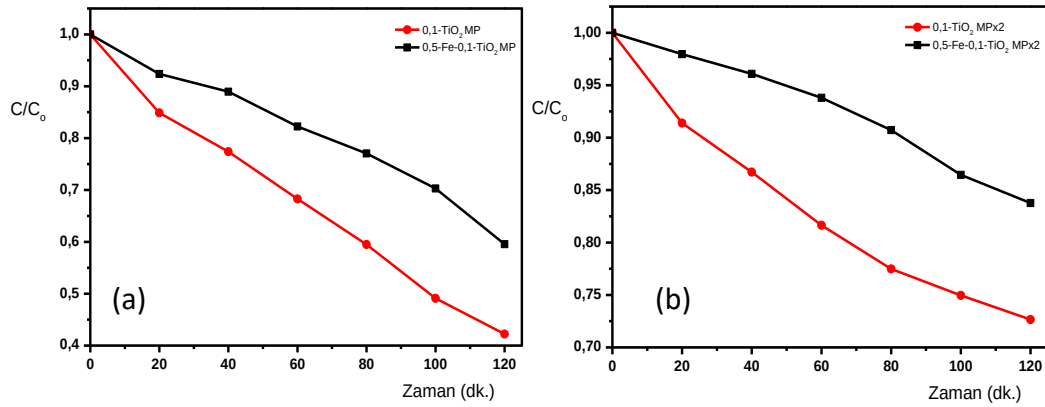


Şekil 7. 111 I. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı ve katkısızTiO₂ örneklerinin 4-NP' ün degradasyonuna etkisi (a) Tek katlı MP (b) İki katlı MP

Şekil 7.111 (a) da 25- TiO₂ MP, 0,5-Fe-25- TiO₂ MP örneklerinin, Şekil 7.111 (b) de 25- TiO₂ MPx2, 0,5-Fe-25- TiO₂ MPx2 örneklerinin fotokatalitik degradasyonları gösterilmiştir.

II. yöntem ile hazırlanan 0,1-MP TiO₂ ve 0,1-MPx2 TiO₂ örnekleri, ağırlıkça % 0,5 oranında demir içerecek şekilde katkılандırılmıştır ve sırası ile 0,5-Fe-0,1- TiO₂ MP ve 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 olarak adlandırılmıştır. Çizelge 7.18'de katkısız ve demir katkılı TiO₂ örneklerinin 4-NP' ün fotokatalitik degradasyon yüzdeleri gösterilmiştir. Çizelgeden görüldüğü üzere, pirinç kapçığının kaplanması fotokatalitik aktiviteyi arttırmaktadır. Ancak, asit katalizli sol jel yöntemi ile hazırlanan TiO₂ örneğinde olduğu gibi, iki kat kaplama yapıldığında aktivite büyük ölçüde azalmaktadır. Bunun nedeni, düşük erime sıcaklığına sahip olan anorganik oksitlerin yüksek sıcaklıklarda RH yüzeyindeki silika ile eriyerek fotokatalizör yüzeyinde bir film tabakası oluşturmalarıdır. Demir katkılandırmanın ise fotokatalitik aktiviteye diğer yöntemden farklı olarak negatif bir etki yapmıştır. Bu etki, iki kat kaplama yapılan 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MPx2 örneğinde daha belirgin olarak görülmektedir. Demirin negatif etkisi Fe(OH)₂ oluşumundan kaynaklandığı şeklinde açıklanabilir.

Şekil 7.112 (a) da 0,1-TiO₂ MP, 0,5-Fe-0,1-TiO₂ MP örneklerinin, Şekil 7.112 (b) de 0,1-TiO₂ MPx2, 0,5-Fe-25-TiO₂ MPx2 örneklerinin fotokatalitik degradasyonları gösterilmiştir.



Şekil 7. 112 II. Yöntem ile hazırlanan demir katkılı ve katkısızTiO₂ örneklerinin 4-NP' ün degradasyonuna etkisi (a) Tek katlı MP (b) İki katlı MP

7.6 Genel Sonuç

Sentezi yapılan TiO₂ örneklerinden modifiye sol-jel yöntemi ile hazırlanan örnekler asit katalizli sol-jel yöntemi ile hazırlanan örneklere kıyasla fotokatalitik açıdan daha aktiftirler. Bunun nedeni, modifiye sol-jel yönteminde, anataz yanında az miktarda rutil fazının oluşmasıdır.

Pirinç kapçığının TiO₂ örnekleri ile kaplanması fotokatalitik aktiviteyi ve ışık absorbansını arttırmıştır. Ayrıca, pirinç kapçığının kaplanması kristal boyutunu azaltmış ve fotokatalizörün yüzey alanını arttırmıştır. Ancak, iki kat kaplama yapılan örneklerde aktivite, anorganik oksitlerin silika ile yüzeyde bir film tabakası oluşturmaları nedeni ile büyük ölçüde azalmıştır.

Demir katkılandırması, band boşluğuna ilave enerji seviyeleri girmesi nedeni ile TiO₂ örneklerinin fotokatalitik aktivitesini arttırmıştır. Ancak, modifiye sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ örnekleri ile hazırlanan mikro partiküllerde aktivite azalmıştır. Bu azalmanın nedeni, yüzeyde Fe(OH)₂' nin oluşumudur.

KAYNAKLAR

- [1] Fujishima, A. ve Honda, K., (1972). "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, 238: 37-38.
- [2] Bahnemann, D. Cunningham, J. Fox, M. Pelizzetti, E. Pichat, P. Serpone, N. Helz, G. Zepp, R. ve Crosby, D., (1994). "Aquatic and Surface Photochemistry", Lewis, Boca Raton, FL: 261.
- [3] Mills, A. ve Le Hunte, S., (1997). "An Overview of Semiconductor Photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108: 1-35.
- [4] Pichat, P., (1997). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, in: G. Ertl, H. Knözinger: Wiley-VCH, Weinheim.
- [5] Bahnemann, D. Bockelmann, D. ve Goslich, R., (1991). "Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO₂ Suspensions", *Solar Energy Materials*, 24: 564-583.
- [6] Liu, G. Wang, L. Yang, H.G. Cheng, H.-M. ve Lu, G.Q., (2010). "Titania-Based Photocatalysts—Crystal Growth, Doping and Heterostructuring", *J. Mater. Chem.*, 20: 831-843.
- [7] Manso, M. Ogueta, S. García, P. Pérez-Rigueiro, J. Jiménez, C. Martínez-Duart, J.M. ve Langlet, M., (2002). "Mechanical and In Vitro Testing of Aerosol–Gel Deposited Titania Coatings for Biocompatible Applications", *Biomaterials*, 23: 349-356.
- [8] Ollis, D.F. Pelizzetti, E. ve Serpone, N., (1991). "Photocatalyzed Destruction of Water Contaminants", *Environmental Science & Technology*, 25: 1522-1529.
- [9] Xu, T. Kamat, P.V. Joshi, S. Mebel, A.M. Cai, Y. ve O'Shea, K.E., (2007). "Hydroxyl Radical Mediated Degradation of Phenylarsonic Acid", *J Phys Chem A*, 111: 7819-7824.
- [10] Birben, N.C. Uyguner-Demirel, C.S. Sen-Kavurmaci, S. Gurkan, Y.Y. Turkten, N. Cinar, Z. ve Bekbolet, M., (2015). "Comparative Evaluation of Anion Doped Photocatalysts on the Mineralization and Decolorization of Natural Organic Matter", *Catalysis Today*, 240, Part A: 125-131.

- [11] Diebold, U., (2003). "The surface science of titanium dioxide", Surface Science Reports, 48: 53-229.
- [12] Gurkan, Y.Y. Kasapbasi, E. ve Cinar, Z., (2013). "Enhanced Solar Photocatalytic Activity of TiO₂ by Selenium(IV) ion-doping: Characterization and DFT Modeling of the Surface", Chemical Engineering Journal, 214: 34-44.
- [13] Gurkan, Y.Y. Turkten, N. Hatipoglu, A. ve Cinar, Z., (2012). "Photocatalytic Degradation of Cefazolin over N-doped TiO₂ Under UV and Sunlight Irradiation: Prediction of the Reaction Paths via Conceptual DFT", Chemical Engineering Journal, 184: 113-124.
- [14] Ho, W. ve Yu, J.C., (2006). "Sonochemical Synthesis and Visible Light Photocatalytic Behavior of CdSe and CdSe/TiO₂ Nanoparticles", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 247: 268-274.
- [15] In, S. Orlov, A. Berg, R. Garcia, F. Pedrosa-Jimenez, S. Tikhov, M.S. Wright, D.S. ve Lambert, R.M., (2007). "Effective visible light-activated B-doped and B,N-codoped TiO₂ photocatalysts", J Am Chem Soc, 129: 13790-13791.
- [16] Likodimos, V. Han, C. Pelaez, M. Kontos, A.G. Liu, G. Zhu, D. Liao, S. de la Cruz, A.A. O'Shea, K. Dunlop, P.S.M. Byrne, J.A. Dionysiou, D.D. ve Falaras, P., (2013). "Anion-Doped TiO₂ Nanocatalysts for Water Purification Under Visible Light", Industrial & Engineering Chemistry Research, 52: 13957-13964.
- [17] Lu, J. Su, F. Huang, Z. Zhang, C. Liu, Y. Ma, X. ve Gong, J., (2013). "N-doped Ag/TiO₂ Hollow Spheres for Highly Efficient Photocatalysis Under Visible-Light Irradiation", RSC Adv., 3: 720-724.
- [18] Wu, L. Yu, J.C. ve Fu, X., (2006). "Characterization and Photocatalytic Mechanism of Nanosized CdS Coupled TiO₂ Nanocrystals Under Visible Light Irradiation", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 244: 25-32.
- [19] Wu, Y. Zhang, J. Xiao, L. ve Chen, F., (2010). "Properties of carbon and iron modified TiO₂ photocatalyst synthesized at low temperature and photodegradation of acid orange 7 under visible light", Applied Surface Science, 256: 4260-4268.
- [20] Yalçın, Y. Kılıç, M. ve Çınar, Z., (2010). "Fe⁺³-doped TiO₂: A Combined Experimental and Computational Approach to the Evaluation of Visible Light Activity", Applied Catalysis B: Environmental, 99: 469-477.
- [21] Yalçın, Y. Kılıç, M. ve Çınar, Z., (2010). "The Role of Non-Metal Doping in TiO₂ Photocatalysis", Journal of Advanced Oxidation Technologies, 13: 281-296.
- [22] Yu, C. Cai, D. Yang, K. Yu, J.C. Zhou, Y. ve Fan, C., (2010). "Sol-Gel Derived S,I-codoped Mesoporous TiO₂ Photocatalyst with High Visible-Light Photocatalytic Activity", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71: 1337-1343.
- [23] Zaleska, A., (2008). "Doped-TiO₂: A Review", Recent Patents on Engineering, 2: 157-164.

- [24] Khan, M.A. Woo, S.I. ve Yang, O.B., (2008). "Hydrothermally Stabilized Fe(III) doped Titania Active Under Visible Light for Water Splitting Reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 5345-5351.
- [25] Pal, N.K. ve Kryschi, C., (2016). "Improved Photocatalytic Activity of Gold Decorated Differently Doped TiO₂ Nanoparticles: A Comparative Study", *Chemosphere*, 144: 1655-1664.
- [26] Sood, S. Umar, A. Mehta, S.K. ve Kansal, S.K., (2015). "Highly effective Fe-doped TiO₂ nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds", *Journal of Colloid and Interface Science*, 450: 213-223.
- [27] Jho, J.H. Kim, D.H. Kim, S.-J. ve Lee, K.S., (2008). "Synthesis and Photocatalytic Property of a Mixture of Anatase and Rutile TiO₂ Doped with Fe by Mechanical Alloying Process", *Journal of Alloys and Compounds*, 459: 386-389.
- [28] Liu, Y. Wei, J.H. Xiong, R. Pan, C.X. ve Shi, J., (2011). "Enhanced Visible Light Photocatalytic Properties of Fe-doped TiO₂ Nanorod Clusters and Monodispersed Nanoparticles", *Applied Surface Science*, 257: 8121-8126.
- [29] Moradi, H. Eshaghi, A. Hosseini, S.R. ve Ghani, K., (2016). "Fabrication of Fe-doped TiO₂ Nanoparticles and Investigation of Photocatalytic Decolorization of Reactive Red 198 under Visible Light Irradiation", *Ultrasonics Sonochemistry*, 32: 314-319.
- [30] Sonawane, R.S. Kale, B.B. ve Dongare, M.K., (2004). "Preparation and Photocatalytic Activity of Fe-TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Dip Coating", *Materials Chemistry and Physics*, 85: 52-57.
- [31] Wang, Y. Jiang, Z.-H. ve Yang, F.-J., (2006). "Effect of Fe-doping on the pore structure of mesoporous titania", *Materials Science and Engineering: B*, 134: 76-79.
- [32] Wellia, D.V. Xu, Q.C. Sk, M.A. Lim, K.H. Lim, T.M. ve Tan, T.T.Y., (2011). "Experimental and theoretical studies of Fe-doped TiO₂ films prepared by peroxo sol-gel method", *Applied Catalysis A: General*, 401: 98-105.
- [33] Wen, L. Liu, B. Zhao, X. Nakata, K. Murakami, T. ve Fujishima, A., (2012). "Synthesis, Characterization, and Photocatalysis of Fe-Doped : A Combined Experimental and Theoretical Study", *International Journal of Photoenergy*, 2012: 1-10.
- [34] Yang, Y. Tian, C. ve Zhao, X., (2011). "Adsorption Kinetics of Methylene Blue onto Fe-doped Sulfated Titania", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 389: 12-17.
- [35] Zhang, W. Li, Y. Zhu, S. ve Wang, F., (2003). "Surface Modification of TiO₂ film by Iron Doping Using Reactive Magnetron Sputtering", *Chemical Physics Letters*, 373: 333-337.
- [36] Zhou, M. Yu, J. ve Cheng, B., (2006). "Effects of Fe-doping on the Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO₂ Powders Prepared by an Ultrasonic Method", *Journal of Hazardous Materials*, 137: 1838-1847.

- [37] Zhou, M. Yu, J. Cheng, B. ve Yu, H., (2005). "Preparation and Photocatalytic Activity of Fe-doped Mesoporous Titanium Dioxide Nanocrystalline Photocatalysts", *Materials Chemistry and Physics*, 93: 159-163.
- [38] Kaur, T. Sraw, A. Toor, A.P. ve Wanchoo, R.K., (2016). "Utilization of Solar Energy for the Degradation of Carbendazim and Propiconazole by Fe Doped TiO₂", *Solar Energy*, 125: 65-76.
- [39] Li, Z. Shen, W. He, W. ve Zu, X., (2008). "Effect of Fe-doped TiO₂ Nanoparticle Derived from Modified Hydrothermal Process on the Photocatalytic Degradation Performance on Methylene Blue", *Journal of Hazardous Materials*, 155: 590-594.
- [40] Reddy, E.P. Sun, B. ve Smirniotis, P.G., (2004). "Transition Metal Modified TiO₂-Loaded MCM-41 Catalysts for Visible- and UV-Light Driven Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants", *The Journal of Physical Chemistry B*, 108: 17198-17205.
- [41] Zhang, Z. Wang, C.-C. Zakaria, R. ve Ying, J.Y., (1998). "Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts", *The Journal of Physical Chemistry B*, 102: 10871-10878.
- [42] Dun, H. Zhang, W. Wei, Y. Xiuqing, S. Li, Y. ve Chen, L., (2004). "Layer-by-Layer Self-Assembly of Multilayer Zirconia Nanoparticles on Silica Spheres for HPLC Packings", *Analytical Chemistry*, 76: 5016-5023.
- [43] Jiao, Y. Peng, C. Guo, F. Bao, Z. Yang, J. Schmidt-Mende, L. Dunbar, R. Qin, Y. ve Deng, Z., (2011). "Facile Synthesis and Photocatalysis of Size-Distributed TiO₂ Hollow Spheres Consisting of {116} Plane-Oriented Nanocrystallites", *The Journal of Physical Chemistry C*, 115: 6405-6409.
- [44] Kamata, K. Lu, Y. ve Xia, Y., (2003). "Synthesis and Characterization of Monodispersed Core-Shell Spherical Colloids with Movable Cores", *J Am Chem Soc*, 125: 2384-2385.
- [45] Leshuk, T. Linley, S. Baxter, G. ve Gu, F., (2012). "Mesoporous Hollow Sphere Titanium Dioxide Photocatalysts through Hydrothermal Silica Etching", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4: 6062-6070.
- [46] Yu, C. Zhou, W. Liu, H. Liu, Y. ve Dionysiou, D.D., (2016). "Design and Fabrication of Microsphere Photocatalysts for Environmental Purification and Energy Conversion", *Chemical Engineering Journal*, 287: 117-129.
- [47] Caruso, F. Shi, X. Caruso, R.A. ve Susa, A., (2001). "Hollow Titania Spheres from Layered Precursor Deposition on Sacrificial Colloidal Core Particles", *Advanced Materials*, 13: 740-744.
- [48] Hu, J. Chen, M. Fang, X. ve Wu, L., (2011). "Fabrication and Application of Inorganic Hollow Spheres", *Chem Soc Rev*, 40: 5472-5491.
- [49] Zeng, Y. Wang, X. Wang, H. Dong, Y. Ma, Y. ve Yao, J., (2010). "Multi-Shelled Titania Hollow Spheres Fabricated by a Hard Template Strategy: Enhanced Photocatalytic Activity", *Chem Commun (Camb)*, 46: 4312-4314.

- [50] Zhao, W. Feng, L. Yang, R. Zheng, J. ve Li, X., (2011). "Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Ag modified hollow SiO₂/TiO₂ hybrid microspheres", *Applied Catalysis B: Environmental*, 103: 181-189.
- [51] Ye, M. Chen, Z. Wang, W. Shen, J. ve Ma, J., (2010). "Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Hollow Microspheres for the Photocatalytic Degradation of 4-Chloronitrobenzene", *Journal of Hazardous Materials*, 184: 612-619.
- [52] Ao, Y. Xu, J. Fu, D. ve Yuan, C., (2009). "A Simple Method to Prepare N-Doped Titania Hollow Spheres with High Photocatalytic Activity under Visible Light", *Journal of Hazardous Materials*, 167: 413-417.
- [53] Cho, H.-J. Hwang, P.-G. ve Jung, D., (2011). "Preparation and Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO₂ Hollow Nanospheres", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72: 1462-1466.
- [54] Qiao, M. Chen, Q. Wu, S. ve Shen, J., (2010). "Novel Sol–Gel Synthesis of N-Doped TiO₂ Hollow Spheres with High Photocatalytic Aactivity under Visible Light", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 55: 377-384.
- [55] Qiao, M. Wu, S. Chen, Q. ve Shen, J., (2010). "Novel triethanolamine assisted sol–gel synthesis of N-doped TiO₂ hollow spheres", *Materials Letters*, 64: 1398-1400.
- [56] Subagio, D.P. Srinivasan, M. Lim, M. ve Lim, T.-T., (2010). "Photocatalytic degradation of bisphenol-A by nitrogen-doped TiO₂ hollow sphere in a vis-LED photoreactor", *Applied Catalysis B: Environmental*, 95: 414-422.
- [57] Wang, C. Ao, Y. Wang, P. Hou, J. Qian, J. ve Zhang, S., (2010). "Preparation, characterization, photocatalytic properties of titania hollow sphere doped with cerium", *Journal of Hazardous Materials*, 178: 517-521.
- [58] Wang, C. Ao, Y. Wang, P. Hou, J. ve Qian, J., (2011). "Preparation of cerium and nitrogen co-doped titania hollow spheres with enhanced visible light photocatalytic performance", *Powder Technology*, 210: 203-207.
- [59] Shi, X. Pan, L. Chen, S. Xiao, Y. Liu, Q. Yuan, L. Sun, J. ve Cai, L., (2009). "Zn(II)-PEG 300 Globules as Soft Template for the Synthesis of Hexagonal ZnO Micronuts by the Hydrothermal Reaction Method", *Langmuir*, 25: 5940-5948.
- [60] Réthoré, G. ve Pandit, A., (2010). "Use of Templates to Fabricate Nanoscale Spherical Structures for Defined Architectural Control", *Small*, 6: 488-498.
- [61] Yang, D.-P. Chen, S. Huang, P. Wang, X. Jiang, W. Pandoli, O. ve Cui, D., (2010). "BacteriaTtemplate Synthesized Silver Microspheres with Hollow and Porous Structures as excellent SERS substrate", *Green Chemistry*, 12: 2038-2042.
- [62] Zhou, H. Fan, T. Zhang, D. Guo, Q. ve Ogawa, H., (2007). "Novel Bacteria-Templated Sonochemical Route for the in Situ One-Step Synthesis of ZnS Hollow Nanostructures", *Chemistry of Materials*, 19: 2144-2146.
- [63] Liu, Y. Goebel, J. ve Yin, Y., (2013). "Templated Synthesis of Nanostructured Materials", *Chem Soc Rev*, 42: 2610-2653.

- [64] Bu, D. ve Zhuang, H., (2013). "Biotemplated Synthesis of High Specific Surface Area Copper-Doped Hollow Spherical Titania and its Photocatalytic Research for Degradating Chlorotetracycline", *Applied Surface Science*, 265: 677-685.
- [65] Dou, L. Gao, L. Yang, X. ve Song, X., (2012). "Hierarchical architectures TiO₂: Pollen-induced Synthesis, Remarkable Crystalline-Phase Stability, Tunable Size, and Reused Photo-Catalysis", *Journal of Hazardous Materials*, 203–204: 363-369.
- [66] He, Z. Que, W. ve He, Y., (2013). "Synthesis and Characterization of bioinspired hierarchical mesoporous TiO₂ photocatalysts", *Materials Letters*, 94: 136-139.
- [67] Shu-Juan, B. Chao, L. Mao-Wen, X. Chang-Jun, C. ve Dian-Zeng, J., (2012). "Environment-Friendly Biomimetic Synthesis of TiO₂ Nanomaterials for Photocatalytic Application", *Nanotechnology*, 23: 205601.
- [68] Chen, Y. Wang, C. Bai, B. ve Yang, L., (2010). "Fabrication of TiO₂ Hollow Spheres Using Yeast as Bio-Templates and Their Photocatalytic Performance for the Degradation of CBW Wastewater".
- [69] Tang, L.-Q. Ni, W. Zhao, H. Xu, Q. ve Jiao, J.-X., (2008). Preparation of Macroporous TiO₂ by Starch Microspheres Template with Assistance of Supercritical CO₂.
- [70] Royston, E.S. Brown, A.D. Harris, M.T. ve Culver, J.N., (2009). "Preparation of Silica Stabilized Tobacco Mosaic Virus Templates for the Production of Metal and Layered Nanoparticles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 332: 402-407.
- [71] Li, X. Fan, T. Zhou, H. Chow, S.-K. Zhang, W. Zhang, D. Guo, Q. ve Ogawa, H., (2009). "Enhanced Light-Harvesting and Photocatalytic Properties in Morph-TiO₂ from Green-Leaf Biotemplates", *Advanced Functional Materials*, 19: 45-56.
- [72] Shenmin, Z. Di, Z. Zhixin, C. Jiajun, G. Wenfei, L. Haibo, J. ve Gang, Z., (2009). "A Simple and Effective Approach Towards Biomimetic Replication of Photonic Structures from Butterfly Wings", *Nanotechnology*, 20: 315303.
- [73] Song, N. Jiang, H. Cui, T. Chang, L. ve Wang, X., (2012). "Synthesis and Enhanced Gas-sensing Properties of Mesoporous Hierarchical α -Fe₂O₃ Architectures from an Eggshell Membrane", *Micro & Nano Letters*, 7: 943-946.
- [74] Adam, F. Appaturi, J.N. ve Iqbal, A., (2012). "The Utilization of Rice Husk Silica as a Catalyst: Review and recent progress", *Catalysis Today*, 190: 2-14.
- [75] Chandrasekhar, S. ve Pramada, P.N., (2006). "Rice Husk Ash as an Adsorbent for Methylene Blue—Effect of Ashing Temperature", *Adsorption*, 12: 27-43.
- [76] Chandrasekhar, S. Satyanarayana, K.G. Pramada, P.N. Raghavan, P. ve Gupta, T.N., (2003). "Review Processing, Properties and Applications of Reactive Silica from Rice Husk—An Overview", *Journal of Materials Science*, 38: 3159-3168.

- [77] Johar, N. Ahmad, I. ve Dufresne, A., (2012). "Extraction, Preparation and Characterization of Cellulose Fibres and Nanocrystals from Rice Husk", *Industrial Crops and Products*, 37: 93-99.
- [78] Pode, R., (2016). "Potential Applications of Rice Husk Ash Waste from Rice Husk Biomass Power Plant", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53: 1468-1485.
- [79] Yang, D. Fan, T. Zhou, H. Ding, J. ve Zhang, D., (2011). "Biogenic Hierarchical $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Derived from Rice husk and Enhanced Photocatalytic Properties for Dye Degradation", *PLoS One*, 6: e24788.
- [80] Artkla, S. Kim, W. Choi, W. ve Wittayakun, J., (2009). "Highly Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetramethylammonium on the Hybrid Catalyst of Titania and MCM-41 Obtained from Rice Husk Silica", *Applied Catalysis B: Environmental*, 91: 157-164.
- [81] Kim, J.-Y. Kwak, B.-S. ve Kang, M.-S., (2010). " TiO_2 /Carbon Composites Prepared from Rice Husk and the Removal of Bisphenol A in Photocatalytic Liquid System", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 31: 344-350.
- [82] Klankaw, P. Chawengkijwanich, C. Gridanurak, N. ve Chiarakorn, S., (2012). "The Hybrid Photocatalyst of $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ Thin Film Prepared from Rice Husk Silica", *Superlattices and Microstructures*, 51: 343-352.
- [83] Daifullah, A.A.M. Girgis, B.S. ve Gad, H.M.H., (2003). "Utilization of Agro-Residues (rice husk) in small waste water treatment plans", *Materials Letters*, 57: 1723-1731.
- [84] Gaya, U.I. ve Abdullah, A.H., (2008). "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9: 1-12.
- [85] Kudo, T. Nakamura, Y. ve Ruike, A., (2003). "Development of rectangular column structured titanium oxide photocatalysts anchored on silica sheets by a wet process", *Research on Chemical Intermediates*, 29: 631-639.
- [86] Bahnemann, D., (2004). "Photocatalytic water treatment: solar energy applications", *Solar Energy*, 77: 445-459.
- [87] Guillard, C. Disdier, J. Herrmann, J.-M. Lehaut, C. Chopin, T. Malato, S. ve Blanco, J., (1999). "Comparison of Various Titania Samples of Industrial Origin in the Solar Photocatalytic Detoxification of Water Containing 4-chlorophenol", *Catalysis Today*, 54: 217-228.
- [88] Herrmann, J.M. Guillard, C. ve Pichat, P., (1993). "Heterogeneous Photocatalysis : An Emerging Eechnology for Water Treatment", *Catalysis Today*, 17: 7-20.
- [89] San, N. Hatipoğlu, A. Koçtürk, G. ve Çınar, Z., (2001). "Prediction of Primary Intermediates and the Photodegradation Kinetics of 3-aminophenol in Aqueous TiO_2 Suspensions", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 139: 225-232.

- [90] San, N. Hatipoğlu, A. Koçtürk, G. ve Çınar, Z., (2002). "Photocatalytic Degradation of 4-nitrophenol in Aqueous TiO₂ Suspensions: Theoretical prediction of the intermediates", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 146: 189-197.
- [91] Al-Ekabi, H. ve Serpone, N., (1988). "Kinetics Studies in Heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over Titania Supported on a Glass Matrix", *The Journal of Physical Chemistry*, 92: 5726-5731.
- [92] Matthews, R.W., (1987). "Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin films of Titanium Dioxide", *The Journal of Physical Chemistry*, 91: 3328-3333.
- [93] Pirkanniemi, K. ve Sillanpää, M., (2002). "Heterogeneous Water Phase Catalysis as an Environmental Application: A Review", *Chemosphere*, 48: 1047-1060.
- [94] Kochetkova, R.P. Babikov, A.F. Shpilevskaya, L.I. Shiverskaya, I.P. Éppel, S.A. ve Shmidt, F.K., (1992). "Liquid phase catalytic oxidation of phenol", *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 28: 225-229.
- [95] Chládková, B. Evgenidou, E. Kvítek, L. Panáček, A. Zbořil, R. Kovář, P. ve Lambropoulou, D., (2015). "Adsorption and Photocatalysis of Nanocrystalline TiO₂ Particles for Reactive Red 195 Removal: Effect of Humic Acids, Anions and Scavengers", *Environmental Science and Pollution Research*, 22: 16514-16524.
- [96] Carp, O. Huisman, C.L. ve Reller, A., (2004). "Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, 32: 33-177.
- [97] Leng, Y.X. Huang, N. Yang, P. Chen, J.Y. Sun, H. Wang, J. Wan, G.J. Tian, X.B. Fu, R.K.Y. Wang, L.P. ve Chu, P.K., (2002). "Structure and Properties of Biomedical TiO₂ Films Synthesized by Dual Plasma Deposition", *Surface and Coatings Technology*, 156: 295-300.
- [98] Li, Q. Mahendra, S. Lyon, D.Y. Brunet, L. Liga, M.V. Li, D. ve Alvarez, P.J.J., (2008). "Antimicrobial Nanomaterials for Water Disinfection and Microbial Control: Potential Applications and Implications", *Water Research*, 42: 4591-4602.
- [99] MacDonald, D.E. Deo, N. Markovic, B. Stranick, M. ve Somasundaran, P., (2002). "Adsorption and Dissolution Behavior of Human Plasma Fibronectin on Thermally and Chemically Modified Titanium Dioxide Particles", *Biomaterials*, 23: 1269-1279.
- [100] Macwan, D.P. Dave, P.N. ve Chaturvedi, S., (2011). "A review on nano-TiO₂ Sol-gel Type Syntheses and its Applications", *Journal of Materials Science*, 46: 3669-3686.
- [101] Savage, N. Chwierothe, B. Ginwalla, A. Patton, B.R. Akbar, S.A. ve Dutta, P.K., (2001). "Composite n-p Semiconducting Titanium Oxides as Gas Sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 79: 17-27.

- [102] Zhang, F. Zheng, Z. Chen, Y. Liu, X. Chen, A. ve Jiang, Z., (1998). "In vivo Investigation of Blood Compatibility of Titanium Oxide Films", *Journal of Biomedical Materials Research*, 42: 128-133.
- [103] Kosmulski, M., (2011). "The pH-dependent Surface Charging and Points of Zero Charge: V. Update", *Journal of Colloid and Interface Science*, 353: 1-15.
- [104] Özgür, S., (2013). Reaktif Azo Boyarmaddenin TiO₂ Nanopartikülleri ile Fotokatalitik Degradasyon Kinetiğinin İncelenmesi, ed^eds. Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [105] Behnajady, M.A. Eskandarloo, H. Modirshahla, N. ve Shokri, M., (2011). "Investigation of the Effect of sol-gel Synthesis Variables on Structural and Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanoparticles", *Desalination*, 278: 10-17.
- [106] Su, C. Hong, B.Y. ve Tseng, C.M., (2004). "Sol-gel Preparation and Photocatalysis of Titanium Dioxide", *Catalysis Today*, 96: 119-126.
- [107] Deorsola, F.A. ve Vallauri, D., (2009). "Study of the Process Parameters in the Synthesis of TiO₂ Nanospheres Through Reactive Microemulsion Precipitation", *Powder Technology*, 190: 304-309.
- [108] Chhabra, V. Pillai, V. Mishra, B.K. Morrone, A. ve Shah, D.O., (1995). "Synthesis, Characterization, and Properties of Microemulsion-Mediated Nanophase TiO₂ Particles", *Langmuir*, 11: 3307-3311.
- [109] Gupta, S.M. ve Tripathi, M., (2012). "A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route", *Central European Journal of Chemistry*, 10: 279-294.
- [110] Li, G.L. ve Wang, G.H., (1999). "Synthesis of nanometer-sized TiO₂ particles by a microemulsion method", *Nanostructured Materials*, 11: 663-668.
- [111] Lukáč, J. Klementová, M. Bezdička, P. Bakardjieva, S. Šubrt, J. Szatmáry, L. ve Grusková, A., (2007). "Characterization of Zr-doped TiO₂ Prepared by Homogenous co-precipitation without High-Temperature Treatment", *Journal of Materials Science*, 42: 9421-9428.
- [112] Schwarz, J.A. Contescu, C. ve Contescu, A., (1995). "Methods for Preparation of Catalytic Materials", *Chemical Reviews*, 95: 477-510.
- [113] Byrappa, K. ve Adschiri, T., (2007). "Hydrothermal Technology for Nanotechnology", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53: 117-166.
- [114] Byrappa, K. Lokanatha Rai, K.M. ve Yoshimura, M., (2000). "Hydrothermal Preparation of TiO₂ and Photocatalytic Degradation of Hexachlorocyclohexane and Dichlorodiphenyltrichloromethane", *Environmental Technology*, 21: 1085-1090.
- [115] Chen, X. ve Mao, S.S., (2007). "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications", *Chemical Reviews*, 107: 2891-2959.

- [116] Sōmiya, S. ve Roy, R., (2000). "Hydrothermal Synthesis of Fine Oxide Powders", *Bulletin of Materials Science*, 23: 453-460.
- [117] Qian, Y. Chen, Q. Chen, Z. Fan, C. ve Zhou, G., (1993). "Preparation of Ultrafine Powders of TiO_2 by Hydrothermal H_2O_2 Oxidation Starting from Metallic Ti", *Journal of Materials Chemistry*, 3: 203-205.
- [118] Cheng, H. Ma, J. Zhao, Z. ve Qi, L., (1995). "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles", *Chemistry of Materials*, 7: 663-671.
- [119] Seo, D.-S. Lee, J.-K. ve Kim, H., (2001). "Preparation of Nanotube-Shaped TiO_2 Powder", *Journal of Crystal Growth*, 229: 428-432.
- [120] Nam, W.S. ve Han, G.Y., (2003). "Characterization and Photocatalytic Performance of Nanosize TiO_2 Powders Prepared by the Solvothermal Method", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20: 1149-1153.
- [121] Chen, D. ve Xu, R., (1998). "Solvothermal Synthesis and Characterization of PbTiO_3 Powders", *Journal of Materials Chemistry*, 8: 965-968.
- [122] Kang, M., (2003). "Synthesis of Fe/TiO_2 photocatalyst with nanometer size by solvothermal method and the effect of H_2O addition on structural stability and photodecomposition of methanol", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 197: 173-183.
- [123] Kim, C.-S. Moon, B.K. Park, J.-H. Tae Chung, S. ve Son, S.-M., (2003). "Synthesis of Nanocrystalline TiO_2 in Toluene by a Solvothermal Route", *Journal of Crystal Growth*, 254: 405-410.
- [124] Lee, S.-H. Kang, M. Cho, S.M. Han, G.Y. Kim, B.-W. Yoon, K.J. ve Chung, C.-H., (2001). "Synthesis of TiO_2 Photocatalyst Thin Film by Solvothermal Method with a Small Amount of Water and its Photocatalytic Performance", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 146: 121-128.
- [125] Wang, C. Deng, Z.-X. ve Li, Y., (2001). "The Synthesis of Nanocrystalline Anatase and Rutile Titania in Mixed Organic Media", *Inorganic Chemistry*, 40: 5210-5214.
- [126] Yin, S. Fujishiro, Y. Wu, J. Aki, M. ve Sato, T., (2003). "Synthesis and Photocatalytic Properties of Fibrous Titania by Solvothermal Reactions", *Journal of Materials Processing Technology*, 137: 45-48.
- [127] Hench, L.L. ve West, J.K., (1990). "The sol-gel Process", *Chemical Reviews*, 90: 33-72.
- [128] Ward, D.A. ve Ko, E.I., (1995). "Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34: 421-433.
- [129] Ahmed, S. Rasul, M.G. Martens, W.N. Brown, R. ve Hashib, M.A., (2010). "Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols in Wastewater: A Review on Current Status and Developments", *Desalination*, 261: 3-18.
- [130] Pelaez, M. Nolan, N.T. Pillai, S.C. Seery, M.K. Falaras, P. Kontos, A.G. Dunlop, P.S.M. Hamilton, J.W.J. Byrne, J.A. O'Shea, K. Entezari, M.H. ve Dionysiou,

- D.D., (2012). "A Review on the Visible Light Active Titanium dioxide Photocatalysts for Environmental Applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, 125: 331-349.
- [131] Karakitsou, K.E. ve Verykios, X.E., (1993). "Effects of Altrivalent Cation Doping of Titania on its Performance as a Photocatalyst for Water Cleavage", *The Journal of Physical Chemistry*, 97: 1184-1189.
- [132] Nagaveni, K. Hegde, M.S. ve Madras, G., (2004). "Structure and Photocatalytic Activity of $Ti_{1-x}M_xO_{2\pm\delta}$ (M = W, V, Ce, Zr, Fe, and Cu) Synthesized by Solution Combustion Method", *The Journal of Physical Chemistry B*, 108: 20204-20212.
- [133] Jagadale, T.C. Takale, S.P. Sonawane, R.S. Joshi, H.M. Patil, S.I. Kale, B.B. ve Ogale, S.B., (2008). "N-Doped TiO_2 Nanoparticle Based Visible Light Photocatalyst by Modified Peroxide Sol-Gel Method", *The Journal of Physical Chemistry C*, 112: 14595-14602.
- [134] Lu, N. Zhao, H. Li, J. Quan, X. ve Chen, S., (2008). "Characterization of Boron-Doped TiO_2 Nanotube Arrays Prepared by Electrochemical Method and its Visible Light Activity", *Separation and Purification Technology*, 62: 668-673.
- [135] Ohno, T. Akiyoshi, M. Umebayashi, T. Asai, K. Mitsui, T. ve Matsumura, M., (2004). "Preparation of S-doped TiO_2 Photocatalysts and their Photocatalytic Activities under Visible Light", *Applied Catalysis A: General*, 265: 115-121.
- [136] Sakthivel, S. Janczarek, M. ve Kisch, H., (2004). "Visible Light Activity and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped TiO_2 ", *The Journal of Physical Chemistry B*, 108: 19384-19387.
- [137] Zheng, R. Lin, L. Xie, J. Zhu, Y. ve Xie, Y., (2008). "State of Doped Phosphorus and Its Influence on the Physicochemical and Photocatalytic Properties of P-doped Titania", *The Journal of Physical Chemistry C*, 112: 15502-15509.
- [138] Asahi, R. Morikawa, T. Ohwaki, T. Aoki, K. ve Taga, Y., (2001). "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides", *Science*, 293: 269-271.
- [139] Choi, H. Antoniou, M.G. Pelaez, M. de la Cruz, A.A. Shoemaker, J.A. ve Dionysiou, D.D., (2007). "Mesoporous Nitrogen-Doped TiO_2 for the Photocatalytic Destruction of the Cyanobacterial Toxin Microcystin-LR under Visible Light Irradiation", *Environmental Science & Technology*, 41: 7530-7535.
- [140] Emeline, A.V. Kuzmin, G.N. ve Serpone, N., (2008). "Wavelength-Dependent Photostimulated Adsorption of Molecular O_2 and H_2 on Second Generation Titania Photocatalysts: The Case of the Visible-Light-Active N-Doped TiO_2 System", *Chemical Physics Letters*, 454: 279-283.
- [141] Joung, S.-K. Amemiya, T. Murabayashi, M. ve Itoh, K., (2006). "Relation Between Photocatalytic Activity and Preparation Conditions for Nitrogen-Doped Visible Light-Driven TiO_2 Photocatalysts", *Applied Catalysis A: General*, 312: 20-26.
- [142] Kobayakawa, K. Murakami, Y. ve Sato, Y., (2005). "Visible-Light Active N-doped TiO_2 Prepared by Heating of Titanium Hydroxide and Urea", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170: 177-179.

- [143] Nakamura, R. Tanaka, T. ve Nakato, Y., (2004). "Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO₂ Film Electrodes", The Journal of Physical Chemistry B, 108: 10617-10620.
- [144] Sakthivel, S. ve Kisch, H., (2003). "Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide", ChemPhysChem, 4: 487-490.
- [145] Sathish, M. Viswanathan, B. Viswanath, R.P. ve Gopinath, C.S., (2005). "Synthesis, Characterization, Electronic Structure, and Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanocatalyst", Chemistry of Materials, 17: 6349-6353.
- [146] Sato, S. Nakamura, R. ve Abe, S., (2005). "Visible-Light Sensitization of TiO₂ Photocatalysts by Wet-Method N Doping", Applied Catalysis A: General, 284: 131-137.
- [147] Wang, Z. Cai, W. Hong, X. Zhao, X. Xu, F. ve Cai, C., (2005). "Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Nitrogen-Doped TiO₂ Suspensions with Various Light Sources", Applied Catalysis B: Environmental, 57: 223-231.
- [148] Di Valentin, C. Pacchioni, G. Selloni, A. Livraghi, S. ve Giamello, E., (2005). "Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO₂ Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations", The Journal of Physical Chemistry B, 109: 11414-11419.
- [149] Sakthivel, S. ve Kisch, H., (2003). "Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide", Angewandte Chemie International Edition, 42: 4908-4911.
- [150] Liao, D.L. Badour, C.A. ve Liao, B.Q., (2008). "Preparation of Nanosized TiO₂/ZnO Composite Catalyst and its Photocatalytic Activity for Degradation of Methyl Orange", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 194: 11-19.
- [151] Sánchez Mora, E. Gómez Barojas, E. Rojas Rojas, E. ve Silva González, R., (2007). "Morphological, Optical and Photocatalytic Properties of TiO₂-Fe₂O₃ Multilayers", Solar Energy Materials and Solar Cells, 91: 1412-1415.
- [152] Pal, B. Sharon, M. ve Nogami, G., (1999). "Preparation and Characterization of TiO₂/Fe₂O₃ Binary Mixed Oxides and Its Photocatalytic Properties", Materials Chemistry and Physics, 59: 254-261.
- [153] Ismail, A.A., (2005). "Synthesis and Characterization of Y₂O₃/Fe₂O₃/TiO₂ Nanoparticles by Sol-Gel Method", Applied Catalysis B: Environmental, 58: 115-121.
- [154] Jiang, Y. Sun, Y. Liu, H. Zhu, F. ve Yin, H., (2008). "Solar Photocatalytic Decolorization of C.I. Basic Blue 41 in an Aqueous Suspension of TiO₂-ZnO", Dyes and Pigments, 78: 77-83.
- [155] Hu, C. Tang, Y. Yu, J.C. ve Wong, P.K., (2003). "Photocatalytic Degradation of Cationic Blue X-GRL Adsorbed on TiO₂/SiO₂ Photocatalyst", Applied Catalysis B: Environmental, 40: 131-140.
- [156] Ohno, T. Tanigawa, F. Fujihara, K. Izumi, S. ve Matsumura, M., (1998). "Photocatalytic Oxidation of Water on TiO₂-Coated WO₃ Particles by Visible

- Light using Iron(III) Ions as Electron Acceptor", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 118: 41-44.
- [157] Shi, L. Li, C. Gu, H. ve Fang, D., (2000). "Morphology and Properties of Ultrafine SnO₂-TiO₂ Coupled Semiconductor Particles", *Materials Chemistry and Physics*, 62: 62-67.
- [158] Doong, R.-A. Chen, C.-H. Maithreepala, R.A. ve Chang, S.-M., (2001). "The Influence of pH and Cadmium Sulfide on the Photocatalytic Degradation of 2-chlorophenol in Titanium Dioxide Suspensions", *Water Research*, 35: 2873-2880.
- [159] Agrawal, M. Gupta, S. Pich, A. Zafeiropoulos, N.E. ve Stamm, M., (2009). "A Facile Approach to Fabrication of ZnO-TiO₂ Hollow Spheres", *Chemistry of Materials*, 21: 5343-5348.
- [160] Wang, Y. Zhou, A. ve Yang, Z., (2008). "Preparation of Hollow TiO₂ Microspheres by the Reverse Microemulsions", *Materials Letters*, 62: 1930-1932.
- [161] Hollas, J.M., (2003). *Modern Spectroscopy* West Sussex John Wiley & Sons Ltd.
- [162] Çınar, Z., (1994). *Kuantum Kimyası*, Beyoğlu: Çağlayan Kitabevi.
- [163] Rouessac, F.a.R., A., (2007). *Chemical Analysis*, West Sussex John Wiley & Sons Ltd.
- [164] Hammond, C., (2009). *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Nework: Oxford University Press.
- [165] Leng, Y.X., (2008). *Materials Characterization*, Singapore: John Wiley & Sons.
- [166] Zhou, W., Wang, Z. L., (2006). *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, New York: Springer Science+Business Media, LLC.
- [167] Egerton, R.F., (2005). *Physical Principles of Electron Microscopy*, New York.
- [168] Niemantsverdriet, J.W., (2007). *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, West Sunsex: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [169] Watts, J.F., Wolstenholme, J., (2003). *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, West Sunsex: John Wiley & Sons, Ltd.
- [170] Christy, A.A. Kvalheim, O.M. ve Velapoldi, R.A., (1995). "Quantitative Analysis in Diffuse Reflectance Spectrometry: A modified Kubelka-Munk Equation", *Vibrational Spectroscopy*, 9: 19-27.
- [171] Weckhuysen, B.M. ve Schoonheydt, R.A., (1999). "Recent Progress in Diffuse Reflectance Spectroscopy of Supported Metal Oxide Catalysts", *Catalysis Today*, 49: 441-451.
- [172] Brown, M.E., (1998). *Series: Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Amsterdam: Elsevier.
- [173] Tadros, T.F., (2012). *Dispersion of Powders in Liquids and Stabilization of Suspensions*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.

- [174] Myers, D., (1999). *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, 2nd Edition, New York: John Wiley & Sons, Inc.
- [175] Clogston, J.D. ve Patri, A.K., (2011). E.S. McNeil, ed. *Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery*. Totowa, NJ: Humana Press, 63-70.
- [176] Swati, G. Haldar, S. Ganguly, A. ve Chatterjee, P.K., (2013). "Review on Parthenium Hysterphorus as a Potential Energy Source", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20: 420-429.
- [177] Genieva, S.D. Turmanova, S.C. Dimitrova, A.S. ve Vlaev, L.T., (2008). "Characterization of Rice Husks and the Products of its Thermal Degradation in Air or Nitrogen Atmosphere", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93: 387-396.
- [178] Yuzer, N. Cinar, Z. Aköz, F. Biricik, H. Yalcin Gurkan, Y. Kabay, N. ve Kizilkanat, A.B., (2013). "Influence of Raw Rice Husk Addition on Structure and Properties of Concrete", *Construction and Building Materials*, 44: 54-62.
- [179] Kaneko, T. Fujii, M. Kodama, T. ve Kitayama, Y., (2001). "Synthesis of Titania Pillared Mica in Aqueous Solution of Acetic acid", *Journal of Porous Materials*, 8: 99-109.
- [180] Kitayama, Y. Kodama, T. Abe, M. Shimotsuma, H. ve Matsuda, Y., (1998). "Synthesis of Titania Pillared Saponite in Aqueous Solution of Acetic Acid", *Journal of Porous Materials*, 5: 121-126.
- [181] Shen, X.Z. Liu, Z.C. Xie, S.M. ve Guo, J., (2009). "Degradation of Nitrobenzene Using Titania Photocatalyst co-doped with Nitrogen and Cerium Under Visible Light Illumination", *J Hazard Mater*, 162: 1193-1198.
- [182] Kuvarega, A.T. Krause, R.W.M. ve Mamba, B.B., (2011). "Nitrogen/Palladium-Codoped TiO₂ for Efficient Visible Light Photocatalytic Dye Degradation", *The Journal of Physical Chemistry C*, 115: 22110-22120.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ümit Nazlı TÜRK TEN
Doğum Tarihi ve Yeri : 15.03.1980 /İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : nazli.turkten@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizikokimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2006
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2003
Lise	Fen Bilimleri	Özel Eyüboğ lu Lisesi	1998

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011- Devam ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2006-2010	Spot Tekstil A.Ş.	Kimyager
2005-2006	Gözlem Gıda Araştırma Kalite ve Kontrol	Kimyager

YAYINLARI

Makale

1. Y. Y. Gurkan, N. Turkten, A. Hatipoglu, Z. Cinar, "Photocatalytic Degradation of Cefazolin over N-Doped TiO₂ under UV and Sunlight Irradiation: Prediction of the Reaction Paths via Conceptual DFT", Chemical Engineering Journal, 184, (2012), 113-124.
2. N.C.Birben, C.S. Uyguner-Demirel, S. Sen-Kavurmacı, Y.Y.Gurkan, N. Turkten, Z. Cinar, M. Bekbolet "Comparative Evaluation of Anion Doped Photocatalysts on the Mineralization and Decolorization of Natural Organic Matter", CATALYSIS TODAY, 240 (2015) 125-131.
3. N.C.Birben, C.S. Uyguner-Demirel, S. Sen-Kavurmacı, Y.Y.Gürkan, N. Türkten, M. Kılıç, Z. Çınar, M. Bekbolet "Photocatalytic Performance of Anion Doped TiO₂ on the Degradation of Complex Organic Matrix", JOURNAL OF ADVANCED OXIDATION TECHNOLOGIES, 19 (2016) 199-207.
- 4.N.C.Birben, C.S. Uyguner-Demirel, S. Sen-Kavurmacı, Y.Y.Gürkan, N. Turkten, Z. Cinar, M. Bekbolet, "Application of Fe-doped TiO₂ specimens for the solar photocatalytic degradation of humic acid", CATALYSIS TODAY, Available online 23 June 2016, In Press, Corrected Proof .

Bildiri

1. N. Turkten, F. Senses, G. Kocurk, N. San, Z. Cinar , "Prediction of the Primary Intermediates and the Photodegradation Kinetics of 2-Chlorophenol in Aqueous TiO₂ Suspensions", CHEMICAL PHYSICS V, P-025, YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY, 31 OCTOBER-1 NOVEMBER, ISTANBUL, (2002).
2. N. San, G. Kocurk, F. Senses, N. Turkten, Z. Cinar, "Photocatalytic Degradation of Resorcinol in Aqueous TiO₂ Suspensions: Reaction Paths and Product Distribution", THE EIGHT INTERNATIONAL CONFERENCE ON TIO₂ PHOTOCATALYSIS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS, OCTOBER 25-30, MONTREAL, CANADA,(2003).
3. N. Türkten, M. Kılıç and Z. Çınar, "Modification of the Structures and Properties of CBs by Lateral Halogen Substituents", THE 9TH EUROASIA CONFERENCE ON CHEMICAL SCIENCES, PP-93, SEPTEMBER 9-13, ANTALYA, TURKEY (2006).
4. Z. Cinar, Y. Yalcin Gurkan, N. Turkten, A. Hatipoglu , "On the Use of DFT Descriptors for the Prediction of the Photocatalytic Degradation Pathways: A Case Study on Cefazolin", THE 16TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON TIO₂ PHOTOCATALYSIS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS, NOVEMBER 7-10, SAN DIEGO, CALIFORNIA, USA (2011).

5. N. Turkten, Z. Cinar , “Nano TiO₂ ve Flor Katkılı TiO₂ nin Pamuklu Kumaşların Kendi-Kendini Temizleme ve Hidrofobik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi”, XXV. ULUSAL KIMYA KONGRESİ, 27 HAZİRAN- 2 TEMMUZ, ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ, ERZURUM (2011).
6. Z. Cinar, Y.Y. Gurkan, N. Turkten, A. Hatipoglu , “Photocatalytic Degradation of Cefazolin: A Combined Experimental and Computational Approach to the Determination of Reaction Pathways”, THE 10TH CHEMICAL PHYSICS CONGRESS, OCTOBER 10-12, TOBB UNIVERSITY OF ECONOMICS AND TECHNOLOGY, ANKARA, TURKEY (2012).
7. N. Turkten, S. Bayram, S. Ozgur, Z. Cinar , “A Mechanistic Approach to the Photocatalytic Decolorization of Reactive Red 195 on Boron-Doped TiO₂”, THE 10TH CHEMICAL PHYSICS CONGRESS, OCTOBER 10-12, TOBB UNIVERSITY OF ECONOMICS AND TECHNOLOGY, ANKARA, TURKEY (2012).
8. N. Turkten, S. Bayram, S. Ozgur, Z. Cinar , “Sunlight-Assisted Photocatalytic Decolorization of Azo Dyes on B-Doped TiO₂: Prediction of Intermediates Via Conceptual DFT”, SPASEC-17, SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYSIS AND SOLAR ENERGY CONVERSION, NOVEMBER 11-15, JACKSONVILLE, FLORIDA, USA (2012).
9. N.C. Birben, C.S. Uyguner-Demirel, S. Sen-Kavurmaci, Y.Y. Gurkan, N. Turkten, Z. Cinar, M. Bekbolet , “Solar Photocatalytic Performance of Anion Doped TiO₂ on the Degradation of Complex Organic Matrix”, SP4, 4TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON SEMICONDUCTOR PHOTOCHEMISTRY, JUNE 23-27, PRAGUE, CZECH REPUBLIC (2013).
10. Z. Çınar, N. Turkten, E. Kasapbaşı, Y. Gürkan, M. Kılıç, S. Özgür, S. Bayram, “Güneş Enerjisi ile Aktivite Olan Nano TiO₂ Fotokatalizötler Tasarımı, Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, 3. AR-GE PAZARI. YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ, İSTANBUL (2013).
11. Z. Cinar, N.U. Turkten , “The Use of DFT Descriptors for Prediction of the Photocatalytic Degradation Mechanism of Azo Dyes on TiO₂”, IUPAC 2013, 44TH WORLD CHEMISTRY CONGRESS, AUGUST 11-16, ISTANBUL, TURKEY (2013).
12. N.C. Birben, C. Uyguner-Demirel, S. Şen-Kavurmacı, Y.Y. Gurkan, N. Turkten, Z. Çınar, M. Bekbolet, “Comperative Evaluation of Anion-Doped Photocatalysts on the Mineralization and Decolorization of Natural Organic Matter”, THE 3RD EUROPEAN CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL APPLICATIONS OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES”, OCTOBER 27-30, ALMERIA, SPAIN (2013).
13. N.C. Birben, C. Uyguner-Demirel, S. Şen-Kavurmacı, Y.Y. Gurkan, N. Turkten, Z. Çınar, M. Bekbolet, “Treatment Performance of Anion-Doped TiO₂ for the Removal of Complex Organic Matter”, SPASEC-18, SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYSIS AND SOLAR ENERGY CONVERSION, NOVEMBER 17-21, SAN DIEGO, CALIFORNIA, USA (2013).
14. N. Turkten, Z. Cinar , “Prediction of the Photocatalytic Degradation Mechanism of Reactive Blue 222 via Conceptual DFT”, THE 11TH CHEMICAL PHYSICS CONGRESS,

OCTOBER 17-18, PIRI REIS UNIVERSITY, ISTANBUL, TURKEY (2014).

15. N. Turkten, S. Ozgur, Z. Cinar , “Photocatalytic Degradation of Reactive Blue-221 on TiO_2 : Prediction of Mechanism via Conceptual DFT”, RR2014, 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON RECYCLE AND REUSE, İSTANBUL, TURKEY (2014).

16. N.C. Birben, A. Tomruk, N. Turkten, Y.Y. Gurkan, Z. Cinar, M. Bekbolet, “Degradation of Humic Acid using Visible Light Sensitive Photocatalysts: Se-Doped, N-Doped and Se/N-Codoped TiO_2 ”, PASEC-19, SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYSIS AND SOLAR ENERGY CONVERSION, NOVEMBER 17-20, SAN DIEGO, CALIFORNIA, USA (2014).

17. N.C. Birben, C.S. Uyguner-Demirel, N. Turkten, Y.Y. Gurkan, Z. Cinar, M. Bekbolet , “Solar Photocatalytic Degradation of Natural Organic Matter: Performance Evaluation of Visible Light Activated TiO_2 Specimens”, PASEC-19, SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYSIS AND SOLAR ENERGY CONVERSION, NOVEMBER 17-20, SAN DIEGO, CALIFORNIA, USA (2014).

18. Z. Cinar, N. Turkten, “Rice Husk-Templated TiO_2 Hollow Microparticles”, SPASEC-19, SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYSIS AND SOLAR ENERGY CONVERSION, NOVEMBER 17-20, SAN DIEGO, CALIFORNIA, USA (2014).

19. M. Bayramoğlu, C.A. Derinboğaz, N. Türkten, Z. Çınar, “2D Grafen Tabakalarının Sentezi ve Karakterizasyonu”, III. ULUSAL NANOTEKNOLOJİ KONGRESİ, İSTANBUL (2014).

20. N.C. Birben, C.S. Uyguner-Demirel, Y.Y. Gurkan, N. Turkten, Z. Cinar, M. Bekbolet , “Influence of Solar Photocatalytic Degradation on Molecular Size Distribution Profiles of Humic Acid in the Presence of Mono and Co-Doped TiO_2 Specimens”, SPASEC-20, SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYSIS AND SOLAR ENERGY CONVERSION, NOVEMBER 16-19, SAN DIEGO, CALIFORNIA, USA (2015).

21. Z. Cinar, N. Turkten, E. Kasapbasi, M. Kilic , “The Role of Molecular Modeling in TiO_2 Photocatalysis”, SPASEC-20, SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYSIS AND SOLAR ENERGY CONVERSION, NOVEMBER 16-19, SAN DIEGO, CALIFORNIA, USA (2015).

22. Tomruk A., Birben N.C., Gurkan Y.Y., Turkten N., Cinar Z., Bekbolet M., “The Role of Visible Light Active TiO_2 Specimens on the Solar Photocatalytic Disinfection of E.coli”, SPEA-9, 9TH EUROPEAN MEETING ON SOLAR CHEMISTRY AND PHOTOCATALYSIS: ENVIRONMENTAL APPLICATIONS (SPEA), STRASBOURG, FRANCE, JUNE 13 – 17, (2016).

23. Turkten N., Cinar Z., “Photocatalytic Decolorization of Azo Dyes on TiO_2 : Prediction of Reaction Mechanism via Conceptual DFT”, SPEA-9, 9TH EUROPEAN MEETING ON SOLAR CHEMISTRY AND PHOTOCATALYSIS: ENVIRONMENTAL APPLICATIONS (SPEA), STRASBOURG, FRANCE, JUNE 13 – 17, (2016).

Proje

1. Yeni TiO₂ Nano-Fotokatalizörlerin Tasarımı, Sentezi ve Karakterizasyonu, YTÜ KAP, Proje No: 29-01-02-KAP01,2010-2014, araştırmacı.

2. Pirinç Kapçığı Şablonlu Yeni TiO₂ Mikroküreleri: Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Aktivitesi, YTÜ DOP, Proje No: 2013-01-02-DOP01, 2013-2016, araştırmacı.

