

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOTOKATALİTİK OKSİDASYON PROSESİ
İÇİN UYGUN ZnO TUTUKLAMA YÖNTEMİ
VE REAKTÖR KONFİGÜRASYONUNUN
GELİŞTİRİLMESİ

Abdurrahman AKYOL
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOTOKATALİTİK OKSİDASYON PROSESİ
İÇİN UYGUN ZnO TUTUKLAMA YÖNTEMİ
VE REAKTÖR KONFIGÜRASYONUNUN
GELİŞTİRİLMESİ

Abdurrahman AKYOL

DOKTARA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

GEBZE

2010



DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve/.... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından/.../20... tarihinde tez savunma sınavı yapılan Abdurrahman AKYOL'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : **Prof. Dr. Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU**

ÜYE

: **Prof. Dr. Bülent KESKİNLER**

ÜYE

: **Doç. Dr. İdil ARSLAN ALATON**

ÜYE

: **Doç. Dr. Yılmaz YILDIRIM**

ÜYE

: **Yrd. Doç. Dr. Cengiz YATMAZ**

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: FOTOKATALİTİK OKSİDASYON PROSESİ İÇİN UYGUN ZnO TUTUKLAMA YÖNTEMİ VE REAKTÖR KONFIGÜRASYONUNUN GELİŞTİRİLMESİ

YAZARIN ADI: ABDURRAHMAN AKYOL

Bu tezde, cam, seramik ve kuvars malzemeler üzerinde ince film ZnO tutuklamak (veya kaplamak) amacıyla amonyum çinkat kimyasal çözelti çöktürme yöntemi geliştirilmiştir. Yöntem, boncuk, halka ve boru formunda materyaller üzerinde ucuz kimyasallarla kolayca uygulanabilmektedir. Katalitik filmler XRD, AFM, SEM, temas açısı ölçümü gibi değişik tekniklerle karakterize edilmiştir. XRD analizi katalizör filmindeki ZnO'nin amorf yapı ile birlikte wurtzite (zincite) kristal yapısında oluştuğunu göstermiştir. SEM ile cam ve seramik yüzeyindeki ortalama ZnO tane çapı 300–400 nm arasında görülmüştür. Ayrıca, ince film kalınlığı 20 kaplama sonucunda 1,41 μm olarak hesaplanmıştır. Temas açısı analizinde ZnO ince film yüzeyinin hidrofilik davranış sergilediği belirlenmiştir. Yarı-iletken filmlerin optik geçirgenliği band gap değeri 3.24 eV olarak ölçülmüştür. Fotokatalitik aktivite testi için bilgisayar destekli bir sistem geliştirilmiştir. Yalancı 1. mertebe kinetik model hız sabitleri ile proses değişkenleri arasında modeller kurulmuştur. Bu amaçla boru çapı ve destek malzeme türüne bağlı olarak; substrat konsantrasyonu, volumetrik foton soğurma hızı, volumetrik veya yüzeysel katalizör yüklemesi proses değişkenleri olarak incelenmiştir. Model substrat olarak Acid oranj 52 ve bir tekstil azo boyar maddesi kullanılmıştır. Toz katalizörün süspanse halde kullanıldığı “çamur” tipi reaktör, iç duvarları ZnO film ile kaplı “boru” tipi reaktör ve ZnO film kaplı değişik destek malzemeleri ile dolu “sabit yataklı” reaktör olmak üzere 3 çeşit reaktör üzerinde durulmuştur. Katalitik performans karşılaştırmaları ile boru tip reaktörün en uygun reaktör tipi olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, geliştirilen yöntem ile toz ZnO ile aynı fotokatalitik aktiviteye sahip ince filmler üretildiği kinetik hesaplarla görülmüştür. İç duvarı film kaplı boru tipi reaktör ile her iki boyarmaddenin fotokatalitik oksidasyonunda yüksek performans elde edilmiştir.

SUMMARY

THESIS TITLE: DEVELOPMENT OF SUITABLES ZnO DEPOSITION METHOD AND REACTOR CONFIGURATION FOR PHOTOCATALYTIC OXIDATION PROCESS

AUTHOR: ABDURRAHMAN AKYOL

In this thesis, an ammonium zincate chemical bath deposition method is developed for thin film ZnO coating on various materials. The method is easily applied using chemicals of low cost on glass, ceramic, quartz supports of bead, ring and tube forms. Catalytic films are characterized by various techniques such as XRD, AFM, SEM and contact angle measurements. XRD analysis showed that ZnO is formed in the catalyst film in Wurtzite (zincite) crystal structure along with amorphous form. The mean size of ZnO particles on glass and ceramic surfaces was measured between 300-400 nm by means of SEM images. Furthermore, thin film thickness was calculated as 1.41 μm after 20 coatings. Contact angle measurements determined an hydrophilic behaviour on thin film surfaces. The optical band gap of semi-conductive thin film was measured as 3.24 eV. A computer assisted system was set up for photocatalytic activity tests. Models are obtained between pseudo first order rate constants and process variables. For this purpose, substrate concentration, volumetric photonic absorption rate, volumetric or superficial catalyst loading are investigated as process variables depending on the type and size of support material. Acid orange 52 (Methyl orange) and a textile azo dye are used as model substrates. Three types of photocatalytic reactors were considered in the thesis: 1) Slurry type reactor with suspended ZnO particles, 2) Tubular type reactor with ZnO film coated on inner walls, 3) A fixed-bed reactor loaded by various support materials coated with ZnO film. Based on catalytic performance comparisons, tubular type reactor was selected as the most suitable reactor type.

In conclusion, thin films with the same photocatalytic activity as ZnO powder were produced using the proposed method. High photocatalytic degradation performances were obtained with both dyes using tubular reactor with inner wall coated with ZnO film.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, bana her zaman yol gösteren saygıdeğer tez yönetici hocam sayın Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU'na en içten duygularımla sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında desteklerini gördüğüm bölüm öğretim üyelerimizden Doç Dr. Mehmet KOBYA'ya gönülden teşekkür ederim.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Mühendisliği ve fizik Bölümlerine laboratuvar imkânlarını bize sundukları için teşekkürlerimi sunarım.

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu –Mühendislik Araştırma Grubu'na (MAG) 104m411 nolu proje kapsamında tezimi destekledikleri için teşekkür ederim.

Bu tezin tamamlanması sırasında her zaman yanımda hissettiğim bana manevi desteklerini esirgemeyen annem ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmamı eşime ve oğluma ithaf ediyorum.

Abdurrahman AKYOL

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
EKLER DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	4
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. İleri Oksidasyon Prosesleri	5
2.1.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	8
2.1.1.1. H ₂ O ₂ /UV Prosesi	8
2.1.1.2. O ₃ / UV Prosesi	9
2.1.1.3. O ₃ / H ₂ O ₂ Prosesi	10
2.1.1.4. O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Prosesi	10
2.1.1.5. Yüksek pH'ta Ozonlama (pH>11)	11
2.1.1.6. Fenton Prosesi	12
2.1.1.7. Vakum Ultraviyole Prosesi (VUV)	12
2.1.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri	13
2.1.2.1. Heterojen Fotokatalitik Oksidasyon Proseslerinde Işık Kaynağı	14
2.1.2.2. Fotokatalitik Oksidasyon Proseslerinde Katalizörler	19
a. Yarı İletken Katalizörün Fotokatalitik Oksidasyon Mekanizması	22
b. Bir Yarı İletken Partikülü ve Üzerinde Meydana Gelen Temel Prosesler	26

2.2. Yarı İletken Katılar	27
2.2.1. Katıların Bant Oluşumu ve Bant Yapısı	28
2.2.2. Katıların Sınıflandırılması	30
2.3. Yarı İletken Fotokataliz Üretimi	36
2.3.1. İnce Film Teknolojisi	37
2.3.2. Yarı iletken Filmlerin Sınıflandırılması	38
2.3.3. İnce Film Kaplama	38
2.3.3.1. İnce Film Kaplama Yöntemleri	41
a. Fiziksel Kaplama Yöntemleri	41
1. Buharlaştırma	41
2. Sputtering	42
b. Kimyasal Kaplama Yöntemleri	42
1. Sol-gel Yöntemi	42
2. Anodizasyon	45
3. Kimyasal Buhar Birikimi	46
4. Elektro Kaplama	46
5. Kimyasal Biriktirme Yöntemi	46
c. Termophoresis Yöntemi	47
d. Elektrophoresis Yöntemi	48
e. Yerleştirme Yöntemi	48
f. Püskürtme Yöntemi	48
2.3.3.2. İnce Film Oluşumun Fiziki	48
a. Daldırma Yöntemi	48
b. Döndürme Yöntemi ile Film Kaplama	50
2.4. İnce Film Kaplama ve Fotokatalitik Oksidasyon Prosesleri ile Kirleticilerin Giderim Çalışmaları	52
2.4.1. İnce Film Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinin Uygulama Alanları	57
2.4.2. İleri Oksidasyon Proseslerinin Maliyetlerinin değerlendirilmesi	63
3. GEREÇ VE YÖNTEM	68
3.1. Deneysel Çalışma	68
3.2. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Maddeler	68

3.2.1. Fotokatalitik Test Sistemi	68
3.2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	73
3.2.2.1. Endüstriyel Tekstil Boyaları	73
a. Acid Oranj 52 (Metil Oranj)	74
b. Reactive Red 180 (Remazol Red F3B)	75
3.2.2.2. Diğer Kimyasal Maddeler	76
3.2.3. Fotokatalizör olarak ZnO ve Özellikleri	77
3.2.4. Karakterizasyon da Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar	80
3.2.4.1. UV-VIS Spektrofotometre	80
3.2.4.2. Toz Kırınım Difraktometresi (XRD)	82
3.2.4.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	83
3.2.4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	84
3.2.4.5. Diğer Cihazlar	85
3.2.5. İnce Film Hazırlama Metodu	86
3.2.5.1. İnce Film İçin Destek Materyalları	86
3.2.5.2. Kaplama Prosesi Ön İşlemler	92
3.2.5.3. Çinkat Çözeltisinin Hazırlanması	93
3.2.5.4. İnce Film ZnO Kaplanması	99
3.2.5.5. Çinko Analizleri	103
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	104
4.1. Destek Malzemeleri Üzerine Kaplanan ZnO İnce Filmlerin Çeşitli Tekniklerle Fiziksel Karakterizasyonu	102
4.2. Çamur (Slurry), Dolgulu ve Boru Tip 3 Farklı Reaktörün Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi	116
4.2.1. Çamur (slurry) Tipi Reaktörde Toz ZnO Katalizör ile Kinetik Modelleme	119
4.2.2. Dolgulu Tip Reaktörde Seramik ve Cam Destek Materyallarına Kaplanan İnce Film ZnO İle Kinetik Modelleme	123
4.2.2.1. Seramik Halka Destek Malzemeleri Üzerine İnce Film ZnO İle Kinetik Modelleme	126
4.2.2.2. Cam Halka Destek Malzemeleri Üzerine İnce Film ZnO	129

İle Kinetik Modelleme	
4.2.3. Boru Tip Reaktörlerde İnce Film ZnO İle Kinetik Modelleme	131
4.2.4. Farklı Reaktör Konfigürasyonlarının Performans Mukayesesi	136
5. SONUÇ	141
6. KAYNAKLAR	145
EKLER	167
ÖZGEÇMİŞ	170

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Sembol	Açıklamalar	Birim
CD	Chemical deposition (kimyasal biriktirme)	-
CVD	Chemical vapor deposition (kimyasal buhar biriktirme)	-
T	Sıcaklık	C
Ea	Aktivasyon Enerjisi	eV
Eg	Band aralığı	eV
I	Geçen Işığın Şiddeti	mW/cm ²
I ₀	Gelen Işığın Şiddeti	mW/cm ²
hν	Foton enerjisi	eV
α	Soğurma katsayısı	cm ⁻¹
ρ	ZnO'in spesifik yoğunluğu	g/cm ³
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit	-
AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre	-
UV	Ultraviyole	-
IR	İnfrared (Kızıl ötesi)	-
ÇO	Çözünmüş Oksijen	mg/l
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri	-
İAY	İleri Arıtma Yöntemi	-
V _B	Değerlik Bandı (Valence Band)	eV
C _B	İletkenlik Bandı (Conduction Band)	eV
A	Absorbans	-
D	Kristalin tanecik boyutu	nm
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu	-
XRD	X Işınları Kırınım Cihazı	-
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu	-
λ	Dalga Boyu	nm
λ _{max}	Maksimum Dalga Boyu	nm
Rem Red F3B	Remazol Red F3B (RRF3B) Tekstil Boyası	-
EDX	Enerji Ayırmımlı X-Işını (Energy dispersive X-ray spectroscopisi)	-

I	Hacimsel foton soğurma hızı	mW/dm^3
k	1. mertebe hız sabiti	h^{-1}
S_k	Yüzeysel katalizör yüklemesi	g/cm^2
C_o	Boyanın başlangıç konsantrasyonu	M
S_v	Toplam Aktif Fotokatalitik Yüzey	cm^2
t_f	Reaksiyon sıvısının fotokatalitik reaktörde geçirdiği süre	dak.
V_t	Sistemdeki tüm bağlantı boruları dâhil sirküle eden toplam sıvı hacmi	cm^3
V_r	UV radyasyon alanı içinde kalan aktif reaktör hacmi	cm^3

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Elektromanyetik spektrum	16
2.2.	Ultraviyole (UV) ışın tipleri	19
2.3.	Bir yarı iletken partikülü ve üzerinde meydana gelen temel prosesler	27
2.4.	Kristal sistemlerin üç boyutlu çizimleri (Kübik, tetragonal, rombik, rombedrik, monoklinik, triklinik, hekzagonal)	28
2.5.	Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun enerji-bant diyagramı	29
2.6.	Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması	31
2.7.	Bir yarıiletkenin (a) $T = 0$ K'de (b) $T > 0$ K'de şematik enerji-bant diyagramı	33
2.8.	Sırasıyla Saf, n-tipi, p-tipi yarıiletken için oluşan safsızlık enerji düzeyleri	35
2.9.	Sol-jel tekniği ile ince film kaplanmasının şematik gösterimi	44
2.10.	Daldırma yönteminin aşamalarının şematik gösterimi	49
2.11.	Döndürme yöntemi ile film kaplama şematik gösterimi	51
3.1.	Toz katalizörlü deneyleri için fotokatalitik reaktör deney sistemi	69
3.2.	Toz katalizörlü deneylerde kullanılan deney sistemi	69
3.3.	İnce film mikro fotoreaktör sisteminin şematik gösterimi	70
3.4.	İnce film fotoreaktör sistemi deney düzeneği fotoğrafı	71
3.5.	Mikro fotoreaktör ve UV lamba sistemi yakından görünüş fotoğrafı	71
3.6.	Fotokatalitik reaktör deney sistemi online ölçüm sensör yuvası	72
3.7.	General Electric UV lamba F6T5/BLB Lambanın Emisyon Spektrumu	73
3.8.	Acid oranj 52'nin (a) molekül yapısı (b) UV-visible absorbands spektrumu	74
3.9.	Reactive Red 180'nin (a) molekül yapısı (b) absorbands spektrumu	76
3.10.	Hekzagonal yapıdaki ZnO bileşiğinin kristal yapıları	78

3.11.	Toz ZnO bileşiğı	79
3.12.	Acid oranj 52 boyasına ait online absorbans- zaman grafiğini görüntüsü	81
3.13.	Toz ZnO örneğın diffuse reflectans spektrumu	82
3.14.	Toz kırınım difraktometresinin şematik görünümü	83
3.15.	AFM çalışma prensibi	84
3.16.	İç duvarı İnce film ZnO ile kaplanmış kuvars cam boru tip reaktörler	87
3.17.	İçi porselen boncuklarla dolu mikoreaktör	89
3.18.	Porselen halkalar (çap =6 mm)	89
3.19.	Orijinal ve ince film ZnO tutuklanmış cam halkalar (çap=6 mm)	90
3.20.	Kırık cam parçalar	90
3.21.	Cam bilyeler cam (çap=1 mm)	91
3.22.	Cam bilyeler (çap=3 mm)	91
3.23.	Kırık porselen parçalar	92
3.24.	Çinkat konsantrasyonunun başlangıç fotokatalitik reaksiyon hızına etkisi	93
3.25.	Kaplama sayısının (daldırma - kurutma) konsantrasyonunun başlangıç fotokatalitik reaksiyon hızına etkisi	96
3.26.	Amonyum çinkat çözeltisi için Zn-NH ₃ arasındaki ilişki	97
3.27.	Çinkat hazırlanması ve ince film tutuklanmasının akış şeması	98
3.28.	Lamel üzerinde ince film ZnO'ın optik mikroskop ile görüntüsü	99
3.29.	Amonyum çinkat çözeltisi ve çeşitli kurutma metotları ile ZnO kaplanan cam lamellerin fotoğraf görüntüsü	100
3.30.	Dolgulu tip reaktörde kullanılacak destek malzemelerinin kaplanma prosesi için dönen kafes düzeneğı	102
3.31.	Dolgulu tip reaktörde kullanılacak destek malzemelerinin kaplanma prosesi için fırın sistemi	102
4.1.	Toz ZnO XRD spektrumu	105
4.2.	Cam destek malzemesinin üzerinde ZnO ince filmin XRD spektrumu	105
4.3.	Cam destek malzemesinin yüzeyinin 16000 kat büyütölmüş SEM	106

	görüntüsü	
4.4.	Cam destek malzemelerinin üzerinde ZnO ince filmin 16000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü	106
4.5.	Seramik halka destek malzemelerinin yüzeyinin 32000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü	107
4.6.	Seramik destek malzemelerinin üzerinde ZnO ince filmin 32000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü	107
4.7.	Cam destek malzemelerinin üzerinde ZnO ince filmin 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü	108
4.8.	Seramik destek malzemelerinin üzerinde ZnO ince filmin 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü	108
4.9.	İnce film ZnO'nun cam plaka üzerinde kalınlığının SEM görüntüsü	110
4.10.	Cam destek malzemesi üzerine ince film ZnO'in EDX analizi	111
4.11.	Seramik destek malzemesi üzerine ince film ZnO'in EDX analizi	111
4.12.	ZnO ince filmin AFM yüzey morfolojileri	112
4.13.	ZnO ince filmin AFM yapısal analizi ile pürüzlülük göstergeleri	113
4.14.	ZnO ince filmin temas açısının hesaplanması	114
4.15.	ZnO ince filmin band gap değerinin hesaplanması (αE^2 & E (eV))	115
4.16.	AO52 ve RR180'nin fotokatalitik oksidasyonunda katalizör yüklemesinin hız sabitine etkisi	119
4.17.	Slurry reaktörde AO52 ve RR180'nin fotokatalitik oksidasyonunda volumetrik foton absorpsiyon hızının kinetik hız sabitine etkisi	121
4.18.	Başlangıç Acid oranı 52 konsantrasyonunun hız sabitine etkisi	122
4.19.	AO52'nin fotokatalitik oksidasyonunda deneysel ile model hız sabitleri arasındaki uyum	122
4.20.	AO52'nin fotokatalitik oksidasyonunda değişik destek malzemelerinin karşılaştırılması	126
4.21.	İnce film ZnO seramik halka ile her iki boyanın volumetrik foton absorpsiyon hızının hız sabitine etkisi	127
4.22.	İnce film ZnO seramik halka ile her iki boyanın başlangıç boya konsantrasyonunun hız sabitine etkisi	128

4.23.	Deneysel ve model hız sabitleri arasındaki uyum	128
4.24.	İnce film cam halka ile volumetrik foton absorpsiyon hızının hız sabitine etkisi	130
4.25.	İnce film cam halka ile başlangıç boya konsantrasyonun hız sabitine etkisi	130
4.26.	AO52'nin fotokatalitik oksidasyonunda ince film cam halka ile deneyssel ile model hız sabitleri arasındaki uyum	131
4.27.	İnce film boru reaktörde volumetrik foton absorpsiyon hızının hız sabitine etkisi	132
4.28.	İnce film boru reaktörde başlangıç Acid oranj 52 konsantrasyonun hız sabitine etkisi	133
4.29.	Deneyssel ile model hız sabitleri arasındaki uyum	134
4.30.	Değişik çapta ince film boru reaktörlerin spesifik yüzeyinin hız sabiti etkisi	135
4.31.	Dolgulu ve boru tip reaktördeki niteliksel ışık şiddeti profili	136
4.32.	Üç farklı reaktör tipi için AO52 boyasının renk giderme verimleri	138
4.33.	Üç farklı reaktör tipi için RR180 boyasının renk giderme verimleri	139

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Suda bulunan bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri	7
2.2	Fotokimyasal spektral sınırlar	15
2.3	Elektromanyetik radyasyonun dalga boyu, frekans, foton enerjileri	17
2.4	Bazı yarı iletkenlerin sulu çözeltilerdeki (pH =1) karakteristik band enerjileri	21
2.5	Fotokatalitik oksidasyon proseslerinde giderilebilen organik kirleticiler	53
2.6	Bazı kirletici bileşiklerin fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle yapılan arıtılabilirlik çalışmaları	54
2.7	Muhtelif kaplama metotları kullanılarak oluşturulan ince filmler ile bazı kirleticilerin fotokatalitik oksidasyon çalışmaları	58
2.8	Farklı metotlarla kaplanan ince filmler ve karakteristikleri	62
2.9	İleri oksidasyon proseslerinin ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin değerlendirilmesi	64
2.10	Bazı ticari fotokimyasal oksidasyon proseslerinin işletme maliyetleri	65
2.11	Tekstil endüstrisi atıksularına uygulanan arıtma proseslerinin işletme maliyetleri	66
3.1	ZnO fiziksel ve kimyasal özellikleri	80
3.2	Kullanılan cihaz ve ekipmanlar listesi	85
3.3	İç duvarı ince film ZnO kaplanmış boru reaktörlere ait genel özellikler	87
3.4	Dolgulu boru tip reaktörde ZnO ince film kaplanmış destek malzemelere ait genel özellikler	88
4.1	Reaktör sistemlerinde uygulanan standart deney şartları	118

4.2	ZnO ince film kaplama prosesi şartları	123
4.3	Çeşitli destek materyallerin ZnO katalizör yüzey yükleme değerleri ve birinci derece hız sabitleri	124
4.4	Tüm materyallere ait kinetik eşitlikler ve regresyon analizleri	136

EKLER DİZİNİ

<u>Ek</u>		<u>Sayfa</u>
1	ZnO' in partikül ebat (size) dağılımı	167
2	Bilgisayar destekli kontrol sisteminin veri (data) toplayıcı ekranının görüntüsü (tank içinde online ölçülen ÇO – pH - zaman grafiği)	168
3	(a) pH, ÇO, t, OPM kontrol ekipmanları paneli	169
	(b) OPM-1 ışık ölçer	169
4	Cam materyal üzerinde ince filmin X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile Einstein prensibine göre bağlanma enerjileri dikkate alınarak hesaplanan yüzey analizi.	170

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Endüstriyel proseslerden kaynaklanan atık sular, bilindiği gibi doğal su sistemine zarar vermektedir. Bu atıksular hem insan sağlığı hem de aynı ekosistem içinde yaşayan diğer canlılar açısından tehlike oluşturmaktadır. Su kaynaklarından bu kirleticilerin uzaklaştırılması problemi büyük ilgi çekmektedir. Bu atıksuların arıtımı için genellikle biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Biyolojik proseslerin bazı toksik kirleticiler karşısında yetersizlikleri, kesikli çalışmaya çok uygun olmamaları gibi bilinen yetersizlikleri vardır. Biyolojik yöntemler dışında aktif karbon adsorpsiyonu, membran filtrasyon ve ekstraksiyon gibi fiziksel yöntemlerle de organik maddelerin giderilme olanağı vardır. Ancak bu yöntemlerin hepsinde organik maddelerin bir fazdan diğer bir faza aktarılarak giderimi yapılabilmektedir. Oysa artan çevre kirliliği nedeniyle arıtma anlayışı; organik maddeleri bir fazdan diğerine aktarmak yerine CO_2 ve H_2O 'ya parçalayabilecek yeni yöntemler geliştirmek şeklinde değişmiştir. Bu nedenle son yıllarda atıksu arıtımına yönelik ileri oksidasyon prosesleri (İOP) göze çarpmaktadır. Doğada yüzey sularındaki organik maddelerin doğrudan güneş ışığı etkisiyle parçalanması sonucu kendiliğinden temizlenmesi ileri oksidasyon proseslerinden doğal bir fotokimyasal arıtma prosesidir. Ayrıca İOP kirleticilerin gideriminde daha az işletim problemlerine sahip ve işletimi daha kolay olan sistemlerdir [Schroder, 1998]. Yapılan araştırmalarda $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , sonokimyasal oksidasyon (ultrasound/ H_2O_2 vb), TiO_2/UV , fenton prosesi ve foto-fenton prosesi gibi kombine ileri oksidasyon proseslerinin yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan prosesler olduğu belirtilmektedir [Naffrechoux et al., 2000]. Özellikle, fotokimyasal veya fotokatalitik oksidasyon prosesleri, su ve atıksu arıtımında normal ortam koşullarında (sıcaklık ve basınç) bu proseslerin reaksiyonlarını tam mineralizasyonla tamamlamalarından dolayı önemli bir yere sahiptirler [Gogate and Pandit, 2004a, Legrini et al., 1993, Hoffmann et al., 1995].

Bu sistemlerin en önemli bir diğer avantajı da, sistemin bir mikroorganizma kültürünün yaşamına bağlı olmamasıdır. Buna paralel olarak da istenilen arıtma

veriminin tesis çalıştığı sürece bir sapma olmaksızın gerçekleştirilebilmesidir. Klasik sistemlerde karşılaşılan çamur ve bu çamurun bertarafının oluşturduğu sorunlar ve ek maliyetler de bu tip proseslerde neredeyse yok denecek kadar azdır. Çünkü bu sistemlerde özellikle kısa dalga boylu UV-A ışığının yarı iletkenlerle etkileşmesiyle ortaya çıkan elektron/boşluk çiftlerinin ortamdaki su ve çözünmüş oksijen ile etkileşime girerek oluşturduğu hidroksil radikali, süperoksit anyonu ve hidrojen peroksit gibi kuvvetli oksidantlar organik-inorganik maddeleri parçalayıp CO₂'e yükseltgeme esasına dayandığı için herhangi bir çamur çıkışı söz konusu değildir. Diğer bir avantaj da reaksiyonun gerçekleştirme süresinin biyolojik arıtma sistemlerine göre daha düşük olmasından dolayı reaktör hacimlerinin de küçük olmasıdır. Buna paralel olarak da tesisin kapladığı alan daha da küçülmektedir.

Günümüzde organik kirleticileri doğrudan CO₂, H₂O ve mineraller gibi, zararsız formlara dönüşmesini sağlayan ileri oksidasyon yöntemlerine en çarpıcı örnek olarak; TiO₂, ZnO gibi yarıiletkenlerle fotokatalitik atıksu arıtma örnek gösterilebilir. Bu alanda en yaygın kullanılan yarı-iletken TiO₂ olmakla birlikte, son yıllarda geniş bandgaplı (3.2 - 3.3 eV) ZnO ucuz bir fotokatalizör olarak bu alanda özellikle dikkati çekmektedir [Pal et al., 2002]. Yapılan çalışmalarda, özellikle güneş ışınlarının %5'ini oluşturan UV bölgesinde ZnO'nun TiO₂ ile aynı veya daha yüksek bir aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir [Gouvea et al., 2000; Lizama et al., 2002; Sakthivel et al., 2003; Daneshvar et al., 2004]. ZnO ucuz olması, yapay ışık yerine güneş ışığı ile kullanılabilme potansiyelinin bulunması önemli avantajları, kuvvetli asidik veya bazik ortamlarda kimyasal olarak çözünmesi ve fotokorozyon yatkınlığı ise bazı dezavantajlarıdır.

Son yıllara kadar, daha yüksek bir katı/sıvı temas yüzeyi sağlaması nedeniyle, yarı-iletken katalizin süspansiyon halinde kullanılması üzerinde daha çok durulmuş [Akyol ve Bayramoglu, 2004, 2005, 2008, Yatmaz et al., 2004,] ve bu amaca uygun değişik reaktörler geliştirilmiştir. Yarı-iletken katalizin süspansiyon halde kullanılması, arıtılmış sudan uzaklaştırılma zorlukları ve yüksek ayırma maliyeti ve kataliz geri kazanma ekonomik bir işlem olmaması nedenleriyle bu sistemin en büyük dezavantajlarıdır. Bu çalışma şeklinin uygun bir alternatifi katalizin uygun bir sabit yüzeyde sabitleştirilmesidir. Burada, kataliz taneciklerinin cam yünü [Robert et

al., 1999; Aoa et al., 2003] gibi bir ortamda tutuklanması veya sabit yüzeyde [Rachel et al., 2002; Hosseni et al., 2007] kataliz filminin oluşturulması gibi iki farklı yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerin başarısı, yüksek bir fotokatalitik aktivite sağlaması yanında, katalizin yüzeyde sağlam bir şekilde sabitlenmesine de bağlıdır.

Fotokataliz filmi ile atıksu arıtımı prosesinin performans ve ekonomisi için en uygun destek malzemesinin ve katalizör kaplama metodunun seçimi öncelikli olarak karar verilmesi gereken hususlardır. Katalizörün tutuklanma şekli fotokatalitik reaktör tasarımını doğrudan etkilemektedir. Literatürde destek malzemesi olarak, cam elyaftan fiberoptik kabloya [Danion et al., 2004, Danion et al., 2006, Danion et al., 2007; Suna et al., 2000; Jooa et al., 2003; Wang e al., 2003] kadar çok değişik malzeme ve formlar denenmiştir. Destek malzemesinin ucuz olması, kolay temini, uygun formda olması, atıksu ortamında inert olması ve katalizörün destek yüzeyinde istenilen katalitik etkinlikte ve sağlam bir şekilde tutuklanması istenilen hususlardır. Kaplama yönteminin ise basit, ucuz olması, sürekli üretime uygun olması, proses kontrolüne yatkınlığı, devamlı aynı kalitede desteklenmiş katalizör üretmesi kaplama yönteminin seçiminde dikkate alınması gereken noktalardır. Bu amaç için, kaplama metodunda ucuz çinko bileşiklerinin ve kimyasalların kullanılması, metodun az sayıda basit adımlardan oluşması gerekmektedir. Metal oksit ince film elde etmek için çok çeşitli metotlar önerilmiştir: ısı bağlanma (heat attachment) [Behnajady et al., 2007; Sakthivel et al., 2002], elektron beam evaporation [Leprince et al., 1997], spray pyroliz [Lee et al., 2004; Ma et al., 2000; Natarajan et al., 1998; Nunes et al., 1999; Badawy, 1997] farklı formlarda sputtering [Stromme et al., 1996], CVD (chemical vapor deposition) [Gauthier et al., 1999], sol-gel [Pal et al., 2002, Ramamoorthy et al., 2004; Bao et al., 1998; Jiwei et al., 2000; Navio et al., 1999; Cheng et al., 2006], impregnation [Anandan et al., 2006; Yeber et al., 2000], anodizing [Yamaguchi et al., 1998], termal fiziksel kimyasal buhar deposition [Kasuga et al., 1981; Ghandhi et al., 1980; Barnes et al., 2005], pulse lazer deposition [Kaidashev et al., 2003; Craciun et al., 1995; Srikant et al., 1995; King et al., 1996] ve CD (chemical deposition= kimyasal biriktirme yöntemi) [Mitra et al., 2006; Shinde et al., 2005, Shinde et al., 2007, Türkmen, 2006, Kavgacı, 2007] gibi metotlar uygulanmaktadır. Bunlar arasında sol-jel ve CD metotları, uygulama kolaylığı ve göreceli olarak daha düşük maliyeti nedeniyle vaat edici bir metot

olarak önem kazanmaktadır. Sol-jel metodu bir sol hazırlayarak bir taşıyıcı madde üzerine dipping [Pal et al., 2002; Ramamoorthy et al., 2004; Peng et al., 2006], drain coating [Ghosh et al., 2005, Ghosh et al., 2005], spin coating [Mridha et al., 2007; Lee et al., 2003; Li et al., 2004; Zhang et al., 2006] gibi kaplama şeklinde uygulanmaktadır. Bunlar arasında en yaygın olarak kullanılan ıslatma (sol-jel) metodunda, taşıyıcı madde üzerine kaplama bir çözelti veya sol'e daldırma, (dip coating, spin coating) şeklinde uygulanmaktadır. CD metotları ise jel kıvamında olması istenmeyen solüsyona daldırma şeklindedir. Bir kimyasal bağlanma gerçekleşmektedir. Taşıyıcı madde olarak cam plaka, cam küre, alüminyum folyo, silika cam madde, teflon, zeolit, fiber optik, silika jel gibi çok çeşitli maddeler denenmektedir.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu tez çerçevesinde sentetik model bir kirletici bileşik ve tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir boyanın sulu çözeltilerden renk giderimi için heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesi uygulandı. Çalışmada fotokatalizör olarak eldesi kolay olması, diğer yarı iletken katalizörlere alternatif olması ve özellikle güneş ışınlarını daha çok absorblayabilmesi nedeniyle çinko oksit tercih edildi. Tezin önemli amaçlarından birisi fotokatalizörün süspanse halde kullanılması sonucu oluşan problemlerden dolayı fotokatalizörün sabit bir faz üzerine immobilize edilmesini kapsamaktadır. Bu bağlamda katalizörün immobilize edileceği taşıyıcı seçimi çok önemli parametrelerden birisidir. Kaplama yapılacak çinko çözeltisi bileşimi ve kaplama metodunun seçimi; maliyet, kolay temin edilebilirlik, pratik uygulanabilirlik, tekrarlanabilirlik gibi kriterler göz önüne alınarak yapılmıştır. Kaplama yöntemi olarak kimyasal biriktirme yöntemi metodu seçildi. Çinko oksidi taşıyıcı madde üzerine kaplamak için amonyum çinkat çözeltilerinden faydalandı. Burada amaç, hazırlanması kolay, pahalı organik solventler ve organik tuzlara ihtiyaç duymayan ucuz bir daldırma çözeltisini kullanmaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. İleri Oksidasyon Prosesleri

Son yirmi yılda, çevresel kirlenme problemleri gittikçe artan bir önem kazanmıştır ve kirlilik ulusal ve uluslararası alanda en önemli politik konulardan birisi haline gelmiştir. Yüzeysel ve yeraltı sularının en önemli kirletici kaynağı endüstriyel deşarjlar, atık depolama alanları sızıntı suları ve evsel atıksulardır. Kağıt, tekstil, ilaç, boya, deri ve petrokimya gibi endüstrilerin atıksuları özellikle parçalanması zor organik atıkları içerirler. Bu evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında mekanik, biyolojik, fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemleri ayrı ayrı veya birlikte kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemler ile kalıcı ve toksik organik maddelerin giderimi yapılamamaktadır. Kalıcı ve toksik organik maddelerin giderimi amacıyla kimyasal pıhtılaştırma/yumaklaştırma, kimyasal çöktürme gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde, kalıcı, toksik organik madde giderim verimi düşük olmaktadır. Distilasyon ve adsorpsiyon üniteleri ile kalıcı ve toksik organik madde gideriminde yüksek verimler elde edilmesine rağmen, oldukça pahalı yöntemlerdir.

Bu nedenle, yıllardır bu kirleticilerin giderimi için çeşitli arıtma yöntemleri geliştirilmektedir. Bu araştırmalar atıksuyun arıtılarak geri kazanımı ve endüstride tekrar kullanımının sağlanması için ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Endüstriyel atıksuyun geri dönüşümü ile elde edilen geri kazanılmış suyun endüstride tekrar kullanımı, ilave ve güvenilir su kaynaklarının temin edilmesi veya var olan temiz su kaynaklarının korunması ve atıksu arıtma maliyetlerinin azaltılması açısından önemli faydalar sağlamaktadır. Dünya çapında geri kazanılan atıksuyun yaklaşık %25'i endüstride tekrar kullanılmaktadır [Metcalf & Eddy, 1991; Lens et al., 2002].

Üstte adı geçen geleneksel arıtma yöntemlerinin atıksulardaki kirlilikleri deşarj standartlarına karşılamada yetersiz kalması ve nitelikli suyun temini, endüstriyel atıksuyun uzaklaştırılması ile artan maliyetler, endüstrileri daha etkin su yönetimi yaklaşımlarına ulaşma konusunda araştırmalara yöneltmiştir. Bu araştırmalar

atıksuyun arıtılarak geri kazanımı ve endüstride tekrar kullanımının sağlanması için ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Buna ek olarak ileri arıtma yöntemleri arasında, daha az işletim problemlerine sahip ve diğer ileri arıtma yöntemlerine nazaran daha yüksek arıtma verimini sağlayan ileri oksidasyon prosesleri, son yıllarda endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan yöntemler arasında ön plana çıkmıştır [Gogate and Pandit, 2004a].

İleri arıtma yöntemlerinden (İAY) birisi olan fotokatalitik oksidasyon yöntemi 1976'dan bu yana bilimsel literatürde yer almaktadır. Bu maksatla kontamine olmuş hava ve sudaki organik bileşikler parçalamak amacıyla fotokatalistlerin kullanımı son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Fotokatalitik arıtma prosesi Avrupa ve ABD'inde içme suyunda ve organik madde arıtımı amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır [Selçuk ve Sarıkaya, 2004]. Bilim ve endüstri çevreleri fotokatalize dayalı hava ya da su arıtılması ile ilgili olarak çeşitli alanlarda, çevresel problemleri çözmek için yardımcı olabileceği görüşünde birleşmektedirler.

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), organiklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) üretilmesi prensibine dayanmaktadır. Hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltmaktadır. Ayrıca $\cdot\text{OH}$ radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidanttır. Bazı buhar fazlı ileri oksidasyon prosesleri, tek oksijenli veya $\text{O}(1\text{D})$ olarak adlandırılan baskın oksidasyon türlerine sahiptir [Loraine and Glaze, 1992]. Çizelge 2.1'den de görülebileceği gibi pek çok ileri oksidasyon prosesinde temel oksidasyon radikali olarak kullanılan hidroksil ($\cdot\text{OH}$) radikali, yüksek termodinamik oksidasyon potansiyeline sahiptir. O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, VUV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton, foto-Fenton, sonokimyasal oksidasyon (Ultrasound/ H_2O_2 , Ultrasound/ O_3 vb), fotokataliz prosesi gibi kombine ileri oksidasyon proseslerinin yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan prosesler olduğu belirtilmektedir [Legrini et al., 1993; Zhou et al., 2002; Gogate ve Pandit, 2004a; Gogate ve Pandit, 2004b; Yonar, 2005a].

Çizelge 2.1. Suda Bulunan Bazı Oksidanların Oksidasyon Potansiyelleri [Anonim, (1998)]

Oksidan (Yükseltgen)	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
Flor	3.03
Hidroksil Radikali ($\cdot\text{OH}$)	2.80
Atomik Oksijen O (1D)	2.42
Ozon (O_3)	2.07
Hidrojen Peroksit (H_2O_2)	1.77
Perhidroksil Radikali	1.70
Permanganat İyonu	1.67
Hipobromöz Asit	1.59
Klorür Dioksit (ClO_2)	1.50
Hipokloröz Asit	1.49
Hipoiyodöz Asit	1.45
Klor Cl_2	1.36
O_2	1.23
Bromür	1.09

İOP'nin biyolojik ve fiziksel arıtma yöntemleri ile karşılaştırıldığında önemli üstünlüklere sahiptir[Wang et al., 2003; Choi et al., 2001]. Bunlardan bazıları;

- Biyolojik yöntemlerle giderilemeyen refrakter organik maddeler, bu yöntemle mineralize edilebilmesi veya biyolojik yollarla giderilebilecek ürünlere dönüştürülebilmesidir.

- Atıksuların İOP ile arıtılmasının en önemli avantajı ise atık çamur oluşmaması ve dolayısıyla çamur bertarafının meydana getirdiği sorunlar ve ek maliyetlerin olmamasıdır.

- Atıksularda kötü kokulara neden olan organiklerin bu proseslerle önemli derecede azaltılmasıdır.

- Bu reaksiyon sonucunda pek çok organik bileşenin, son ve kararlı ürünler olan su ve karbondioksit kadar oksidasyonu mümkün olabilmesi ve dolayısıyla arıtma verimi diğer proseslere oranla çok daha yüksek olmasıdır.

- İleri oksidasyon proseslerinin diğer arıtma proseslerine oranla çok daha az alana ihtiyaç duyması, işletme içerisindeki alanların daha etkin kullanımına olanak sağlayacak ve arıtma tesisi alanı için yapılacak yatırım maliyeti daha az olacaktır.
- Özellikle seyreltik kirlilikler için diğer fiziksel ve kimyasal yöntemlerden daha ekonomik olmasıdır.
- Katalizörü uyarmak için yapay ışık kaynakları ya da güneş ışığı kullanılabilir.

İleri oksidasyon prosesleri Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri ve Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri olarak iki gruba ayrılır. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde ucuz ve güneş ışığını kullanma olanağının olması nedeniyle heterojen yarıiletken/UV sistemlerinin daha yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir[Kartal, 1999].

2.1.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, yüksek pH'ta O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ve fenton tepkimesi $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ prosesleri homojen ileri oksidasyon proseslerini oluşturmaktadır. Organik maddelerin İOP ile bozunması reaktif hidroksil radikallerinin oluşması temeline dayandığından $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ve fenton prosesleri dışında diğer homojen proseslerde hidroksil radikali, UV ışığı varlığında H_2O_2 ya da O_3 'ün ısı bozunması sonucu oluşmaktadır[Legrini et al., 1993].

2.1.1.1. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Prosesi

H_2O_2 280 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip UV ışığı ile etkileştiğinde, ısı bozunma tepkimesi vererek hidroksil radikallerini aşağıdaki eşitliğe göre oluşturur.



Bu tepkime pH'a bağlıdır ve alkali koşullarda H_2O_2 'in ısı bozunması artmaktadır. Bunun nedeni peroksit anyonunun (HO_2^-) 254 nm'de molar absorpsiyon katsayısının ($240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) daha büyük olmasıdır. H_2O_2 'nin suda kolay çözünür olması, ısı kararlılığı, yatırım maliyetinin düşüklüğü ve kolay işletilebilir

olması bu prosesin sağladığı kolaylıklardan bazılarıdır. Buna karşın, H_2O_2 'in 254 nm'de molar absorpsiyon katsayısı ($18,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) düşük olduğundan özellikle su içerisindeki askıda katı maddeler ve organik bileşikler ile UV'yi absorblama rekabetine dayanıklı değildir. Bu nedenle bu proseste organik bileşiklerin iç filtre görevi gördükleri durumlarda zorluklarla karşılaşmaktadır [Tıgılı, 2000; İzgi, 1998; Pehlivan, 2000].

2.1.1.2. O_3 /UV Prosesi

Bu proses birçok organik bileşiğin gideriminde yaygın olarak kullanılan İOP'dendir. Yaygın kullanımının nedeni su teknolojisi alanında ozonlama prosesinin çok iyi bilinmesidir. Fotokimyasal açıdan bakıldığında, ozonun 253.7 nm' de molar absorpsiyon katsayısı ($3300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) H_2O_2 'ye göre daha yüksek olduğundan bu proseste iç filtre etkileri daha az sorun yaratmaktadır. Ancak gaz fazındaki ozon ile sulu faz arasındaki kütle aktarımı bu proses için kısıtlayıcı bir faktördür. Bu prosesde, hidroksil radikallerinin oluşumu daha karmaşıktır. Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olur ya da ozon UV radyasyonu ile reaksiyona girerek $\cdot OH$ radikalinin oluşumunu sağlar. Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar hidroksil radikallerinin oluşum tepkimeleri eşitlik 2,2, 2.3, 2.4'de verilmiştir [Tıgılı, 2000; İzgi, 1998; Pehlivan, 2000].



Eşitliğe göre oluşan H_2O_2 , iki adet $\cdot OH$ radikali oluşturmak için daha sonra fotoliz olmaktadır. Bu duruma alternatif olarak H_2O_2 , ilk önce su içerisinde ayrışabilir ve hidroksil radikalleri oluşturmak için ozon ile birlikte zincirleme bir reaksiyon serisine katılabilir. H_2O_2 'in fotolizi çok yavaş olduğu için, ikinci yol ozon parçalanması için nötr pH aralığında daha baskındır. Böylece, O_3 /UV prosesi reaksiyon mekanizmaları bakımından O_3/H_2O_2 prosesiyle benzerdir ve artan organik parçalanma oranı ozonun parçalanmasını katalize eden H_2O_2 ile açıklanabilir. Burada dikkatle üzerinde durulması gereken, bu yol ile H_2O_2 'nin üretiminin endüstride kullanılan elektrokimyasal yöntemlerden çok daha az verimli

olmasıdır. Ayrıca, O₃/UV prosesinin O₃/H₂O₂ prosesinden çok daha pahalı olması beklenmelidir [Zhou et al., 2002].

2.1.1.3. O₃/H₂O₂ Prosesi

Hidrojen peroksit su içerisinde ozon molekülleri ile çok yavaş reaksiyona girerken, hidrojen peroksitin sudaki reaksiyonu sonucu oluşan HO₂⁻ moleküler ozon ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir. Ozon kullanılarak gerçekleştirilen oksidasyon prosesine H₂O₂ eklenmesi, hidroksil radikalının oluşumunu artırmakta ve böylece organik bileşiklerin giderimi daha kolay olmaktadır. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H₂O₂ aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedir. O₃/H₂O₂ prosesinde hidroksil radikali aşağıdaki eşitliklere göre oluşur.



Daha yüksek pH değerlerinde daha fazla H₂O₂, HO₂⁻ iyonlarına ayrışır. Bunun sonucunda, ozon parçalanma oranı, pH değerlerinin artmasıyla artacaktır. O₃/H₂O₂ prosesi UV ışını varlığında da gerçekleştirilebilir. Bu durumda hidroksil radikalının oluşumu O₃/H₂O₂ prosesine göre daha fazla olmaktadır [Legrini et al., 1993]. Fakat ozon üretiminin pahalı oluşu su arıtımında kullanılmasını kısıtlamaktadır.

2.1.1.4. O₃/H₂O₂/UV Prosesi

O₃/H₂O₂/UV prosesinde meydana gelen hidroksil radikalleri ile organik kirleticiler fotookside ve mineralize olurlar. UV ışınlanması altındaki elektron transferiyle H₂O₂, ozonun parçalanmasını başlatır ve bu reaksiyon sonucunda ·OH radikalleri üretilir [Huang et al., 1993; Zayas et al., 2007]. Bu süreçte aşağıda verilen reaksiyonlar gerçekleşmektedir [Domenech et al., 2001]:



Organik kirliliklerin ozonla meydana gelen reaksiyonları, hidrojen peroksitin ilave edilmesiyle oluşan $\cdot OH$ radikallerinin etkisiyle birlikte oksidatif parçalanma oranlarını arttırmaktadır. Bu proses $\cdot OH$ radikallerinin fotokimyasal olarak oluşumunu hızlandırmaktadır. $O_3/H_2O_2/UV$ prosesi endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılmakta olup, bu proses ile ilgili kurulan pilot ölçekli reaktörler işletilmektedir [Legrini et al., 1993].

2.1.1.5. Yüksek pH'ta Ozonlama (pH >11)

Ozonun, OH^- iyonlarıyla olan tam reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir:



Ozonlama prosesinin mekanizmasının yüksek pH değerlerinde değiştiğini görülmüştür ve kompleks bir zincir reaksiyon sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır. Bikarbonat, karbonat ve humik maddelerin organik içeriklerinin bulunduğu bir ortamda, ozon ve hidroksit iyonu ile başlayan kapalı zincir reaksiyonu, $\cdot OH$ ve radikal-radikal çifti prosesleriyle parçalanır. Ayrıca, reaksiyon ortamındaki makro ve/veya mikro kirleticilerin de $\cdot OH$ radikallerince reaksiyona girmesi mümkün olmaktadır.

Ozonla olan reaksiyonlarda, nötral pH seviyelerinde çeşitli kirleticilerin bulunması ile ilgili olacak şekilde kirleticisi maddenin hem ozonla hem de $\cdot OH$ radikalleri ile reaksiyonu aynı anda gerçekleşmesi mümkün olmaktadır. Yüksek pH

değerlerinde ise (pH>10,3) karbonat iyonlarının hidroksil radikalleri üzerindeki avcı etkisi bikarbonatlardan 20 kat daha fazladır [Arslan, 2000; Yonar, 2005a].

2.1.1.6. Fenton Prosesi

H₂O₂ ve Fe²⁺ tuzları karışımının yüksek oksidasyon özelliği ilk olarak Fenton tarafından gözlenmiştir. Bu proseste hidroksil radikalleri Fe²⁺ tuzlarına H₂O₂ eklenmesi ile oluşur.



Fenton prosesi ile organik bileşiklerin oksidasyonu, ·OH radikali eklenmesi ya da hidrojen atomu uzaklaştırılması mekanizmaları ile gerçekleşir. Bu proses kuvvetli bir şekilde çözelti pH'ına bağlıdır ve yalnızca asidik koşullarda hidroksil radikali oluşumu gözlenmektedir [Huang et al., 1993; Andreozzi et al., 1999].

2.1.1.7. Vakum Ultraviyole Prosesi (VUV)

Vakum ultraviyole, güçlü derecede ışıınımı absorbe eden havayı içinde bulunduran ultraviyole spektral alanından oluşmaktadır. Bir çok banttan oluşan ultraviyole spektral alanında, VUV'u oluşturan bant 100-200 nm dalga boyu aralığındadır [Bolton, 2001) ve daha kısa dalga boylu spektroskopik çalışmalar vakum ya da absorbe edilmeyen gazlar içerisinde yapılmalıdır. VUV alanındaki hareket, kimyasal bağların homolizindeki pek çok duruma olanak sağlar. Bu proses yoğunlaşmış ve gaz fazındaki organik bileşiklerin parçalanması ile yakından ilgilidir. Örneğin kloro ve/veya floro hidrokarbonlar böyle bir prosedür ile kolaylıkla oksidatif olarak parçalanabilir [Legrini et al., 1993].

VUV fotokimyasal prosesleri, 172 ±12 nm dalga boyunda, 1000 W gücünde Xe excimer lambalarının geliştirilmesiyle atıksu arıtımında daha sıklıkla kullanılır hale gelmiştir. 190 nm'lik dalga boyundan daha düşük UV dalga boylarındaki yüksek enerji suyu fotolize ederek ·OH ve ·H radikallerinin artışına neden olmaktadır [Gonzalez et al., 1994]. Bunun yanı sıra hedef maddenin fotohomolizi içinde kullanıldığı durumlarda, suyun VUV fotolizi maddeyi parçalamak veya

çözmek için saldırıda bulunan hidroksil radikallerini yüksek verimlilikle üretmektedir.



2.1.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Heterojen fotokatalitik oksidasyon yöntemi 1976 yılında su içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırmak için geliştirilmiştir [Ollis, 1985]. Bu yöntem organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığın ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanmaktadır. Fotokatalitik reaksiyonlar yarı iletkenlerin yüzeylerinde gerçekleşmektedir. Fotokatalitik reaksiyonlar temel olarak birbirinden bağımsız 5 basamakta gerçekleşmektedir [Hermann, 1999]. Bunlar;

1. Elektronların sıvı fazdan katalizör yüzeyine hareketi
2. Reaktantların katalizör yüzeyine adsorpsiyonu
3. Adsorplanmış yüzeyde fotokatalitik reaksiyon
4. Ara ürünlerin desorpsiyonu
5. Ürünlerin yüzeyden ayrılması

Son yıllarda ışık kaynağı olarak güneş ışığının da kullanılabileceği öne sürülmüştür. Yeryüzündeki nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde doğal arıtma, güneş ışığı tarafından gerçekleştirilir. Güneş ışınları, büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonunda karbondioksit, su ve bazı moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar. 1980'li yıllardan başlayarak laboratuvar düzeyinde yapılan çalışmalar sonucunda yarı iletkenlerin güneş ışığı ile gerçekleştirilen bu doğal arıtmayı hızlandırdıkları bulunmuştur [Matthews, 1993]. Daha eski yıllarda, UV ışığı ile aydınlatılan yarı iletkenin sulu süspansiyonlarında pek çok değişik organik bileşiğin parçalanmasına neden olduğu saptanmıştır [Bahnmann, 1991]. Son yıllarda yapılan çalışmalarda çeşitli kataliz türleri ve katalizin sabit bir faza (cam, fiberglas, paslanmaz çelik vb.) çeşitli yöntemlerle (sol-gel, elektroforetik kaplama, daldırma şeklinde kaplama v.b.) immobilizasyonu yapılarak süspanse olmayan fotokatalitik oksidasyon denenmektedir [Byrne et al., 1998].

İleri oksidasyon proseslerinden heterojen fotokatalitik oksidasyon ışık enerjisi için ışık kaynağından ve yarı iletken fotokatalizörler olmak üzere 2 ana temel bileşenden oluşmaktadır.

2.1.2.1. Heterojen Fotokatalitik Oksidasyon Proseslerinde Işık Kaynağı

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık diğeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Işık madde ile değişik şekillerde etkileşimde bulunmaktadır. Bunlar; foton, atom veya molekülden elektronu koparmak için yeterli enerjiye sahip değilse elektrona çarpıp yansımaktadır ve eğer yeterli enerjiye sahipse belli bir enerjiyi aşarsa enerjisini tamamen elektrona aktararak fotoelektrik etkiye neden olmaktadır. Eğer ışığın enerjisi elektronu koparmak için gerekli enerjiden fazla ise ışık bu fazla enerjiyi elektrona kinetik enerjisi olarak aktarmaktadır. Bu olay Compton etkisi olarak ifade edilmektedir ve fazla enerjinin bir kısmı elektronu saptırmada harcanmaktadır, aynı zamanda kendi dalga boyunu da uzatmaktadır. Eğer ışığın enerjisi elektronu koparmak için gerekli enerjiden çok yüksek enerjili olduğu durumlarda en az 1.02 MeV güzargahında manyetik momentumu absorplayabilecek bir atom varsa foton elektrona ve pozitrona ayrılmaktadır. Bu durum çift üretimi olarak adlandırılmaktadır. Bu ilk iki durum arasındaki enerji sınırı çok keskindir. Sınırın tam altındaki frekanslarda yansımakta, üstündeki frekanslarda fotoelektrik etki olmaktadır. Ama ikinci durumdan üçüncü duruma ya da üçüncü durumdan dördüncü duruma geçiş enerjileri çok net değildir. Mesela karbon atomu için fotoelektrik biter, ondan sonra Compton başlar, o biter çift üretimi olur. Ama kurşun atomu için durum daha karmaşıktır. Bir frekansa ışığın bir kısmı enerjisinin tamamını elektrona verir, bir kısmı elektronu saptırır, bir kısmı da elektron ve pozitron verir. Bu olaylar, fotonun frekansına ve atomun cinsine göre değişmektedir.

Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. 1000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar yüksektir.

Tüm fotonların dalga boyu sınırları çizelge 2.2'den de görüleceği üzere spesifik olarak adlandırılan bantlara bölünmüştür [Bolton, 2001].

Çizelge 2.2. Elektromagnetik tayfin fotokimyasal Spektral Sınırları [Bolton, 2001].

Sınır Adı	Dalga Boyu Sınırı (nm)	Dalga sayısı Aralığı (1/cm)	Enerji Aralığı (kJ/ einstein)
Yakın infrared	700-1000	10000-14286	120-171
Görünür Işık	400-700	14286-25000	171-299
Ultraviyole	UV-A	315-400	299-380
	UV-B	280-315	380-427
	UV-C	200-280	427-598
Vakum-UV (VUV)	100-200	50000-100000	598-1196

Fotokatalitik reaksiyonlar için daha çok UV ışık enerjisi kullanılmaktadır. UV ışık kaynağı olarak güneş enerjisi veya çeşitli UV lambalar kullanılmaktadır. Ancak UV lambaların etkinliği gün ışığından çok daha azdır. Argon, neon gazı gibi maddelerle doldurulan florasan lambalar Ultraviyole ışık enerjisi yaymaktadır. Ayrıca fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Güneş ışığı 310-410 nm dalga boyu aralığında ortalama 2,3 mW/cm² şiddette ışık verirken 40W'lık florasan lamba 30 cm mesafede 0,03 mW/cm² şiddette ışık vermektedir. Ayrıca çizelge 2.2'den görüldüğü gibi, elektromanyetik spektrumun UV bölgesi yüksek frekansa ve dolayısıyla yüksek enerjiye sahiptir.

Elektromanyetik tayf veya elektromanyetik spektrum (EMS), evrenin herhangi bir yerinde fizik kurallarınca mümkün kılınan tüm elektromanyetik radyasyonu ve farklı ışıınım türevlerinin dalga boyları veya frekanslarına göre bu tayftaki rölatif yerlerini ifade eden kavramdır. Elektromanyetik tayf, dalgoboylarına göre atomaltı değerlerden başlayıp binlerce kilometre uzunlukta olabilecek radyo dalgalarına kadar birçok farklı radyasyon tipini içermektedir. Boşlukta, belirli bir

dalgaboyundaki (λ) elektromanyetik enerjinin bu dalgaboyu ile orantılı bir frekansı (f) ve proton enerjisi (E) bulunmaktadır. Bu yüzden elektromanyetik tayf bu üç değerden herhangi biri kullanılarak ifade edilebilir. Değerler birbirine aşağıdaki formüller ile bağlıdır;

$$E = h.\nu \quad (2.22)$$

E : Enerji miktarı

ν : Frekans sayısı

$h = 6,6*10^{-34} \text{ J.s}$ (Planck sabiti)

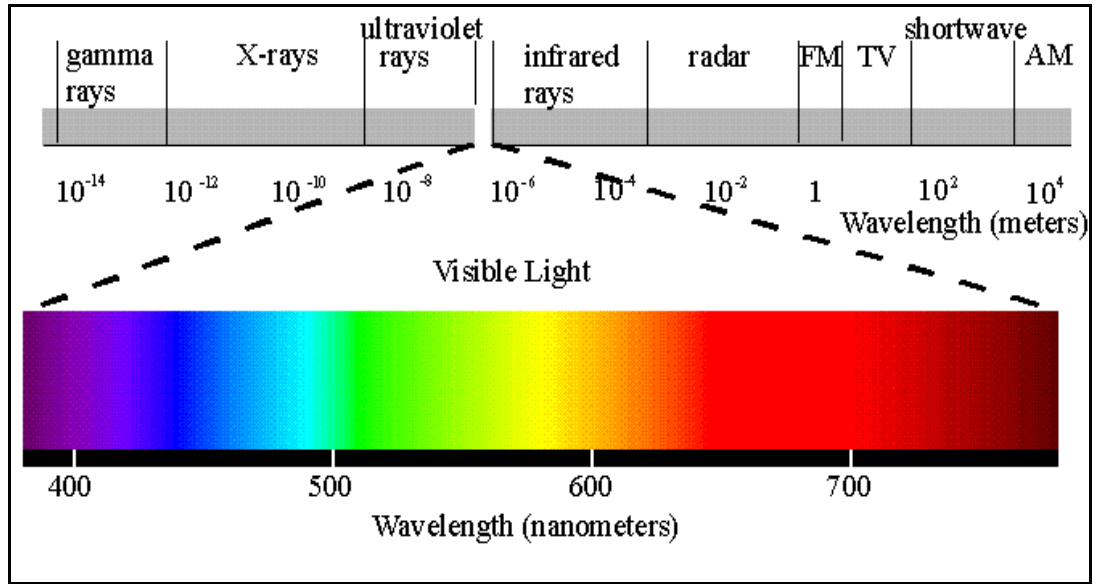
Eşitlik 2.22’de frekans sayısı dalga boyu ile ters ışık hızı ile doğru orantılıdır.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2.23)$$

λ : dalga boyu

c : ışık hızı

Elektromanyetik tayf teoride sonsuz ve sürekli olsa da, pratikte kısa dalgaboyu (*yüksek frekans*) ucunun limitinin Planck uzunluğuna, uzun dalgaboyu (*düşük frekans*) ucunun limitinin ise evrenin tümünün fiziksel büyüklüğüne eşit olduğu düşünülmektedir. Bütün elektromanyetik dalgalar birbirlerine benzemekle beraber, var oluş şekli ve en önemlisi maddelerle olan ilişkilerinin farklılığı ve etkileşimleri bakımından büyük farklılıklar sergilerler. Elektromanyetik spektrumu Şekil 2.1’de görülmektedir.



Şekil 2.1.Elektromanyetik spektrum [Wikipedia]

Elektromanyetik radyasyon başlıca yedi kategoride incelenir. Bunlar yüksek frekandan düşük frekansa doğru Gama ışınları, X-ışınları, morötesi (UV ışınları), görünür (visible) ışık, kızılötesi (Infrared), mikrodalga ve radyo dalgaları olarak bilinir. Bu kategorilere ait dalga boyu, frekans, foton enerjisi aşağıda çizelge 2.3’de verilmektedir.

Çizelge 2.3. Elektromanyetik radyasyonun dalga boyu, frekans, foton enerjileri

Fotonun bölgesi	Dalga boyu	Frekans (Hz)	Foton Enerjisi
Radyo Dalgası	1km	3×10^5	1 neV
Kızılötesi	1 cm	3×10^{10}	120 μ eV
Mikrodalga	10 μ m	3×10^{13}	120 meV
Görünür	550 nm	5×10^{14}	2 eV
Utraviyole	100 nm	3×10^{15}	12 eV
X-ışını	0.05 nm	6×10^{18}	25 keV
Gama ışını	0.00005 nm	6×10^{21}	25 MeV

Gama ışınları; en kısa dalga boylarına sahip, ancak buna bağlı olarak da en yüksek frekanslara ve en büyük foton enerjisine sahiptirler. Gama ışınları nükleer

reaksiyonla üretilirler. Madde içinden geçtiklerinde maddenin atomları ve molekülleri dışındaki elektronların tamamına çarparlar.

X ışınları da nükleer tepkimelerle gerçekleşebilirler. Ancak çok hızlı hareket eden elektronlar ile metal yüzeylerin bombardıman edilmesiyle de üretilir. Güneş yüzeyinde oluşan fırtınalarda yoğun şekilde bulunurlar. Atomik bir çekirdeğin enerjisini de değiştirebilir.

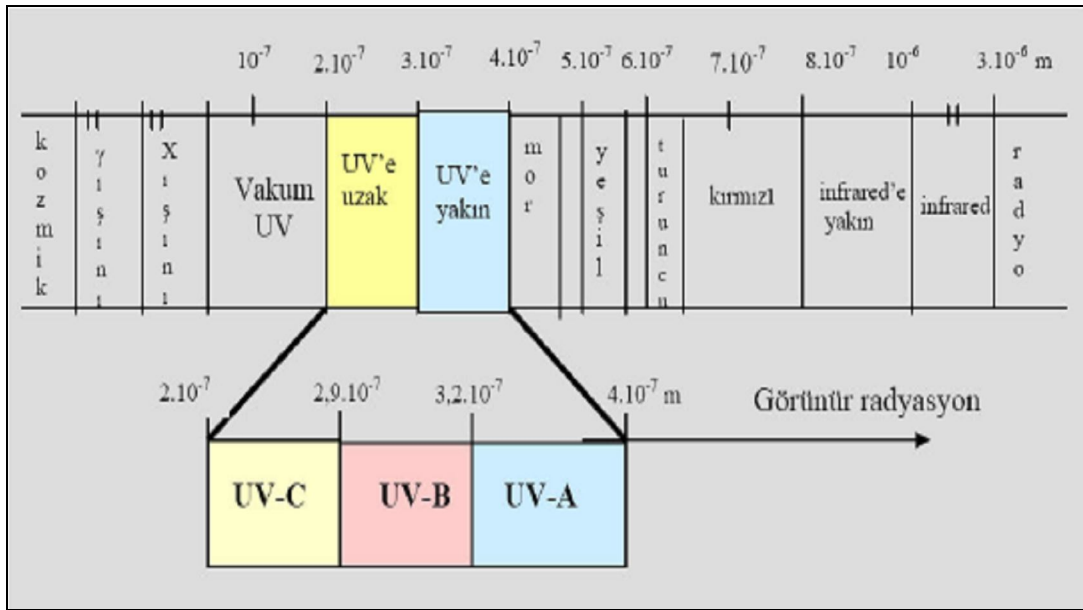
Ultraviyole radyasyon, güneş spektrumunun özel bir bölümüdür. Ultraviyole radyasyon, elektromanyetik spektrumun görünür ışıktan daha kısa dalga boylu (doğal olarak daha yüksek enerjili) olan belli bir parçasını oluşturur. Oldukça enerjik olduğu için morötesi (UV) ışınım kimyasal bağları bozup çeşitli molekülleri iyonize edebilir veya katalizör etkisi gösterebilir. Bu tez kapsamında UV ışığının bu etkisi araştırılmaktadır. Günümüzde kullanılan dezenfeksiyon metotlarından biri de 253,7 nm dalga boylu UV ışığının kullanımıdır. UV ışığı, görünür ışıktan daha kısa fakat X ışınlarından daha uzun dalga boyuna (40-400 nm) sahip bir elektromanyetik radyasyondur. UV radyasyonunun insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkileri düşünüldüğünde UV ışınları dalga boyu uzunluğuna göre UVA (320-400 nm), UVB (290-320 nm) ve UVC (200-290 nm) olmak üzere üç bileşenden oluşmaktadır [Kurumlu, 1998].

UVA (315 - 380nm) ışığı “siyah ışık” veya “uzun dalga boylu ışık” olarak da isimlendirilmektedir. UVA’nın çok az bir kısmı atmosfer tarafından absorbe edilmektedir. Yeryüzüne bu ışınların % 4’ü ulaşır. UVA ışığı adi camdan geçebilmekte ve UVB ışığına oranla daha derin tabakalarına girebilmektedir [Kuhn et al., 2003]. Fotokatalitik reaksiyonların en çok uygulandığı UV bölgesidir.

UVB (315-280 nm) ışığı “orta dalga boylu” ışık olarak da isimlendirilmektedir. Biyolojik olarak zararlı olan UV-B radyasyonu stratosferik ozonun konsantrasyonuna bağlı olarak yer yüzeyine ulaşır. UV-B 'yi absorbe ederek yer yüzeyine ulaşmasını engelleyen sadece stratosferik ozon değildir. UV ışınlarının büyük bir kısmı da bulutlar tarafından absorbe edilmektedir. Bu ışınların % 0,4’ü yeryüzüne ulaşır. Atmosfer tarafından tamamen absorbe edilemediği için en fazla

hasar oluşturan UV çeşididir. Oksidatif reaksiyonlarla dokuları yıkabilmektedir. Kuhn et al., 2003].

UVC (<280 nm) ışığı “kısa dalga boyulu” veya “germisidal ışık” olarak da isimlendirilmektedir. Biyolojik olarak en tehlikeli UV ışık çeşididir. UVC atmosfer tarafından tamamen absorbe olduğundan doğal çevrede görülmemektedir. UVC ışığı dezenfeksiyon işlemlerinde çok sık tercih edilmektedir. Ultraviyole (UV) ışın tipleri şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Ultraviyole (UV) ışın tipleri [Kurumlu, 1998].

Ultraviyole radyasyondan biraz daha uzun dalga boyuna sahip görünür ışık, iyonize değildir. Atom ve moleküllerle ilişkisi; hemen hemen sahip olduğu tüm enerjiden, başka bir enerjiye dönüşen elektronların sonucudur. İnsan gözü 400 nm ile 700 nm aralığında ki elektromanyetik radyasyona duyarlıdır.

Infrared ışınların enerjileri elektronların enerjilerini değiştirmek için çok küçüktür. Bunun yerine, infrared radyasyon; moleküllerin titreşim durumlarını değiştirme eğilimindedir ki bu, bir moleküldeki atomların çok hızlı ileri ve geri sallanması anlamına gelir. Moleküller kızılötesi ışınları emdiklerinde atomları daha

hızlı hareket eder ve böylece moleküllerin sıcaklıkları artar. Isı lambaları bu prensiple çalışır.

Radyo dalgaları elektromanyetik spektrumun çok geniş bir bölümünü kapsamaktadır (uhf, vhf, televizyon, radar, mikrodalga, dalga vb.).

2.1.2.2. Fotokatalitik Oksidasyon Proseslerinde Katalizörler

Yarı iletken fotokatalizörler, elektronlar ile dolu valans bant (VB) ve boş iletkenlik (CB) bandına sahiptirler. Bu bantlar bir enerji boşluğu ile birbirinden ayrılırlar. Valens bandından iletkenlik bandına elektron transferi için, yarıiletken tarafından absorplanan fotonun enerjisi, yarıiletkenin valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki bu boşluğun enerji değerinden büyük olmalıdır (Hsu ve Sheu, 2004). Genel olarak fotokatalitik reaksiyon; bir kataliz aracılığı ile fotonların ışık enerjisinin elektrokimyasal enerjiye transferidir. Kısaca fotokataliz, ışıktaki enerji aracılığı ile yüzeyinde güçlü oksidasyonun meydana geldiği bir yarı iletkenidir. Fotokatalizin temel fonksiyonu aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonun hızını artırmaktır [Hsu and Sheu, 2004].

Fotokatalitik oksidasyon sistemlerinde, yarı iletken olarak genellikle, metal oksit fotokatalizörler kullanılmaktadır. Metal oksit yarı iletkenler diğer yarı iletkenlere kıyasla pozitif valans bandı potansiyellerine sahiptirler. Bu nedenle; metal oksit yarı iletkenler yüksek oksidasyon potansiyellerine sahip boşluklar oluştururlar ve böylece hemen hemen bütün kimyasal maddeleri oksitleyebilmektedirler.

Yarı iletken olarak metal oksitlerin kullanıldığı süspansiyonlarda, ışık etkisi ile •OH radikallerinin oluşturduğu, suyun tek elektronlu oksidasyonu dahi mümkün olabilmektedir.



Çizelge 2.4.'de bazı yarı iletkenlerin sulu çözeltilerdeki değerlik ve iletkenlik band enerjileri verilmiştir[Robertson, 1996; Bhatkhande et al. 2001].

Çizelge 2.4. Bazı Yarı İletkenlerin Sulu Çözeltilerdeki (pH =1) karakteristik band enerjileri

Yarı iletken	Değerlik Bandı (E^0_{vb})	İletkenlik Bandı (E^0_{cb})	Eşik Enerjisi (Band Gap) (eV)	Dalga Boyu (nm)
TiO ₂ rutile-anatase	+3.0	-0.1	3.02 – 3.23	380
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.8	318
SnO			3.9	315
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	390
Fe ₃ O ₄			0.2	
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	336
PbO			2.8	444
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	887
GaP	+1.3	-1.0	2.3	540
Fe ₂ O ₃	2.2	+0.2	2.0	622
SrTiO ₃			3.4	367
V ₂ O ₅			2.7	460
CdS	+2.1	-0.4	2.5	497
WSe ₂			1.2	
Si			1.1	
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	730
SiC			3.0	410
GaP	+1.3	-1.0	2.3	540
WO ₃	+3.0	+0.2	2.8	443

Fotokataliz olarak uygun bandgap genişliğine sahip yarı iletkenlerden TiO₂ [Arslan et al., 2000], ZnO [Khalil et al., 1998], SnO₂, KBr, WO₃ [Wang et al., Gondal, 2004; Bamwenda et al., 2001], CdS [Wang et al., 1992], ZnS [Li et al., 2004], Nb₂O₅ [Silva et al., 2002] yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu yarı iletken üzerinde yapılan fotokataliz testlerinin sonucunda ZnO'nin UV ışık altındaki güçlü oksidasyon yeteneği, kimyasal stabilitesi, ucuz olması, yüksek miktarlarda kolaylıkla üretilmesi, yüksek porositeye sahip olması (yüzey alanını artırır), tekrar kullanılabilirlik özelliğine sahip olması, birçok moleküle ve suya karşı yüksek affinitesi [Fujishima et al., 2000] ve böylece yüzey modifikasyonunun kolay bir şekilde gerçekleşebilmesi, toksik olmaması ve biyolojik olarak aktif olmaması sebebi ile fotokataliz için en uygun yarı iletkenlerden birisi olarak belirlenmesini sağlamıştır [Seven, 2003].

ZnO, güneş (solar) spektrum enerjisinin yalnızca % 5'ni absorbe etmektedir. Bu nedenle yüzey yapısının modifikasyonu aracılığı ile fotokatalitik aktivitenin artırılması için çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Metal iyonlarının veya organik polimerlerin dop edilmesi ile yapılan yüzey modifikasyonunun ZnO'nin fotokatalitik aktivitesini arttıran bir yol olduğu kanıtlanmıştır [Zhou et al., 2005]. Ayrıca gelişen nanoteknoloji sayesinde fotokatalizlerin yüzey alanı yaklaşık 5-10 kez büyüdüğü için etkinliği de o ölçüde artabilmektedir.

a. Yarı iletken Katalizörün Fotokatalitik Oksidasyon Mekanizması

1970'lerin başında fotoindüklenmiş su hidrolizinin keşfedilmesinden sonra, su ve havanın pürifikasyonunda fotokatalizlerin alternatif materyal olarak kullanımları büyük dikkat çekmiştir. Yarı iletken fotokatalizler, 385 nm'den düşük dalga boylu UV ışığını absorbe ettiğinde, güçlü bir oksidasyon yeteneği meydana getirmektedirler. Bunun sonucunda valans bandındaki elektronlar uyarılarak iletkenlik bandına transferleri gerçekleşir ve valans bandında h^+ olarak adlandırılan bir enerji boşluğu oluşur. Bu durumda, ZnO partiküllerinde elektron/boşluk, e^-/h^+ çiftleri



oluşmakta ve bu yük taşıyıcılar sistemde oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarını başlatarak organik maddenin parçalanmasına neden olmaktadır. ZnO partikülleri çözeltide bulundukları için meydana gelen boşluklar partikülün yüzeyine doğru, elektronlar da partikülün iç kısımlarına doğru ilerlemektedirler. Bu nedenle, iki yük taşıyıcının



aktivitelerini yitirme olasılığı da ortadan kalkmaktadır. Oksidasyon reaksiyonlarında yarı iletken gerçek bir kataliz gibi davranarak oksidasyonu gerçekleştirir, fakat reaksiyon boyunca kendisi değişmeden kalabilmektedir. Oksidasyon reaksiyonları doğrudan boşluklar tarafından meydana getirilemezler. Bu reaksiyonlar sistemde oluşan $\bullet OH$ radikalleri tarafından meydana getirilmektedirler[Sayyed, et al., 1991]. ZnO süspansiyonlarında $\bullet OH$ radikallerinin en etkili olduğu reaksiyon;



bu reaksiyondur. Ayrıca bazı araştırmacılar bu radikallerin sulu süspansiyonlarında bulunan OH^- iyonlarının oksidasyonu sonucu meydana geldiklerini önermişlerdir [Schinder et al., 1990]. Bu öneriye göre sulu süspansiyonlarda ZnO partiküllerinin yüzeyinde adsorbe edilmiş olan OH^- iyonları oksitlenerek $\bullet\text{OH}$ radikallerini oluşturmakta, adsorbe edilmiş



oluşan bu radikaller, yüzeyde boyar madde ile reaksiyona girerek parçalanmasına neden olmaktadır[Schinder et al., 1990]. İki durumda da süspansiyonda meydana gelen $\bullet\text{OH}$



radikalleri, çözünmüş haldeki organik bileşikler oksitleyerek, CO_2 ve H_2O 'ya dönüşmelerini sağlamaktadır.

Oksidasyon reaksiyonlarının ZnO süspansiyonlarında devam edebilmesi için, aynı zamanda partiküllerin yüzeyinde biriken elektronların harcandığı redüksiyon reaksiyonlarının da olması gerekmektedir. Fotokatalitik oksidasyon sisteminde elektron(e^-) alabilecek tek madde O_2 'dir ve meydana gelen en önemli redüksiyon reaksiyonu da ortamdaki O_2 'nin elektronlar tarafından indirgenmesidir[Sclafani et al.,1991].

O_2 'nin indirgenme reaksiyonu iki değişik modelle açıklanmaktadır. Birinci modelde değişik reaksiyonlar sonucu O_2 indirgenerek O_2^- süperoksit iyonları oluşturmaktadır[Sclafani et al.,1991];



Süperoksit iyonları, dayanıksız iyonlardır ve suda; $\text{HO}_2\bullet$ radikallerini oluşturmaktadırlar;



$\text{HO}_2\bullet$ radikalleri daha sonra ;



veya



reaksiyonu ile H_2O_2 'ye dönüşmektedirler. İkinci modelde ise, O_2 indirgenerek $\text{O}_2^{\bullet-}$, süperoksit radikallerini oluşturmakta [Banerjee et al., 2006];



$\text{O}_2^{\bullet-}$ radikalleri de birinci modelde olduğu gibi H_2O_2 'ye dönüşmektedirler.



İki modelde de, O_2 'nin valens elektronları tarafından indirgenmesi sonucu oluşan H_2O_2 , sistemdeki aktif oksitleyici olan $\bullet\text{OH}$ radikallerini oluşturmaktadır. Ancak; bu reaksiyonda



oluşan $\bullet\text{OH}$ radikalleri eşitlik (2.27) ve eşitlik (2.28)'de boşluklar tarafından meydana getirilmiş olan $\bullet\text{OH}$ radikallerinin miktarına kıyasla çok azdır.

Parçalanma reaksiyonları için fotokatalitik sistemde oksijenin veya hava etkisini saptamak üzere azot ortamda yapılan pek çok çalışmada organik maddenin parçalanma reaksiyonu meydana getirmediği saptanmıştır [Wei et al., 1990; Glaze et al., 1993].

Yarı iletkenin fotokatalitik prosesi, üstte anlatıldığı gibi hidroksil radikali, hidrojen peroksit ve süperoksit, gibi reaktif oksijen türlerini üreten kimyasal basamakları içermektedir. Bu reaktif oksijen türleri, organik komponentlerin

dekompozisyonuna sebep olabilmektedirler. Bu reaktif oksijen türleri aşağıda verilmektedir.

- **Elektron (e^-) ve Pozitif Boşluk (h^+)**

Bir fotokataliz yüzeyi ile organik bileşik temas ettiğinde ışınlama ile üretilen elektron veya pozitif boşluklar organik komponentin içlerine doğrudan girebilmekte ve organığın bağ sistemine tamamen parçalamaktadır. Elektronlar veya boşluklar fotokataliz yüzeyinin üzerinde meydana geldiklerinden, sadece organik madde bu yüzeye çok yakın olduğunda bir etki görülebilmektedir. Eğer fotokataliz organığın içerisine girecek kadar küçük ise, bu fotokatalitik prosesler organığın içerisinde meydana gelebilmektedirler [Kao and Sheu, 2004].

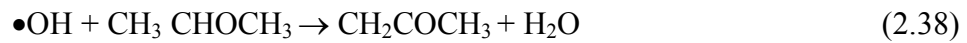
- **Hidroksil Radikali ($\bullet OH$) ve Süperoksit ($\bullet O_2^-$)**

Hidroksil radikali oldukça reaktif ve bu nedenle kısa ömürlüdür. Süperoksit iyonları daha uzun ömürlüdür. $\bullet OH$ radikali ve süperoksit fotokataliz yüzeyinde üretildiklerinden her ikisi de, organik kirleticinin dış yüzeyi ile reaksiyona girebilmektedir [Kao ve Sheu, 2004]. Hidroksil radikalının organik bileşiklerle tepkimesi, hidroksil katılması, hidrojen uzaklaştırılması ve elektron aktarımı olmak üzere üç farklı mekanizmada gerçekleşmektedir.

Aromatik bileşikler ile karbon-karbon bağı olan organik bileşikler hidroksil katılması tepkimesini verirler [Huang et al., 1993].



Hidrojen uzaklaştırılması doymamış organik bileşiklerle gerçekleşen bir tepkimedir.



Elektron aktarımı tepkimesi genellikle hidroksil radikali ile inorganik iyonlar arasında gerçekleşir. Bu tepkimeye örnek olarak fenton tepkimesi verilebilir.



- **Hidrojen Peroksit (H₂O₂)**

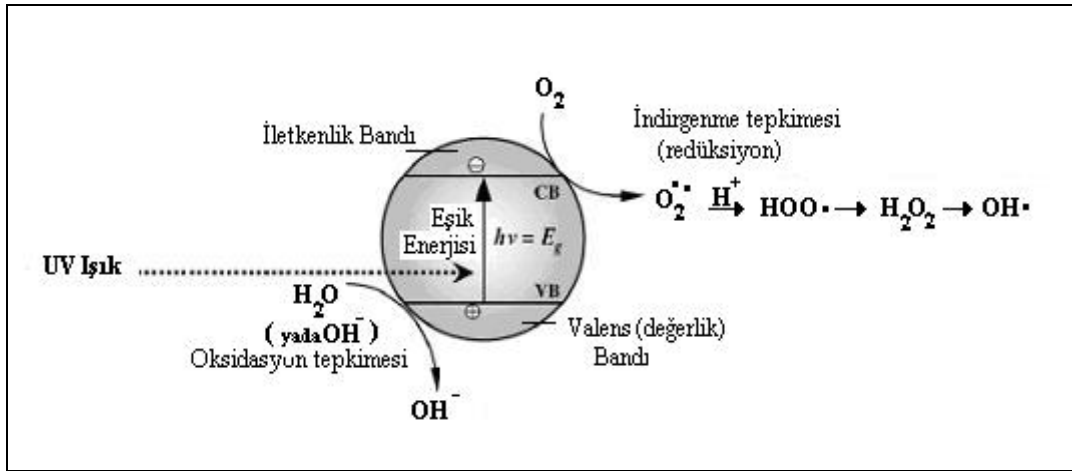
H₂O₂, •OH radikali ve süperoksite oranla daha az zararlıdır. Fakat H₂O₂ organik'in içerisine girebilmekte ve Fenton reaksiyonu üzerinden Fe⁺² iyonları ile aktive edilebilmektedir:



Sistemde bulunan Fe⁺² iyonlarının konsantrasyonu önemlidir. Fotokataliz ışık ile muamele edildiğinde H₂O₂ oluşmaktadır. Bu H₂O₂ organik'in içerisine girebilmekte ve Fenton reaksiyonu meydana gelerek, daha fazla •OH radikalının oluşumuna sebep olmaktadır [Kao and Sheu, 2004]. Işık kapatıldığı zaman artakalan H₂O₂, Fe⁺² iyonları ile etkileşime devam etmekte ve daha fazla OH radikali üretilmektedir. Ortamda H₂O₂ ve süperoksit beraber bulundukları zaman, demir-katalizli Haber-Weiss reaksiyonu ilave •OH radikallerinin oluşumu için ikinci bir yol sağlayabilmektedir (Blake et al., 1999).

b. Bir Yarı İletken Partikülü ve Üzerinde Meydana Gelen Temel Prosesler

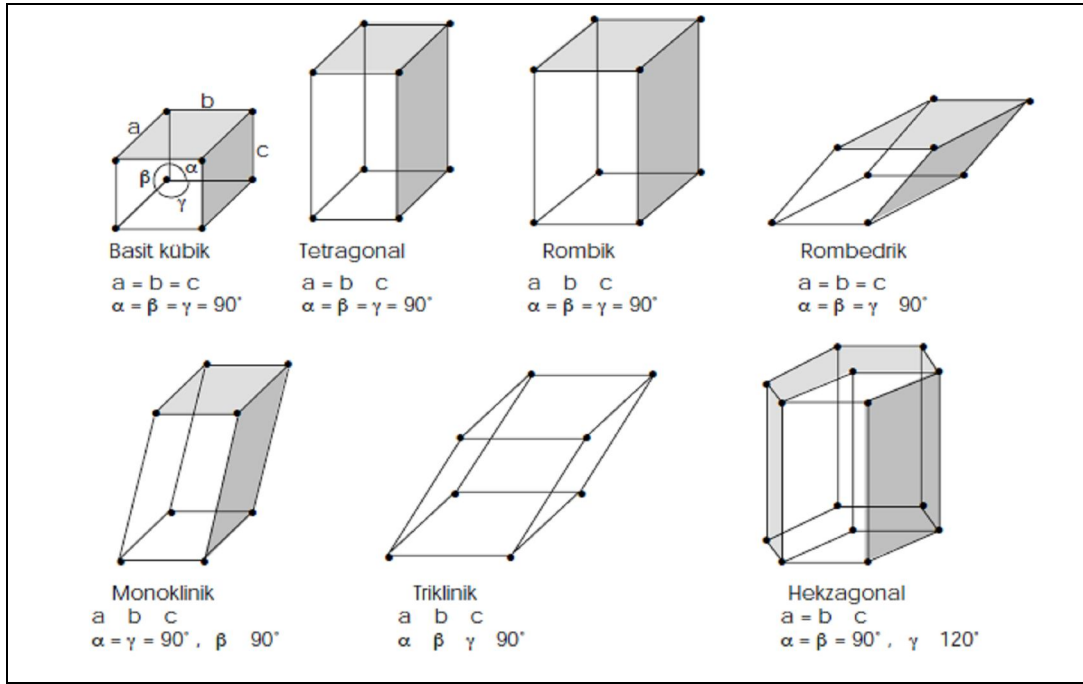
Bir yarı iletken, elektronlar ile dolu olan bir valens bandına, (VB), ve boş enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandına, (CB) sahiptir. Kullanılan ışığın $h\nu$ enerjisi yarı iletkenin valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı E_g 'den daha büyük olduğunda partikül içinde elektron/boşluk, e^-_{CB}/h^+_{VB} , çiftleri oluşmaktadır. Bir yarı iletken partikülü ve üzerinde meydana gelen temel prosesler şekil 2.3'de gösterilmiştir [Banerjee et al., 2006].



Şekil 2.3. Bir yarı iletken partikülü ve üzerinde meydana gelen temel prosesler. [Banerjee et al., 2006].

2.2. Yarı İletken Katılar

Katılar kristal ve amorf katılar olmak üzere iki durumda olabilirler. Amorf katı (kristal olmayan katı) içindeki atomların ve molekülerin düzensiz dizilmesi ile oluşan katıya denilmektedir. Düzenli yapının başlıca parametresi en yakın komşu uzaklığının sabit oluşudur [Kittel, 1996]. Kristal, atomların, atom gruplarının veya moleküllerin üç boyutta uzayda periyodik düzenli olarak tekrar edilmesiyle oluşan yapılar olarak adlandırılmaktadır. Bir kristal kararlı bir ortamda büyümeye başladığında meydana gelen yapı birbirine özdeş yapıtaşlarının art arda eklenmesi ile oluşmaktadır. Bu yapıtaşları tek atomlar veya atom grupları olabilir. O halde kristal, atom gruplarından oluşan üç boyutlu bir örgüdür. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Örgü, uzayda periyodik olarak sıralanmış noktalar dizisidir. Atom gruplarının oluşturduğu birim hücreler birbiri ile özdeş ve paraleldir. Üç boyutlu uzayda yedi kristal sistemi vardır. Bunlar kübik, tetragonal, rombik, rombedrik, monoklinik, triklinik, hegzagonal'dır. Bu kristal sistemlerin üç boyuttaki görüntüleri ise şekil 2.4' de verilmiştir.



Şekil 2.4 Kristal sistemlerin üç boyutlu çizimleri (Kübik, tetragonal, rombik, rombedrik, monoklinik, triklirik, hekzagonal).

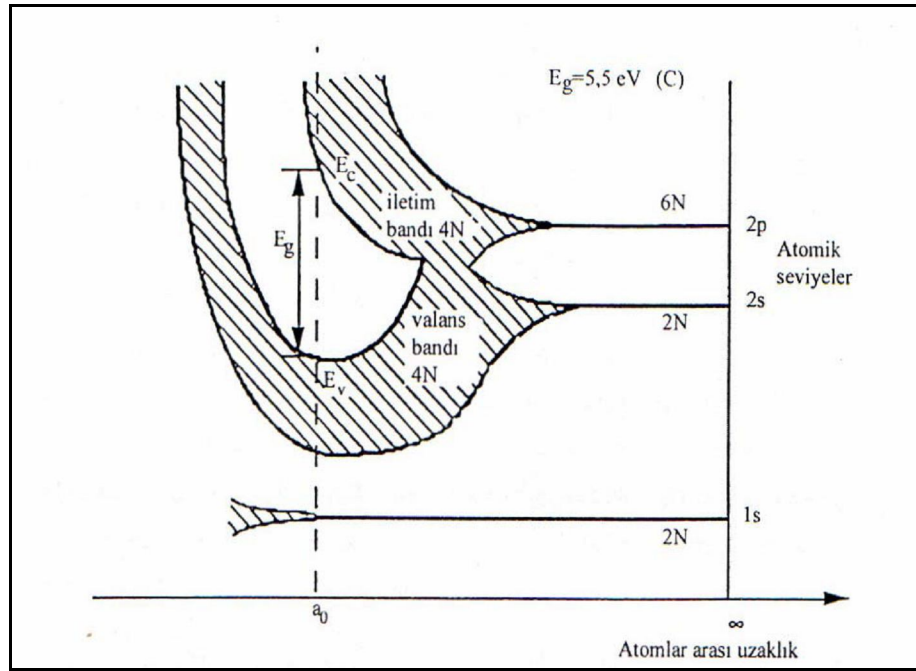
2.2.1. Katıların Bant Oluşumu ve Bant Yapısı

Bir atomda elektronlar kuantum koşullarına uygun kesikli seviyelerde ve bu seviyelerde Pauli ilkesine uygun olarak dizilirler. Kuantum mekaniği prensiplerine göre bir atomda elektronların bulunabileceği belirli enerji düzeyleri vardır. Kristalde bulunan elektronlar bu enerji bantlarında hareket edebilirler. Bu kristali oluşturmak üzere aynı cins pek çok sayıda atom bir araya geldiğinde ise, elektronik açıdan birbirlerine etki ederek katı maddenin elektronik enerji düzeylerinin atomdakinden farklı olmasına neden olurlar.

Kristalin örgü noktalarında bulunan atomların sahip oldukları potansiyel alanları, serbest elektronların ya da boşlukların (hol) hareketini belirler. Eğer kristal yapıda herhangi bir düzensizlik mevcutsa elektronlar ya da boşlukların hareketi bundan etkilenecektir. Kristal içerisinde meydana gelen bu düzensizliklere kristal kusurları denir. Kristal kusurları yarıiletkenin elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir [Tyagi et a., 1991].

Bir katıyı oluşturmak üzere üç atom yan yana gelecek olursa, sonuçta oluşacak sistemde enerjisi birbirine çok yakın olan üç yeni enerji düzeyi oluşur. N atomlu bir sistemde ise, atomdaki 1s enerji düzeyi birbirine çok yakın olarak dizilmiş olan N tane yeni enerji düzeyine ayrılır. Bu yeni enerji düzeyleri topluluğuna “Enerji Bandı” adı verilir.

İzole bir atomdaki enerji düzeyleri ile N atomdan meydana gelmiş olan katı bir kristaldeki enerji düzeyleri şekil 2.5’de gösterilmiştir. Şekilde, taralı olan bölgeler katıdaki enerji bantlarını göstermektedir [Castellan 1983]. Bu iletim bandı ile valens bandı arasındaki enerji aralığı, yasak enerji aralığı(band gap) veya “Yasaklanmış Band” (E_g) adını verilmektedir.



Şekil 2.5. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun enerji-bant diyagramı

Katıdaki enerji bantları arasındaki yasaklanmış bölgenin genişliği, katıyı oluşturan atomlardaki elektronik enerji düzeyleri arasındaki enerji farkına bağlıdır. Bu enerji farkı, ne kadar büyük olursa katıdaki enerji bantının genişliği de o kadar büyük olmaktadır. Bazı durumlarda özellikle yüksek enerjili bandlar birbirleri ile tamamen çakışmaktadırlar ve böylece yasaklanmış bölge ortadan kalkmaktadır. Elektronlar ile tamamen dolu olan band “Valens Bandı” olarak isimlendirilir. Bu

bandaki elektronlar serbestçe hareket edemezler, çünkü bunlar katı kristaldeki kimyasal bağları oluşturmuşlardır. Boş olan veya kısmen dolu olan en düşük enerjili banda ise “İletkenlik Bandı” denir. Bu bandtaki elektronlar, katı içinde sürekli olarak serbestçe hareket edebilmektedirler. Elektronlar bu iki bant arasında bulunmazlar [McKelvey, 1966]. Bir yarıiletken, mutlak sıcaklıkta ($T=0$ K), elektronik durumları tamamen dolu olan bir valens bandı ile bu banttan yasak enerji aralığı kadar yukarıda tamamen boş olan bir iletim bandı bulunmaktadır. $T=0$ K’de yarıiletkenin bütün elektronları valens bandında bulunduğu için elektriksel iletim gözlenmez ve bu sıcaklıkta yarıiletken mükemmel bir yalıtkan gibi davranır (Şekil 2.6). Sıcaklık $T=0$ K’den itibaren yükseltirirse, en az yasak enerji aralığı kadar ısı enerji kazanan elektronlar valens bandından iletim bandına geçerler (Şekil 2.6). Valens bandından iletim bandına geçen elektronlar, geride hol adı verilen boşluklar bırakırlar. Boşluklar valens bandında boş kuantum durumları meydana getirirler.

Valens bandındaki bu boş kuantum durumları, valens bandındaki başka elektronlar tarafından doldurulurlar ve bu elektronlar geldikleri yerlerde yeni boşluklar oluştururlar. Yani boşluklar ile elektronlar yer değiştirmiş olurlar. Böylece valens bandı içinde boşluklar hareket etmiş olurlar. Bu durum devam ettikçe valens bandındaki boşluklar ve iletim bandındaki elektronlar serbest taşıyıcı gibi hareket ederek iletme katkıda bulunurlar. Böylece elektriksel iletkenliğe hem elektronlar hem de boşluklar katkıda bulunmuş olurlar [McKelvey 1966].

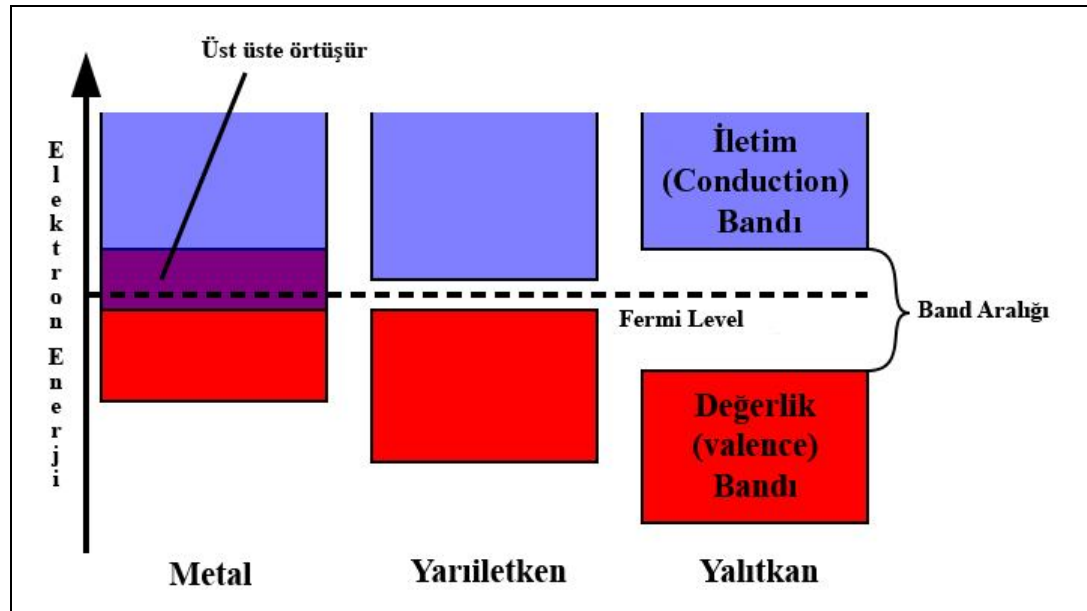
2.2.2. Katıların Sınıflandırılması

Katı cisimler elektriksel özelliklerine (özdirencine) göre iletkenler (en iyi iletkenlerden gümüşün özdirenci $\rho=1,6 \times 10^{-6}$ ohm.cm), yarıiletkenler (özdirenci $\rho=10^{-2}-10^9$ ohm.cm) ve yalıtkanlar (en iyi yalıtkanlardan kehribarın özdirenci $\rho=10^{19}-10^{22}$ ohm.cm) şeklinde üç gruba ayrılırlar [Caferov, 1998; Kittel, 1996].

İletken, yalıtkan ve yarı iletkenler arasındaki farklılıklar, karakteristik enerji bandları ve valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkları ile açıklanabilir. İletkenlerde, valens bandı elektron tarafından tamamıyla doldurulmuştur. Mutlak sıfır noktasında iletkenlik bandı ise tamamen boştur. Şekil

2.6’da görüldüğü gibi iletkenlerde bu iki band arasında bir enerji boşluğu yer almaz. Mutlak sıfır noktasından daha yüksek sıcaklıklarda, valens bandındaki elektronlar termal enerji kazanarak iletkenlik bandının alt seviyelerindeki boş olan enerji düzeylerine geçerler. Bu elektronlar iletkenlik bandında serbestçe hareket ederek katıya, elektriksel iletkenlik özelliği kazandırırılar.

Bir yalıtkanın elektronik yapısı şekil 2.6’da gösterilmiştir. Yalıtkan olan bu maddede valens bandı elektronlar ile doldurulur. İletkenlik bandı boş olmakla birlikte iki band arasındaki enerji farkı, E , çok daha büyüktür. Bu nedenle; valens bandındaki elektronlar hiçbir şekilde iletkenlik bandına geçmeye yetecek kadar enerji kazanamazlar. Sonuç olarak yalıtkanlar, yük taşıyıcılar olmadığından iletkenlik özelliği gösteremezler.



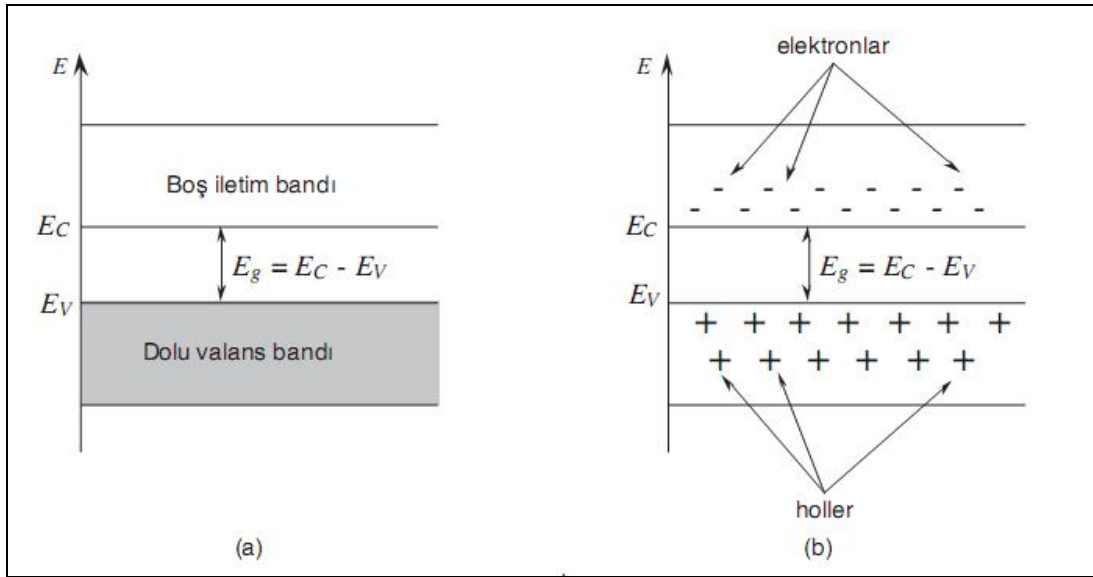
Şekil 2.6. Elektronik Yapılarına Göre Katıların Sınıflandırılması (Castellan 1983).

Yarı iletkenler 0 K de valens bandları tamamen dolu, iletkenlik bandları ise tamamen boş olan kovalent katılardır. Şekil 2.6’ da olduğu gibi, iki band arasında bir enerji farkı, E , diğer bir deyişle yasaklanmış bir bölge bulunmaktadır. Ancak; bu fark yalıtkanlara kıyasla oldukça küçüktür. Yarı iletkenler, iletkenlikleri fiziksel koşullardaki küçük değişimlerle, büyük değişimler gösteren, ancak normal koşullardaki elektriksel iletkenlikleri zayıf olan kovalent katılardır [Alberty et al., 1992]. Yarı iletkenler elektrik iletkenliği bakımından, iletken ile yalıtkan arasında

kalmaktadır. Normal şartlarda yalıtkan olan bu maddeler ısı, ışık, manyetik etki ve ya elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında bir miktar değerlik elektronlarını serbest hale geçirerek iletken duruma gelmektedirler. Uygulanan bu dış etki veya etkiler ortadan kaldırıldığında ise yalıtkan duruma geri dönmektedirler. Bu özellik yarı iletkenleri elektronik alanında yoğun olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Yarı iletkenlerin değerlik yörüngelerinde dört elektron bulunmaktadır. Bu yüzden de yarı iletkenler iletkenlerle yalıtkanlar arasında yer almaktadır. Ayrıca öz direnç kriteri açık değildir. Çünkü bir cisimden diğerine geçtiğimizde öz direnç değerleri üst üste gelmektedir. Başka bir ifadeyle yarıiletkenlerde dolu iletim bandı ile boş iletim bandı arasındaki enerji aralığı 4 eV'tan küçüktür [Gül, 2002]. Metaller ve yarıiletkenler arasındaki fark, onların sıcaklıkla değişiminden daha açık görülmektedir. Yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik artarken, iletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalmaktadır. Mutlak sıfırda (0 K'de) yarıiletkenler iyi bir yalıtandır [Kittel, 1996]. Yarı iletkenler, genel olarak; katkısız (öz) ve katkılı(safsızlık) yarı iletkenleri olmak üzere ikiye ayrılırlar.

1. Katkısız yarıiletkenler

Katkısız Kovalent bağlı bir yarıiletkenlerde, valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki yasaklanmış bölge oldukça dar bir enerji aralığına sahiptir. Valens bandında bulunan elektronlar termal enerji kazanarak, kolaylıkla boş iletkenlik bandına geçerler ve maddenin iletken olmasına neden olurlar. Boş iletim bandına geçen bu elektronlar, terk ettikleri valens bandında kovalent bağda bir boşluk (elektron boşluğu, h^+ , hole) bırakmaktadırlar. Şekil 2.7'de bir yarıiletkenin (a) $T = 0$ K'de (b) $T > 0$ K'de şematik enerji-bant diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Bir yarıiletkenin (a) $T = 0 \text{ K}$ 'de (b) $T > 0 \text{ K}$ 'de şematik enerji-bant diyagramı

Sonuç olarak, yarı iletkende yük taşıyıcı elektron/boşluk, h^+/e^- , çiftleri oluşmuş olmaktadır. Sıcaklık arttıkça yarı iletkenin, elektriksel iletkenliği daha fazla sayıda elektronun iletkenlik bandına geçmesi nedeniyle artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda pozitif iyonların termal titreşimlerin artması nedeniyle, elektronlar normal hareketinden büyük bir sapma göstermektedirler. Yarı iletkenler, foto iletkenlik özelliği de gösterirmektedirler. Bir yarı iletkene ışık gönderildiğinde; gönderilen ışığın dalga boyu valens ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkına eşit veya büyük olduğu zaman; termal uyarılmada olduğu gibi elektronlar valens bandından iletkenlik bandına geçerler[Castellan 1983].

2. Katkılı Yarıiletkenler

Bu grupta yer alan yarı iletkenlerin valens ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkı öz yarı iletkenlerden biraz daha büyüktür. Bu maddelere, az miktarda başka maddeler ilave edilerek, yasaklanmış bölgede yeni enerji düzeyleri meydana getirilebilmektedir. Yarıiletkenler için katkılama işlemi önemlidir. Katkılama işlemi uygun atomların yarıiletken içerisinde çeşitli tekniklerle katkılanmasıyla yapılmaktadır. Yarıiletken içerisinde yapılan katkılanmadan sonra, özelliklerinde önemli ölçüde değişiklikler meydana gelmektedir. Bu durumda istenilen özellikte yarıiletken elde etmek için, yarıiletken içerisinde belirli oranda safsızlık atomları

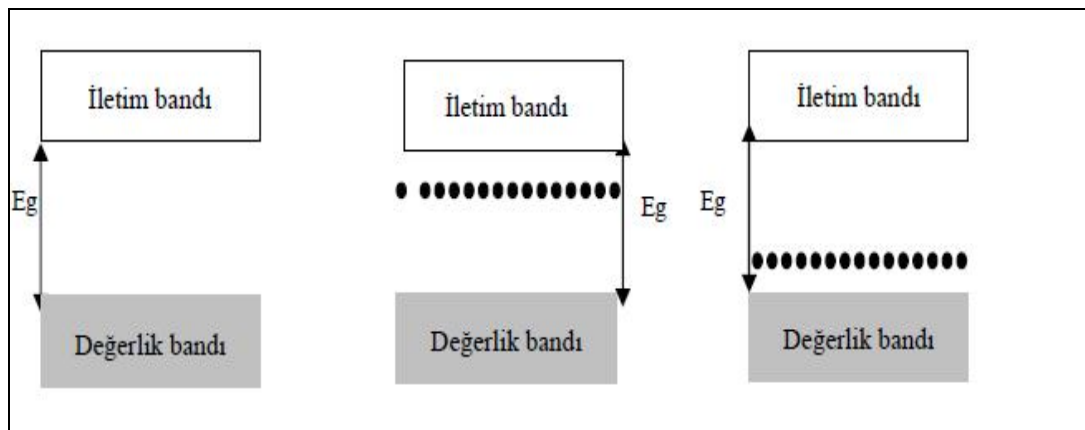
kullanılmaktadır. Safsızlık atomları yarıiletkenin istenilen özelliğine göre donörler (elektron verici) ya da akseptörlerdir (elektron alıcı). Yarıiletkenler katkılama işleminden sonra yük taşıyıcının cinsine bağlı olarak n-tipi ya da p-tipi özellik göstermektedirler.

- **n-tipi yarıiletkenler**

n – tipi yarı iletkenlerde, yük taşıyıcılar negatif yüklü elektronlarla oluyorsa bu tip yarıiletkenler n-tipi yarıiletkenler olarak adlandırılmaktadır (şekil 2.8). n-tipi yarıiletkenlerin çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlardır. Bu durumda yarıiletken donör atomlarıyla katkılanmıştır. Örneğin IV. grup elementlerinden silisyum (Si) veya germanyum (Ge) kristaline V. Grup elementlerinden biri (P, As, Sb,...) katkılanarak n-tipi Si yarıiletkeni elde edilebilir [Tyagi, 1991]. Katkılama atomu olarak kullanılan V. Grup elementlerinin son yörüngelerinde beş değerlik elektronu vardır. Buna periyodik cetvelin VA grubu elementleri (P, As, Sb...) eklendiğinde kristal yapı içinde safsızlıklar meydana gelmektedir. Bu safsızlık atomlarının beş elektronundan dördü Si atomlarıyla bağ oluşturulabilir. Bağ yapmayan bu beşinci elektronun bağlanma enerjisi çok düşüktür ve böylece kristal içinde serbest elektron olarak hareket etmeye başlar. Kristal içerisindeki bağ yapmayan elektronlar enerji seviyesi meydana getirmektedir. Bu ek seviye yasak bant aralığında iletkenlik bandının hemen altında bulunmaktadır. Elektronun bu seviyesinden uyarılması için (bağ yapmayan beşinci elektronun hareketi için) çok küçük bir enerjiye ihtiyaç vardır. Her uyarılma ile bir elektron iletkenlik bandına geçmektedir. Bu durum küçük enerjilerde donör atomlarının iyonlaşmasıyla elektronların iletim bandına geçeceğini göstermektedir. Bu tip safsızlıklara verici (donor) denir. Her bir verici elektronu safsızlık seviyesinden uyarılır ve böylece değerlik bandında hiçbir boşluk meydana gelmez. Oda sıcaklığındaki ısı enerjisi, çok sayıda elektronu verici seviyeden uyarmak için yeterlidir; buna ek olarak değerlik-iletim bandı arasında saf atomun oluşturduğu geçişler meydana gelmekte fakat bu ihmal edilmektedir. Böylece değerlik bandındaki boşlukların sayısından fazla iletkenlik bandında elektronlar bulunmaktadır. Elektron yoğunluğu donör yoğunluğuna bağlı olarak, elektronların elektriksel iletkenliğe katkısı boşluklardan daha fazla olacaktır. Bu tip malzemelere n-tipi yarıiletkenler denilmektedir[Menşur, 2002].

- p-tipi yarıiletkenler

Bir yarıiletkende elektriksel iletim çoğunlukla boşluklar sayesinde oluyorsa bu tip yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken (Şekil 2.8) olarak adlandırılmaktadır. Bu tip yarıiletkenlerde boşluk yoğunluğu elektron yoğunluğundan çok fazladır. Si veya Ge gibi yarı iletkenler içine periyodik cetvelin IIIA grubundan (Al, Ga, B(bor)...) gibi safsızlıklar ile katkılanırlırsa silisyum atomu IIIA grubundan bir element ile kovalent bağ yapmaktadır. Oluşan kovalent bağda bir elektron eksik olacaktır. Bu eksikliği diğer Si-Si bağlarından bir elektronu yakalayarak yapmaktadır. Bu eksiklik safsızlık atomuna bağlı bir boşluk gibi görülebilir. Bu boşluk, elektron geçişiyle safsızlık atomu içinde hareket edebilir. Böyle bir safsızlık atomu bant aralığı içinde enerji seviyesi oluşturur ve bu ek seviye değerlik bandının hemen üstündedir [Tyagi, 1991]. Boşluğun bir elektronun değerlik bandından safsızlık seviyesine ısısal uyarılması sonucunda oluştuğu düşünülebilir. Böyle bir geçiş ile sadece değerlik bandı içinde bir boşluk yani bir taşıyıcı olmaktadır. Serbest elektron safsızlık seviyesi veya iletim seviyesinin hiçbirinde oluşmaz. Bu tip safsızlıklar alıcı (Akseptör) olarak adlandırılır ve bant aralığında meydana gelen ek seviyeye ise alıcı seviyesi adı verilir. Boşluk yoğunluğu akseptör yoğunluğuna bağlı olarak, boşlukların elektriksel iletkenliğe katkısı elektronlardan daha fazla olacaktır. Yük taşıyıcı, pozitif yüklü boşlukların sayısı elektronların sayısından fazla olduğu olduğu için, bu tip yarı iletkenler p – tipi yarı iletken olarak adlandırılmaktadır[Castellan, 1983; Menşur, 2002].



Şekil 2.8. Sırasıyla Saf, N-tipi ve P-tipi yarıiletken için oluşan safsızlık enerji düzeyleri

2.3. Yarı İletken Fotokataliz Üretimi

Yapılan çalışmalarda fotokatalitik reaksiyonlarda yarı iletken fotokatalizörlerin çamur tipi (slurry) olarak arıtılacak sulu solüsyonda ortamda dağıtılmış toz olarak kullanılmasında, fotokatalistin partikül şeklinde bulunması reaksiyon boyunca homojen dağılımının sağlanamaması, her reaksiyon sonunda katalizörün reaksiyon ortamından uzaklaştırılmak zorunda kalması, geri kazanılmasında teknik zorluklar ve yüksek maliyetteki UV ışığa ihtiyaç duyulması gibi önemli problemlerle karşılaşmıştır. Bu nedenle katalizörün bir taşıyıcı madde üzerine tutuklanması tercih edilmektedir. Son yıllarda dikkatler, farklı substratlar üzerine kaplanan ve oldukça zayıf UV ışığı altında fotokatalitik reaksiyonlar gösteren fotokatalist ince filmler üzerine odaklanmıştır.

Bu ince filmler, kalınlığı 1 μm 'den az olan metal oksit filmler olarak tanımlanabilir. Metal oksit ince filmlerin bilgi depolamadan [Panayotalos et al., 1987] gaz sensörlerine [Benkstein and semancik, 2006], fotovoltaiik elemanlardan [Grötzel, 2001] su ve havanın temizlenmesinde fotokataliz [Paz et al.,1995; Wang et al., 2003; Choi et al., 2001; Hosseini et al., 2007; Hu et al., 2003] olarak kullanılmasına kadar geniş bir uygulama alanı vardır. Bu metal oksitlerden çinko oksit (ZnO) ince filmler yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin iyi sonuç vermesinden dolayı araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Bu tip ince filmlerin kullanım alanı oldukça geniştir. Katkısız ZnO ince filmler saydam iletkenlerde [Gonzales et al., 1994], güneş pili camlarında, gaz algılayıcılarda [Vale et al, 2004], optik filtrelerde, kamera lenslerinde, yüzey ses dalga devrelerinde ve düz panel göstergelerinde elektronik ve optoelektronik devre aygıtı olarak ve ultra yüksek frekans elektro-ses dönüştürücülerinde kullanılmaktadır. Ayrıca son yıllarda önemle üzerinde durulan katkısız ve katkılı ZnO ince filmlerin her ikisi de, fotokatalizör olarak su ve atıksu arıtımında araştırılmaya başlamıştır. İnce filmlerin yeterli ölçüde tanımlanabilmesi için mikroskobik film özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Elementlerin kompozisyonu ve kimyasal bağlanma durumu, stokiyometri, topografi, yüzey pürüzlülüğü, kristal ve amorf yapıdaki ara yüzeyler ve kristal yapı gibi faktörler ince film özelliklerine doğrudan etki etmektedir[Bach and Krause, 1997].

Metal oksit ince filmlerin hazırlanmasında kullanılan metotlar genel olarak iki grupta toplanabilir. Bunlardan birincisi, çoğu zaman toz halindeki metal oksidin ısı buharlaştırma, sputtering, lazerle buharlaştırma gibi metotlarda uygun bir destek malzeme üzerine kaplanmasıdır. Bu metotların hepsi, su ve atıksu arıtımı için hem çok pahalı cihazlar hem de özel koşullar gerektirmektedir. Bu nedenle bu metotlar çok kullanışlı değildir. İkinci grupta ise sol-gel ve kimyasal biriktirme metodu yer almaktadır. Bu metotlar, diğer ince film üretim metotlarıyla karşılaştırıldığında daha fazla avantaja sahip olduğundan dolayı ince film yapımında daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Ucuza mal olması, özel koşullar gerektirmemesi, farklı başlangıç maddelerinin kullanılabilmesi, homojen ince filmlerin elde edilebilmesi, farklı özellik ve boyutlardaki destek malzemelere kaplanabilmesi, sinterleme sıcaklığı sol-gel metodunun sağladığı avantajlar arasındadır [Keshmiri et al., 2004]. Bu metotlarda, çözelti konsantrasyonu, depolama parametresi, tavlama sıcaklığı ve süresi, değişik metallerle katkılama gibi parametrelerin değiştirilerek farklı kalınlık ve fiziksel özelliklerde ince film elde etmek mümkün olmaktadır.

2.3.1. İnce Film Teknolojisi

İnce film, kalınlıkları 100 Å ile birkaç µm arasında değişen kaplamalardır. İnce film, kaplama parçacıkları olan atomların ya da moleküllerin, kaplanacakları yüzeye tek tek dizilmesi ile hazırlanmaktadır. Günümüzde ince film teknolojisinin en büyük uygulama alanı yarıiletken sanayidir. Transistörler, entegre devreleri (IC), ışık yayan diyotlar (LED), ekranlar, lazerler bu teknoloji ile yapılmaktadır. Güneş pilleri, gece görüş dürbünleri gibi optik algıçlar ve araçlar da bu teknolojinin ürünleridir. Optik ve manyetik kayıt cihazları, fiziksel ve kimyasal aşınmaya dirençli sert ve dekoratif kaplamalar da ince film teknolojisinin en yaygın kullanım alanları arasındadır. Kaplama teknikleri ve kaplama koşullarındaki farklılıklar hacimli malzemelerde bulunmayan pek çok özelliği ortaya çıkarmaktadır. Bu, ince film malzemelere hacimli malzemelere göre üstün özellikler kazandırmaktadır [Wasa and Hayakawa 1992]. İnce film teknolojisinin üstünlükleri aşağıda sıralanmaktadır:

- Hacimli malzemelerde olmayan ölçüde saf malzeme eldesi.

- Atomik büyütme dolayısıyla filme özgü malzeme özelliklerinin eldesi ve bu özelliklerin kontrol edilebilmesi.
- Küçük geometrilerin üç boyutta oluşturulabilmesi, homojenliğin kontrol edilebilmesi.
- Ardışık işlemlere imkan vermesi, böylece çok katlı ve çok değişik özelliklerde film elde edilebilmesi.
- Kalınlık, kristal yönlenmesi ve çok katlı yapılardan kaynaklanan kuantum boyut etkilerinin kontrol edilebilmesi.
- Kaliteli malzemeden tasarruf sağlanması.
- Hızlı, kolay kullanılabilir, endüstriyel ve ekonomik bir teknik olması.

2.3.2. Yarı iletken Filmlerin Sınıflandırılması

Yarıiletken filmler, elde ediliş yöntemlerine ve kullanılan materyallere göre genel olarak üç grupta toplanmaktadırlar. Bu gruplar;

- i. Homoepitaksiyel filmler, tek kristal film üzerine aynı materyalden tekrar büyütme ile oluşturulur.
- ii. Heteroepitaksiyel filmler, farklı materyallerden yapılmış tek kristal taban üzerine aynı kristalden film büyütmedir.
- iii. Polikristal filmler, genellikle amorf tabanlar (cam, NaCl gibi) üzerine film oluşturmaktır [Rudden ve Wilson 1980)].

Homoepitaksiyel ve Heteroepitaksiyel filmler genellikle 1 μm kalınlıktan daha büyüktürler. Polikristal filmler ise genellikle 1 μm den daha az kalınlıkta olup, bunlara ince filmler adı verilmektedir. Yaklaşık 1 μm kalınlığındaki bir yarıiletken ince filmin 1 cm^2 'sinde yaklaşık 10¹⁸ atom bulunup, kütlesi yaklaşık 1 μkg dir. 1 cm^2 ye düşen atom sayısı oldukça çok sayıda olduğundan safsızlık atomlarını kontrol etmek oldukça güç bir işlemdir [Rudden and Wilson, 1980].

2.3.3. İnce Film Kaplama

İnce film, destek malzeme olarak katı bir malzeme üzerine atomik, moleküler ya da iyonik türlerin yoğunlaştırılmasının kontrol edilerek hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla oluşturulmaktadır.

Yalnız başına atomik, moleküler ya da iyonik durumlar hem buharlaştırma hem de sıvı formunda oluşturulabilir. İnce filmler oluşurken bunu oluşturan maddelerin özellikleri ile ince film oluştuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar görülmektedir. İnce filmin oluşumu çekirdek büyütme işlemi şeklinde gerçekleşmektedir. Genel olarak çeşitli deneylerle ve teorik çalışmalarla büyütme işlemlerinin ortaya çıkması aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1) Destek malzeme ile etkileşecek olan madde, hız bileşenlerini destek malzeme da normale düşürürler (çarpışma enerjisinin çok yüksek olmaması sağlanır) ve bu maddeler fiziksel olarak destek malzeme yüzeyinde soğurulurlar.

2) Soğurulmuş malzemeler başlangıçta destek malzeme ile ısısal dengede değildirler ve altlığın yüzeyine doğru hareket etmektedirler. Bu işlem sırasında birçoğu birbirleriyle etkileşime girmektedir. Böylece düzenlenim daha büyük kümeleri oluşturmaktadır.

3) Kümeler ya da çekirdek olarak isimlendirilen düzenlenme termodinamik olarak kararlı değildir ve depolama parametrelerine bağlı olarak bir zaman sonra yüzeyden ayrılma eğilimindedir. Şayet katkılama parametrelerine bağlı olarak böyle bir küme yüzeyden ayrılmaya başlamamış soğurulmuş türler çarpışma yaparsa, kümenin büyüklüğü artmaya başlamaktadır. Belirli bir kritik büyüklüğe ulaştıktan sonra küme termodinamik olarak kararlı olmaya başlar. Kararlı, kimyasal olarak soğurulmuş, kritik-büyüklüklü çekirdek oluşumunu içeren bu basamak çekirdek evresi olarak adlandırılmaktadır.

4) Kritik çekirdek, bir çekirdek doyurma yoğunluğuna ulaşmıncaya kadar sayısı kadar büyüklüğü bakımından da büyümektedir. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek büyüklüğü, türlere etki eden enerji, etkinin oranı, soğurma aktivasyon enerjisi, ayrılma, ısısal difüzyon, sıcaklık ve altyapının kimyasal doğası gibi parametrelerine bağlıdır. Bir çekirdek hem destek malzeme yüzeyine paralel olarak soğurulmuş türlerin difüzyonuyla büyütüldüğü gibi altlığa dik olarak direk çarpışan türlerin etkileşmesi ile de büyümektedir. Buna rağmen, genellikle bu evredeki yanal (paralel) büyüme oranı dik olan büyümeden daha yüksektir. Bu büyütülmüş çekirdekler adalar olarak adlandırılmaktadır.

5) Film oluşumu için bundan sonraki evre birleşme evresidir. Bu evre, küçük adaların birbirleriyle yüzey alanını küçültmek üzere birleşmeye çalıştıkları evredir. Büyük adaları oluşturma eğilimi "topluluk" olarak adlandırılmaktadır ve topluluk

soğurulmuş türlerin yüzeydeki mobilitesini iyileştirmektedir. Örnek olarak destek malzeme sıcaklığını artırarak bu iyileştirme sağlanabilir. Bazı durumlarda yeni çekirdeğin oluşumu bir birleşme sonucu temiz bir alanda meydana gelebilir.

6) Daha büyük adalar kaplanmamış destek malzemelerin delikleriyle ve kanalların ayrılmasıyla birlikte büyümektedir. Bu evredeki filmlerin yapısı tümüyle sürekli film deliklerinin ve kanalların doldurulması şartıyla sürekli olmayan ada tipilerinden gözenekli ağ tiplerine kadar değişmektedir. Büyütme işlemi çekirdeğin bir istatistiksel üretimine dayandırılarak yüzey difüzyonunun üç boyutta taneciklerin büyütülmesinin kontrol edilmesi, bir ağ yapısının oluşturulması ve sürekli bir film vermesi için bunun en sonunda doldurulması olarak özetlenebilir. Katkılanmanın ve altlığın yüzeyinin termodinamik parametrelerine, başlangıçtaki çekirdeğe ve büyütme evrelerine bağlı olarak

a-) tabaka (layer) tipi

b-) adacık (island) tipi

c-) karışık (Stranski-Krastanov) tip

üç grupta betimlendirilebilir. Hemen hemen bütün pratik durumlarda, büyütme ada oluşumunu meydana getirerek oluşmaktadır. Çeşitli substratlar üzerine ince film kaplama geniş uygulama alanına sahiptir. İnce film çok farklı tekniklerle yapılabilir.

Özel durumların dışında kristaloğrafik düzenlenim ve farklı adaların topoğrafiksel ayrıntıları rastgele dağıtılmıştır. Böylece, büyütme esnasında adaların birbirine temas etmesi, geometriksel şekillenimlerin ve kristaloğrafik düzenlenimlerin yanlış eşleşmesinden dolayı tane sınırları, çeşitli nokta ve çizgi bozuklukları oluşmaktadır. Eğer taneler rasgele düzenlenirlerse, bir halka tipi kırınım örneği göstermektedir ve buna polikristal denilmektedir. Ancak, eğer tane genişliği (20 Å)' dan küçükse, bu filmlerin kırınım desenleri halo tipi (ışık halkası) olan çok düzensiz yani amorf (kristal olmayan) yapıya benzemektedir. Eğer farklı adaların düzenlenimleri uygun tek kristalli destek malzeme üzerinde özel katkılama içererek aynı devam ediyorsa, bu filmim bir tek kristali içermeyeceğine dikkat edilmelidir. Bunun yanında tek kristal filmini oluşturan taneler birbirlerine paralel olarak yerleşirler ve birbirlerine düşük açılı tane sınırlarıyla bağlanırlar. Bu filmlerin kırınım desenleri tek kristalin kırınım deseniyle benzerdir ve epitaxial/tek-kristal

film olarak adlandırılmaktadır. Tane sınırları yanında, epitaxial filmlerde ayrılma hattı, istifleme hatası, mikroçiftler ve çift sınırlar, çoklu yer alan sınırlar (multiple-positioning boundaries) ve nokta hatalarının toplamından oluşmuş önemsiz hatalar (örneğin ayrılma halkaları, istifleme hatası, tetrahedra ve küçük nokta hataları) gibi diğer yapısal bozuklukları içermektedir. İstifleme hatası ve çift sınırlar gibi bozukluklar polikristallerde de oluşmaktadır. İnce filmde boşlukların artmasına neden olabilecek diğer mekanizmalar;

1. Destek malzeme film yapısının uygun olmaması
2. İnce filmin doğasında olan büyük gerilimler
3. Filmin destek malzeme yüzeyine kadar boşlukların devam etmesi

Sürekli bir film oluşturulduktan sonra, izotropik olmayan büyüme altlığın normalinde silindirik kolonlar şeklinde yer almaktadır. Her şeyden önce filmin yanal tane büyüklüğüne (ya da kristal kalınlığına) başlangıç çekirdek yoğunluğuna bakılarak karar verilmektedir. Ancak yeniden kristalleşme, birleşme evresi boyunca oluşuyorsa, yanal tane büyüklüğü başlangıçtaki çekirdekten ortalama ayrimından büyük olur ve destek malzeme üzerindeki tane büyüklüğü film kalınlığı küçük kalınlıklar için filmin kalınlığına eşittir. Daha kalın filmler için, yeniden çekirdek oluşumu öncelikle büyütülmüş tanelerin yüzeyinde oluşur ve her bir dikey sütun normal büyütmeden mümkün olan sapmalarla birlikte çoklu tanelerle büyür. [Chopra and Kaur,1983].

2.3.3.1. İnce Film Kaplama Yöntemleri

İnce film kaplama yöntemleri fiziksel ve kimyasal yöntemler olmak üzere ikiye ayrılabilir [Bardakçı, 2007].

a. Fiziksel Kaplama Yöntemleri

1. Buharlaştırma

- **Vakum içinde buharlaştırma** en geniş şekilde kullanılan tekniklerden biridir. bu teknik katı malzemenin yeterince yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla buharlaştırılması ve bir film oluşması için daha soğuk olan destek malzeme üzerine yoğunlaşmasından oluşmaktadır. Tüm sistem kapalı bir kap içindedir. Kap basınca ve ısıya dayanıklı, genellikle camdan yapılmaktadır. Sistemin basıncı iki kademeli olarak değiştirilebilmektedir. Basınç kademeli olarak 10^{-6} Torr'a düşürülmektedir.

Kabın alt kısmında film yapımında kullanılacak malzemenin bulunduğu kap ısıtılarak (elektriksel yöntemlerle) malzemenin buharlaşması sağlanmaktadır. Buharlaşan malzeme taşıyıcıya yapışarak üzerinde birikmektedir. Bu kaplama yönteminde film kalınlığını etkileyen üç etken,

- Buharlaşma basıncı,
- Buharlaşan malzemenin bulunduğu kap ile tanıyıcı arasındaki uzaklık,
- Buharlaşma hızı

bulunmaktadır.

- **Reaktif buharlaştırmada** tüm sistem de kapalı bir kap içinde bulunmaktadır. Kaplaması yapılacak malzeme ye ısı verilerek buharlaştırılmaktadır. Malzeme buharlaşırken 10^{-2} Torr basınç altında ortama oksijen verilmektedir. Böylece buharlaşan malzemenin oksitlenmesi sağlanmaktadır. Optiksel ölçümleri yapılacak metal malzemelerin saydam filmlerini oluşturmada kullanılmaktadır.

2. Sputtering

Bu yöntemde bir gaz ortam içindeki bir yüzey yüksek enerjili parçacıklarla bombardıman edilerek yüzeyden atom sökülmesi sağlanmaktadır. Ortamdaki gazda pozitif iyonlar oluşturur. Bu iyonlar bir elektrik devresinin katodunu oluşturan hedef metalin yüzeyine gönderilerek taşıyıcının malzeme ile kaplanması sağlanır.

b. Kimyasal Kaplama Yöntemleri

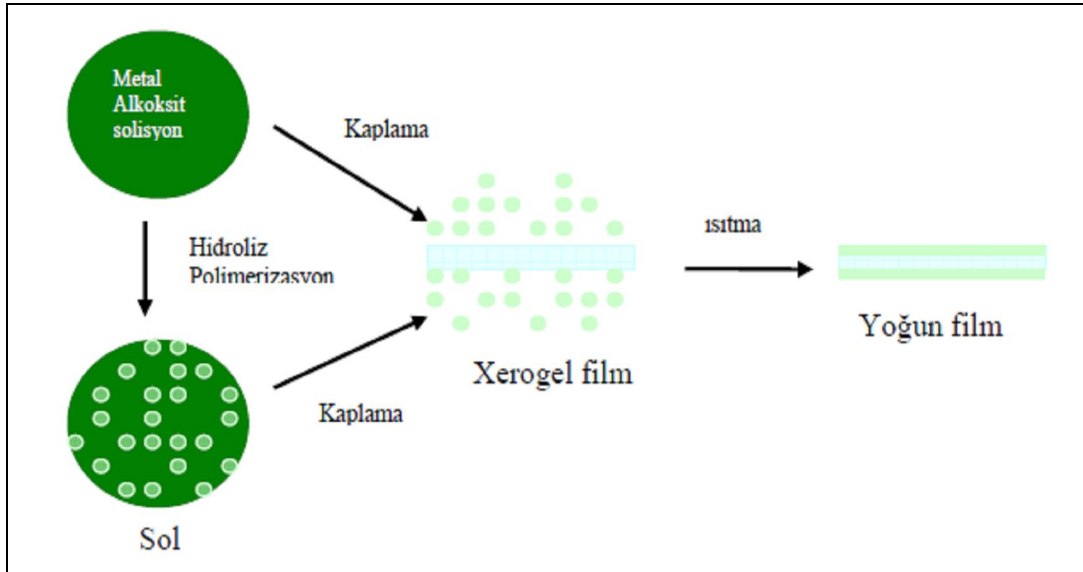
1. Sol-jel yöntemi

Sol-jel metodu, çeşitli kaplama işlemlerinde kullanılan en önemli tekniklerden biridir. Sol-jel işlemi hidroliz ve yoğunlaştırma reaksiyon tabanlı bir işlemdir. Katı maddeler, sıvılar içinde dağılmış (kolloidal) olarak dururlarsa bu sistem sol olarak ifade edilmektedir. Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için sol'u meydana getiren malzemeler dibe çökmez. İşte bu molekül çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu madde de jel olarak adlandırılmaktadır. Katı yapının devamlılığı, jele elastik bir özellik kazandırmaktadır [Pehlivan, 2000]. Sol-jel metodunda genel işlemlerde metal alkol oksit kullanılır, fakat solün hazırlanmasında metal alkol oksitlerin reaksiyona girmesi özelliklerinden dolayı, sol hazırlama işlemi zor olabilmektedir. Alkol oksitler birçok alkol içinde çözülmezler ve çok pahalıdırlar [Silva and Zaniquelli, 2002]. Bu nedenle, birçok araştırmacı ince film

hazırlanırken metal alkol oksit yerine asetat gibi bazı metal tuzları, metal nitrati kullanmayı tavsiye etmektedir [Bau et al., 1998].

Sol-jel metodu cam, alümina, silisyum gibi değişik destek malzemeler üzerine farklı oranlarda ince, saydam, çok bileşenli film tabakaları oluşturmak için kullanılmaktadır. Teknolojik olarak sol-jel metodunun en önemli noktası; katılaşmadan önce sıvı sol ve solüsyonun; daldırma (dipping), döndürme (spin), püskürtme (sprey) yaygın metotları ile ince filmlerin hazırlanması için ideal olmasıdır. CVD, termal buharlaştırma ve püskürtme gibi klasik ince film oluşturma metotları ile karşılaştırıldığında sol-jel metoduyla film hazırlanması daha az malzeme gerektirmesi ve daha ucuz olması önemli avantajları olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca sol-jel metodu film tabakalarının mikro yapılarını (gözenekli hacim, gözenek büyüklüğü ve yüzey alanı) kontrol edilebilmesine olanak vermektedir.

Geleneksel yöntemlerle, cam seramik gibi inorganik maddeler, yüksek sıcaklık gerektiren işlemler sonucunda oluşturulmaktadır. Bu işlemler sırasında sıcaklık 1500 °C – 1600 °C' ye kadar çıkabilmektedir. Bu sıcaklık çalışmaları zorlaştırır ve taşıyıcıya zarar verebilmektedir. Daha kolay ince film oluşturabilmek için birçok kimyasal yöntem geliştirilmiş ve araştırmalara devam edilmektedir. Bu kimyasal yöntem, başlangıç malzemesi olarak bir solüsyon içerdiği ve bu solüsyon kullanarak gel gibi bir yapı elde edildiği için Sol-jel yöntemi adı altında toplanmıştır. Sol-jel yöntemi, geleneksel yöntemlere oranla daha düşük sıcaklıklar (100–600°C) gerektirir. Sol-Jel yöntemi, özellikle organik olmayan ince film kaplamalarında kullanılmaktadır [Türhan, 2000]. Şekil 2.9'da sol-jel tekniği ile ince film kaplanmasının şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil. 2.9. Sol-jel tekniği ile ince film kaplanmasının şematik gösterimi.

Sol-jel yönteminin teknolojik olarak diğer bir önemli noktası; katılaşmadan önce çözeltinin, daldırma, döndürme ve püskürtme yaygın yöntemleri ile ince film hazırlanmasında ideal olmasıdır [Tıgılı, 2000]. Etkili ince film oluşturma tekniklerinden Sol-jel yöntemi, geniş alanların kolayca kaplanabilmesi ve de çok katlı filmlerin homojen şekilde oluşturulabilmesi bakımından geniş kullanım alanına sahiptir.

Sol-jel yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları ve dezavantajları şu şekilde sıralanabilir.

Avantajları;

1. Yüksek sıcaklık ve vakum gerektirmez.
2. Kaplanan filmin yüzey alanı, boşluklu yapının istenen boyutu istenilen şekilde ayarlanabilmektedir (araştırmalarla yüzey alanının 1 ile 250 m²/g arasında değişebileceği gösterilmiştir).
3. Süreçler kolayca kontrol edilebilmektedir. (Sinterleme sıcaklığı gibi)
4. Gözenekli yapı oluşur. (%0 ile %65)
5. Enerji tasarrufu sağlar.
6. Hava kirliliğine sebep olmaz.

Dezavantajları;

1. Kullanılan bazı maddeler sağlığa zararlı olabilmektedir.

2. Özellikle katmanlı filmlerin hazırlanması uzun zaman almaktadır.
3. Malzeme maliyetleri fazladır.
4. Oluşturulan filmlerde karbon çökeltisi kalmaktadır.
5. Filmlerde hidroksil birikmektedir.
6. İşlemler sırasında solüsyon kaybı fazladır.
7. Çözeltinin ömrü kısadır.
8. Kaplama sonucunda küçük gözenekler kalmaktadır.

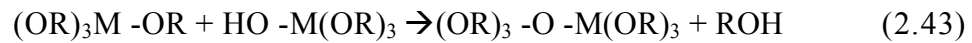
Sol-gel'ler genelde iki tür tepkime sonucunda oluşurlar. Bunlardan ilki hidroliz reaksiyonudur.



Bu ifade hidroliz reaksiyonunun genel ifadesidir. ROH alkol grubu bileşiğidir. H₂O ve katalizör durumuna göre OR grupları OH olana kadar reaksiyon devam etmektedir. İkinci reaksiyon türü ise yoğunlaştırma reaksiyonudur. İlk reaksiyonda hidrolize uğramış olan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanmaktadır.



Eğer bileşenlerden biri hidrolize uğramışsa



şeklinde reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu durumda reaksiyon ürünleri hidrolize olmaktadır. Bu ürünler tekrar birleşerek yoğunlaştırma reaksiyonunu gerçekleştirirler. Yoğunlaştırma reaksiyonuyla büyük silikon bazlı moleküller elde edilebilmektedir. Bu olay polimerizasyon olarak adlandırılmaktadır.

2. Anodizasyon

Özellikle madeni kaplamalarda çözeltilerin iyon iletkenliğini kullanarak yapılan bu kaplamada, kaplamayı oluşturacak malzeme çözelti içerisinde çözünmüş olarak bulunmaktadır. Kaplanacak malzeme, yani taşıyıcı bu sistemde anodu oluşturmaktadır [Robert et al., 1999]. Devreye bir akım uygulanırsa zamanla çözelti

içersinde iyon durumunda bulunan malzeme anoda ulaşarak kaplamayı oluşturmaktadır.

3. Kimyasal buhar birikimi (chemical vapor deposition)

Vakum içersinde kaplanacak malzemenin buharlaştırılarak taşıyıcı üzerinde yoğunlaşması esasına dayanan bir yöntemdir. Fiziksel kaplama yöntemlerinde vakumda buharlaştırmaya benzer fakat vakumda buharlaştırma yönteminden farklı olarak çözeltiden buhar elde edilmesinde dışardan ısı verilmemektedir. Buhar kimyasal tepkimeler sonucunda elde edilir.

CVD tekniginin en önemli avantajları:

1. Genellikle, düşük vakum içeren tesisler istenir ve böylece nispeten basit düzenekler kurulur ve hızlı geri dönüşüm mümkün olmaktadır.
2. Yüksek $\sim \mu\text{m}/\text{min}$ katkılama oranı mümkündür.
3. Katkılama bileşiklerini stokimetri ile kolayca kontrol etmek mümkündür.
4. Safsızlıkların miktarı kontrol edilerek katkılanmaları nispeten kolaydır.
5. Çoklu bileşik alaşımları katkılamak mümkündür.
6. Kırılgan malzemeler vakumda buharlaştırma ile kıyaslandığında nispeten daha düşük sıcaklıkta katkılanabilmektedir.
7. Çok iyi ve düşük safsızlıklar içeren epitaxial tabakalar kolaylıkla büyütülebilmektedirler [Chopra, 1983].

4. Elektro kaplama

Metal taşıyıcıların kaplanmasında kullanılmaktadır. Kaplanacak metal katoda, yerleştirilerek kaplama gerçekleştirilmektir. Kaplanacak taşıyıcı çözelti içersine daldırıldığından şekli önemli değildir. Bu üstünlüklerinden ötürü bu yöntem sanayide ve araştırmalarda çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

5. Kimyasal biriktirme yöntemi

Kimyasal biriktirme yöntemi, uygun stokiyometriye sahip sulu çözeltisi hazırlanan kimyasal maddeleri kullanılarak uygun sıcaklıkta uygun destek malzemeler üzerinde ince film oluşturma yöntemi olarak tanımlanmaktadır. Bu yöntem ilk kez 1869 da tanımlanarak birçok yarı iletken maddenin ince film olarak üretilmesinde kullanılmıştır. Bu yöntemde destek malzeme hazırlanan kimyasal banyo içine daldırılmaktadır. İnce film üretmek için vakumlu ortama ihtiyaç

duyulmamaktadır. Bu yöntemde çözeltinin pH'ı önemli rol oynamaktadır. Bu metot da film oluşumu sırasında kaplama çözeltisinin pH'ı ve sıcaklığı sabit tutulmalıdır. Ayrıca bazı filmler için çözeltinin karıştırma hızı da film oluşumunu etkilemektedir. Bu yöntem özellikle bazı sülfütlü ve selenitli filmlerin üretilmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır[Hodes, 2002]. Bu teknik diğer film hazırlama teknikleri ile kıyaslandığında,

1. Pahalı ve karmaşık aletlerin kullanılmaması,
 2. Basit ve kolayca taşınabilir olması,
 3. Düşük destek malzeme sıcaklıklarına sahip olması,
 4. Çok az madde israfı olması,
 5. Büyük yüzey alanlarının kolaylıkla kaplanabilmesi,
 6. Karmaşık şekilli maddelerin kaplanması
 7. Yüksek sıcaklık ve vakum gerektirmemesi,
 8. Hazırlanan ortamla reaksiyona girmemesi,
 9. Saf kaplama elde edilebilmesi,
 10. Elde edilen filmin yeteri kadar homojenlik sağlaması
 11. Süreçler kolayca kontrol edilebilmesi, (Tavlama, Sinterleme sıcaklığı gibi)
 12. Her türlü geometriye sahip malzemeye uygulanabilmesi,
 13. Gözenekli yapı oluşturmaları
 14. Farklı başlangıç maddelerinin kullanılabilmesi,
 15. Saf ve homojen filmler düşük ısılarla hazırlanabilmesi
- gibi çok önemli avantajlara sahiptir. Buna karşılık kimyasal biriktirme yönteminin de reaksiyon kinetiklerinin izahı çok karmaşık ve çok zordur.

Bu metot da kaplanacak olan malzemenin çözeltisi hazırlanarak çözelti içerisine kaplanacak malzeme yerleştirilmektedir. Kaplamayı oluşturmak için dışardan akım veya gerilim uygulanmamaktadır. Taşıyıcı üzerinde kaplama zamanla kimyasal tepkimeler sonucu oluşmaktadır.

c. Termophoresis Yöntemi

Kaplama olarak kullanılacak malzemeden hazırlanan çözeltiye taşıyıcı daldırılarak çözelti içerisinde bölgeler arasında sıcaklık farkı oluşturulmaktadır.

Parçacıkların sıcaktan soğuğa doğru hareket etmeleri sağlanarak kaplama yapılmaktadır. Bu yöntemin üstün tarafı iletken bir taşıyıcıya ihtiyaç duymamasıdır.

d. Elektrophoresis Yöntemi

Hazırlanan çözeltiye dışardan bir elektrik alan uygulanarak elektrik alan etkisiyle çözelti içerisindeki yüklü parçacıklar harekete geçirilmektedir. Bu metot da film kalınlığı elektrik alanın uygulanma zamanı ile değiştirilebilmektedir.

e. Yerleştirme Yöntemi

Taşıyıcı yatay olarak yerleştirilir. Bu taşıyıcı üzerine belli bir yükseklikten çözelti dökülür. Bu yöntemde film kalınlığını, taşıyıcı ile çözeltinin dökülme yüksekliği arasındaki mesafe tayin etmektedir.

f. Püskürtme Yöntemi

Çözeltinin taşıyıcı üzerine püskürtülmesi esasına dayanmaktadır. Püskürtme yapılan tabancanın ucundaki deliklerin sayısı, deliklerin çapı, çözenlinin yoğunluğu, çözeltinin püskürtülme hızı ve püskürtme uzaklığı, kaplamanın kalitesini ve kalınlığını etkileyen önemli faktörlerdendir. Genelde sıcak taşıyıcılar kullanılır veya işlem belli bir sıcaklık değerine sahip fırın içinde yapılmaktadır. Tüm bu yöntemler kaplama maddesinin ve taşıyıcının özelliklerine uygun olarak çok katlı filmler hazırlamada birlikte kullanılabilir.

2.3.3.2. İnce Film Oluşumun Fiziği

İnce film kaplamalarında daldırma ve döndürme şeklinde iki çeşit kaplama şekli bulunmaktadır.

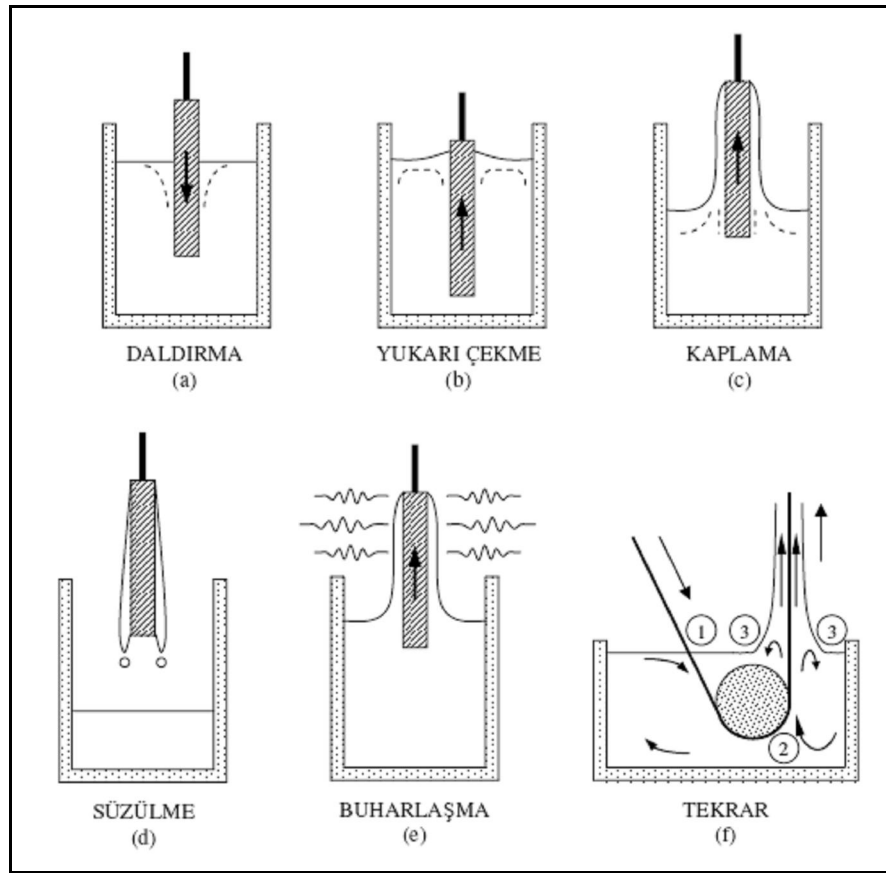
a. Daldırma kaplama yöntemi

Taşıyıcının hazırlanan çözeltiye belirli bir hız ile daldırılması ve aynı hızla çıkarılması esasına dayanmaktadır. Bu yöntem çoğunlukla saydam tabakalar üretmek için kullanılmaktadır. Daldırma yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları aşağıda verilmektedir.

1. Düzgün bir kaplama elde edilmektedir.
2. Kaplama kalınlığı kolayca kontrol edilebilmektedir.
3. Çok katlı kaplama yapılabilir.
4. Değişik optik özellikleri olan bir yöntemdir.

5. Kaplanan cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilmektedir.

Şekil 2.10’da şematik olarak görüldüğü gibi, daldırma ile ince film kaplama beş aşamada gerçekleşmektedir: Bunlar, daldırma, çıkarma (yukarı çekme), kaplama, akıtma (süzülme, alkole benzer çözücülerle yapılan kaplamalarda, bu maddelerin uçucu özelliğinden dolayı süzülme basamağına gerek yoktur) ve buharlaşmadır.



Sekil 2.10. Daldırma yönteminin aşamalarının şematik gösterimi

Bu işlemler sonucunda ince film oluşmaktadır. Kaplanan filmin kalınlığı çözeltinin bileşenlerine, destek malzeme malzemenin çekilme hızına ve viskoziteye (sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç) bağlıdır.

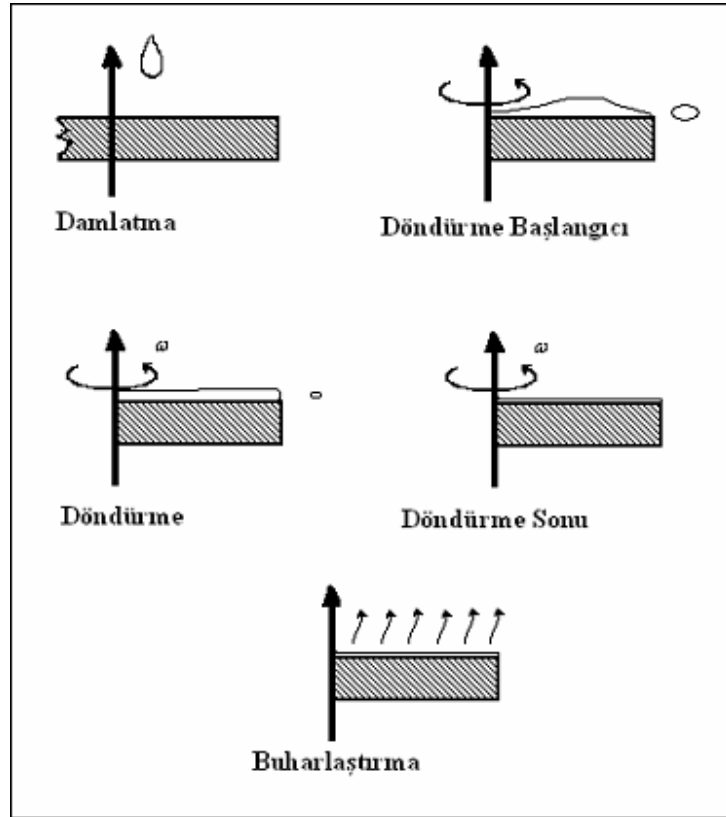
Alkol gibi uçucu çözücüler kullanılarak yapılan kaplamalarda süzülme safhasına gerek duyulmamaktadır. Hareket halinde olan taşıyıcı, çözeltiye

daldırıldığı an akışkanlar mekaniği gereği kaplama bölgesinden dışarıya çıkarken sıvının bir kısmını dışarıya sürükleyerek alan üzerinde çözelti ihtiva eden bir sınır tabaka oluşmaktadır. Kaplama ve süzülme aşamasında sözü edilen sınır tabaka, iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte yukarı hareket ederken, dış tabaka ters yöne doğru hareket ederek çözeltiye geri dönmektedir. Kaplanan filmin kalınlığı yukarıya ve aşağıya hareket eden tabakaları ayıran ana akıntının (streamline çizginin) şiddetine bağlıdır. Film kalınlığını ve ana akıntının durumunu film kaplama bölgesindeki altı kuvvet kontrol etmektedir [Kaya, 2002]. Bu kuvvetler:

1. Viskozite nedeniyle hareketli taşıyıcının yukarı doğru çekilme kuvveti
2. Yerçekimi kuvveti
3. Sıvının konkav menisküs eğrisinde yüzey gerilimi bileşke kuvveti
4. Kaplama bölgesine gelen sıvının sınır tabakasının eylemsizlik kuvveti.
5. Yüzey gerilim gradyanı
6. Ayırma ve birleştirme basıncı (kalınlığı $1\mu\text{m}$ 'den ince filmler için).

b. Döndürme yöntemi ile film kaplama

Bu yöntem, taşıyıcının yatay olarak bir eksen etrafında döndürülürken üzerine sol damlatılması ve sol'un merkezkaç kuvvetinin etkisiyle taşıyıcı yüzeyine yayılması esasına dayanmaktadır. Bu yöntem sert yüzeyler veya hafif pürüzlü taşıyıcılar üzerinde ince filmler oluşturmak için kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde taşıyıcılar, çok yüksek dönme hızında, örneğin 1500–4000 devir/dakika hızla döndürülmektedirler. Döndürme yöntemi ile şekil 2.11'de film kaplama işlemi 5 aşamaya ayrılmaktadır [Bau et al, 1998]. Bunlar, birikim (damlatma), döndürme başlangıcı, döndürme, döndürme sonu (durdurma), buharlaştırma'dır.



Sekil 2.11. Döndürme yöntemi ile film kaplama sematik gösterimi

Bu beş aşama birbirini takip eden süreçlerdir. Damlatma aşamasında, dönecek yüzeye sabitenmiş olan taşıyıcı üzerine sol damlatılmaktadır. Başlangıçta durmakta olan taşıyıcı döndürülerek taşıyıcı, mümkün olan en kısa sürede istenilen dönme hızına ulaşmalıdır. Dönme hızının sabit olması, film kalınlığının düzgün olmasını etkileyebilmektedir. Dönme sırasında, taşıyıcı üzerine damlatılmış sol merkezkaç kuvvetinin etkisi ile taşıyıcının tüm yüzeyine yayılmaktadır. Eğer sol fazla miktarda damlatılmışsa, fazlalık sol taşıyıcı üzerinden savrulmaktadır. Dönme esnasında, filmin kalınlığı azalarak dönme sonunda, filmin kalınlığı taşıyıcının her yüzeyinde aynı düzeyde olmaktadır. Ardından buharlaşma aşaması gelmektedir. Taşıyıcı bu işlemten sonra fırınlanmaktadır [Pehlivan, 2000].

Birikim aşamasında filmi kaplayabilecek çözeltiden daha fazlası duran veya yavaşça dönen taşıyıcı üzerine damlatılmaktadır. Daha sonra taşıyıcı yüksek bir devirle (2000–2500 devir/dakika) döndürülmektedir. Sıvının fazlası film üzerinde merkezci kuvveti yenerek dışarı doğru ilerler ve taşıyıcıyı damlalar halinde terk

etmektedir. Üçüncü ve dördüncü aşamada taşıyıcının üzerindeki ıslak film, taşıyıcı üzerine homojen olarak dağılmaktadır. Film inceldikçe kalan sıvının akışkanlığı azalmakta ve besinci aşamada, film buharlaşmadan dolayı daha da incelmektedir. Bu aşamada gaz haline dönüşmeyen çözeltinin koyulaşması, durdurma sürecinin sonuna kadar devam etmektedir. Film kalınlığı durdurma sürecinden sonra değişimi devralan buharlaşma sürecinin oluşturduğu incelmenin sonucudur. Buharlaşmayan bileşenlerden ne kadar kalırsa kalsın, film oldukça inceldiği ve yapışkanlık akısı durduğu zaman ince film oluşturulmuş olmaktadır. Film kalınlığının düzgün olmasını sağlayan merkezci kuvvet ve buna ters yönde sürtünme kuvvetidir [Türhan, 2000].

Daldırma ve döndürme metotları ile oluşturulan filmin mikro yapısı, film kaplama süresince buharlaştırma ve yoğunlaştırma oranının karşılaştırılması ve çözeltide kullanılan başlangıç maddesine bağlıdır. Filmin gözenek hacminin % 0 ile % 65, gözenek boyutunun 0.4 ile 5.0 nm ve yüzey alanının 1 ile 250 m²/g arasında değişebileceği araştırmalarda gözlemlenmiştir.

2.4. İnce Film Kaplama Ve Fotokatalitik Oksidasyon Prosesleri İle Kirleticilerin Giderim Çalışmaları

Değişik su kaynaklarında 700'den fazla kimyasal maddenin bulunduğu ve bunlardan 300'ünün organik bileşikler olduğu saptanmıştır [Blake et al., 1991]. Su kaynaklarından bu kirleticilerin uzaklaştırılmasında Fotokatalitik oksidasyon yöntemi hızla gelişmekte olan bir arıtma metodudur. Poliklorürlü bifeniller (PCB), aromatik hidrokarbonlar, klorlanmış alkanlar, klorometanlar, klorlu aromatik bileşikler gibi kirleticiler çeşitli yarı iletkenler ile fotokatalitik olarak parçalanabilmektedir.

Çizelge 2.5'de fotokatalitik oksidasyon proseslerinde giderilebilen organik kirleticiler ve oksidasyon listelenmiştir [Pelizzetti et al. 1990, Blake, 1997].

Çizelge. 2.5. Fotokatalitik oksidasyon proseslerinde giderilebilen organik kirleticiler

Organik kirletici	Örnek	Açıklamalar
Aklanlar, Aromatik hidrokarbonlar,	Metan, izobütan, pentan, izooktan, heptan, siklohekzan, parafin	Hidroksilli aromatikler ve mukonik asitler ara ürünlerdir. CO ₂ ve H ₂ O oluşmaktadır.
Haloalkanlar	Mono-, di-, tri- ve tetra-klormetan, 1,1 ve 1,2-dikloroetan, pentakloreten, tribrometan, 1,1-diflor-1,2-dikloreten	CO ₂ ve HCl'e tamamen mineralize olurlar.
Alifatik alkoller	Metanol, etanol, izopropil alkol, bütanol, benzil alkol, glukoz	CO ₂ ve H ₂ O'ya tamamen mineralize olurlar.
Alifatik karboksilik asitler	Formik, etanoik, bütanoik, okzalik	CO ₂ ve H ₂ O'ya tamamen mineralize olurlar.
Alkenler, Haloalkenler	Propen, siklohekzen, Perkloretilen, 1,1,1- ve 1,1,2-trikloretilen, 3,3,3- triflorpropen	CO ₂ ve HCl'e tamamen mineralize olurlar.
Aromatikler	Benzen, naftalin	CO ₂ ve H ₂ O'ya tamamen mineralize olurlar.
Haloaromatikler	Klorbenzen, brombenzen, 2-,3-, ve 4- klorbenzen, 2,4- ve 3,4-diklorofenol, 2,4,5- ve 2,4,6-triklorfenol, pentaklorfenol, 2-3-, ve 4-florfenol, 2,4- ve 3,4- diflorfenol, 2,4- dinitrofenol, 1,2-diklorbenzen, 1,2,4- triklorbenzen,	Hidroksilli aromatik ara ürünlerdir, CO ₂ ve HCl son ürünlerdir
Fenoller, Halo fenoller	Fenol, hidrokinon, metilhidrokinon, katekol, 4-metil katekol, 4-nitro katekol, resorsinol, 2- naftol, o-,m- ve p-kresol	Klorodihidroksilli aromatikler ara ürünlerdir, CO ₂ ve HCl'e mineralize olmaktadırlar.
Yüzey aktif maddeler	Polietilen glikol, p-nonil fenil eter, sodyum dodesil benzen sulfonat, benzil dodesil dimetil amonyum klorür, sodyum benzen sulfonat, 4- nitrofenil dietil fosfat, trimetil fosfat, tetrabütil amonyum fosfat	Anyonik, katyonik, noniyonik yüzey aktif maddeler parçalanmakta CO ₂ oluşmaktadır.
Pestisitler	Atrazin, simazin, prometon, benzatton DDT, parathion, lindane	CO ₂ ve H ₂ O'ya tamamen mineralize olurlar.
Boyalar	Metilen mavisi, rodamin B, metil oranj, fluorescein, antraquinon, vb	CO ₂ ve H ₂ O'ya tamamen mineralize olurlar. Azot ve sülfür bileşikleri içeren boyalar N ₂ ve SO ₂ gazına kadar oksitlenebilmektedir.

Aşağıda çizelge 2.6.'da bazı kirletici organik bileşiklerin fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle yapılan arıtılabilirlik çalışmaları verilmiştir.

Çizelge 2.6. Bazı Kirletici Bileşiklerin Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemiyle Yapılan Arıtılabilirlik Çalışmaları.

Kirletici madde	Deney Şartları	Gözlem – Sonuç	Kaynaklar
Fenol, Klorofenol, Anthracene, Naftalin	125 W Hg UV lamba, 30 ml/dak Hava besleme, Kuars cam reaktör, ZnO katalizin ince film alanı 2*3 cm ²	Fenol ve ara ürünlere dönüşür ve UV ışıqla lineer olarak azalmaktadır. Klorofenol 200 dak. ışıqlama ile tamamen degrede olmaktadır. Naftalin 50-60 dak. ışıqlama ile tamamen mineralize olmaktadır. Anthracene 120 dak. dekompoze olmaktadır. Bu ZnO ince film diğ er sofistike metotlardan daha etkili olduğu görölmüştür.	Pal et al., 2002
Asetofenon	275 Hg UV lamba, sıcaklık 20±1, pyrex cam reaktör, ışık süzgeci kullanılmış, TiO ₂ toz kaplama 0,1g	Sudaki acetophenone' nin oksidasyonunda kaplanmış TiO ₂ süspansiyon olarak kullanılan TiO ₂ den daha yüksek aktivite göstermektedir. Bunun nedeni daha fazla yüzey alanı ve dolayısıyla adsorblama gücü veya kaplanmış TiO ₂ de rutil faz olmadığından kaynaklanmış olabileceğı belirtilmektedir.	Xu et al., 1999
Benzamid	450 W Hg UV lamba, 2 adet reaktör, resirkülasyon (8 dm ³ h ⁻¹), Çözelti hacmi 1300 ml,	Benzamide oksidasyonu için kaplanmış kataliz iyi bir fotokatalitik etkiye sahiptir. Bu yöntemle aynı kataliz birkaç kez tekrar kullanılabilir. İki reaktör farklı geometri, hacim, akış, ışık kaynağı gibi nedenlerle karşılaştırılmadığı belirtilmektedir.	Robert et al., 1999
Cr ⁺⁶	100 W UV lamba, Silindirik Pyrex Reaktör, 150 cm ³ , O ₂ 12g/dm ³	Çeşitli yarıiletkenler ile foto azaltım izlenilmiştir. Renk gideriminde aktivitesi en yüksek kataliz WO ₃ <ZnO<DegussaP25<hombikatUV100 olarak bulunmuştur. Çoğunlukla ZnO ile çalışılmıştır. TiO ₂ katalizi korozif bir yapıya sahip olduğu için pH azaldıkça oksidasyon hızının arttığı bulunmuştur. Deney sonuçları birinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu görölmüştür. Diğ er bir çalışmada Cr ^{VI} güneş ışığı ve CdS katalizi ile 1 saatte %99,3 'ü azaltılmıştır.	Khalil et al., 1998 Wang et al., 1992

Çizelge 2.6 devamı. Bazı Kirletici Bileşiklerin Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemiyle Yapılan Arıtılabilirlik Çalışmaları.

Azo boya	Güneş ışığı, borosilikat fotokimyasal reaktör, 25°C – 30 °C,	Acid Brown 19 tekstil boyası tamamen deşrede edilmiştir. Mineralizasyonda CO ₂ , su, nitrat, amonyak, sülfat, klor oluşmuştur. Konsantrasyon arttıkça her iki kataliz içinde hız sabiti düşmüştür. Acid Brown 19'un ZnO ile renk giderimi 120 dak. TiO ₂ ile renk giderimi 300 dak ZnO ile deşredasyon 360 dak TiO ₂ ile deşredasyon 420 dakikada gerçekleşmiştir. Işık şiddeti arttıkça oksidasyon hızı artmıştır. Yarı iletkenlerin oksidasyon hızları ZnO> TiO ₂ >αFe ₂ O ₃ > ZnO ₂ > CdS> WO ₃ > SnO ₂ olarak görülmüştür.	Sakthivel et al., 2003
İmidacloprid (insecticide)	3 tip güneş fotoreaktör pyrex cam silindir, reaktörün bir tanesinde karıştırıcı olarak ultrasonik banyo kullanılmıştır.	Her reaktörde %50 TOC giderimi sağlanmıştır. Diğer başka çalışmalarda aynı katalizin sabit film olarak kullanılması süspansiyon olarak kullanılmasından daha az verimli olduğu görülmüştür.Ultrasonik banyoda kullanılan reaktörün daha yüksek giderim hızı oluşturmuştur. Nedeni partikül boyutunun 2,2 kat yaklaşık %30 (550nm'den 250 nm'ye) azalmasıyla fotokatalitik verim artmıştır. Ancak arıtım sonrası daha küçük partiküllerin ayırımı ek problem yaratacağı ve reaktör veriminde alan - hacim oranı; çok önemli olduğu belirtilmiştir.	Fernández- Ibáñez et al., 1999
Pestisitler (Herbisit, İnsektisit)	125 W UV lamba, Silindirik pyrex cam reaktör, hava besleme, ışık süzgeci olarak su ceket (sıcaklık, IR)	Tarımdan kaynaklanan pestisitler herbisit-2,4 dichloro- phenoxy- asetik asit İnsektisit- tetrachlorvinphos, fenitrothion, pirimiphos-methyl, fenamiphos herbisit ve insektisitlerin kolay bir şekilde tamamen yok edildiği görülmüştür. Kolay ve uygun bir yöntem olduğu belirtilmektedir.	Hermann et al., 2000
2 klorofenol	150 W Hg UV lamba, hacim 375ml., 25±0,5 °C, iki ayrı reaktör UV ₁ <254nm, UV ₂ > 310nm, O ₂ ve hava besleme, optik filtreli Kuvars cam reaktör, Degussa P25 TiO ₂	2 klorofenol gideriminde ara ürünler oluşmuştur. İki ayrı reaktörde direkt fotoliz ve heterojen fotokatalitik oksidasyon ve adsorbsiyon uygulamaları teknolojisi çalışılmıştır. En yüksek oksidasyon hızı direkt fotoliz ile kısa dalga boyunda elde edilmiştir.Heterojen fotokataliz ve adsorbentlerin kombinasyonuyla makul bir şekilde giderimi gerçekleşmiştir..Kolay bir şekilde su arıtımı için maliyet, etki ve çevreyle dost olmasından ötürü önerilmiştir. 2 klorofenol'ün 254 nm UV ve direkt fotoliz ile 90 dak. % 99'u 254 nm UV ve TiO ₂ fotokataliz ile 160 dak. % 99'u 310 nm UV ve direkt fotoliz ile 7 saat % 99'u 310 nm UV ve ile TiO ₂ fotokataliz 10 saat % 45'i azaltılmıştır.	Ilisz et al., 2002

Çizelge 2.6 devamı. Bazı Kirletici Bileşiklerin Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemiyle Yapılan Arıtılabilirlik Çalışmaları.

Escherichia Coliform	11 W UV lamba 254 nm, Kataliz TiO ₂ - Fe ₂ O ₃ , reaktör pyrex cam, hacim 250 mL, O ₂ +N ₂ 550 mL/dak	E. Coli 10 ⁹ CFU/mL konsantrasyon ve 21,34 mg/l çözölmüş oksijenle 60 sn'de % 99 giderim sağlanmıştır. E. Colinin CO ₂ ve H ₂ O'ya minerilize olabildiği görölmüştür. Birinci dereceden kinetik modeli uygun olduğu görölmüştür. UV kullanmadan TiO ₂ ile giderme sağlanamamıştır. UV ile 60 sn'de % 80 UV +TiO ₂ ile 60 sn'de % 99 giderim gerçekleşmiştir.	Sun et al., 2003
Antraquino ne Boyası Remazol Brillant Blue R	Güneş ışığı ve UV ışıkla (125 W Hg) ışık süzgeci, çözelti hacmi 250 ml,	Fotokatalitik oksidasyon için 3 çeşit kataliz kullanılmıştır. UV ışığı ile degussa P25 ve güneş ışığı ile Hombikat UV100 en yüksek oksidasyon hız belirlenmiştir. Güneş ışığı ile % 53 degradasyon UV ışığı ile % 79 degradasyon olmuştur. Birinci dereceden kinetik modeli önerilmiştir. 0,5'den 5 g/L'ye kadar kataliz arttıkça oksidasyon hızıda artmaktadır. UV ile KBrO ₃ Güneş ışığı ile (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ ilavelerinde en yüksek oksidasyon hızları bulunmuştur.	Saquip et al., 2002
Levafix yellow E- 3GA Levafix Red ERN Levafix Blue EBNA Remazol Red RR	120 W 253,7 nm.,25±5 °C, 250ml/dk. Hava besleme	Boya çözeltisinden rengin toplam giderimi 20-30 dak. Işıklandırma ile başarılmıştır. TOC'nin % 80 ve bütün aromatik halkalar 2 saat ışınlama ile yok edilmiştir. Tekstil atıksuları renginin 1 saat ışınlamadan daha az sürede tamamı giderilmişken aromatik halkanın % 90'ı ve 2 saat ışınlamadan sonra COD'nin % 70' i giderilmiştir.	Georgiou et al., 2002
Antraquino ne Boyası Reactive Blue 19	125 W UV lamba λ>254 nm, ışık süzgeci olarak cam filtre, 300ml hava besleme, 25±2 °C	Reactive Blue 19 boyasının 20 dakikada renginin %90'ı giderilmiştir. ZnO ile optimum şartlarda (0,8g/L pH:11'de) 15 dakikada önemli bir renk giderimi ve tamamı 25 dakikada gerçekleştirilmiştir. TiO ₂ ile optimum şartlarda(0,5g/L pH:11'de) 40 dakikada %90 renk giderimi ve tamamı 50 dakikada başarılmıştır. Toksikite de uzun bir süre çalışılarak tamamı giderilmiştir.	Lizama et al., 2002

Günümüze dek incelenmiş bulunan fotokatalitik oksidasyon reaksiyonları çok çeşitli fotoreaktör sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Bugüne kadar fotokatalitik reaktörlerin çoğunda fotokatalizör olarak kullanılan TiO₂, ZnO gibi yarıiletkenler sisteme partikül madde halinde ilave edilerek süspansiyon olarak (slurry mod) çalışılmıştır. Bugünlerde ise yarıiletkenler ince film şeklinde kullanılarak

hareketsiz faz haline getirilmiştir. Sonuçta fazlar arası alan daha büyük olduğundan süspansiyonlarda yapılan denemelerden daha iyi sonuçlar alınmıştır. Bu oksidasyon reaksiyonlarının hızını artırmak amacıyla fotokatalitik sistemlere H_2O_2 'nin ve geçiş metali iyonlarının ilavesi üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

2.4.1. İnce Film Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinin Uygulama Alanları

1969 yılında Japon araştırmacı Fujishima'nın Honda-Fujishima etkisi olarak bilinen çalışması fotokatalizler ile temizlemenin tarihi başlangıcı olmuştur. İnce film fotokatalizler ise çevreye zarar vermeden kirleticilerin bertarafını sağlayan kimyasal teknolojidir. Avrupa Birliği'nin 2007 yılı için getirdiği havadaki zararlı bileşiklerin oldukça düşük limitlere çekilme zorunluluğu tüneldeki havanın bile ince film fotokatalitik oksidasyon sayesinde temizlenmesi fikrini doğurmuştur. İnce film fotokatalizörler benzersiz fotoaktif özellikleri vasıtasıyla sudaki zararlı bileşikler, bakteriler, nikotin, toksinler, koku giderme, antibakteriyal, gaz karışımlarının işleme tabi tutulması, kendi kendini temizleme (karo, fayans), leke barındırmama (cam seramik), azotlu kükürtlü bileşikler hatta virüsler temizlenebilmektedir. Seramik ve inşaat endüstrisi, yarıiletkenlerin fotobakterisidal etkileri ile özellikle ilgilenmektedir. Çünkü mikrobiyolojik olarak duyarlı çevrelerde (hastane, üretim ya da deney çevreleri gibi) yarıiletkenlerin kullanılmasının uygun olacağı düşünülmektedir. Buralarda, biyolojik kirliliğin önlenmesi büyük önem taşımaktadır.

Çeşitli materyaller üzerine farklı kaplama metotları kullanılarak oluşturulan ince filmler ile bazı önemli kirleticilerin fotokatalitik oksidasyon çalışmaları aşağıda çizelge 2.8'de verilmektedir.

Çizelge 2.7. Muhtelif kaplama metotları kullanılarak oluşturulan ince filmler ile bazı kirleticilerin fotokatalitik oksidasyon çalışmaları.

Kaynak	Metot and Support	Kim. Mad. Kat. Miktarı Yüzey alanı	Fotoaktivite	Lamba türü, gücü Reaktör	Analiz Yorum Değerlendirme
Photocatalytic degradation of gaseous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor (Wang and Ku, 2003)	Sol-gel dipping 48 parça fiber (d=1mm L=6cm uzunluk), Fiber optik (genel fiber optik yerine geniş çaplı kullanıldı).	Ağırlıkça %10'luk TiO ₂ (degussa P25) Toplam yüzey alanı: 9,0*10 ³ mm ²	20 ppmv benzen gazının 4 saat UV ile %80'i parçalandı. Max Quantum verimi 0,5 aynı şartlarda annular fixed reaktörde 3,55*10 ⁻³ olarak bulundu.	40 W UVA Işık şiddetini ayarlamak için değişebilir voltaj transformer kullanıldı d=55mm h=80mm boyunda silindirik reaktör	80dak. 80C kurutuldu. Kataliz kaplı fiber optik reaktörün deaktivasyonu annular reaktörden daha yavaştır.
Trichlorethylene degradation by photocatalysis in annular flow and annulus fluidized bed reactors [Lim and Kim, 2004]	Silika jel 30-60 mesh boyutunda (transparent) silika jel yüzey alanı : 490m ² /g	Titanium ethoxide, ethanol, hexylene glycol Optimum kalınlık 5µm Silika jele kaplı TiO ₂ mik 0,20g yüzey alanı: 1.72*10 ² m ²	Trikloretilenin fotokatalitik reaksiyon hızı UV ışık şiddetinin karaköküyle orantılıdır.	8W*6 adet (dalga boyu 254nm) Annular 2 quartz tüpten oluştu. d=12mm *h=0,5 m d=20mm*h=5 m Annulus d=55mm* h=600mm d=39mm* h=550mm	Kim. mad. etanolde çözüldü 90 dak oda sıcaklığında karıştırıldı su ve HCl ilave edildi. Tekrar 90 dak oda sıcaklığında karıştırıldı ve bu TiO ₂ çözeltisine ilave edildi ve 80 C 24 saat kurutuldu. Sonra 1 saat 400 C de kalsine edildi.
Orange II photocatalysis on immobilised TiO ₂ Effect of the pH and H ₂ O ₂ [Fernandez et al., 2004]	Cam Halka (d=4mm, l=4mm)	Titanium tetra isopropoxid 1000 cam halka 1 g TiO ₂ içerir.	0,05mM orange II 3 saat içinde % 75 oranında mineralize edildi. Aynı şartlarda 2 saatte renk tamamen giderildi.	125 W philips (reaktör içine) Silindirik reaktör	TiO ₂ kaplı halkalar gravimetrik analizler ile belirlendi.
Charecterization and study of a single-TiO ₂ -coated optical fiber reactor [Danion et al., 2004]	Solgel Fiber optik (0,6mm için 100µm ³ 1 mm fiber için 200µm ³ tür. 57 fiber l=30cm 220 ml reaktöre yerleştirildi.	Titanium tetra isopropoxid 30nm kalınlık 2 nm pürüzlülük 5 tabaka TiO ₂ kaplı fiber kalınlığı 150 nm 13,5cm uzunluk	Işık geçirgenliğinin şiddeti TiO ₂ hacminin artmasıyla üssel olarak azaldığı bulundu.	500w Silindirik reaktör d=45cm *h=13,5 cm	1 saat 450 C de kalsine edildi. 10 tabaka fiber optik 1 mm olarak bulundu. 2 kaplı 60nm dir. Tabaka sayısı ile kalınlık lineer artar.
Photocatalytic ZnO films prepared by anodizing (Yamaguchi et al., 1998)	Anodizing Anot Çinko tabaka (100*100*1 m m ³) Katot paslanmaz çelik (100*100*1 m m ³)	-	70ppm aldehit gazını çinko tabaka ile ışınlandığında kons. düşmedi fakat anodizing ZnO tabaka ile yaklaşık 2 saatte şiddetli bir şekilde azalarak tamamına yakınının kaybolduğu görüldü. Anodizing ZnO fotokatalitik aktivitesi yeterlidir ve TiO ₂ P25 toz ile karşılaştırılabilir. XRD de görülen (1010):(0002) oranı arttıkça dekompozition hızı artmaktadır.	Black light 0,18 mW/cm ² 9,2 dm ³ cam chamber	EC 20 dak 10-30V sabit voltaj kullanıldı. 100mm mesafe ile yerleştirildi. Fotokatalitik aktivite hazırlama şartlarına bağlıdır. Çeşitli anodizing şartlarında dekompozisyon hızı araştırılmıştır. Kristal yapısı ile fotokatalitik aktivite arasında yeni bir kriter geliştirilmiştir. ZnO wurtzite olarak adlandırılan hexagonal yapıdadır.

Çizelge 2.7.Devamı.

Preparation of aluminum foil-supported nano-sized ZnO thin films and its photocatalytic degradation to phenol under visible irradiation [Peng et al., 2006]	Sol-gel Alüminyum folyo 0,1*100*200	Zinc Acetate dehydrate, Metil glikol, Monoethanol amin, Çap:52,2 Yüzey :400cm2 Zad:12,5gr MEA:6,15 ml 2, methox.. 200ml, 2 parça toplam 30mg ZnO	20mg/L fenol 3 saat ışınlamayla %40 mineralize olur. 3 kez yıkanıp tekrar kurutulur aynı katalitik aktiviteyi göstermiştir.	Visible ışık 1000W Xe, Silindirik cam reaktör (nanjing Xujiang Mac. Elkt. Plant)	Yüksek al. Düşük ZnO ince film kalınlığı nedeniyle zayıf piklerdir. ZnO/Al film porozdur. Ortalama tane boyutu 50 nm kalınlık 55 nm'dir. ZnO/Al ince film 200-400 ve 450-800 nm de ikinci bir fotoabsorbsiyon gösterir.
Investigation on the TiO ₂ -coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone [Choi et al., 2001]	Daldırma Fiber optik d=1mm çap l= 30cm uzunluk	Ağırlıkça %5'lik TiO ₂ (degussa P25) Optimum kaplama kalınlığı 1,5µm	50-70ppmv asetonunu uygun sıcaklık ve basınçta %80 dönüşüm başarılıdır. Asetonun dönüşümü ışık şiddetiyle lineer bir şekilde artmıştır. TiO ₂ kaplanmış fiber optik içinden geçen ışık şiddeti fiber boyunca exponansiyel olarak azaldı. 30cm boyunca ışığın % 90'ının tükendiği gözlenmiştir.	300W Xe Işık şiddeti (tek fiber için 10-12mW/cm ²) Paslanmaz çelik tüp 30cm	TiO ₂ çözeltisine fiber optik dipping yapıldıktan sonra hava ortamında 24 saat kurutulmuştur. Sonra 200 °C'de 1 saat ısıtılmıştır. Aynı prosedürle 3 kez kaplama tekrarlanmıştır. Kapsama kalınlığı kaplama sayısı ve kütlesiyle lineer olarak artmıştır.
Photocatalytic activity of ZnO impregnated HB and mechanical mix of ZnO/HB in the degradation of monocrotophos in aqueous solution [Anandan et al., 2006]	Emdirmeye ve mekanik karıştırma, Zeolit (HB, HY, HZS M-S)	Çinko nitrat, HB:575 m ² /g HY: 648 m ² /g HZSM-S: 375 m ² /g ZnO/HB(I): 565-502 m ² /g ZnO/HB(M):55 5-486 m ² /g	Adsorbsiyon kapasiteleri ZnO/HB(I)> TiO ₂ /HB>ZnO/HB(M)>ZnO/HY>ZnO/HZSM-S>ZnO'dur. ZnO immobilize ZnO'dan daha düşük aktiviteye sahiptir. 100mg/L MCP emdirmeye metoduyla ZnO/HB(I) 240 dak.mekanik karıştırma metoduyla ZnO/HB(M) 360dak. sadece ZnO ile 600dak. yok olmuştur. ZnO/HB 4 işlem içim aynı katalitik aktiviteyi göstermektedir. 4 işlemden sonra 1,49mg/Ldak'dan 1,2mg/Ldak'ya düşmüştür.	8W*8 adet 30*30 silindirik reaktör	Emdirmeye metodunda Zeolitler Çinko nitrat ile karıştırılarak 120 °C'de kurutuldu ve sonra 550 °C'de kalsine edildi. Mekanik karıştırma metodunda ise uygun miktarlar öğütülerek hazırlandı. Hazırlanan ZnO hegzagonal fazdadır. ZnO yükü artmasıyla HB piki azalmaktadır. Benzer gözlemler ZnO/HB(m) içinde geçerlidir. ZnO/HB(I)'de yaklaşık 3µm ZnO partikül boyu gözlenmiştir. ZnO/HB(M)'de ise partikül boyu 5µm
Zinc oxide thin films prepared by thermal evaporation deposition and its photocatalytic activity [Fouad et al., 2006]	Thermal physical vapor deposition Silikon sustrat (1cm*1cm)	Çinko target, İnce film kalınlığı 10-80nm	10 mg/L (100ml) reactive black 5 boya çözeltisi 3 saat ışınlanmayla 500 °C ZnO ile %60, 650 °C ile %90, 550 °C hazırlanan ZnO ile % 99,6 renk giderimi görüldü.	18W UVA Pyrex beaker 250ml	H,Ar,O ₂ gazları bulunan ortamda 10-30 dak. ve 350-650 °C aralığında sıcaklık içinde oksidasyon ve deposition yapılmıştır. ZnO film polikristal olduğu görülmüştür. Film yüzeyi homojen ve uniform'dur.
Enhanced photocatalytic activity of highly porous ZnO thin films prepared by sol-gel process [Pal and Sharon, 2002]	Sol-gel Cam plakası	Çinko asetat	ZnO ince film fenol klorofenol,naftalin ve antracen'in fotoparçalanmasında etkili olduğu görüldü. 3 saat ışınlanma ile fenolün yaklaşık %40'ı giderildi.	125W Hg Dikdörtgen pencereci quartz reaktör	Çinko asetat ve NaOH 2-propanolla çözölmüş ve NaOH'li çözelti hızlı bir şekilde çinko asteta ilave edilmiştir. Cam plakaya 5-6 kez dipping yapıp kurutuldu ve sonra 1 saat 400 °C sinterlenerek film hazırlanmıştır. Hazırlanan ZnO hegzagonal fazdadır. İnce film polikristal tanecikleri içerir. Ve filmler oldukça porozdur.

Çizelge 2.7.Devamı.

Photocatalytic degradation of C.I. Acid Red 27 by immobilized ZnO on glass plates in continuous-mode [Behnadjady et al. 2006]	Heat attachment metot Cam plaka (1.5*29cm)	Çinko oksit 3.88 mg/cm ²	Işık şiddeti 21,4'den 58,5 W/m ² 'ye artmasıyla renk giderme verimi %23'den %57,6'ya TOC %17,5'den %37,5'a artmıştır. 72 dak. boyanın %90 mineralizasyon gerçeklemiştir. Parçalanma esnasında nitrat, nitrit ve amonyak oluşumu ve giderimde görülmüştür.	30W philips $\lambda=254$ nm (90cm*26mm) Tubular sürekli akış reaktör 4 adet seri bağlı quartz tüpten (24,4mm i.d.- 26mm o.d.) oluşmuştur. Fotoreaktör uzunluğu 300cm dir.	90 dak. 30kHz firekansta ultraseste tutulan 4g/L ZnO 12 adet cama akıtılarak 120°C'de kurutulmuştur. 3 saat 540 °C'de tvlanmıştır. ZnO partikülleri cam yüzeye güçlü bir şekilde tutturulmuştur
Evaluation of ZnO, TiO ₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents ([Zamora et al., 1998]	Mixture Porselen (partikül çapı <100mesh) ve Silika jel (70-230 mesh por çapı 60A°)	Çinko klorür 15mg/25ml = 6g/L İmmobilize ZnO	Ambalaj atıksuyunda ZnO ile %50 support ZnO ile%25 renk giderimi bulunmuştur. Siyah su için Support ZnO %20 daha düşük verimlidir.ZnO silika jel ZnO porselenden daha iyi bir renk giderimi sağlar. Support ZnO fenol gideriminde %60-70 iken powder ZnO ile tamamen mineralize olmuştur. Bütün deneylerde düşük TOC değerleri vardır.	250W philips $\lambda>254$ nm Akış hızı: 45Jm ² /s ² 12 cm çözelti ile mesafe, 80 ml reaktör	Silika jel 150 °C'de 2 saat porselen 200 °C'de 3saat aktive edilmiştir. 50 g silika jel yada porselen kuru etanol içinde 0,16 mol 300ml ZnCl ₂ çözeltisi ilave edilerek 10saat reflux yapıldı. Silika jel 150 °C'de, porselen 300 °C'de 5saat fırında kurutulmuştur. Silika jel üzerinde %2,46 porselen üzerinde %1,20 ZnO görülmüştür. İmmobilize ZnO ile adsorpsiyon hemen hemen hiç olmadığı için daha düşük giderme verimi görülmüştür.
Photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent by supported TiO ₂ and ZnO [Yeber et al., 2000]	Emdirme metot Cam halka (4mm, i.d.4mm)	ZnO<1g/m ² 38mg/l 50ml=0,25g/L	150ml çıkış suyunda 30dak %50'si iken 90dak renk tamamen giderilmiştir. Fenol ise %85 azalmıştır. Mak %58 KOI %31 TOC giderilebilmiştir(2-3sa). AOX(adsorbable organic halogen)1saatte %85 iken 2saat sonunda %90'a ulaşmıştır. Toksiklik 60dak %50 azalmıştır.	125W philips $\lambda>254$ nm Enerji Akışı: 12mW/cm ² 200 ml Silindirik cam reaktör	Max giderimden sonra TOK, KOI, toksiklik değerleri zamanla değişmemiştir. ZnO/UV ile yüksek molekül ağırlıklı bileşikler parçalanarak daha düşük molekül ağırlıklı bileşikler oluştuğu görülmektedir. Fotoparçalanma sonrasında %58 200g/mol'den daha küçük mol. ağırlıklı bileşiklerdir.
Fabrication and characterization of ZnO-coated multi-walled carbon nanotubes with enhanced photocatalytic activity [Jiang and Gao, 2005]	Multi waaled carbon nanotube	Çinko asetat, Lityum hidroksit monohidrat, Etanol, ZnO 0,4g/L Ort. MWNT's ZnO boyu 6nm yüzey alanı 185m ² /g Sade ZnO 12 nm	400ml 20mg/L metilen mavi boya çözeltisi 250 dak. sonunda %90'ın üzerinde giderilmiştir. En düşükten en yükseğe sırasıyla fotoaktiviteleri ZnO < MWNT's ile mekanik karışmış ZnO < sadece MWNT's < kaplanmış MWNT's-ZnO görülmüştür.	300W medium pressure Hg lamp, 450ml pyrex fotoreaktör	Etanol çözeltisi içinde çinko asetat ve lityum hidroksit ile ZnO elde edilmiştir. MWNT's ve çözelti 80 °C'de 3 saat reflux yapılmıştır ve karışım 95 °C'de 3 saat kaynatıldı. Üzerine LiOH.H ₂ O etanol çözeltisi damlatılmıştır.Oluşan son siyah ürün yıkanarak 60 °C'de 12 saat vakumlu ortamda kurutuldu.

Çizelge 2.7.Devamı.

Preparation of ZnO Nanorods and optical characterization [Wu et al., 2005]	Hidrotermal metot, Teflon line	Çinko klorür, 60-100 nm çap 600-800nm uzunluğu arasında üniform ve düz örnekler elde edildi. pH ayarlanmadan hazırlanan örneğin çapı 100-180nm ve uzunluğu 550-750nm arasındadır.	CTAB ile hazırlanan CTAB kullanılmadan hazırlanan katalizden daha geniştir. Nanoyapılı boşluklar gözlemlendi. Ortalama boşluk çapı 5nm'dir.	-	ZnCl ₂ sulu çözeltisi amonyum solüsyonuyla yavaşça karıştırılıp santrifüj edildikten sonra etanol ve suyla yıkayıp presurcor olarak elde edilmiştir. Bu su ile dispers edilerek üzerine cetyltrimethylammonium bromide(CTAB) ilave edilmiştir. pH 8-10'a ayarlanmıştır.Bu karışım 60ml autoclave teflon line içine transfer edilmiştir ve 30 dak. ultrasonik su banyosuyla işleme tabi tutulmuştur. Sonra otoklava kapatılmış ve hidrotermal olarak 12-24 saat 180 °C'de ısıtılarak ürün elde edilmiştir. ZnO nanorod tek kristallidir.
Thin films of photocatalytic TiO ₂ and ZnO deposited inside a tubing by spray pyrolysis [Miki-Yoshida et al., 2002]	Spray pyrolysis vycor tubing iç hacim 32,7 cm ³ ve iç yüzey 187cm ²	Çinko asetat (etanol içinde) ZnO film kalınlığı 330nm'dir.	ZnO film ile 3ml 3,03mol/dm ³ bütanın konversiyonu 2 saatte %50' dir. Aynı sürede p-25TiO ₂ ile yaklaşık dönüşüm % 90ın üzerindedir.	Güneş ışığı Silindirik reaktör	Filmler şeffaftır ve ışık saçılımı yoktur. Filmler polikristal ZnO wurtzite tip ve hexagonaldir. Spray pyrolysis düşük maliyet,basitliliği ve geniş kullanımı alanı nedeniyle önemlidir.

Üretilen yarıiletken ince filmlerin kristal yapısı gibi yapısal özellikleri belirlenmelidir. Çünkü yapısal özellikler yarıiletkenlerin fotokatalitik ve optik özelliklerini etkilemektedir. Kaliteli filmler üretmek için seçilen tabanın yüzeyinin çok temiz ve pürüzsüz olması gerekmektedir. İnce film kaplama metotları ve bu metotların deney şartları filmin yapısal özellikleri üzerinde etkili olmaktadır. Çeşitli destek malzemelerine farklı kaplama metoduyla oluşturulan ince filmler ve karakteristik özellikleri aşağıda çizelge 2.8'de verilmektedir.

Çizelge 2.8. Farklı metotlarla kaplanan ince filmler ve karakteristikleri

Kaynak	Metot	Support	Kim. Mad.	Kat. Miktarı Yüzey alanı	Analiz Yorum Değerlendirme
Optical Characterization of nanostructured ZnO and TiO ₂ films [Keis and Roos, 2002]	Kaplama	İnce yaprak Cam	Çinko nitrat, triethanolamin	ZnO film, 1m Kalınlığı: 2,5µm	Kim. Mad. Karıştırılmıştır. 100°C'de 24 saat fırında ısıtılmıştır. Oluşan toz öğütülerek cam üzerine yayıldı. 400 °C'de 30dak havada sinterlenmiştir.
Electrochemical deposition of ZnO thin films acidic solutions [Fathy and Ichimura, 2006]	EC deposition	Cam Madde (1cm*1cm)	ZnSO ₄ +H ₂ SO ₄ ZnCl ₂ +HCl	ZnO film kalınlığı 0,1-0,25mikronm	ZnO film polikristal yapıda olduğu görülmüştür. Film annealing yapılarak fotosensivitesinin artmıştır ve n-tipo conduction olduğu fotokimyasal ölçümlerde görülmüştür.
Strong room-temperature UV emission of nanocrystalline ZnO films derived from a polymeric solution [Chatterjee et al., 2004]	Sol-gel (spin coating)	Silikon substrat	Çinko nitrat	300°C ile 8nm ve spherical yapıdadır. 850°C'de 80nm birleşme eğilimindedir. Film kalınlığı 1 Mikron metre'dir.	ZnO film 002 wurtzite yapıda ve hexagonal'dır. Çok güçlü UV emisyonu sahiptir. UV emisyon şiddeti tane boyutuna ve kristal oryantasyona bağlıdır. 300-850°C de 30dak fırında oksijen akışı içinde kaplanmıştır. Sıcaklık arttıkça UV şiddetinin arttığı bulunmaktadır.
Zinc Oxide films prepared by sol-gel method [Li et al., 2005]	Sol-gel (spin coating)	Silika cam madde	Çinko asetat	7 kez kaplama ile ZnO film kalınlığı 300nm	ZnO film 400-500°C'de yuvarlak 600 °C'de hexagonal wurtzite tipdir. Sıcaklık arttıkça tane boyutu artmakta ve XRD'de (002) daha büyük bir pik vermektedir.
Photoluminescence and photoconductance in annealed ZnO thin films [Ghosh et al., 2005]	Sol-gel (drain coating)	Saphire substrat	Çinko asetat	10 kez kaplama ile ZnO film kalınlığı 400nm	Kaplamadan sonra vakum ,azot ve havada 1 saat 500°C'de tavlama yapıldı. Farklı şartlarda tavlama ile benzer yapı kalitede filmler elde edilmiştir.
Effect of thermal annealing treatment on structural, electrical and optical properties of transparent sol-gel ZnO thin films [Ghosh et al., 2005]	Sol-gel (drain coating)	Cam madde	Çinko asetat	ZnO film kalınlığı annealing şartlarda benzer 400nm olarak bulundu.	ZnO film wurtzite yapıdadır. Kristal boyutu, dirençlik, mobility ve taşınım kons. annealing sıcaklığına bağlıdır. 500°C'nin altında optiksel band gap değişmez fakat üstündeki sıcaklıklarda vakum altında artarken azot ve hava ortamında band gap azalır. Kristal oryantasyonu tesadüf olmaktadır.
Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films [Mridha and Basak, 2007]	Sol-gel (spin coating)	Cam madde	Çinko asetat	55nm-600nm	Çeşitli sayıda spin coating yapılarak farklı film kalınlıklarının optik, elektrik ve yapısı incelenmiştir. Filmler polikristal yapıda ve kristal oryantasyonu tesadüfi olduğu görüldü. Film kalınlığı arttıkça taneler daha uniform ve daha büyük boyutludur. Elektrik özellik açısından 260 nm kalınlık en yüksek dirence sahiptir ama akım iletimi daha iyidir. Film kalınlığı arttıkça band gap önce artmakta sonra azalmaktadır. Optik, elektrik ve yapısal açıdan 260nm film kalınlığı optimum kalınlıktır.
Thickness dependent photoconducting properties of ZnO films [Mridha and Basak, 2007]	Sol-gel (spin coating)	Cam madde	Çinko asetat	Film kalınlıkları 55-90-180-260-600nm	260nm film kalınlığı en yüksek poroziteye sahiptir. Kalınlık arttıkça gözenek hacmi ve tane boyutu artmaktadır. Daha ince filmler daha geniş UV-visible rejection oranına sahiptir.

Taşıyıcı faza kaplanmış fotokatalizlerin bu pozitif yönlerinin yanında fotokatalitik aktivitesini negatif yönde etkileyen bazı faktörlerin de olduğu literatürde belirtilmiştir [Rincon and Pulgarin, 2003]. Bu faktörler şöyle özetlenebilir:

1. Işıkla etkileşen fotokatalizin spesifik yüzey alanı azalmaktadır.
2. İnce film fotokataliz ile UV ışınların etkileşimi sonucu meydana gelen elektron/boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu artabilmektedir.
3. Fotokataliz'in daha derindeki tabakalarına O₂ difüzyonu sınırlanmaktadır.
4. Kirletici ve ince film fotokataliz'in arasındaki ortalama mesafenin artması, süspande haldeki fotokataliz'e kıyasla •OH radikallerinin etki hızının azalmasına sebep olabilmektedir.
5. Katalizör fiksasyonundan dolayı küçük fotokataliz taneciklerinin kirletici içine penetrasyonu engellenmektedir.
6. Işığın, kirletici süspansiyon ile temas halinde olan fotokataliz tabakalarına ulaşmak için izlediği yol artmaktadır. Bu artışın nedeni, ışık kaynağının sistemin dışında olmasıdır.

Fotokatalitik oksidasyona ilişkin yapılan bu çalışmalar yöntemin organik maddelerin uzaklaştırılması için uygulanabilir bir yöntem olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Fakat yapılan bu çalışmalar da belirgin bir fotoreaktör sistemi ve kaplama metodu saptanamamıştır. Aynı zamanda yapılan her çalışma farklı bir fotoreaktörde, farklı organik kirleticiler ile gerçekleştirildiğinden reaksiyonların oksidasyon hızları birbirleri ile kıyaslanamamakta ve aralarındaki farklılığın nedeni tam olarak açıklanamamaktadır.

2.4.2. İleri Oksidasyon Proseslerinin Maliyetlerinin Değerlendirilmesi

Literatürde evsel atıksuların paket tip klasik aktif çamur prosesi ve homojen fotokimyasal oksidasyon prosesleri ile örnek debi değerleri için yaptığı arıtılabilirlik çalışmaları neticesinde ilk yatırım ve işletme maliyetleri açısından değerlendirme yapılmıştır [Yonar T. 2005a]. Çizelge 2.9'dan da görülebileceği üzere ilk yatırım

maliyetleri açısından H_2O_2/UV prosesi uygulanabilir gözükmemektedir. İşletme maliyeti açısından ise çok fark gözükmemektedir.

Çizelge 2.9. İleri oksidasyon Proseslerinin ilk Yatırım ve İşletme maliyetlerinin değerlendirilmesi

Proses adı	Debi ($m^3/gün$)	İlk Yatırım Maliyeti (Euro)	İşletme Maliyeti (Euro/ m^3)
H_2O_2/UV	10	6 060	0.157
	50	8 352	0.151
	100	12 588	0.139
O_3/UV	10	10 200	0.375
	50	15 312	0.351
	100	22 728	0.345
$O_3/ H_2O_2/UV$	10	10 260	0.394
	50	15 552	0.382
	100	22 788	0.364
Foto-fenton	10	10 746	0.352
	50	15 672	0.346
	100	19 848	0.345
Paket Tip Klasik Aktif Çamur	10	6 660	0.133
	50	9 780	0.122
	100	13 716	0.120

Yonar ve ark. (2005b) homojen fotokimyasal oksidasyon prosesleriyle tekstil endüstrisi arıtma tesisi çıkış sularında KOİ ve renk giderimini kesikli reaktörde araştırmışlardır. $O_3/H_2O_2/UV$, H_2O_2/UV proseslerinin her ikisinde de KOİ ve renkte ise %90'nın üstünde giderme verimleri ile $O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde arıtma maliyeti 11.25 \$/ m^3 iken, H_2O_2/UV prosesinde ise arıtma maliyeti 4.56 \$/ m^3 olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca fotokimyasal oksidasyon proseslerini üreten üreticilerin bazı verileri çizelge 2.9'da sunulmuştur. Çizelgeden görüleceği gibi proses türleri, işletme koşulları ve proses maliyetleri çok önemli derecede değişim göstermektedir. Bu proseslerin bir diğer özelliği ise ticari olarak uygulanan prosesler olmalarıdır.

Yapılan çalışma sonuçları ile karşılaştırıldığında giriş KOİ yükleri farklı olduğundan direkt bir kıyas yapmak mümkün gözükmemektedir. Ancak kurulu UV güçleri ve reaksiyon koşulları göz önüne alındığında maliyetlerin çok da farklı olmadığı dikkati çekmektedir ve sonucunda fotokimyasal proseslerin uygulanabilir olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.10. Bazı Ticari Fotokimyasal Oksidasyon Proseslerinin İşletme Maliyetleri [Advanced Photochemical Oxidation Process, handbook (s3-15, 3-18, 3-19, 3-26, 3-30), 1998]

Üretici Firma	Proses Türü	Atıksu Türü	Aritım Koşulları	Maliyet
Calgon Perox-Pure [™]	UV/H ₂ O ₂	Yer altı suyu	TCE= 50-400 mg/l Q=510 l/dak. 15KW UV lamba 254nm)	İlk yatırım ve işletme Maliyeti= 0,08 USD/m ³
Matrix	UV/TiO ₂	Yer altı suyu	Çeşitli Organikler	Aritma Maliyeti=18 USD/m ³
Calgon Perox-Pure [™]	UV / H ₂ O ₂	Kennedy Uzay Üssüne Ait Endüstriyel Atıksu	Aseton= 20 mg/l İzopropil Alkol=20mg/l 10 kW 100 mg/l H ₂ O ₂	1,1 USD/m ³ elektrik, H ₂ O ₂ ve bakım maliyetleri dahil
Calgon rayox Enox	Foto-fenton	Elektronik Endüstrisi atıksuyu (KOİ deşarj Limiti yakalanmıştır)	KOİ= 3000 mg/l UV dozu = 160 kWh/m ³	44 USD/m ³ elektrik, H ₂ O ₂ , katalizler, pH ayarlama ve bakım maliyetleri dahil
Calgon rayox	UV / H ₂ O ₂	Kimya Endüstrisi atıksuyu	KOİ= 1000 mg/l NDMA= 600µg/l Q=380 L/dak	1,1 USD/m ³
WEDECO	UV / O ₃	Sızıntı Suyu	KOİ= 900 mg/l Q=8 m ³ /sa 1kW Lamba, HRT 1,2 sa. %90 giderim verimi	6,80 USD/m ³ (İlk yatırım, işletme ve bakım maliyetleri dahil)

Birgöl ve ark. tekstil endüstrisi atıksularına uygulanan arıtma proseslerini ve bu proseslerin maliyet boyutunu incelenmişlerdir. Bu çalışma kapsamında araştırılan proseslerin işletme maliyetleri çizelge 2.11'de görülmektedir. Maliyet hesaplarında işletme maliyetlerinin içinde atıksuyun pH değerinin istenen aralığa ayarlanması için gerek olan asit ve baz maliyeti, karıştırıcıların tüketeceği elektrik maliyeti, koagülan maddelerin maliyeti, ozon oksidasyonu için harcanan elektrik maliyeti gibi maliyetler göz önünde bulundurulmuştur[Birgöl ve Solmaz, 2007].

Çizelge 2.11. Tekstil endüstrisi atıksularına uygulanan arıtma proseslerinin işletme maliyetleri[Birgöl ve solmaz, 2007].

Kimyasallar	Birim	Maliyet (\$)	Proses	Max. Giderme Verimi (%) KOİ - Renk	Arıtma maliyeti (\$/m ³)
FeSO ₄ . 7H ₂ O	kg	0.35	FeSO ₄ ile koagülasyon	68 - 80	0.20
FeCl ₃ . 6H ₂ O	kg	0.43	FeCl ₃ ile koagülasyon	64 - 77	0.19
Alum	kg	0.32	Alum ile koagülasyon	60 - 77	0.21
Ozon	kg	2.42	Ozonlama	51 - 98	4.94
H ₂ O ₂	kg	0.51	Fenton	52 - 96	0.59
Elektrik	kW/h	0.0629	Fenton-like	45 – 94	0.57
H ₂ SO ₄	kg	0.2			
NaOH	kg	0.2			

Bu araştırmada İOP'den fenton prosesi ile ozonlama prosesi birbirine oldukça yakın sonuçlar vermekte olup, işletim kolaylığı, ilk yatırım masrafları ve işletme masrafları dikkate alındığında tekstil atıksularından KOİ ve renk giderimi için fenton prosesinin daha uygun olduğu görülmektedir. Ayrıca koagülasyon proseslerinde KOİ ve renkte oldukça yüksek giderim olmasına rağmen koagülant miktarının fazla olması bu prosesin en önemli dezavantajıdır[Birgöl ve Solmaz, 2007].

Sonuç olarak ileri oksidasyon prosesleriyle yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında elde edilen giderim verimlerinin geleneksel arıtma yöntemleriyle yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında elde edilen giderim verimlerine göre çok daha yüksek olduğu ve kirletici miktarlarını deşarj kriterlerine indirdiği, dolayısıyla bu proseslerin endüstriyel atıksuların arıtımında başarıyla uygulandığı ortaya konmuştur.

Yapılan bu araştırmalar kapsamında, ileri oksidasyon proseslerinin diğer proseslere olan üstünlükleri aşağıdaki gibi verilebilir:

1. İleri oksidasyon prosesleri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerini üretmekte ve bu radikallerle ortamdaki organik bileşenler reaksiyona girmektedir. Bu reaksiyon sonucunda pek çok organik bileşenin, son ve kararlı ürünler olan su ve karbondioksite kadar oksidasyonu mümkün olabilmektedir. Dolayısıyla arıtma verimi diğer proseslere oranla çok daha yüksek olmaktadır.
2. Klasik arıtma proseslerinde karşılaşılan çamur oluşumu ve çamur bertarafının meydana getirdiği sorunlar ve ek maliyetler bu tip proseslerde neredeyse yok denecek kadar az olmaktadır.
3. Hidroksil radikalleri ile organik bileşenler arasındaki reaksiyonun gerçekleşme süresi özellikle biyolojik arıtma proseslerine göre daha kısadır. Böylece kirleticilerin giderimi daha kısa sürede sağlanmaktadır.
4. İleri oksidasyon proseslerinin diğer arıtma proseslerine oranla çok daha az alana ihtiyaç duyması nedeniyle arıtma tesisi alanı için yapılacak harcamalar daha az olmaktadır.
5. Bu İOP'ler de sağlanan yüksek orandaki arıtma verimiyle, atıksudaki kirleticiler büyük bir oranda giderilebilmekte ve iyi kalitede geri kazanılmış su elde edilebilmektedir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Çalışma

Bu tezin birinci aşamasında, kimyasal biriktirme yöntemi ile amonyum çinkat çözeltisinde değişik materyaller üzerine ince film ZnO fotokatalizörler hazırlanmıştır. İkinci aşamada fotokatalizörlerin performansları (aktiviteleri) model bileşik olarak Acid oranj 52 boyası kullanılarak bir fotoreaktör sisteminde test edilmiştir. Fotokatalitik performansı yüksek olan fotokatalizörlerin seçimi ve hazırlanmasını takiben endüstriyel kullanımı yaygın ticari bir tekstil boyası olan Reactive Red 180'nin fotokatalitik bozundurmasına yönelik proses değerlendirme ve kinetik modelleme çalışmaları yapılmıştır.

3.2. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Maddeler

3.2.1. Fotokatalitik Test Sistemi

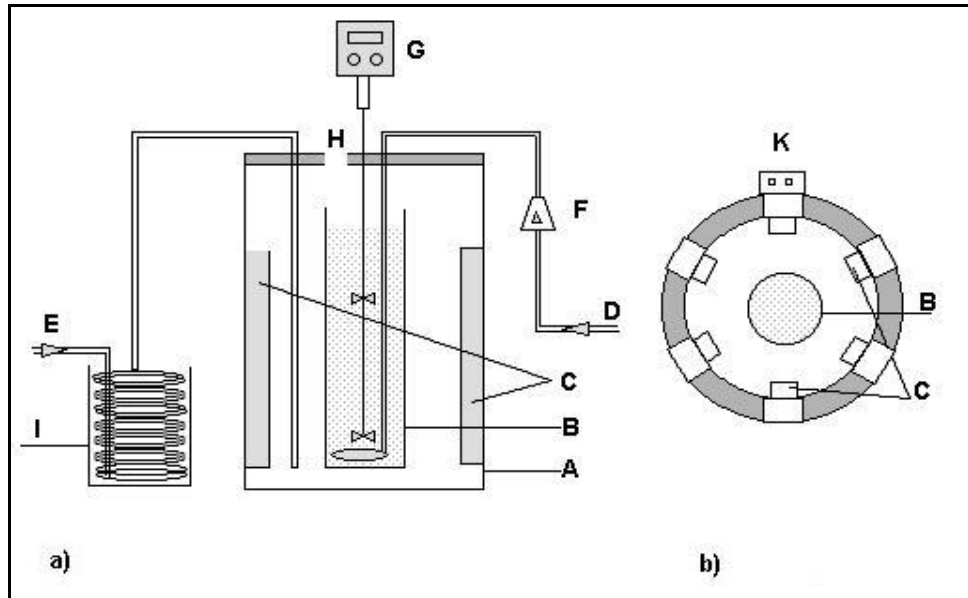
Deneylerde slurry (çamur tip) ve ince film olmak üzere iki tip fotoreaktör sistemi kullanılmıştır. Birinci olarak toz ZnO katalizörün çözelti içinde süspanse halde bulunduğu çamur tip (slurry) fotoreaktör sistemidir. Bu reaktörde reaksiyon kabı mekanik bir karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılarak, süspansiyondaki ZnO partiküllerinin homojen dağılımı sağlanmıştır. İkinci olarak ise ZnO katalizörün çeşitli materyaller üzerine kaplanan ince film fotoreaktör sistemidir.

Fotokatalitik test sistemleri kuvars fotoreaktör, UV lamba düzeneği ve UV-Vis spektrofotometreden oluşmaktadır. Her iki sistemdede, kendi tasarımı olan bir fotoreaktör kullanılmıştır. Şekil 3.1' de görülen kesikli tip slurry fotoreaktör UV lamba sisteminin dış kısmı parlak krom çelikten yapılmış olup, yüksekliği 300 mm, çapı 100 mm olan bir silindir şeklindedir. Silindirin iç yüzeyine eşit aralıklarla, ayrı ayrı kontrol edilebilen, 6 adet UV lamba yerleştirilmiştir. UV lambaların ışık şiddetleri online proses kontrolüne uygun OPM-1 (Optical Process Monitor) ışık ölçer (Ek 3) ile belirlenmiştir. Tüm lambalar açık iken (toplam elektrikselsel güç $6W \times 6 = 36W$) maksimum ışık şiddeti 1.85 mW/cm^2 'dir [Bayramoğlu ve ark., 2009]. Şekil 3.2'de ise slurry fotoreaktör sistemi şematik olarak gösterilmektedir. Toz

Çinko oksit ile yapılan deneylerde karıştırma işlemi reaktörün üst kısmından gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Toz katalizörlü deneyleri için fotokatalitik reaktör deney sistemi

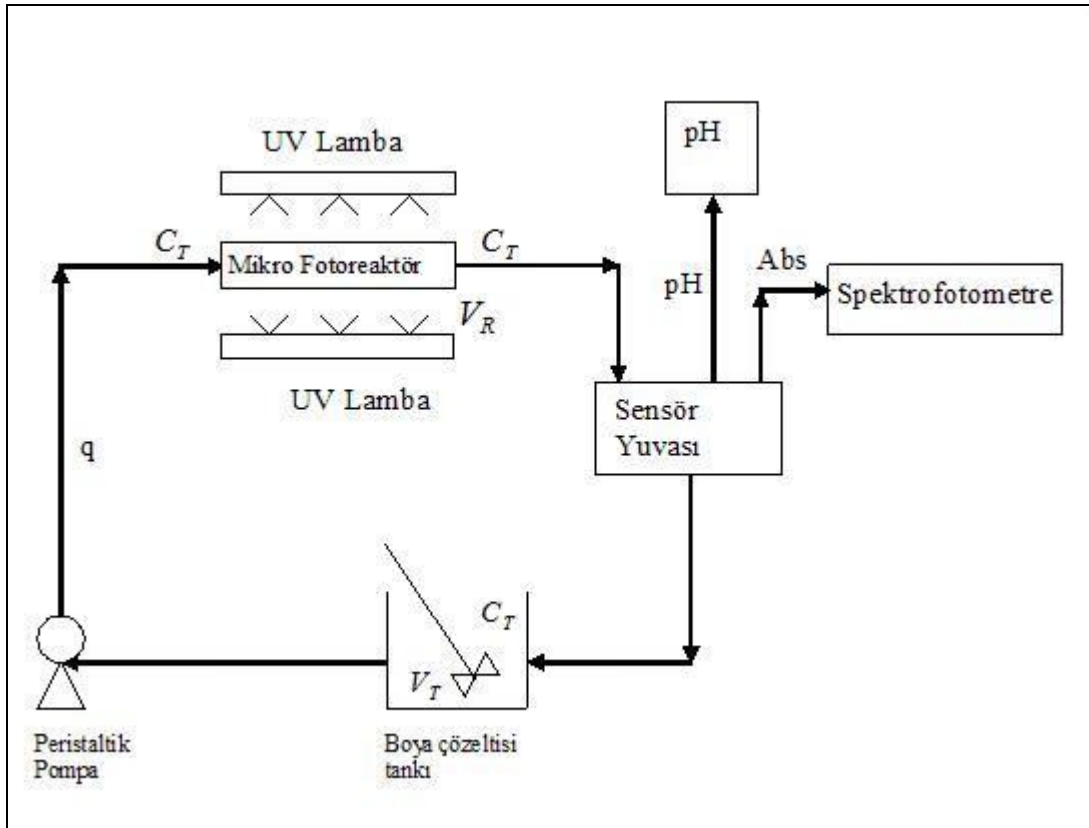


Şekil 3.2. Toz katalizörlü deneylerde kullanılan deney sistemi a.) Önden görünüş b.) Üstten görünüş **A.** Reaktör düzeneği, **B.** Kuvars cam reaktör, **C.** UV lambalar , **D,E.** Hava girişi **F.** Debimetre **G.** Karıştırıcı, **H.** Numune alma noktası **I.** Buz Banyosu, **K.** Açma kapatma butonları

Bu sistem için kuartz cam reaktörün yüksekliği 250 mm, çapı 45 mm, toplam hacmi 400 cm^3 'tür.

İnce film fotoreaktör deney sisteminde iç duvarı ZnO kaplanmış 250 mm boyunda çeşitli ebatlarda (i.ç = 4, 6, 8, 10, 12, 18 mm) boru tip reaktörler lamba sistemi merkezine yerleştirilmiştir. Fotoreaktörler UV ışınının tamamına yakınına geçirmesi için için kuvars camdan seçilmiştir. Deneylerde ayrıca boru tip dolgulu fotoreaktör de kullanılmıştır. Bu reaktör de 250 mm boyunda ve iç çapı 18 mm'dir. Aktif reaktör hacmi 55 cm^3 ve ara tank ile birlikte toplam hacim 100 cm^3 'tür.

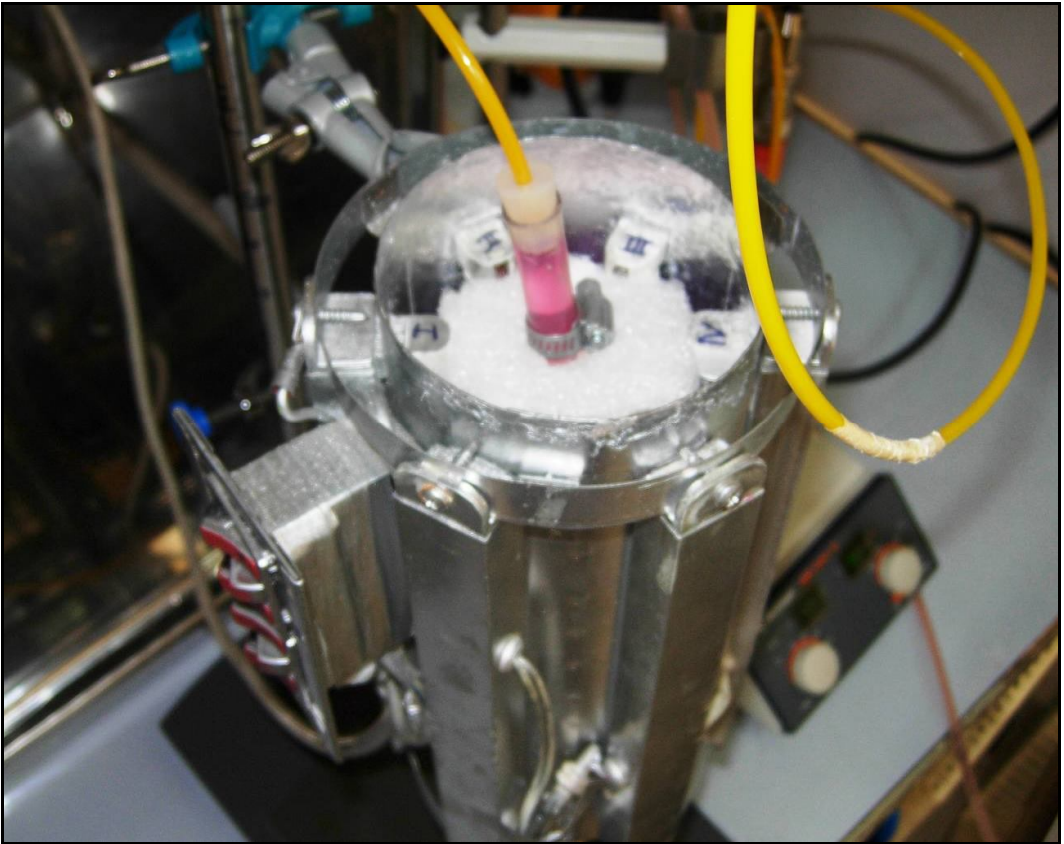
Deneylerde oksidasyon için gerekli oksijen için tank içine bir difüzör vasıtasıyla belirli debide hava beslenerek sağlanmaktadır. Deney düzeneği şekil 3,3'de ve fotoğrafı şekil 3.4ve 3.5'de gösterilmektedir. Işınlanmadan önce adsorpsiyon desorpsiyon dengesini sağlamak amacıyla 30 dak karanlıkta boya çözeltisi sirküle edilmiştir.



Şekil 3.3. İnce film mikro fotoreaktör sisteminin şematik gösterimi

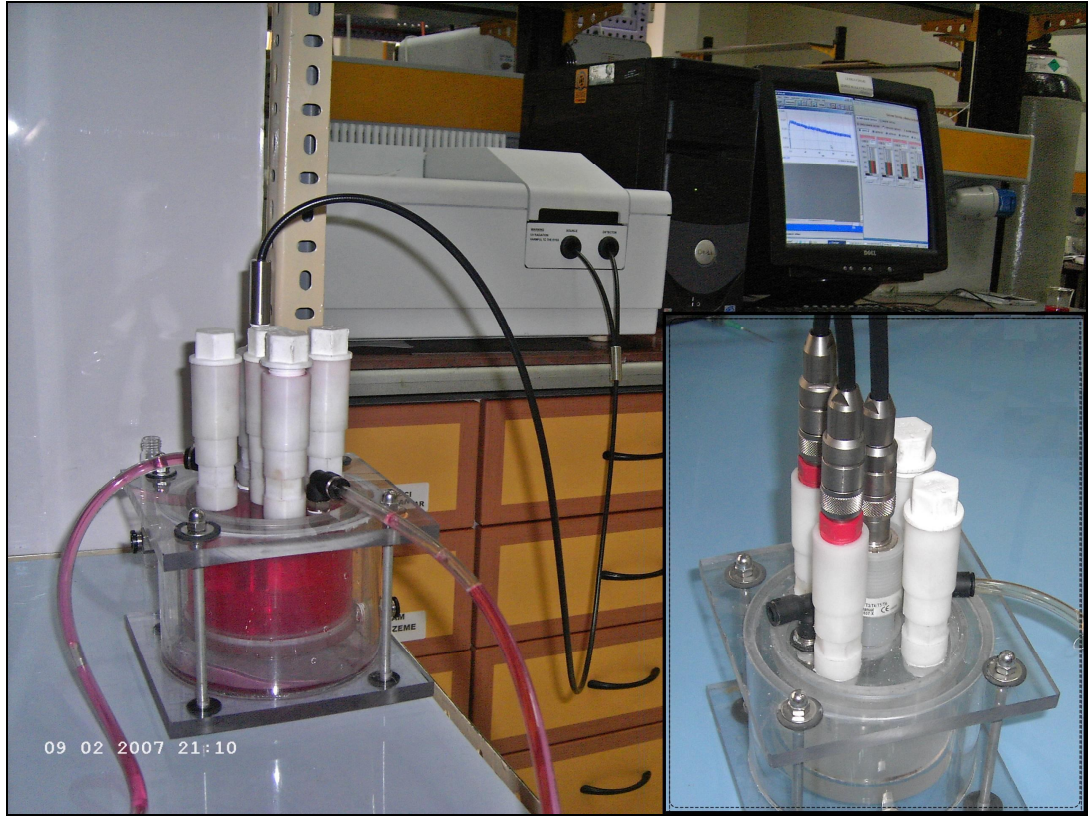


Şekil 3.4. İnce film fotoreaktör sistemi deney düzeneği fotoğrafı



Şekil 3.5. Mikro fotoreaktör ve UV lamba sistemi yakından görünüş fotoğrafı

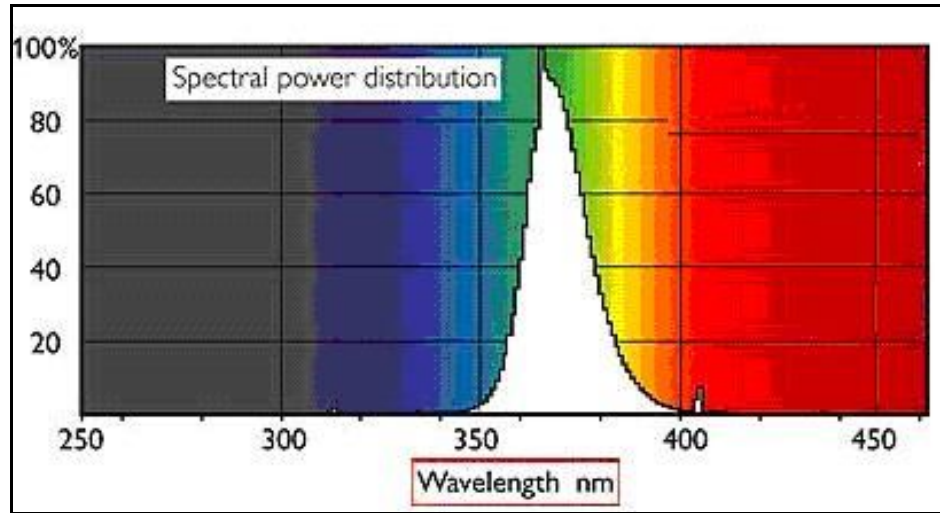
Ayrıca şekil 3.6’da görülen sensör yuvasına sistemde çözünmüş oksijen, pH ve sıcaklık ölçebilmek için uygun probalar yerleştirilmiştir.



Şekil 3.6. Fotokatalitik reaktör deney sistemi online ölçüm sensör yuvası

Reaktörde lambalardan kaynaklanan sıcaklık artışını önlemek için, cam fotoreaktör ile silindirik krom metal arasındaki boşluğa soğuk hava verilerek çözelti sıcaklığı 25 ± 1 °C’de sabit tutulmaktadır.

Fotoreaktör sisteminde homojen ışık ortamı oluşturmak için ışık kaynağı olarak, uzunlukları 228.6mm (9 inc) olan 6 adet 6 W’lık General Electric UV lambalar F6T5/BLB Black Light UV lambalar kullanılmıştır. Şekil 3.7’de UV lambanın emisyon spektrumu gösterilmiştir. Lamba 365 nm UV ışını yaymaktadır.



Şekil 3.7. General Electric UV lamba F6T5/BLB Lambanın Emisyon Spektrumu

3.2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.2.2.1. Endüstriyel Tekstil Boyaları

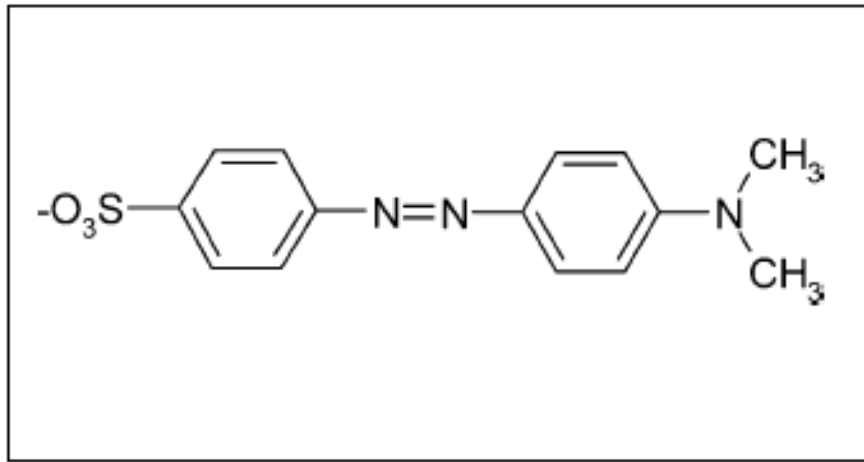
Deneylerde çeşitli materyallara kaplanan ZnO ince filmlerin aktivite testi için model bir organik boya Acid oranj 52 (metil oranj) ve ticari tekstil boyası Reactive Red 180 boyar maddeleri seçilmiştir. Ayrıca bu boyar maddelerden özellikle Reactive Red 180 yoğun bir şekilde tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Bu endüstrilerin renkli atık suları, hem doğrudan alıcı su ortamlarına verilmeleri durumunda kontrolsüz anaerobik koşullarda toksik ve kanserojen aromatik aminleri oluşturmaları hem de estetik görünimleri bozmaları bakımından çevreye zarar vermektedir. Dünyada yılda yaklaşık olarak 700.000 ton boya üretilmektedir. Bunların yaklaşık % 50'sini azo boyarmaddeler oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisinde, doğal ve sentetik malzemeleri boyamada yaygın olarak kullanılan azo boyarmaddeler; azot-azot çift bağ ($-N=N-$) yapısındadır ve biyolojik olarak aerobik koşullarda giderilememektedir. Anaerobik koşullarda ise renk giderimi azo bağların kırılması ile sağlanmakta, ancak bu durumda boyarmaddeden daha toksik aminler oluşmaktadır. Bu nedenle bu tez kapsamında üstte adı geçen boyar maddelerin fotokatalitik reaktör sisteminde ince film ZnO ile renk gidermelerinin araştırılması için seçilmişlerdir.

Aşağıda kullanılan boyaların karakteristik özellikleri yer almaktadır.

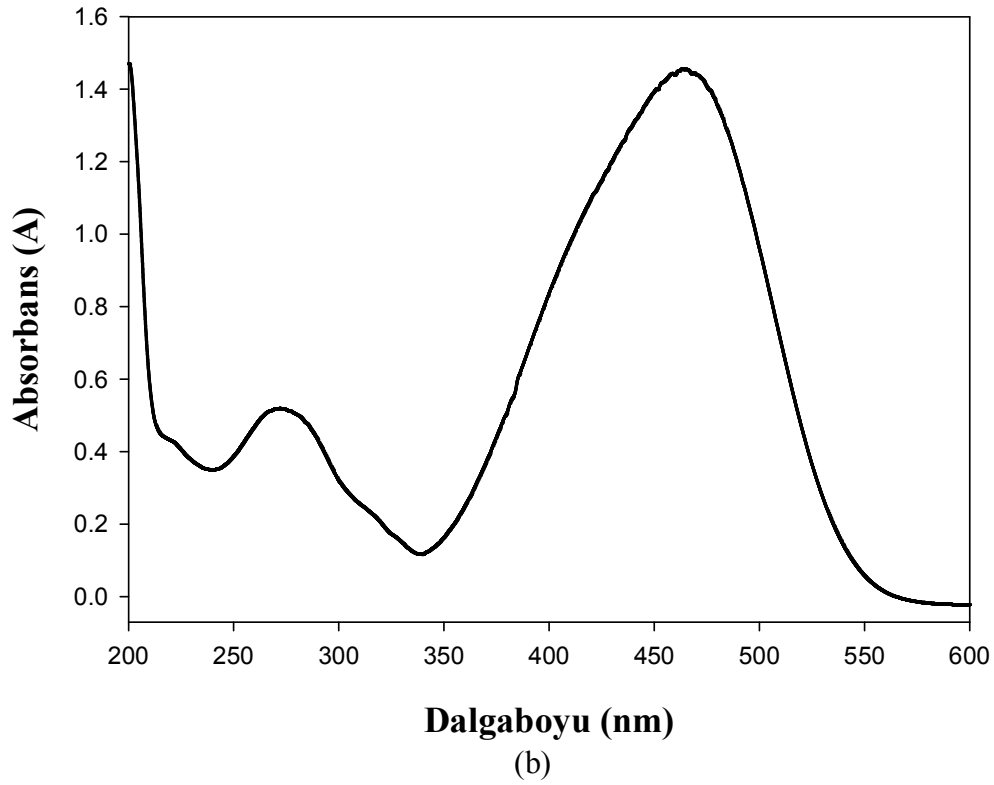
a. Acid oranj 52 (Metil oranj)

Bu tezde hazırlanan ZnO ince film fotokatalizörlerin katalitik verimlerinin araştırılması için model bir organik bileşik olarak, bu tür çalışmalarda standart olarak kullanılan ve tipik bir diazo boyarmadde olan Acid oranj 52 seçilmiştir. Acid oranj 52 (Metil oranj) literatürde fotokatalik oksidasyon çalışmalarında filmlerin aktivitesi, reaktör ve katalizör türü gibi sistem değişkenlerin renk giderme performansına etkilerinin araştırılması nedeniyle bu tez kapsamında kullanılması uygun bulunmuştur.

Şekil 3.8’de Acid oranj 52 boyasının organik yapısı ve UV–visible absorbans spektrumu gösterilmiştir. Bu bileşik asit ortamında kırmızı baz ortamında ise turuncudur. Boya çözeltisi UV-Vis spektrumunda 270 nm ve 464 nm de iki maksimum pik göstermektedir. Diğer adı “p-dimethylamino-azobenzenesulfonic acid” ve Color Index C.I. Acid Oranj 52 olarak bilinmektedir. Molekül formülü $C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$ ve mol tartısı $327.33 \text{ g mol}^{-1}$ ’dür.



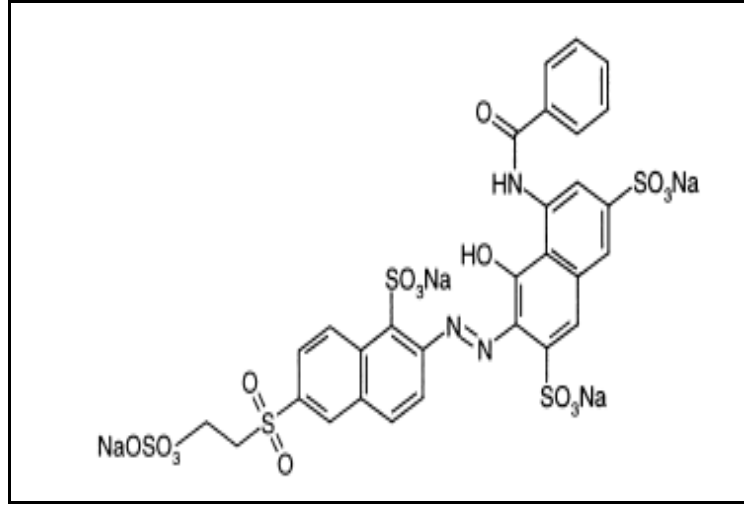
(a)



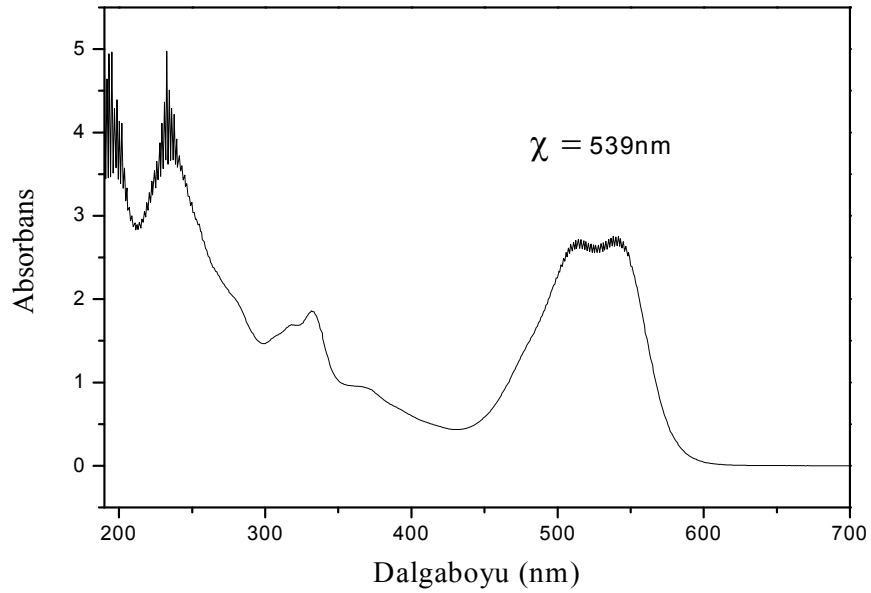
Şekil 3.8. Acid oranj 52'nin. (a) molekül yapısı (b) UV–visible absorbans spektrumu (boya konsantrasyonu 20 mg/L, pH 7)

b. C.I. Reactive Red 180 (Remazol Red F3B)

Çalışmanın ikinci kısmında tekstil atıksuyu simüle etmesi için sektörde çok kullanılan ve yüksek molekül ağırlıklı bir boya olarak Reactive Red 180 (Remazol Red F3B) boyası kullanılmıştır. C.I. Reactive Red 180 (M.T.=933, teorik TOC= 0.373g/g boya) Dystar firması tarafından üretilmektedir. Molekül formülü $C_{29}H_{19}N_3O_{17}S_5.4Na$ şeklindedir. Şekil 3.9'da Reactive Red 180 (RR180) boyasının organik yapısı ve UV–visible absorbans spektrumu gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil. 3.9. Reactive Red 180'nin (a) molekül yapısı (b) absorbans spektrumu (pH 7.0; boya konsantrasyon 150 mg/l)

3.2.2.2. Diğer Kimyasal Maddeler

Denemeler sırasında ZnO kaplama kimyasalları ve taşıyıcıların temizleme prosedürü gibi çeşitli amaçlarla kullanılan kimyasal maddeler aşağıda sıralanmıştır. Ayrıca kimyasal yöntemle pürüzlendirme işleminde % 50 NH_2HF_2 , %10 NH_4Cl ,

%20 CaSO_4 %20 NaCl ve %33 HCl çözeltisi bileşiminde bir kimyasal karışım kullanılmıştır.

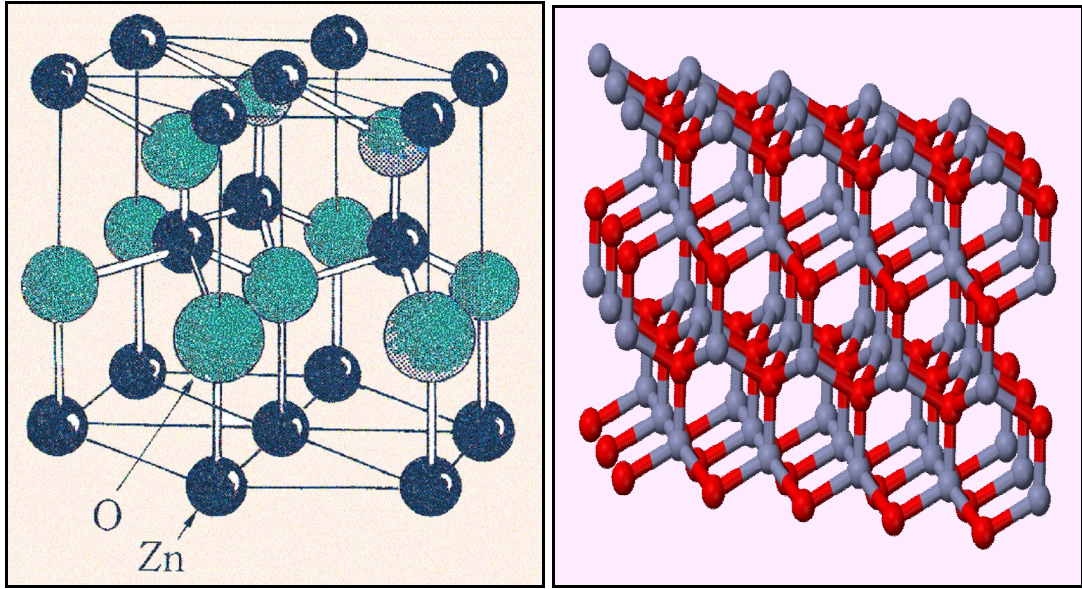
1. Amonyum Hidroksit (NH_4OH)
2. Çinko Asetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
3. Çinko Sülfat (ZnSO_4)
4. Potasyum bikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
5. Sülfürik Asit (H_2SO_4)
6. Hidroklorik Asit (HCl)
7. Çinko Oksit (ZnO)
8. Aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)
9. Etil Alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
10. Amonyum bifluoride (NH_2HF_2)
11. Amonyum Klorür (NH_4Cl)
12. Kalsiyum Sülfat (CaSO_4)
13. Sodyum Klorür (NaCl)
14. Hidroklorik Asit (HCl)

3.2.3. Fotokatalizör olarak ZnO ve özellikleri

ZnO , hem mikroelettronik hem de optoelettronik aletlerde, pek çok uygulama için çok ilginç bir materyaldir. Oda sıcaklığında yaklaşık 3,0-3,4 eV luk direkt band geçişli yasak enerji aralığına sahip bir yarıiletken oksittir [Bourguine et al., 2002]. ZnO , UV ışınını absorbe ederek band geçişlerini gerçekleştirmektedir. Bu özelliğinden dolayı TCO (geçirgen iletken oksit) ince film olarak kullanılabilir. Son yıllarda yapılmış olan metal oksit çalışmalarında ZnO optiksel ve elektriksel özellikleri, yüksek kimyasal ve mekanik kararlılıkları, doğada çok fazla bulunması ve buna bağlı olarak da çok düşük fiyatlı bir madde olması nedeniyle diğer TCO'lar (ITO ve SnO_2) ile karşılaştırıldığında tercih sebebi olmaktadır [Ashour et al., 2005].

ZnO pahalı olmayan n-tipi bir yarıiletkendir ve elektriksel özellikleri ısıtma işlemi veya uygun katkı ile tamamen değiştirilebilmektedir. UV-VIS spektrumu verimli bir soğurum kenarına sahip ZnO , iletken bir malzemedir ve iletkenliği tavlama ve katkılandırma ile kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Katkı atomu olarak

genelde Sn^{+4} , Al^{+3} , In^{+3} ve Ga^{+3} kullanılmaktadır [Sanchez-Juarez et al., 1998]. Katkılı ZnO ince filmlerinin kullanıldığı pek çok uygulama alanı bulunmaktadır. ZnO ince filmler düşük maliyetinden, zehirli olmamasından ve kolayca katkılandırılmasından dolayı araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Şekil 3.10'da verildiği gibi ZnO bileşiği hekzagonal yapıda kristallenmektedir[Eren, 2006]. Hekzagonal wurtzite ($c=5.205\text{\AA}$, $a= 3.249\text{\AA}$) yapıya sahip ZnO ince film, c eksenini boyunca tane yönelmesi göstermekte ve görünür bölgede %80-90 saydam ve geçirgen özellik sergilemektedir[Gül, 2002]. Toz ZnO bileşiği şekil 3.11'da gösterilmektedir. Ayrıca ince filmlerde çinko oksidin "wurtzite" yapısını koruduğu ve tanecik boyları 50-300 Å aralığında yer aldığı gözlemlenmiştir [Fend, 1993].



Şekil.3.10. Hekzagonal yapıdaki ZnO bileşiğinin kristal yapıları



Şekil 3.11. Toz ZnO bileşiği

ZnO bileşiği görünür bölgede yaklaşık %80 - %90 optik geçirgenliğe ve 10^{-3} - 10^{+2} Ωcm bölgesinde bir elektriksel dirence sahiptir. Serbest taşıyıcı yoğunluğu 5×10^{17} - 3×10^{19} m^{-3} , mobilite $180 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ve kırılma indisi 1.95-2.1 arasında değişmektedir [Major et al., 1983].

Bu tezde çeşitli geometrik şekilli destek malzemeler(substratlar) üzerine ZnO ince film hazırlanmıştır. Aynı zamanda ince filmin ZnO'in aktivitesinin mukayesesi için toz katalizör olarak mercek ZnO kullanılmıştır. Bu ince film fotokatalizörlerin karakterizasyonları için XRD, SEM, AFM, EDX'leri incelenmiştir. Toz ZnO için partikül çapı dağılımı ve optik yüzey hesapları yapılmış, diffuse reflektans spektrumları alınmıştır. Düz cam plakalar üzerinde ince filmlerin absorbans spektrumları alınarak band gap hesapları yapılmıştır. Ayrıca üretilen ince filmin temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

ZnO'in fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda çizelge 3.1'de gösterilmiştir. Çinko oksitin su içinde çözünürlüğü oldukça düşüktür. Fakat ZnO amfoterdir; hem asit hem de alkali ortamda çözünabilmektedir. ZnO doğada zincite minerali olarak

bulunmaktadır. ZnO sıcaklık ile renk değiştiren özelliğe (Thermochromism) sahiptir. Isıtıldığında beyazdan sarıya dönmektedir.

Çizelge 3.1. ZnO fiziksel ve kimyasal özellikleri

Parametre	Özellik
Fiziksel hali	Katı
Renk	Beyaz
pH değeri (50 g/L H ₂ O 20 °C)	~ 7 (çamur)
Erime noktası	1975 °C
Kaynama noktası	Uygulanamaz (süblime)
Yoğunluk (20 C)	5.61 g/cm ³
Nispi yoğunluk	~200-700 kg/m ³
Su içindeki çözünürlüğü (25 °C)	0.0005g/L

Toz çinko oksidin partikül çapı dağılımı ek 1’de görölmektedir. Partikül size dağılımı cihazı ile yapılan analizde çinko oksidin ortalama tane boyu 1.99 µm ve spesifik (optik) yüzey alanı 3.47 m²/g olarak bulunmuştur.

3.2.4. Karakterizasyonda kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

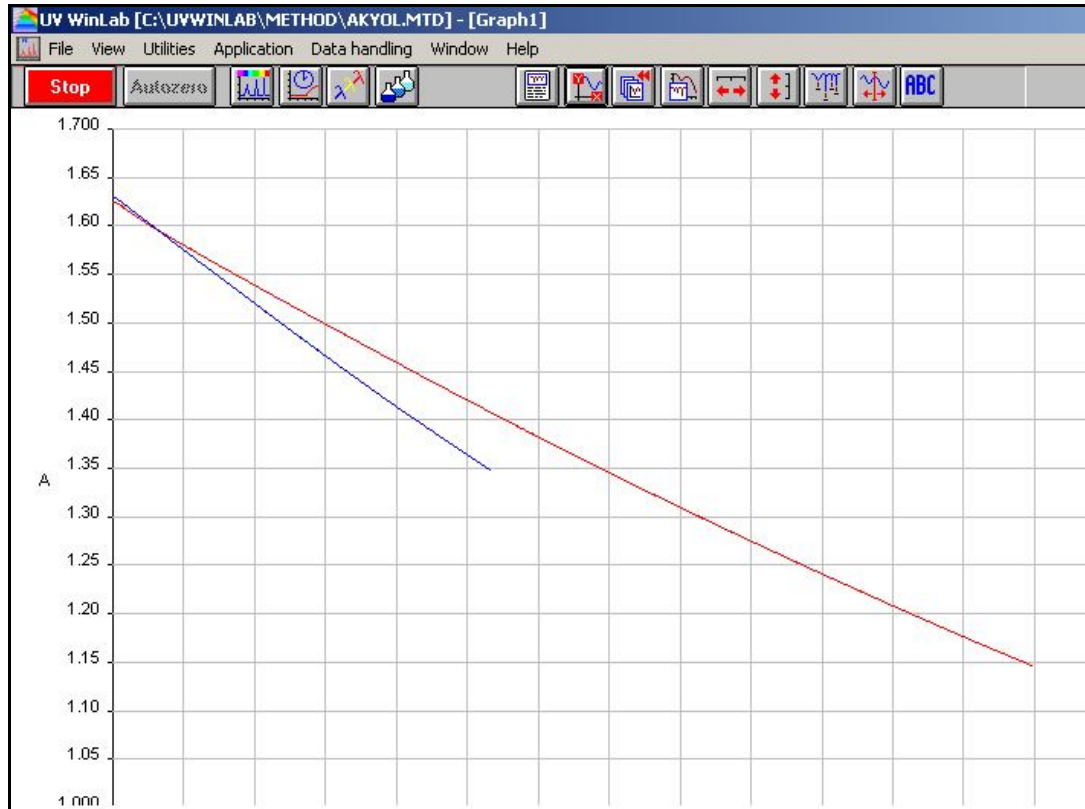
3.2.4.1. UV-VIS Spektrofotometre

Bir UV-VIS (mor ötesi ve görünür bölge) spektrometresi ışık kaynağı, bir monokromatör (dalga boyu seçicisi) ve dedektörden oluşmaktadır. Dedektörde elektrik sinyaline dönüşen optik sinyal bir kaydedici ya da galvanometre ile ölçölmektedir. Bu cihazlarda ışık kaynağı olarak tungsten fitilli lambalar, ksenon ark lambaları, döteryum ve hidrojen lambaları kullanılmaktadır. Soğurulmanın ölçölmesi sırasında, ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilmektedir. Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini sağlayan düzenek monokromatör (dalga boyu seçicileri) adını almaktadır. Monokromatör olarak prizma ya da optik ağı adını alan parçalar kullanılmaktadır. Daha sonra tek dalga boyuna ayrıştırılmış olan ışık numune üzerine düşmektedir. Burada eğer fotonun enerjisi, enerji bant aralığından daha

büyük ise fotonlar soğurulur, enerji bant aralığından daha küçük ise fotonlar soğurulmadan direk geçmektedir.

Maddeden geçen ışığın ne kadar soğurulduğunu anlamak için geçen demet şiddetini ölçmek üzere düzeneğe dedektör yerleştirilmiştir. Mor ötesi ve görünür bölgede kullanılan üç türlü dedektör bulunmaktadır. Bunlar, fotovoltaiik dedektörler, fototüpler ve foto çoğaltıcı tüplerden oluşmaktadır.

Spektrofotometre, değişik fazda saf-karışım halde maddelerin kalitatif karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, Lambert–Beer kanununu temel alarak çözelti içeriğindeki madde konsantrasyonunun kantitatif olarak bulunmasında kullanılmaktadır.

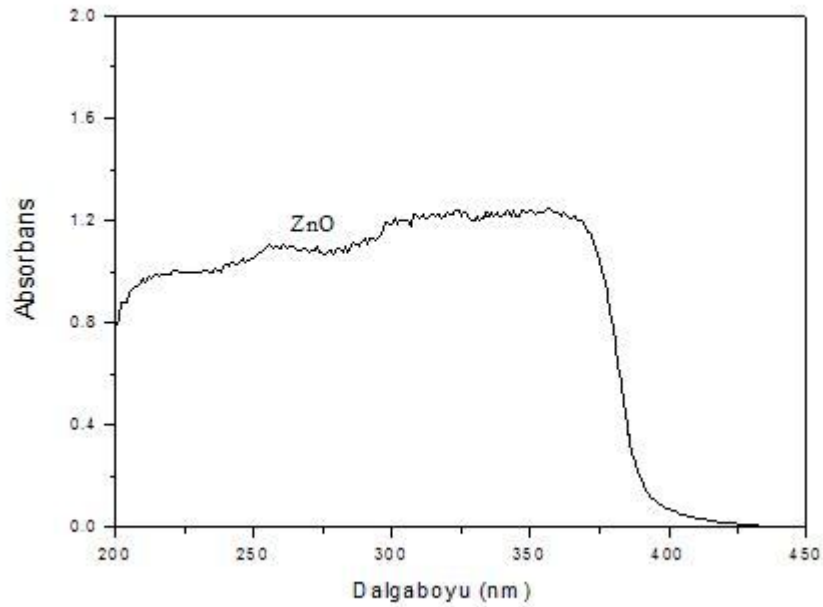


Şekil 3.12. Acid oranj 52 boyasına ait online absorbans- zaman grafiğini görüntüsü

Bu tez kapsamında kullanılan UV-Vis spektrofotometrenin flow through hücresi ve fiber optik probu sayesinde fotokatalitik test sisteminde arıtılan kirleticinin absorbans-zaman grafiğini online izlenebilirliğini sağlamaktadır. Üstte

şekil 3.12’de yapılan deneylerde online absorbans-zaman grafiğinin bilgisayar görüntüsü görülmektedir.

Ayrıca bu UV-Vis spektrofotometre vasıtasıyla yapılan diffuse reflectans analizinde ZnO’in dalga boyu - absorbans grafiği şekil 3.13’da görülmektedir. Bu analizde ZnO yaklaşık 200 - 400 nm dalga boyuna kadar ışığı absorblamaktadır. Bununla birlikte 360 nm dalga boyuna sahip ışınları maksimum absorbladığı açıkça görülmektedir. Dolayısıyla ZnO için ışınların fotokatalitik açıdan en etkin olduğu UV-A bölgesi olduğu anlaşılmaktadır.



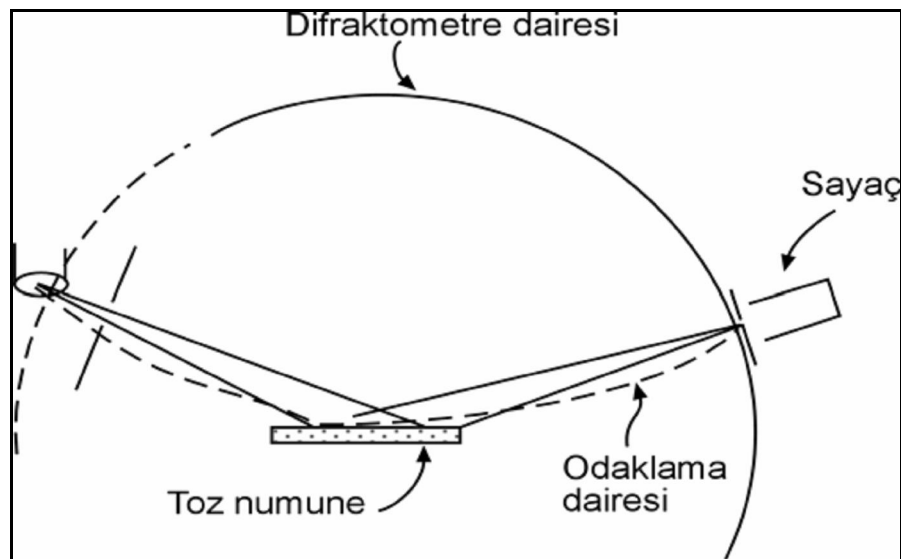
Şekil.3.13. Toz ZnO örneğin diffuse reflectans spektrumu

3.2.4.2. Toz Kırınım Difraktometresi (XRD)

XRD kristal malzemelerin karakterizasyonu için güçlü bir tekniktir. Teknik tipik olarak tek kristallerin latis parametreleri analizi veya fazı, sertlik derecesi ve hatta gerilim polikristal materyallerinin(örnek tozlar) analizinde kullanılmaktadır. Bu cihazlar malzemenin kristal yapıda olup olmadığı, kristal yönelimleri, ortalama tanecik boyutları, kristal kusurları gibi malzeme hakkında bilgi vermektedir. Bu bilgi yapı üzerine gönderilen ışın demetlerinin malzemenin örgü düzlemlerinden

karakteristik açılarla saçılması yardımı ile oluşan spektrumdan elde edilmektedir. Elde edilen piklerle örgü içindeki atomik yerleşmeler saptanmaktadır. Bir toz difraktometre de numune etrafında dönecek şekilde, bir kol üzerinde hareketli bir sayaç bulunmaktadır. Numune sayaç ile aynı eksen etrafında döner; dönme hızı, sayacın dönme hızının tam olarak yarısıdır. Bundan dolayı, numune yüzeyi, her zaman gelen ve kırınımına uğrayan demetlerin tam ortasında yerleşik bulunmaktadır. Diğer bir deyimle, numune yüzeyi gelen ve kırınımına uğrayan demetlerle θ açısı ve sayaç ise gelen demet ile her zaman 2θ açısı yapmaktadır. Bu geometrik düzenin amacı; kırınımına uğrayan bütün demetleri, kırınım açısı ne olursa olsun sayacın önündeki aralığın üzerine odaklamaktır.

Şekil 3.14’de X ışınları kırınım difraktometresinin şematik görünümü sunulmaktadır.



Şekil 3.14. Toz kırınım difraktometresinin şematik görünümü

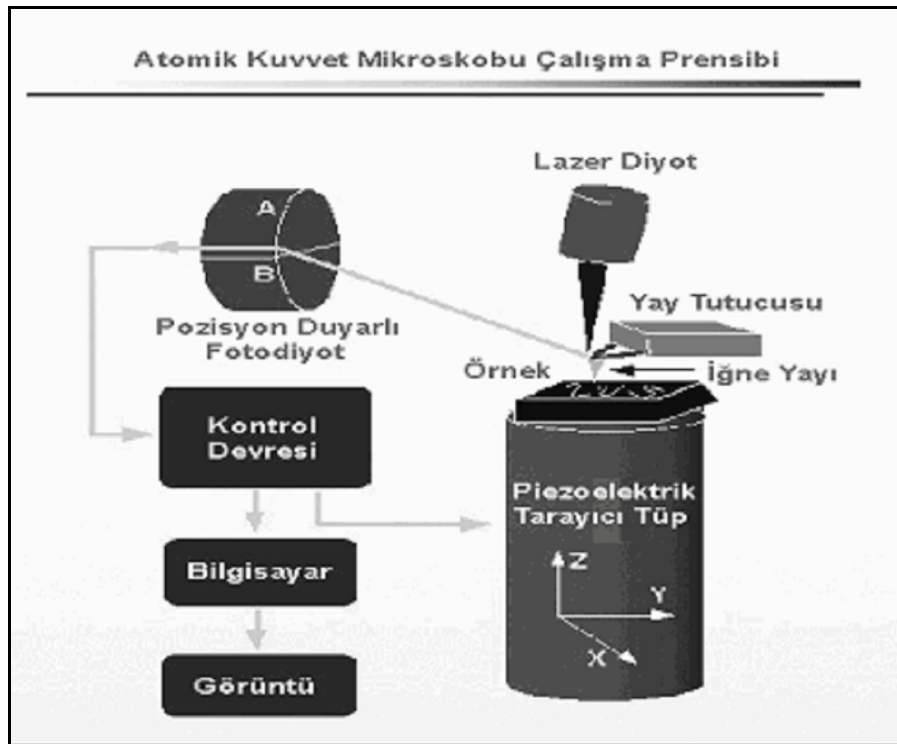
3.2.4.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Şekil 3.15’de şematik görünümü sunulan Atomik kuvvet mikroskobu, sıvı yada katı örneklerin yüzey topografisini nanometre (nm) seviyesinde görüntüleyebilen ve moleküler arası (nN, pN) ölçebilen bir sistemdir. Örnek ile iğne arasındaki kuvvet etkileşimi sonucu kaldıraç mekanizması nm ölçeğinde hareket etmektedir. Bu hareketten faydalanılarak bilgisayar ortamına aktarılan veriler,

yazılım aracılığı ile derlenerek ya örneğin görüntüsü elde edilmekte ya da iğne ile örnek arası etkileşimler ölçülmektedir.

AFM çalışma ilkesi özellikleri ve kullanım alanları aşağıdaki sunulmaktadır.

1. Hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla, yüzeyin yüksek çözünürlüklü üç boyutlu görüntüsü elde edilmektedir.
2. Örneğin iletken olma koşulu yoktur.
3. Örnek hazırlama, kullanım kolaylığı ve kapladığı hacim ile SEM'e alternatif bir mikroskopik tekniktir.
4. Hava, sıvı, vakum ortamlarında görüntüleme yapılabilir.
5. Biyolojik örnekler, kaplamalar, seramikler, kompozitler, camlar, metaller, polimerler ve yarıiletkenler gibi materyallerin yüzeyleri ayrıntılı görüntülenebilmekte ve elektriksel yük, manyetiklik, hidrofilik gibi çeşitli özellikleri belirlenebilmektedir.



Şekil 3.15. AFM çalışma prensibi

3.2.4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin

numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilmiştir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Bu teknik yaygın bir şekilde araştırmalarda ve geliştirme uygulamalarında kullanılmaktadır.

3.2.4.5. Diğer cihazlar

Toz çinko oksit ile yapılan mukayese deneylerinde süspande haldeki ZnO'ı çözeltiden ayırmak için Santrifüj (Nüve CN 090) kullanılmıştır. Ayrıca fotokatalitik test sistemine pH metre(WTW) ve karıştırıcı(Heidolph RZR 2021) bulunmaktadır.

Tez kapsamında faydalanılan cihaz ve ekipmanlar çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan cihaz ve ekipmanlar listesi

No	Cihaz	Model	Amaç
1	UV-Vis Spektrofotometre	Perkin Elmer	Absorbans ile renk takibi
2	Taramalı Elektron Mikroskobu, SEM	Philips XL30 SFEG	İnce film yapısal özellikleri incelenmesi
3	X-ışınları Kırınım Cihazı XRD	Rigaku Dmax 2200	Üretilen ince filmin Kristal yapısını değerlendirilmesi
4	Taramalı Prob Mikroskobu, AFM	Digital Inst.	Üretilen İnce Film Yüzey yapısını incelenmesi
5	Kontakt açısı ölçer	KSV 200 CAM	İnce film hidrofil özelliğinin tesbiti
6	Partikül boyut dağılımı	Malvern İns. Mastersizer 2000	Toz ZnO partikül dağılımı analizlenmesi
7	Monocromator	Triax 550 monocromator	ZnO band gap hesaplanması
8	Atomik Absorbsiyon Cihazı (AAS)	Perkin elmer SIMAA 6000	Destek üzerinde oluşturulan ZnO ince film miktarının saptanması

Tezde gerçekleştirilen deneyleri standart şartlar altında yürütmek için pH ve çözünmüş oksijen online olarak sürekli takip edilmiş ve bilgisayar destekli sistem

sayesinde kontrolü sağlanmıştır. Ek 2’de bilgisayar destekli kontrol sisteminin veri toplayıcı ekranının görüntüsü yer almaktadır.

3.2.5. İnce Film Hazırlama Metodu

3.2.5.1. İnce Film İçin Destek Materyalleri

Bu tezin ana amaçlarının başında, ucuz kimyasallar kullanarak ve kolay bir kaplama yöntemi ile ZnO ince film oluşturmaktır. Bu çerçevede belirlenen kriterlere uygun destek malzemesi ve kaplama yönteminin seçimi önceliklerin başında gelmektedir. Porselen ve cam (kuartz veya pyrex) destek malzeme olarak tercih edilmişlerdir. Destek yüzeyinin kimyasal yapısı, kristal yapısı, yüzey enerjisi gibi atomik boyuttaki özellikleri, ZnO kristallerinin kohezyon-adhezyon kuvvetleriyle yüzeye bağlanma derecesini etkileyen önemli hususlardır. Bu açılardan cam-seramik malzemeler uygun gözükmektedir. Makroskopik ölçekte ise, desteğin geometrik formu, fotokatalitik reaktörde katalizör yüzeyi/ çözelti hacmi oranını belirlemekte olup incelenmesi gereken başka bir önemli değişken olmaktadır.

Katalizör hazırlama prosesinin standardizasyonu ve ön optimizasyonu ile ilgili çok değişkenin varlığı (6–8 arası), arıtılacak boya çözeltisi, fotokatalitik proses şartları ve prosesin takibi açısından bazı kabulleri gerekli kılmıştır.

Tezde iç duvarı ince film ZnO ile kaplanmış 4, 6, 8, 10 ve 12 mm olarak 5 farklı iç çapta kuartz boru reaktörler kullanılmıştır. Reaktörlerin aktif yükseklikleri (UV radyasyon alanı içinde kalan) 18 cm olarak belirlenmiştir. Bu reaktörler şekil 3.16’te ve bunlara ait önemli özellikler çizelge 3.3’de verilmektedir.



Şekil 3.16. İç duvarı İnce film ZnO ile kaplanmış kuvars cam boru tip reaktörler

Çizelge 3.3. İç duvarı ince film ZnO kaplanmış boru reaktörlere ait genel özellikler

Boru reaktör iç çapı (mm)	Reaktör Hacmi (V) (cm ³)	Katalitik yüzey / Çözelti hacmi(Sv) (cm ² /cm ³)	Katalizör yükleme S _k (mg/cm ²)	Film kalınlığı (µm)
4 mm	2.3	9.8	0.87	1.55
6 mm	5.1	6.6	0.89	1.58
8 mm	9.1	5.0	0.83	1.47
10mm	14.1	4.0	0.77	1.37
12 mm	20.4	3.4	0.84	1.49

Ayrıca, 18mm çapta kuartz dolgulu tip reaktörde (Şekil 3.17); 6mm ve 8 mm çaplı 2 çeşit porselen halka (Şekil 3.18), 6mm ve 8mm çaplı 2 adet cam halka (Şekil 3.19), kırık cam (şekil 3.20), 1mm (şekil 3.21) ve 3 mm çaplı cam bilyeler (şekil 3.22) ve porselen parçaları (Şekil 3.23) destek (taşıyıcı) malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu materyallere ait önemli özellikler çizelge 3.4’de sunulmaktadır.

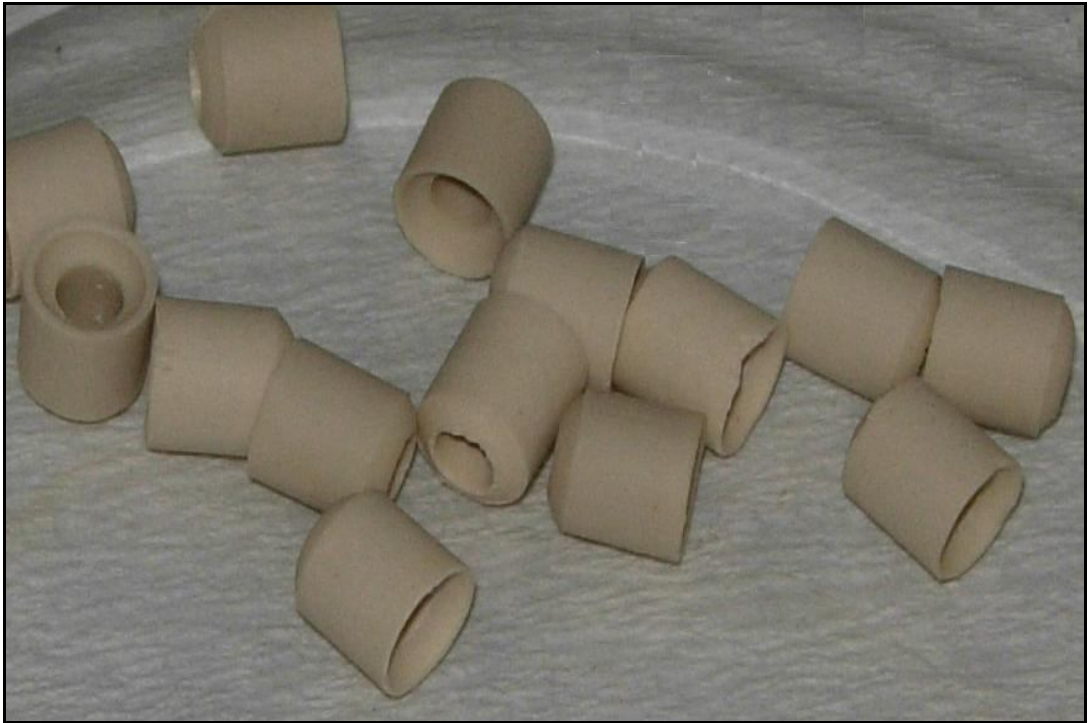
Çizelge 3.4'te spesifik yüzey, reaktöre 50-75 g dolgu destek malzemesi beslenmesinden dolayı birim miktar başına düşen yüzey alanı olarak tanımlanmıştır. Bu değer ortalama bir değer ifade etmesi için belirli adet destek malzemesi tartıldıktan sonra bir tanesi için katalitik yüzeyin ağırlığına oranı olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.4. Dolgulu boru tip reaktörde ZnO ince film kaplanmış destek malzemelere ait genel özellikler

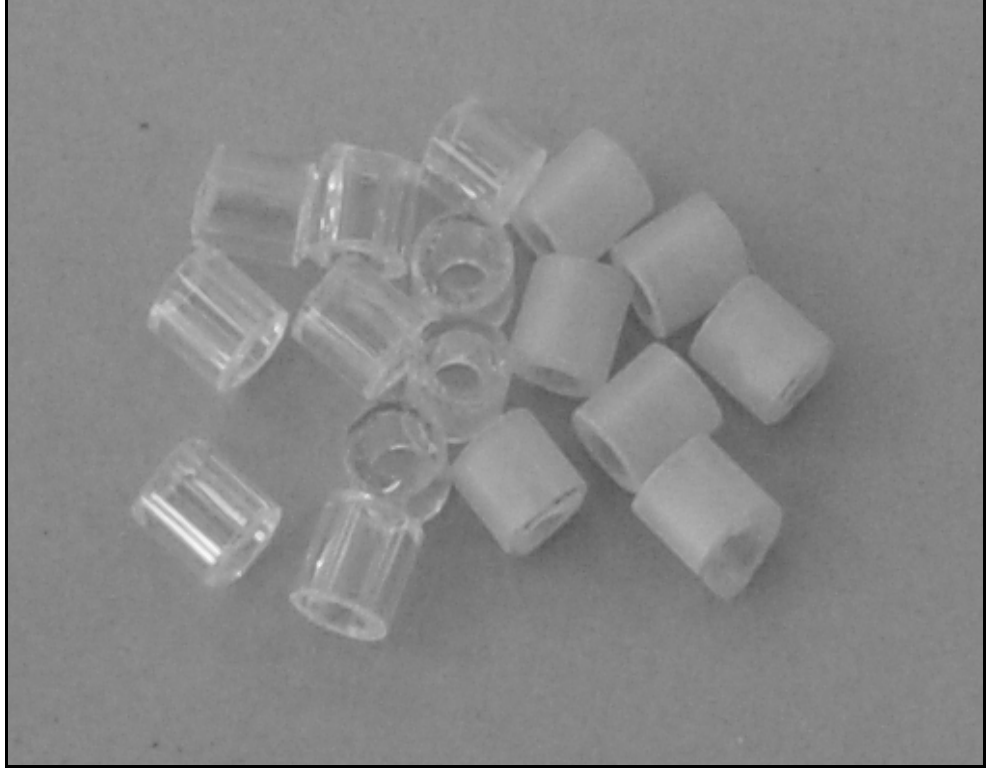
İnce Film Destek Materyalleri	Sipesifik yüzey (cm ² /g)	Katalitik yüzey / çözelti hacmi (Sv) (cm ² /cm ³)
Cam parçaları	6.1	11.4
Pürüzlendirilmiş cam boncuk(1 mm)	24.0	72.0
Orjinal cam boncuk (1 mm)	24.0	72.0
Pürüzlendirilmiş cam boncuk (3 mm)	8.0	30.0
Orjinal cam boncuk (3 mm)	8.0	30.0
Cam Halka (6 mm)	6.5	8.1
Cam Halka (8 mm)	8.4	7.1
Porselen Halka (6mm)	5.7	8.3
Porselen Halka (8mm)	4.5	4.2
Porselen parçaları	4.6	9.2



Şekil 3.17. İçi porselen boncuklarla dolu mikroreaktör



Şekil 3.18. Porselen halkalar (çap =6 mm)



Şekil 3.19. Orijinal ve ince film ZnO tutuklanmış cam halkalar (çap=6 mm)



Şekil 3.20. Kırık cam parçalar



Şekil 3.21. Cam bilyeler cam(çap=1 mm)



Şekil 3.22. Cam bilyeler (çap=3 mm)



Şekil 3.23. Kırık porselen parçalar

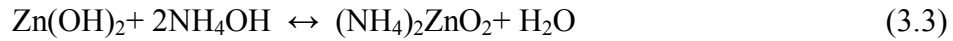
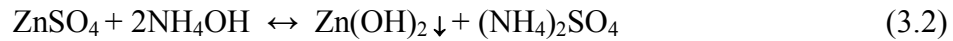
3.2.5.2. Kaplama Prosesi Ön İşlemler

Katalizör destek materyali olarak, düşük maliyetli ve atıksu ortamlarında inert olmaları nedenleriyle porselen ve cam maddeler seçilmiştir. Bu materyaller boncuk, kırılmış halde ve halka şeklinde olmak üzere değişik formlarda kullanılmıştır. Ayrıca, katalizörün taşıyıcı üzerinde daha sağlam tutuklanacağı düşünüldükçe kimyasal olarak pürüzlendirilmiş cam örnekler de kullanılmıştır.

Kaplama işleminden önce, tekrarlanabilir sonuçlar almak için elzem olan, taşıyıcılara standart temizleme metodu uygulanmıştır. Burada amaç, taşıyıcı üzerinde sağlam ve yapışkan bir katalizör tabakası sağlamak üzere her türlü yağ ve kiri yüzeyden uzaklaştırmaktır. Katalizör destek materyali 48 saat kromik asit içinde tutulduktan sonra saf su ile bolca yıkanmıştır. Ultrasonik banyoda 30 dakika tutulduktan sonra alkol ve saf su ile son bir yıkama yapıp kurutulmuştur. Bu işlemler sırasında ve sonrasında ZnO kaplanacak materyalin el ile temas etmemesine dikkat edilmiştir. Ayrıca kullanılan ekipman-gereçler yağ ve diğer kirlerden mümkün mertebe arındırılmıştır.

3.2.5.3. Çinkat Çözeltisinin Hazırlanması

Amonyum ve NaOH ile iki ayrı çinkat çözeltisi hazırlanmıştır. Uygun kaplama çözeltisi (çinkat), çözelti konsantrasyonu, kaplama kalınlığı, daldırma-kurutma (dipping) süresi, kurutma süresi, tavlama süresi gibi kaplama prosesinin temel şartları ön denemeler ile belirlenmiştir. Sodyum çinkat çözeltisi ve amonyum çinkat çözeltileri aşağıdaki eşitliklerdeki kimyasal reaksiyonlar uyarınca gerçekleşmiştir. Amonyum çinkat için çinko sülfat ve çinko asetat kullanılmıştır.



Porselen halkaların (çap: 6 mm) üzerine litratüre uygun çok sayıda ve türlerde katalizör kaplama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bunlar;

1. Destek malzemelerini üstte anlatılan iki ayrı çinkat banyosuna daldırma,
 2. Destek malzemelerini etkin adsorpsiyon için daldırma çözeltisinde süreli (5- 10- 15- 30 dk.) tutma,
 3. Destek malzemelerini çinkat banyosuna daldırma sonrası 100 °C sıcak suya daldırma,
 4. Destek malzemelerini çinkat banyosuna daldırma sonrası nötralizasyon için asit çözeltisine daldırma,
 5. Destek malzemelerini çinkat banyosuna daldırma sonrası nötralizasyon için 5 atm basınçta ve oda sıcaklığında 15 dakika CO₂ gazı geçirme,
 6. Destek malzemelerini çinkat banyosuna daldırma sonrası % 5'lik 100ml çinko asetat (asetik asit ile pH 5) içine daldırma,
 7. Çeşitli pH'larda çinkat banyosuna daldırma (pH 11.0 – pH 11.5 – pH 12 - pH 13.0)
 8. Çeşitli sürelerde kurutma ve tavlama
- gibi işlemlerdir.

Bu işlemlerin ince film oluşumu üzerine etkileri incelenerek optimum şartlarda ince film kaplama yapılmıştır. İlk olarak ZnO ince film kaplama prosesi şartlarını maksimize etmek amacıyla ön fotokatalitik aktivite testleri ile optimizasyon adımı

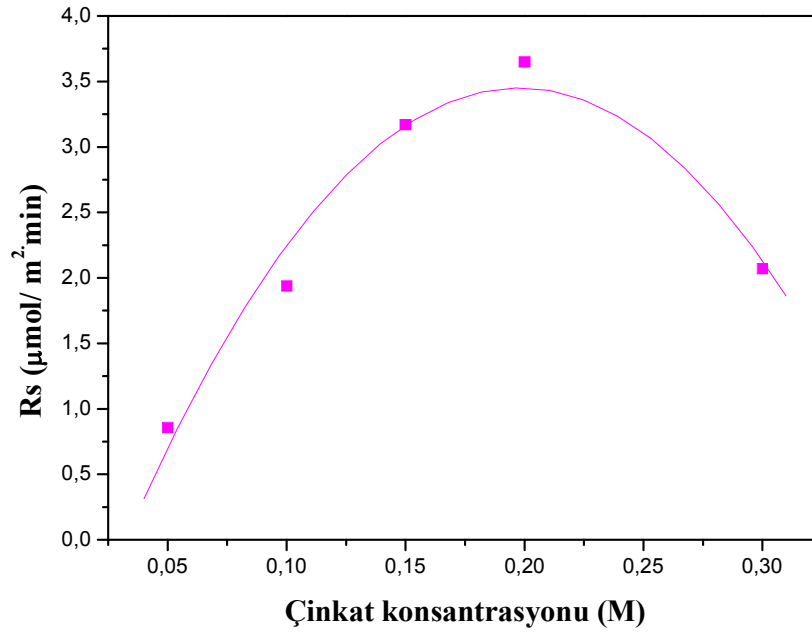
uygulanmıştır. Bu amaçla farklı çinkat konsantrasyonlarında üretilen ince film ZnO'ler ile Acid oranj 52 (Co: 0.061mM (20 mg/l)) boya çözeltisinin fotokatalitik oksidasyonu araştırılmıştır. Porselen halkaların (çap: 6 mm) fotokatalitik aktivitesini değerlendirmek için reaksiyonun başlangıç hız sabiti kullanılmıştır. Yüksek korelasyonlu lineer regresyon ile absorbans zaman eğrilerinin eğimi başlangıç hızını doğru hesaplanmasını sağlamaktadır. Fotokatalitik reaksiyon olayları kataliz yüzeyinde olduğu için taşıyıcıların aktivitesi, toplam yüzey alanı için reaksiyon hızı tanımlanarak değerlendirilmiştir. Yüzeysel başlangıç hızı, fotokatalitik aktivite için desteğin yüzeyinin kullanımının etkisini vurgulamaktadır.

Şekil 24'de yüzeysel başlangıç hızı (R_s) çinkat konsantrasyonu değişimi grafiği verilmektedir. Bu grafikte optimum çinkat banyosu konsantrasyonu 0.2 M olarak görülmektedir. Yüzeysel başlangıç hızları eşitlik 3.4'e göre hesaplanmıştır[Fernández-Ibáñez et al., 1999; Sauer et al., 2002].

$$R_s = -\frac{1}{S} \cdot \frac{dC_T}{dt} \quad \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{dak}. \quad (3.4)$$

Burada S aşağıdaki eşitlik (3.5) ile hesaplanmıştır. C: Konsantrasyon (M), V: Hacim (dm^3), A: Yüzey alanı (m^2), t: süre (dak)

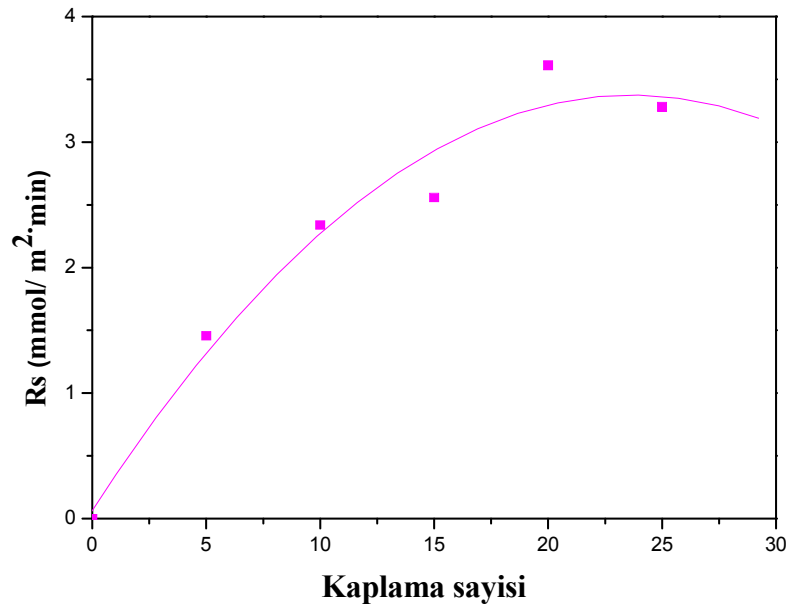
$$S = \frac{A_{\text{sup}}}{V_T} = \left(\frac{A}{V} \right)_{\text{sup}} \cdot \frac{V_{\text{sup}}}{V_R} \cdot \frac{V_R}{V_T} \quad (3.5)$$



Şekil 3.24. Çinkat konsantrasyonunun başlangıç fotokatalitik reaksiyon hızına etkisi

Çinkat konsantrasyonunun 0.2 M kadar artmasıyla fotokatalitik reaksiyon hızında artmaktadır. Ancak film 0.2 M üzerindeki konsantrasyonlarda katalitik aktivitenin önemli ölçüde düştüğü görülmektedir. Dip coating adımıyla yüksek çinkat konsantrasyonları erken hidroliz nedeniyle çözeltiden Zn(OH)_2 'in hızlı bir şekilde çökmesine neden olur. Bu durumda oluşan ZnO ince filmler homojen değildir ve düşük aktiviteye sahiptir. Yüksek konsantrasyonlarda homojen kaplama sağlamak, daha yüksek pH'larda çinkat çözeltisinin stabilitesini artırarak gerçekleştirilebilir.

0.2 M amonyum çinkat çözeltisi ile 5-25 kez daldırma-kurutma (dipping) işlemini yaparak üretilen ZnO ince filme kaplama sayısının etkisi araştırılmıştır. Şekil 3.25'te 20 kez kaplama sonucunda elde edilen fotokatalitik aktivitenin en yüksek yüzey film aktivitesi olduğu görülmüştür.

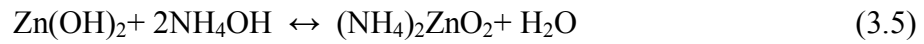
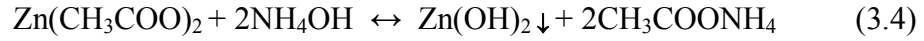


Şekil 3.25. Kaplama sayısının (daldırma- kurutma) konsantrasyonunun başlangıç fotokatalitik reaksiyon hızına etkisi.

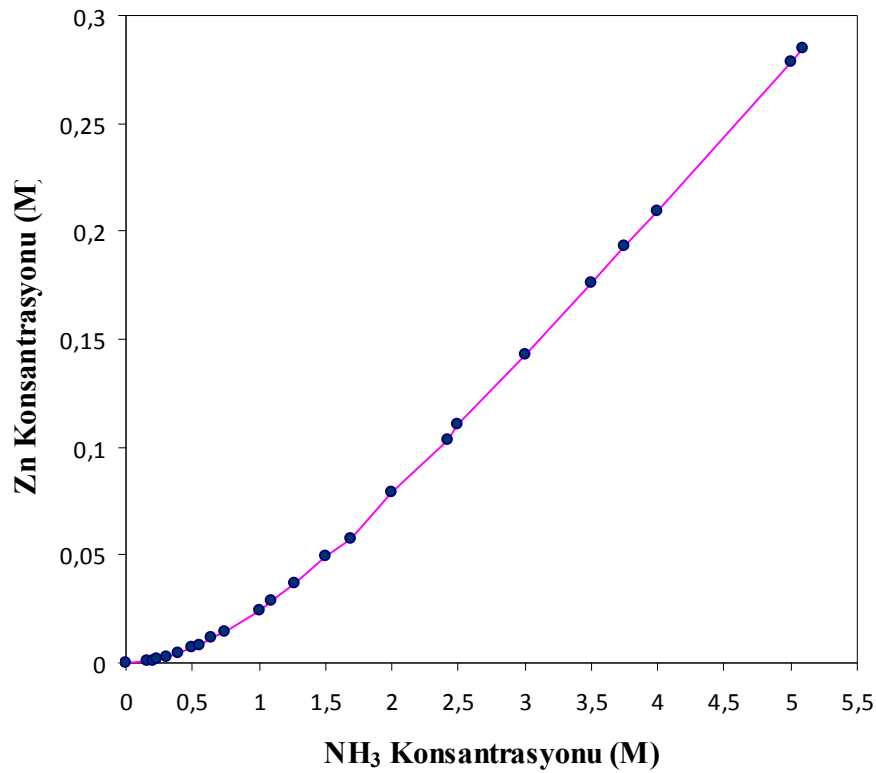
Gözlemlerimizden ve ön fotokatalitik denemelerden sonra amonyum çinkat çözeltisi ve kaplama adımları belirlenmiştir. Bu şartlara uygun amonyum çinkat çözeltisinin hazırlanması detaylı olarak aşağıda anlatılmaktadır.

Amonyum çinkat çözeltisinin hazırlanması sırasında, hazır (ticari) ZnO veya Zn(OH)₂'in amonyak çözeltisinde oldukça zor çözündüğü, çözeltinin Zn konsantrasyonu ve pH sınır istenilen değerlerde rahat ayarlanabilmesi için taze çöktürülmüş Zn(OH)₂ kullanılmasının gerektiği yapılan ön denemelerde görülmüştür. Bu çerçevede, gerekli miktar çinkoasetat saf suda çözüldükten sonra, son pH 8 civarında olacak şekilde % 25 lik NH₄OH çözeltisi ilave edilerek Zn(OH)₂ taze halde çöktürülmüş, çökelti süzülerek başka bir behere alınmıştır. Zn(OH)₂ kurumadan az miktarda su ile bulamaç yapıldıktan sonra manyetik karıştırıcıda amonyak çözeltisi hızla ilave edilerek berrak bir çözelti vermek üzere çözüldürülmüştür (damla damla ilavenin başarılı bir çözme için uygun olmadığı tesbit edilmiştir). pH sı yaklaşık 13-13.5 civarında olan bu çözeltinin pH sın

istenilen değere (11.0-11.2) getirmek üzere, çözelti dikkatle ısıtılarak ve devamlı pH ölçümü yapılarak amonyağın fazlası buharlaştırılarak uzaklaştırılmıştır (yabancı iyonların çözeltiliye girmesini önlemek üzere asit ile nötralizasyon tercih edilmemiştir). Son olarak, çözeltilde Zn analiz yapıldıktan sonra, az su ilavesi ile gerekli ayarlamalar yapılmıştır. Kaplama esnasında oluşan reaksiyonlar aşağıda görülmektedir.

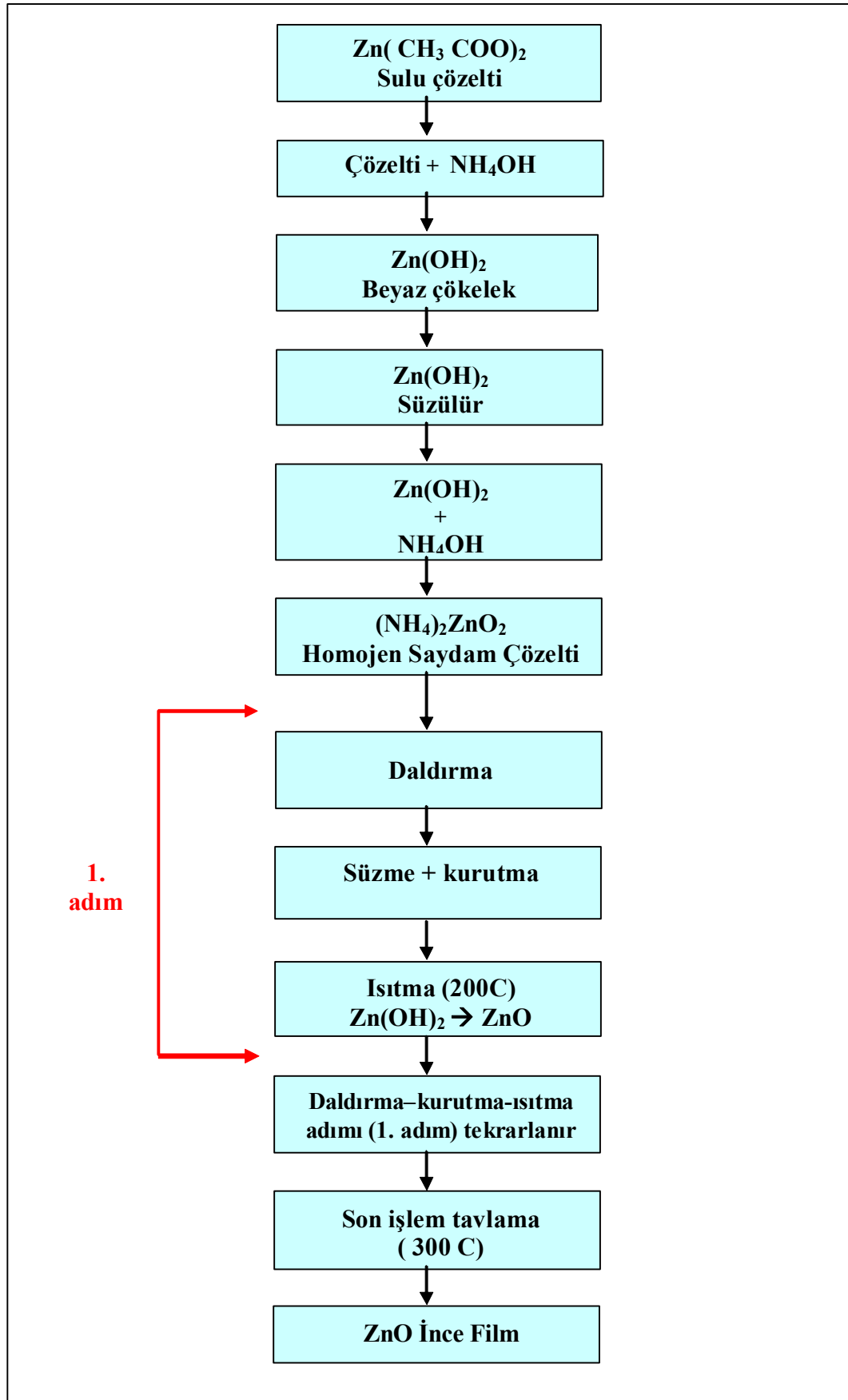


Amonyum nitrat çözeltisinin hazırlanmasında çinko ve amonyum konsantrasyonu arasındaki korelasyon şekil 3.26’da verilmiştir.



Şekil 3.26. Amonyum çinkat çözeltisi için Zn-NH₃ arasındaki ilişki.

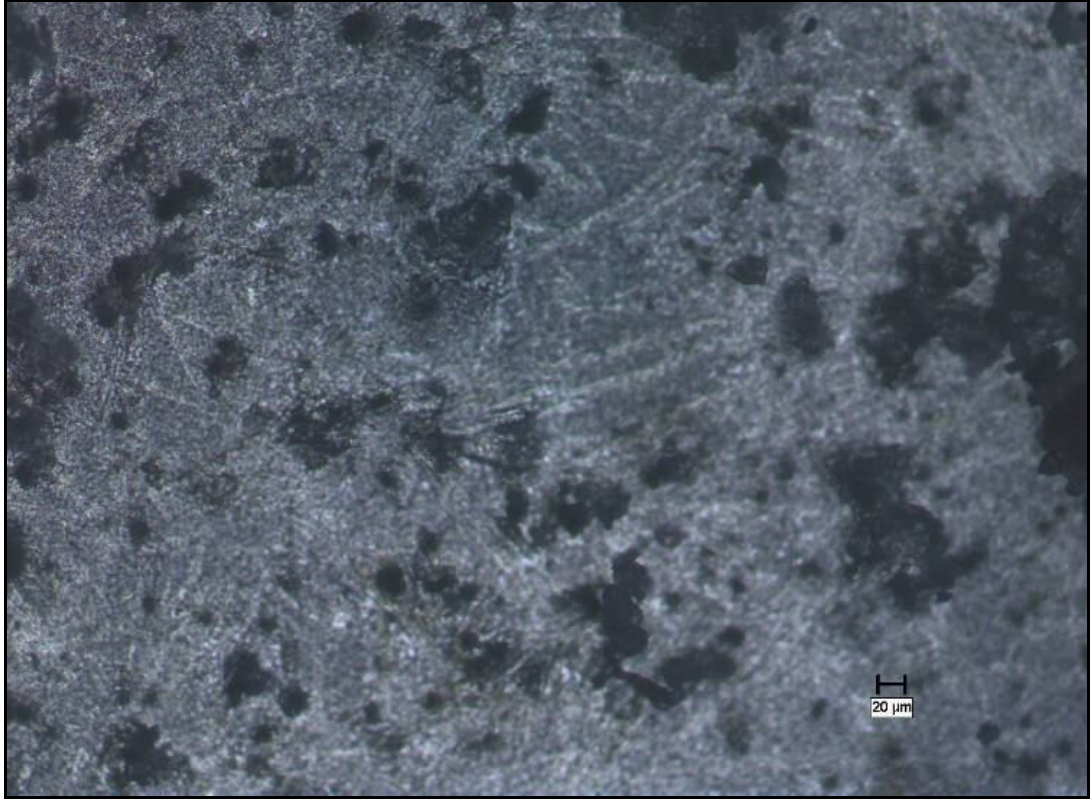
Kaplama solüsyonu amonyum çinkat hazırlanması ve destek malzemesi üzerine ince film kaplanmasının (tutuklanmasının) akış şeması şekil 3.27’de aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.27. Çinkat hazırlanması ve ince film tutuklanmasının akış şeması

3.2.5.4. İnce film ZnO Kaplanması

Fotokatalizör hazırlamak amacıyla seçilen destek materyalleri üzerine kaplama yapmak için daldırma-kurutma yöntemi uygulanmıştır. Öncelikle, oluşan kaplamanın uygunluğunun ve kalitesinin belirlenmesi açısından cam lamel üzerine kaplama yapılmıştır. Oluşan ZnO film çıplak gözle ve optik mikroskop ile incelenmiştir. Şekil 3.28’de lamel üzerine kaplamanın mikroskop görüntüsü yer almaktadır.

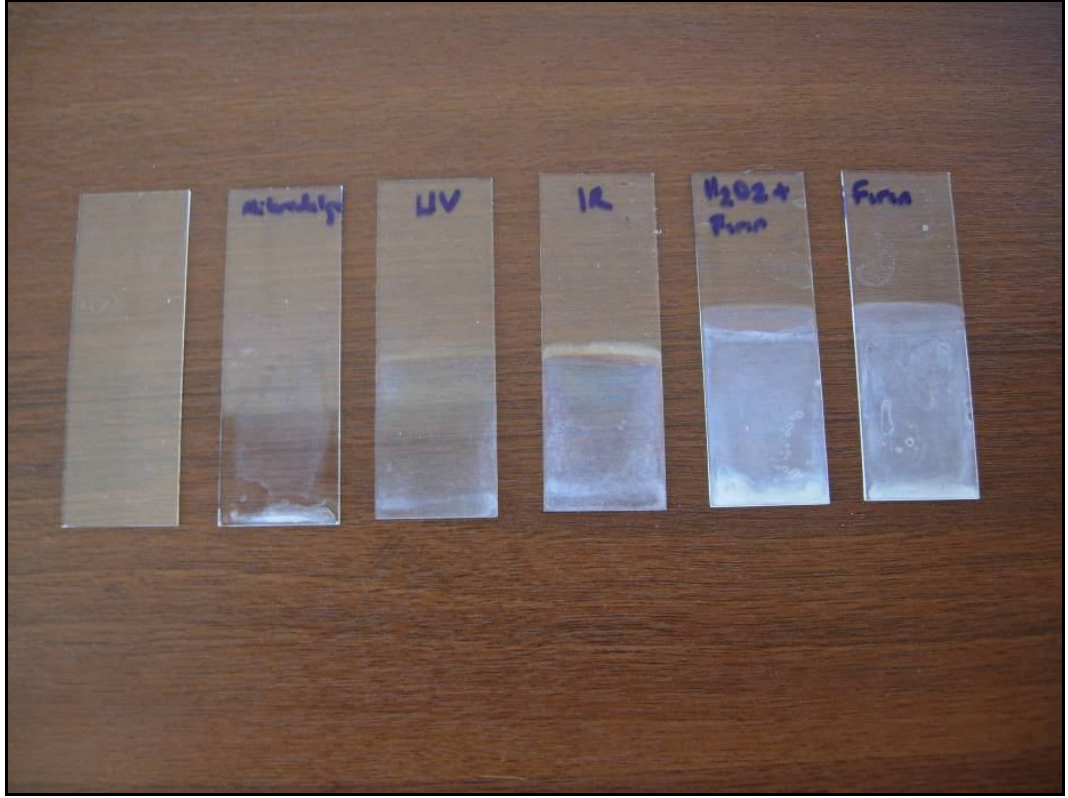


Şekil 3.28. Lamel üzerinde İnce film ZnO’nin optik mikroskop ile görüntüsü

Daldırma-kaplama işleminden sonra oluşan filmin kurutulması ve $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ’ in ZnO’ye dönüştürülmesi için alternatif kurutma yöntemleri denenmiştir. Bunlar,

1. UV ile kurutma
2. IR ile kurutma
3. Mikrodalga ile kurutma

olmak üzere 3 farklı yöntemden oluşmaktadır. Şekil 3.29’da çeşitli kurutma yöntemleri ile kurutulan ZnO ince filmlerin fotoğraf görüntüsü verilmektedir.



Şekil 3.29. Amonyum çinkat çözeltisi ve çeşitli kurutma metotları ile ZnO kaplanan cam lamellerin fotoğraf görüntüsü.

Fırın ile kurutma işleminde oluşan ZnO film diğer kurutma işlemleriyle oluşan ZnO filmlere göre belirgin bir şekilde daha yoğun bir kaplama olduğu şekil 3.29'dan da görülmektedir. Diğer bir deyişle alternatif yöntemlerin normal fırında kurutma işleminden daha iyi sonuç vermediği görülmüştür. Ayrıca, çinkat çözeltisine H_2O_2 ilave edilerek film oluşma üzerinde etkisi incelenmiş, fakat bu doping işleminde film oluşumuna pozitif bir katkısı gözlemlenmemiştir. Sonuç olarak, ince film oluşumu için kurutma işlemi normal fırında uygulanmış ve diğer yöntemlerin seçilmesi için herhangi bir teknik-ekonomik neden görülmelidir.

Ön denemelerden sonra destek malzemeler üzerine kaplamalar yapılmıştır. Boru tip kuvars reaktörlere ince film kaplama için 250 ml'lik mezür kullanılmıştır. Hazırlanan amonyum çinkat çözeltisi mezüre doldurulmuştur. Bu çözeltiye boru tip kuvars reaktörler üstten kısıkaçla tutturulan bir düzenek yardımıyla daldırılarak 1 dakika süresince adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin sağlanması için çözelti içinde tutulmuştur. Daha sonra çinkat çözeltisinden çıkarılarak askıya alınmak suretiyle

çözeltinin sızması için 1 dakika beklenilmiştir. Ön kurutma amacıyla 5 dakika hafif ısıda tutulduktan sonra 200°C’ de 5 dakika etüvde kurutulmuştur. Daldırma-kurutma-1.kaplama adımı bu şekilde uygulanmıştır. Bu işlem dizisi 20 kez tekrarlanarak yeterince homojen ince film kaplama sağlanmıştır. Sonuncu işlemde boru tip kuvars cam reaktörler yüksek sıcaklık sağlayabilen fırında 300°C’de 30 dakika süresince tutularak kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Diğer taraftan, dolgulu tip reaktörde desteklerin üzerine ince film ZnO kaplanması daldırma-kurutma adımının standardizasyonu için uygun bir kaplama düzeneği geliştirilmiştir. Şekil 3.30’daki görülen döner kafes paslanmaz çelikten olup iç hacmi 4 bölmeye ayrılmıştır. ZnO ince film kaplanacak destek malzeme bölmelere eşit miktarda ve kafesin hacmini tam dolmayacak şekilde yerleştirilmektedir. Bu sistemde paslanmaz kafesin çinkat çözeltisi içinde dönme hızı da kontrol edilebilmektedir. Daha sonra daldırma, askıya alma, kurutma, ve en sonunda kalsinasyon adımları boru tip reaktöre uygulanan prosese benzer bir şekilde uygulanmaktadır. Dolgulu reaktörler için ince film ZnO için standart bir kaplama işleminde öncelikle 50 g ZnO ince film destek malzemesi paslanmaz kafese yerleştirilerek amonyum çinkat çözeltisine daldırılmaktadır. Kafes 1 dakika süresince çözelti içinde döndürölüp çözeltiden çıkarılmıştır. Kurutma işlemlerinde ise çinkatın ZnO’e dönüşmesi için kurutulup ısıtılması ve kızdırılması için şekil 3.31’deki gösterilen mini fırın yaptırılmıştır. Mini fırın içi sıcaklık 0.1 C hassasiyetle kontrol edilebilmektedir. Homojen ve izoterm bir ısıtma sağlamak üzere, kafes fırın içinde sabit hızda döndürölümekte ve kafes yakınına yerleştirilen Pt 100 termokupl ile sıcaklık istenen değerde sabit tutulmaktadır.

Daha sonra askıya alınarak 1 dakika çözeltinin sızması için beklenilmiştir. Ardından kafes mini fırın içinde 200°C’ de 5 dakika süresince kurutululmuştur. Bu işlem dizisi 20 kez tekrarlanmıştır. Sonuncu işlemde kafes, mini fırında 200°C’de 10 dakika tutulmuştur.



Şekil 3.30. Dolgulu tip reaktörde kullanılacak destek malzemelerinin kaplanma prosesi için dönen kafes düzeneği



Şekil 3.31. Dolgulu tip reaktörde kullanılacak destek malzemelerinin kaplanma prosesi için fırın sistemi

3.2.5.5. Çinko Analizleri

Çinkat çözeltilerinde Zn konsantrasyonu 0.1M EDTA çözeltisi ve buffer tablet kullanılarak kompleksometrik yöntem ile tespit edilmiştir. Destek malzemelerinin üzerinde tutuklanmış ZnO'in yüzey konsantrasyonu ise, bu materyalların belirli bir miktarının 1M HCL çözeltisi ile muamelesinden sonra süzülüp Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile tayin edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

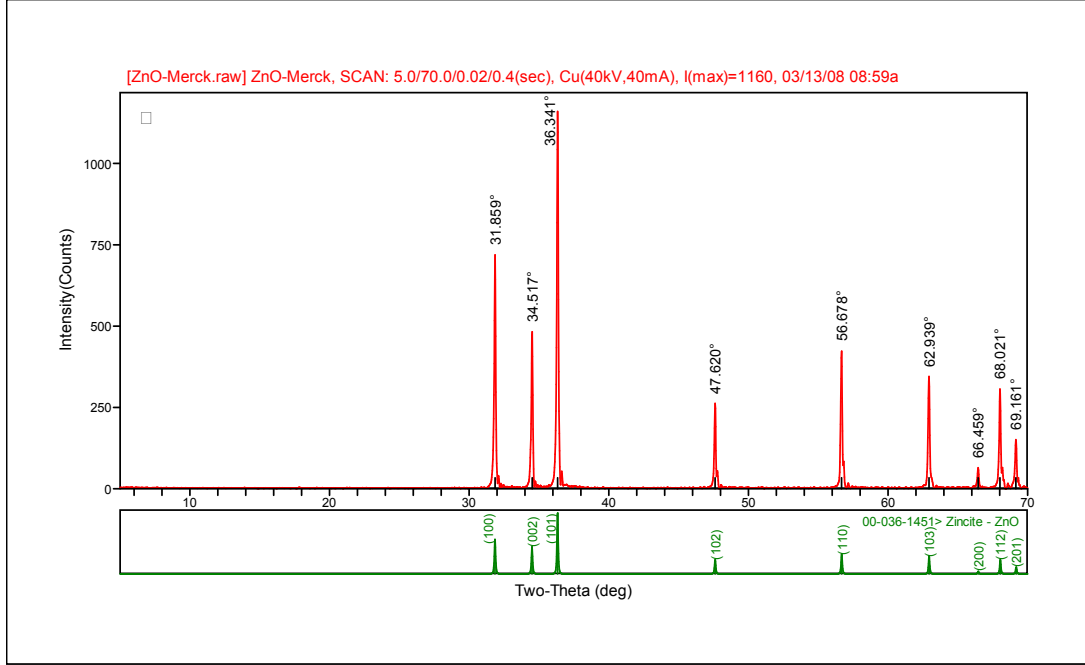
4.1. Destek Malzemeleri Üzerine Kaplanan ZnO İnce Filmlerin Çeşitli Tekniklerle Fiziksel Karakterizasyonu

Kimyasal biriktirme yöntemi ile kaplanan ZnO ince filmlerin yapısal özellikleri ve fotokatalitik verimleri bu bölümde incelenmiştir. Bu incelemeler ile farklı geometrik yapılarda ve tiplerde hazırlanan ZnO ince filmlerin aktiviteleri yorumlanmıştır.

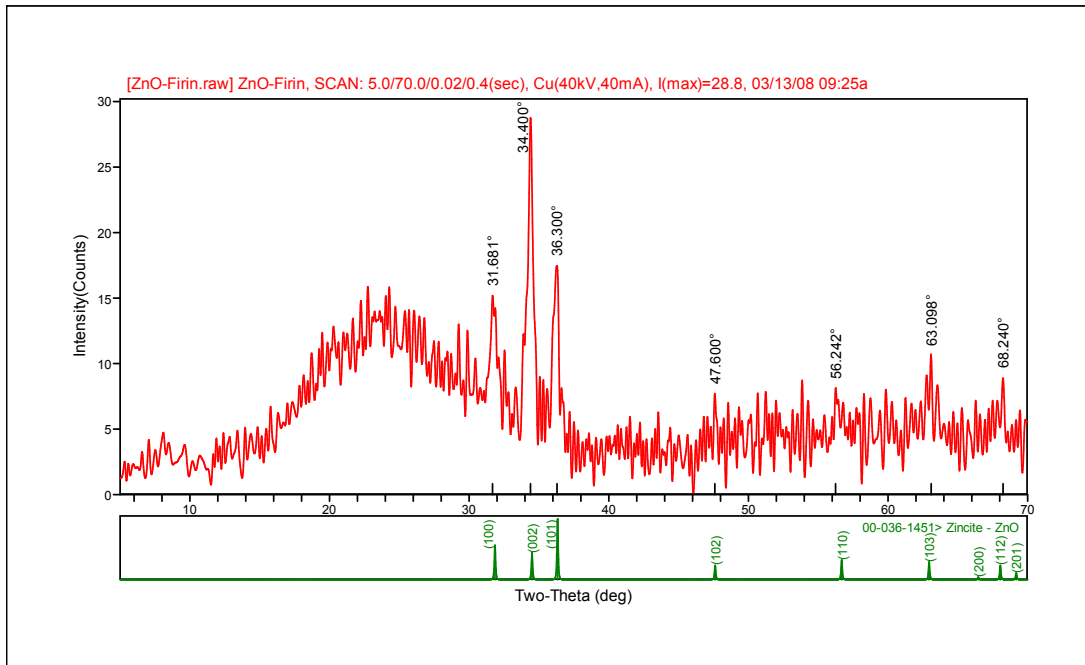
Öncelikli olarak, bu çalışmada oluşturulan oksit filmlerin kimyasal olarak oldukça dayanıklı oldukları görülmüştür. ZnO ince filmler oda sıcaklığında, pH 3 olan asidik çözeltilerde ve pH 10 olan bazik çözeltilerde çözünmeden kalabilmektedirler. İnce filmlerin fotokatalitik aktivitelerinin zamanla değişimini incelemek amacıyla, tekrar denemelere tabi tutulduğunda, hız sabiti daima %5 den daha az değişim gözlenmiştir. Bu tekrar testleri, filmlerin kimyasal, fotokatalitik ve mekaniksel dayanıklılıklarının yüksek olduğunu ortaya koymuştur.

Üretilen ince film ZnO ile ticari toz ZnO'in(merck) XRD kırınım cihazı analizleri yapılarak her iki katalizör örneğinin wurtzite (zincite) yapıda olduğu şekil 4.1 ve şekil 4.2'de görüldüğü gibi tespit edilmiştir. İnce film ZnO'de kristalin faz yanında amorf yapının da var olduğu söylenebilmektedir. Kaplanan filmler genelde amorf yapı sergilemektedir ve ısıtma işlem sonrası kristal hale dönüşmektedirler. Literatürde çeşitli destek malzemelerine tutuklanan TiO_2 ince filmin fotokatalitik aktivitesinin kalsinasyon sıcaklığından etkilendiği görülmüştür [Yao et al., 2009]. SEM cihazı ile, iki farklı destek materyal üzerine kaplanan ince film ZnO'in tane yapısı ve genel morfolojisi değişik büyütmelerde incelenmiştir. SEM analizi öncesi destek materyallerine iletkenlik sağlaması için sputtering metoduyla altın kaplanmıştır. İnce film kaplama öncesi cam yüzeyinin SEM mikrografı şekil 4.3'de ve ince film oluşturulduktan sonra film yüzeyinin SEM mikrografı şekil 4.4'te görülmektedir. Aynı şekilde ince film öncesi seramik yüzeyinin SEM mikrografı şekil 4.5'de ve ince film oluşturulduktan sonra film yüzeyinin SEM mikrografı şekil

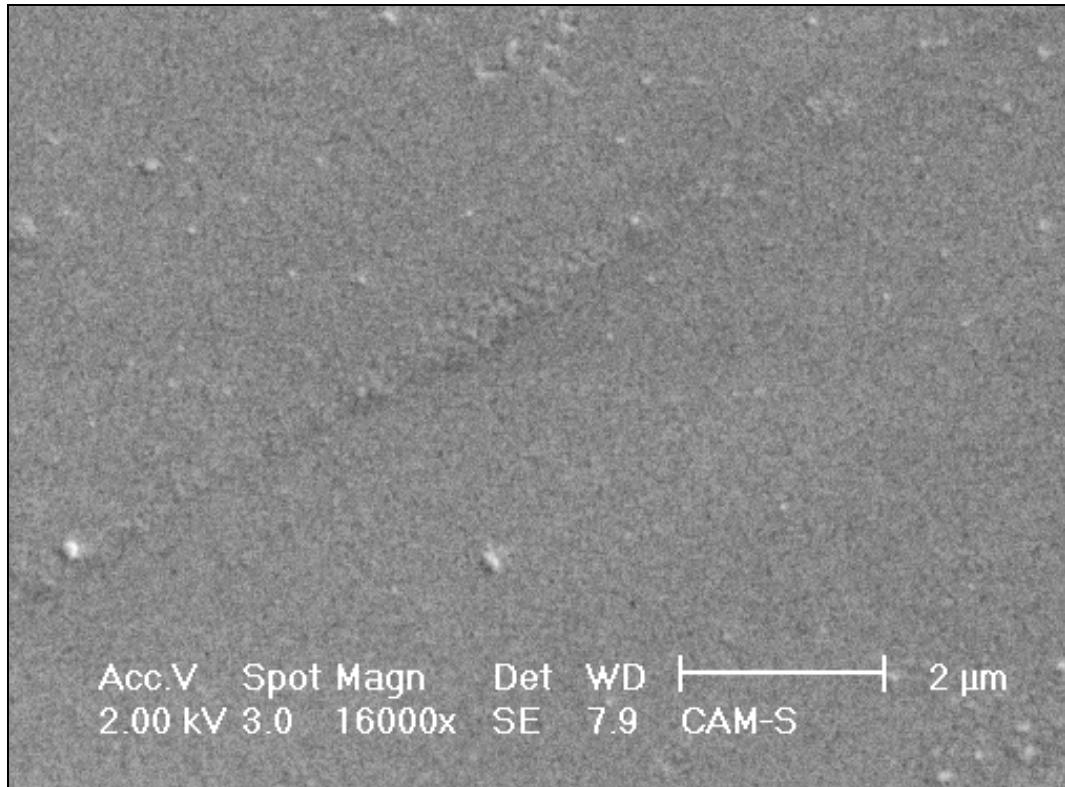
4.6'da görülmektedir. Kimyasal biriktirme yöntemi ile cam destek malzemesinin üzerinde üretilen ZnO ince filmin nano yapıların oldukça sıkı bir şekilde olduğu cam ve seramik yüzeyinde ince film ZnO'nin tane yapısı net olarak görülmektedir.



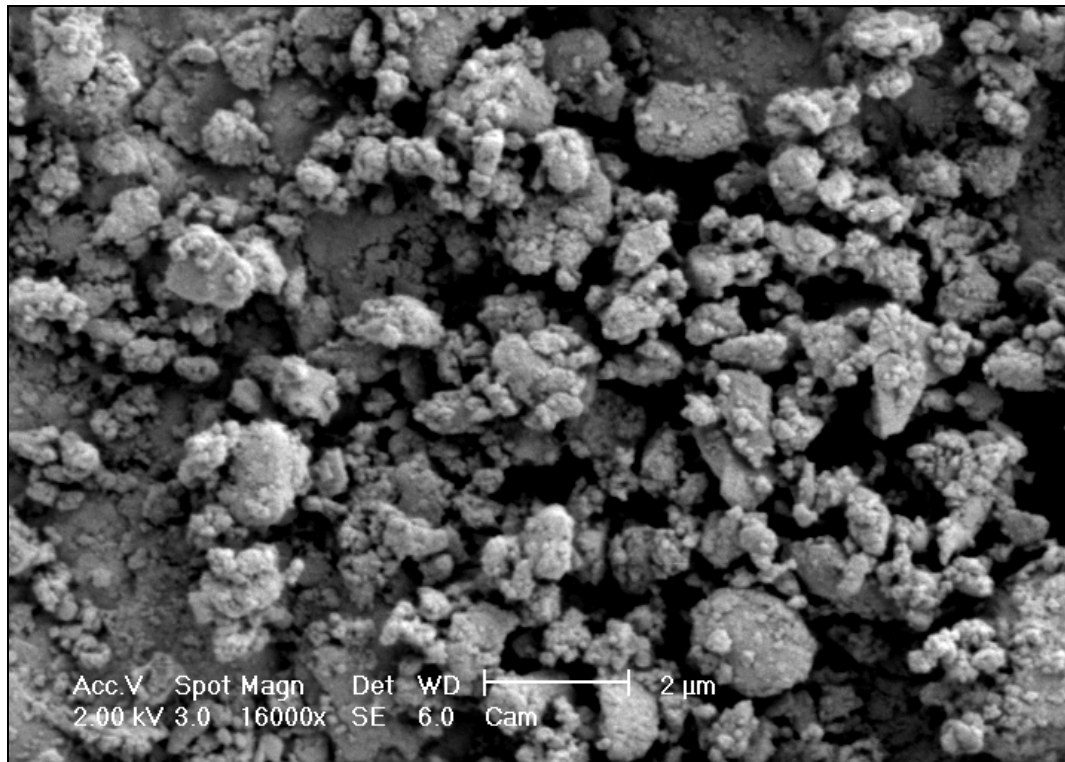
Şekil 4.1. Toz ZnO XRD spektrumu



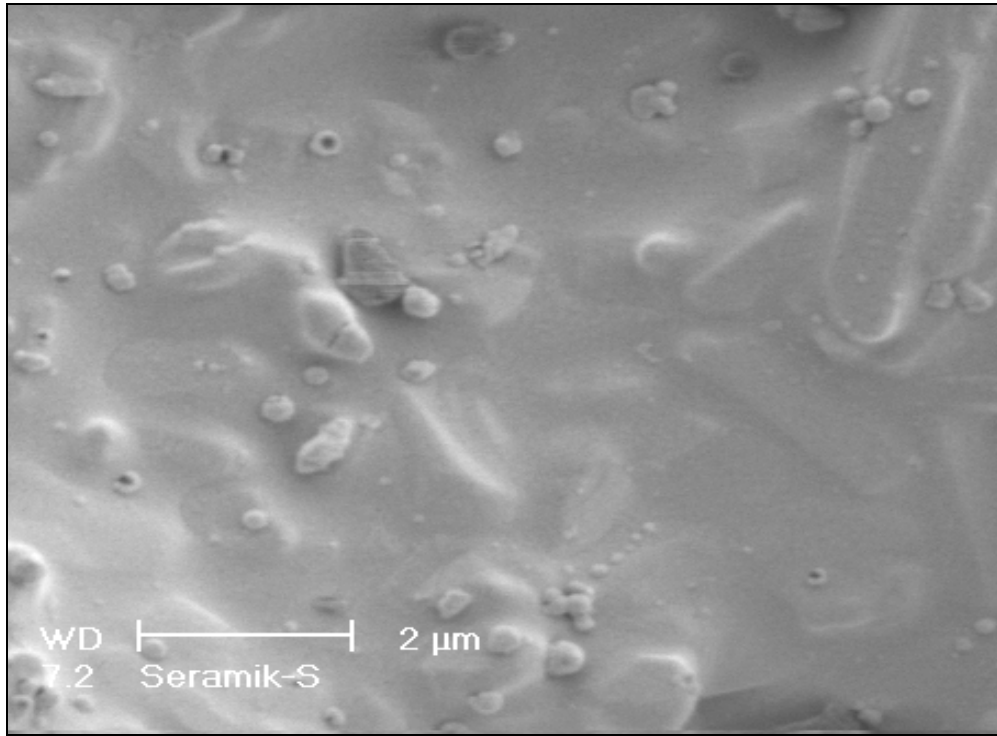
Şekil 4.2. Cam destek malzemesinin üzerinde ZnO ince filmin XRD spektrumu



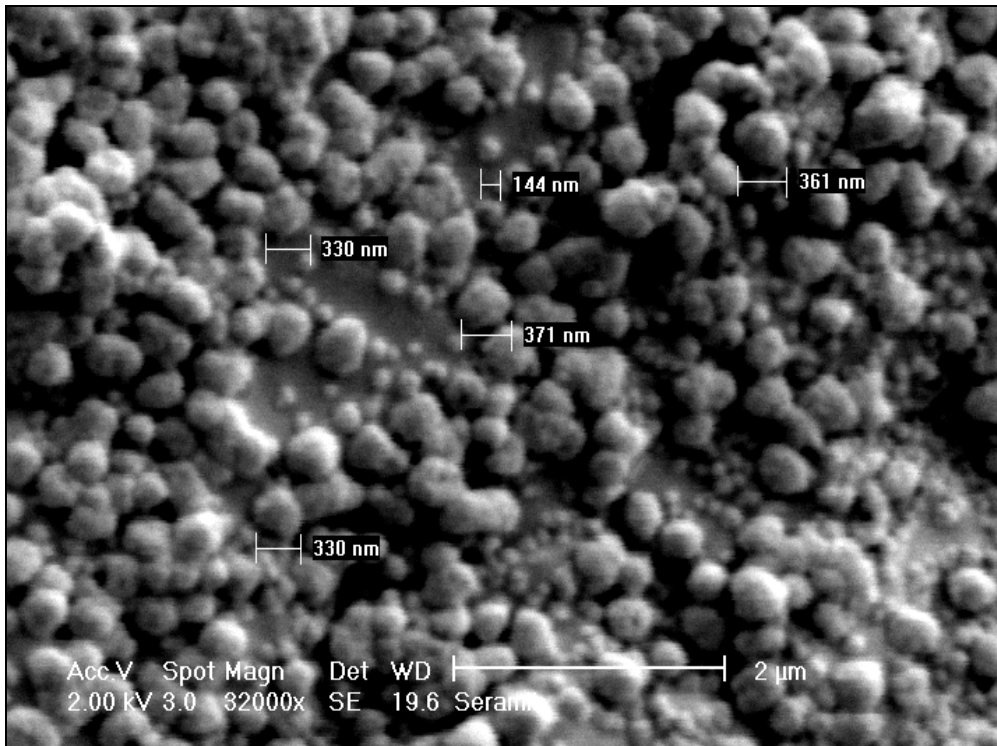
Şekil 4.3. Cam taşıyıcı yüzeyinin 16000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



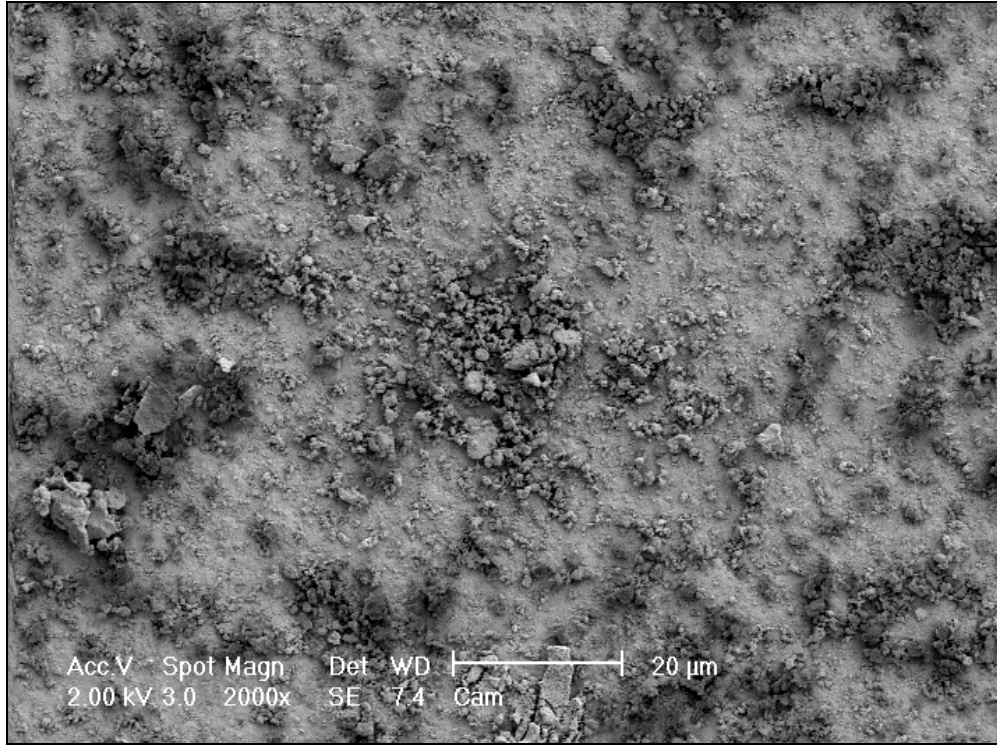
Şekil 4.4. Cam destek malzemelerinin üzerinde ZnO ince filmin 16000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 4.5. Seramik halka destek malzemelerinin yüzeyinin 32000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 4.6. Seramik destek malzemelerinin üzerinde ZnO ince filmin 32000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 4.7. Cam destek malzemelerinin üzerinde ZnO ince filmin 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 4.8. Seramik destek malzemelerinin üzerinde ZnO ince filmin 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

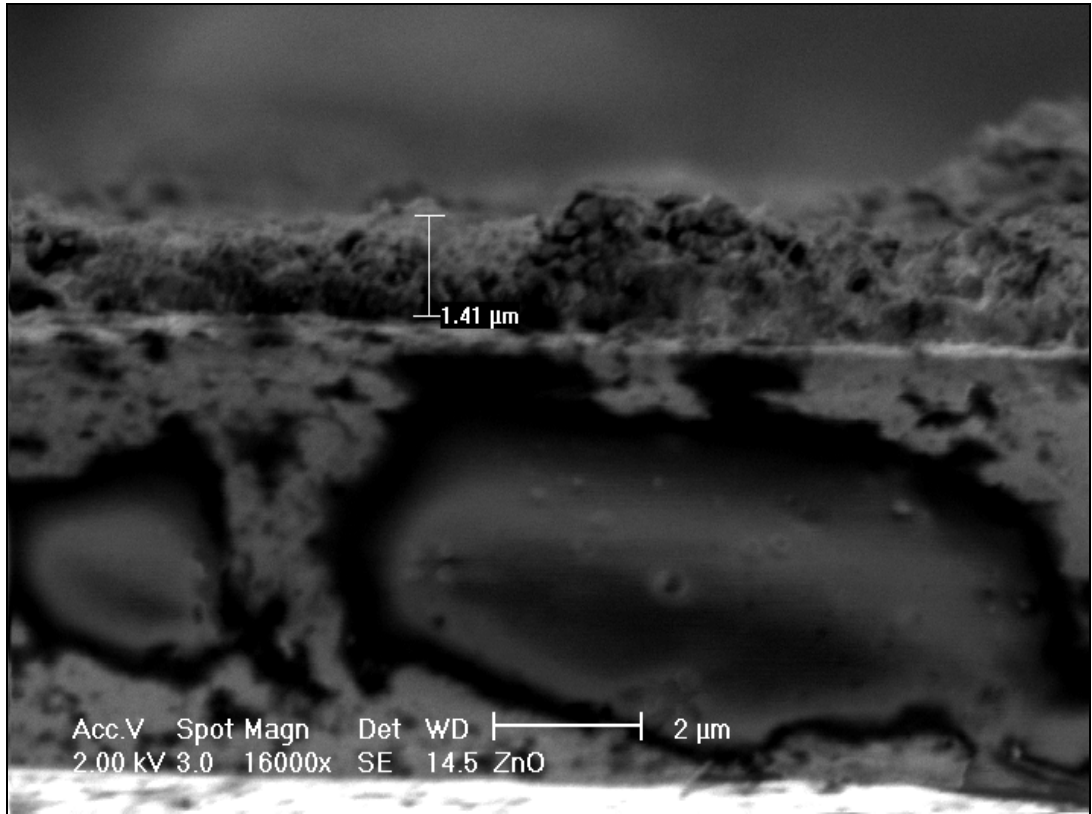
Ortalama ZnO tane çapı 300–400 nm arasındadır. Ayrıca üretilen ince filmlerin hem cam hem seramik yüzeyinde yeterince homojen olduğu şekil 4.7’de şekil 4.8’de görülmektedir. Ancak nano kümelerden dolayı pürüzlülük oluşmaktadır.

Ayrıca cam lamel üzerine kaplanan ZnO ince filmin kaplama kalınlığı cross-section SEM mikrograf analiziyle şekil 4.9’da gösterilmiştir. İnce film kalınlığı 20 kaplama sonucunda 1.4 µm olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte yüzeyin homojen kaplanmadığı düşünülerek ve oluşturulan ince filmleri asit için de çözerek yapılan hesaplar yardımıyla da film kalınlıkları belirlenmiştir. Bu gravimetrik yöntemle de ince filmlerin kalınlığı ortalama 1.4 µm olduğu anlaşılmıştır. Dolayısıyla her kaplama sonucunda kabaca 70 nm düzeyinde bir film kalınlığı oluştuğu düşünülmektedir.

Diğer yandan, iç duvarı ince film ZnO kaplanmış boru tip reaktörlerde iç yüzeydeki ortalama kaplama kalınlığı, “I”, aşağıdaki eşitlikte hesaplanabilir:

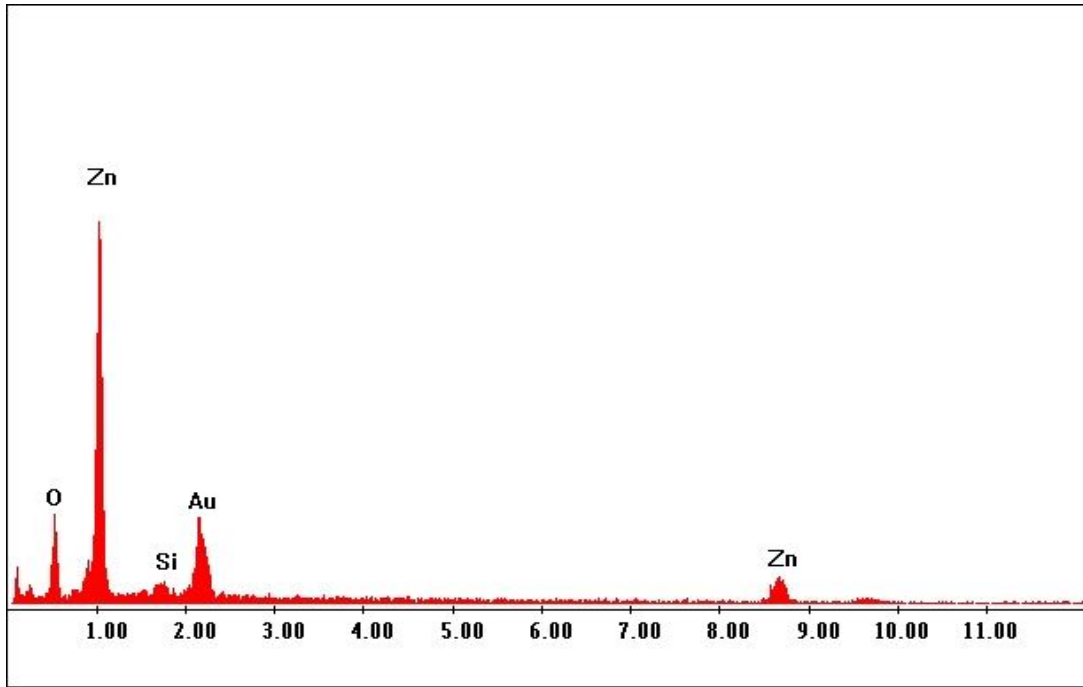
$$I = \frac{S_k}{\rho} \quad (4.1)$$

burada S_k yüzeysel katalizör yüklemesi (g/cm^2), ρ ZnO’in spesifik yoğunluğu (g/cm^3) olup sonuçlar çizelge 3.3’de (sf 87) verilmiştir. Görüldüğü gibi, kaplama kalınlığı ile boru çapı arasında herhangi bir korrelasyon yoktur, ortalama olarak 1.49 µm civarındadır. Bu kalınlığın, tamamen aynı şartlarda kaplanmış düz cam lamel üzerinde SEM ile tespit edilmiş ortalama kalınlık ile aynı değerde olması, kaplamanın düz cam yüzeye sahip destek materyaller üzerinde aynı hızda oluştuğunu göstermektedir.

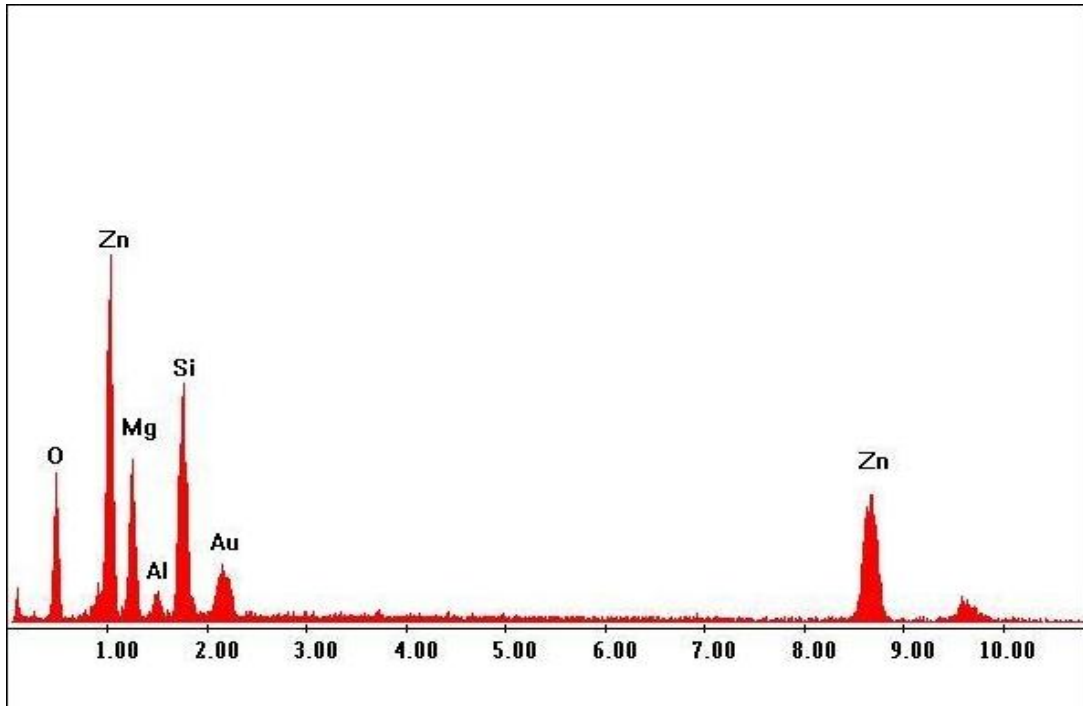


Şekil 4.9. İnce film ZnO'nun cam plaka üzerinde kalınlığının SEM görüntüsü

SEM cihazı ile EDX analizi de gerçekleştirilmiştir. ZnO nano yapıların içinde çözüldüğüden gelen istenmeyen katkı maddeleri olup olmadığını belirlemek için EDX ölçümü yapılmıştır. EDX ölçümleri numune içerisinde ZnO ve safsızlıkların olup olmadığını değerlendirmemiz açısından önemlidir. Şekil 4.10'da verilen ölçüm sonucundan görülen silisyum(Si) elementi cam destek malzemesinden gelmektedir. Altın elementi ise SEM analizinde iletkenlik için gerekli altın kaplamadan ileri gelmektedir. Şekil 4.11'de ise seramik destek malzemesi üzerine ince film ZnO'nun EDX analizi de görülmektedir. Bu analizde görülen magnezyum (Mg), Si, ve alüminyum (Al) elementleri seramik destek malzemesinden ileri gelmektedir. Bu analiz katkı olmaksızın saf numuneler üretilebileceğini göstermektedir. Ayrıca cam materyal üzerinde ince filmin X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile Einstein prensibine göre bağlanma enerjileri dikkate alınarak hesaplanan yüzey analizinde sadece çinko ve oksijen atomlarına ait pikler olduğu EK 4'de görülmektedir.

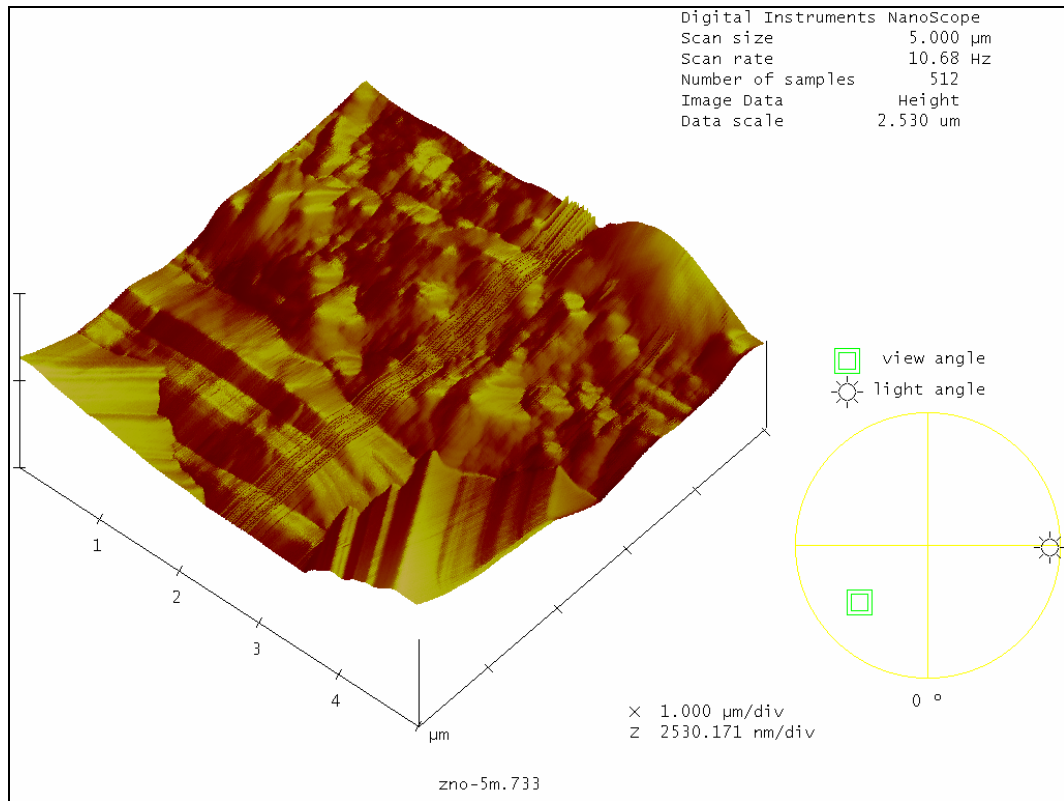


Şekil 4.10. Cam destek malzemesi üzerine ince film ZnO'in EDX analizi

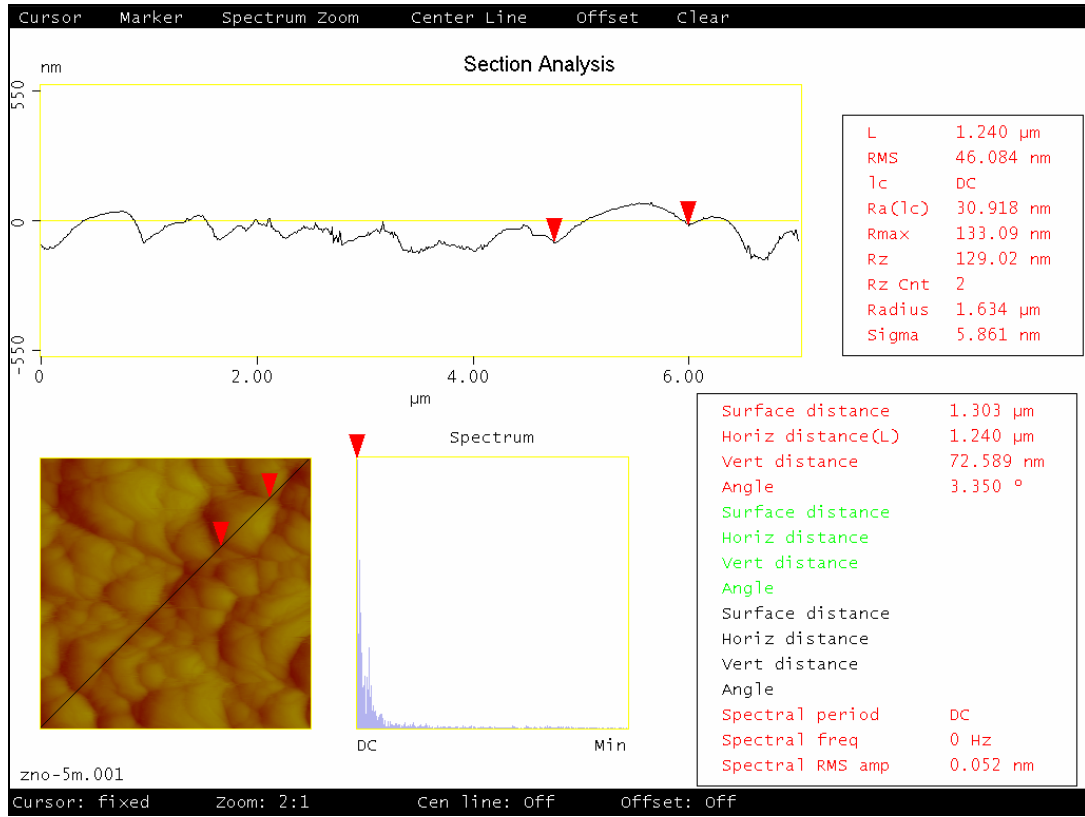


Şekil 4.11. Seramik destek malzemesi üzerine ince film ZnO'in EDX analizi

ZnO ince filmlerin filmlerin yüzey morfolojileri ve pürüzlülüklerinin gibi yapısal özelliklerini incelemek amacıyla Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) görüntüleri ile çekilmiştir. ZnO ince film üretimi aşamasında cam lamel 0,2 M çinkat konsantrasyonun da kaplama çözeltisine daldırarak 20 kez kaplama yapılmıştır. AFM ile yapılan ölçümler saf-katkısız ZnO filminin pürüzlülük değerinin (RMS) 46,084 nm olduğu görülmüştür. İnce filmlerin yüzey pürüzlülük (RMS) değerleri katkılanarak daha pürüzsüz yüzeyler oluşturulabilmektedir. Ancak bu tez kapsamında oluşturulan ZnO ince filmin fotokatalitik özelliğiyle kirleticilerin arıtımı amacı taşıdığı için minimum maliyet prensibiyle değerlendirilmelidir. Başka bir deyişle bu ince filmler optik, elektronik gibi daha hassas yarı iletken film gerektiren çalışma alanlarda kullanılması planlanması halinde çok daha kaliteli (pürüzsüz, çatlak olmayan, tamamen homojen vb.) filmler üretilmesi mümkündür. Ayrıca yüksek pürüzlülük değerleri ile ZnO taneciğinin aktif yanları ve etkin yüzey alanı artacağı için daha yüksek fotokatalitik verimler elde edileceği düşünülmektedir. Filmlerin yüzey analizini ve üç boyutlu yapısını gösteren AFM fotoğrafları şekil 4.12 ve 4.13’de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Cam lamel üzerine kaplanan ZnO ince filmin AFM yüzey morfolojileri

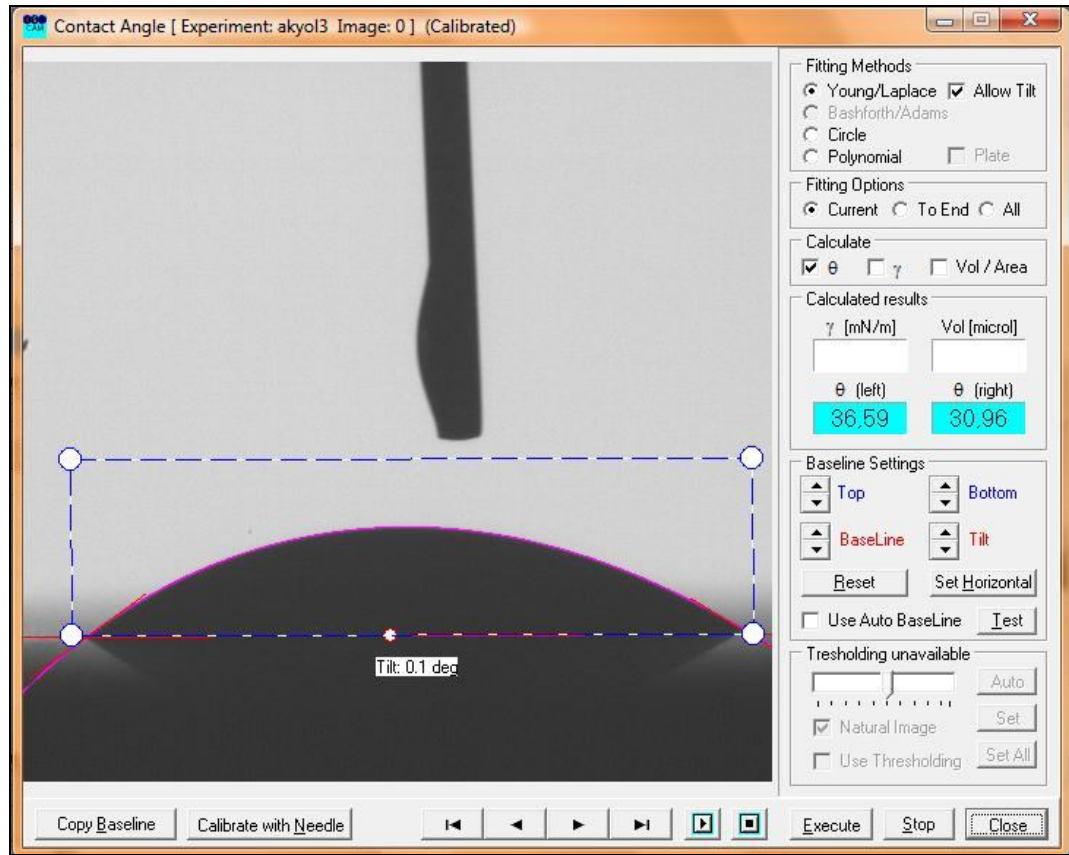


Şekil 4.13. ZnO ince filmin AFM yapısal analizi ile pürüzlülük göstergeleri

Şekil 4.12’de görüntünün parlak bölgeleri en yüksek noktaları (tepe bölgeleri) karanlık bölgeleri de en derin yerleri göstermektedir. Şekil 4.13’de AFM yapısal analizinde görülen ZnO kristali 72 nm’dir. Diğer görüntülerde (burada yer almayan) nano kristal boyutunun 50- 80 nm aralığında olduğu görülmüştür. Bu tezde elde edilen ZnO’ın tane boyutu değerleri literatürle uyum içindedir [Feng et al., 2005]. Aynı zamanda ZnO ince filmin tane boyutu arttığı zaman filmin fotokatalitik aktivitesinin azaldığı ve poroz ZnO’ın fotokatalitik aktivitesi kompakt birikmiş(cumulate) ZnO’den daha yüksek olduğu belirtilmiştir [Feng et al., 2005].

Sıvı fazda yürütülen fotokatalitik proseslerin katalizin yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, üretilen ince filmlerin katalitik yüzeylerinin hidrofilik olması gerekmektedir. Bu amaçla ince filmlerde temas açısı ölçülerek ıslanabilirlik testi yapılmıştır. Şekil 4.14’ da da görüldüğü üzere ince film üzerinde su temas açısı sol 36, 59° ve sağ 30, 96° olarak ölçülmüştür. ZnO ince film yüzeyin pürüzlü olması nedeniyle küçük açı farklılıkları görülmektedir. Temas açısı

90°'den düşük olduğu için ZnO ince film yüzeyi hidrofilik davranış sergilemektedir. Bir yüzeyin temas açısı değerleri ıslanabilirlik ile ters orantılıdır. Literatürde bu tezde uygulanan metoda yakın metotlar uygulanarak üretilen ince filmlerin daha yüksek temas açılarının ölçüldüğü rapor edilmiştir [Sun et al., 2001; Li et al., 2003; Shinde et al., 2005; Shinde et al., 2007]. Ayrıca literatürde ince filmin temas açısının son annealing sıcaklığı ile ters orantılı olduğu görülmüştür [Shinde et al. 2005]. ZnO ince filmin hidrofilik özellik sergilemesi nedeniyle bu tezde uygulanan 300° C filmin son kızdırma sıcaklığı olarak uygun görülmektedir.



Şekil 4.14. ZnO ince filmin temas açısının hesaplanması

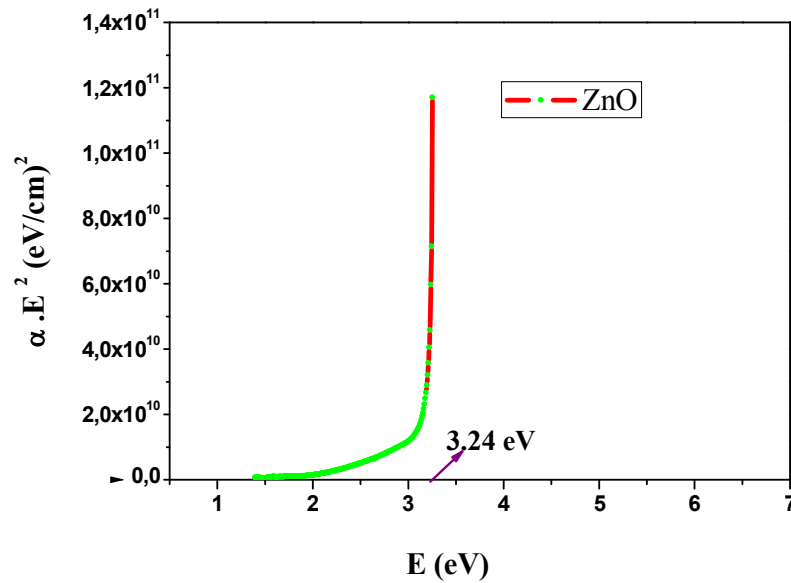
ZnO ince filmin optik özellikler triax 550 monocromator ve 300 w'lık zenon lamba ve fotomultiplayer dan oluşan bir sistemle UV-Visibl-kızıl ötesi(IR) (300-800nm) taramalı transmission ölçümü yapılarak incelenmiştir. Filmlerin dalga boyu ve optik geçirgenliği mikroyapıyla ilişkilendirilmiştir. Flmlerin soğurma katsayısı hesaplanarak ve değerlik bandı ve iletim bandı arasındaki geçişlerin direk olduğu

dikkate alınarak (ZnO'nun direk bant aralığı olduğu bilinmektedir) optik band aralığı hesapları aşağıdaki formüle dayanarak hesaplanmıştır.

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{n/2} \quad (4.2)$$

α = soğurma katsayısı, $h\nu$ = foton enerjisi E_g = band aralığı
 $n = 1$ (direk geçişler için) A = sabit

Hesaplama, yukarıdaki eşitliğe dayanarak $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiğinin lineer olan bölgesinin $h\nu$ (enerji) eksenini kestiği noktanın E_g değerini verdiği göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Aşağıdaki şekil 4.15'de cam plaka taşıyıcı üzerine tutuklanan ZnO ince filmin band gap değeri 3.24 eV olduğu çizilen grafikten belirlenmektedir. Band gap değeri annealing işleminden etkilenmektedir. Düşük sıcaklıkta yapılan kalsinasyon işleminde bir miktar $Zn(OH)_2$ 'nin ZnO 'e dönüşmediği bilinmektedir[Yamaguchi et al, 1998]. Ayrıca band gap değerlerindeki farklılıklar kimyasal biriktirme yönteminde ısıt işlemlerden sonra ince filmlerde oluşan kusur(defect) seviyelerinin varlığı yaygın görülen bir durumdur [Jimenez-Gonzalez and Nail, 1995 - Jimenez-Gonzalez, 1997]. Burada, 350 °C' deki annealing işlemiyle $Zn(OH)_2$ 'nin tamamen ZnO 'e dönüştüğü ve böylece ZnO 'nun bilinen 3.0–3.2 eV değerine ulaşıldığı görülmektedir [Shinde et al., 2005].



Şekil 4.15. ZnO ince filmin band gap değeri hesaplanması (αE^2 & E (eV)).

4.2. Çamur (Slurry), Dolgulu ve Boru tip 3 Farklı Reaktörün Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Bu bölümde üretilen ZnO ince filmlerin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Üretilen ZnO ince filmlerin fotokatalitik aktiviteleri ve toz ZnO ile mukayese edilmesi amacıyla Acid oranj 52 (AO52) ve Reactive Red 180 (RR180) 2 adet azo boyanın renk giderilmesi üzerinde durulmuştur. Sıra ile toz katalizör, ince film kaplanmış değişik destekler ve iç duvarı ince film kaplanmış boru reaktörler ile elde edilen kinetik bulgular sunulacaktır.

Öncelikle, tüm ZnO ince film kaplanacak malzemeler ile kör denemeler yapılmış ve tesbit edilebilir bir fotokatalitik aktivitelerinin olmadığı teyit edilmiştir. Ayrıca, tekrar denemelerle hesaplanan hız sabiti ve başlangıç hız değerleri ile ilgili deneysel hata % 5'in altında bulunmuştur. Destek yüzeyinde ZnO film oluşumunun kontrolü zor fiziksel-kimyasal olaylara (adhezyon, adsorpsiyon, kuruma, hidroliz, katı-gaz reaksiyonları, ısı-kütle transferi vb.) dayanmakta olduğu göz önüne alırsa, deneysel hatanın kabul edilir sınırlarda olduğu söylenebilir.

Seramik ve cam destek malzemeleri üzerinde ve farklı çaplarda kuvars boru reaktör iç yüzeylerinde oluşturan ince film ZnO'lerin fotokatalitik performans karşılaştırmasında çamur tipi reaktör (slurry) kıstas olarak alınmıştır. Bunun nedeni, genelde literatürde konu edilen “ katalizör kaplama ile fotokatalitik aktivitede düşüş olduğu” hipotezinin açık olarak sınanmasıdır. Tezde, performans kriteri olarak hız sabiti kullanılmıştır. Fotokatalitik reaksiyonlar yalancı 1. mertebe kinetik ile başarılı bir şekilde modellenmektedir:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt_f \quad (4.3)$$

Deneyler toz katalizör ve değişik destekli ince film katalizörlerle ayrı ayrı yürütülmüştür. Çamur tipi reaktörde, beş dakika aralıklarla örnekler alınıp en az 10 adet kinetik veri üretilmiştir. Diğer dolgulu ve boru tip reaktörlerde reaksiyon yürüyüşü flow-through cell vasıtasıyla on-line takip edilebildiğinden, oldukça fazla

sayıda kinetik veri ile toplanmıştır. Flow-through cell düzeneği ile 15–30 saniye aralıklı gürültüsüz ölçümler alınmıştır. Her bir deney 45–90 dakika yürütülmüş olup kinetik analizlerde 100–300 arası veri kullanılmıştır. Hız sabitleri $-\ln(C_t/C_0)$ ile t arasında lineer regresyon ile 0.999 gibi çok yüksek R^2 değerleri ile hesaplanmıştır. Bu durum k hız sabitleri değerlerinin güvenilirliğini göstermektedir.

(4.3) denklemi ile yapılan regresyon analizinde t_f reaksiyon sıvısının fotokatalitik reaktörde geçirdiği süre,

$$t_f = t \left(\frac{V_t}{V_r} \right) \quad (4.4)$$

sıvının tüm sistemde geçirdiği sürenin (t) belirli bir fraksiyonu olarak (4.4) eşitliğine göre hesaplanmıştır. Burada, V_t sistemdeki tüm bağlantı boruları dahil sirküle eden toplam sıvı hacmi, V_r ise UV radyasyon alanı içinde kalan aktif reaktör hacmidir.

Diğer yandan, farklı reaktör-kataliz tipleri arasında performans karşılaştırmalarının sağlıklı yapılabilmesi önemli bir sorundur. Fotokatalitik hız, değişik parametrelere tabidir. Bunları proses şartlarına bağlı olanlar ve katalizöre bağlı olanlar şeklinde gruplandırmak gerekmektedir.

Proses parametreleri olarak; kullanılan kaynağa bağlı olarak UV dalga boyu veya UV tipi (UV-A gibi), bozundurulacak organik madde (boya) başlangıç konsantrasyonu C_0 , sistemde uygulanan ışık yoğunluğu veya volumetrik foton absorpsiyon hızı I (mW/dm^3) veya ($\text{ei}/\text{s} \cdot \text{m}^2$), katalizör hacimsel yüklemesi m (mg/dm^3) (ince filmler için yüzeysel yükleme (mg/cm^2) de hesaplanabilir) seçilmiştir.

Katalizör tipine bağlı olarak; katalizörün optik özellikleri örneğin band-gap, absorbans-reflektans katsayıları, yüzey özellikleri spesifik (katalitik) yüzey, ince film desteklerin yüzey/hacim oranları vb sayılabilir. Butün bu parametrelerin hız sabiti üzerindeki etkilerinin matematiksel olarak belirlenmesi ile ancak gerçek bir performans karşılaştırmasının yapılması mümkündür. Bu çalışmadaki tüm

deneylerde, aynı fotoreaktör aydınlatma sistemi (UV lambaları kullanılmış), tüm testler aynı test sisteminde yürütülmüş, böylece standart test koşullarının sağlanması amaçlanmıştır. Diğer yandan, ışık şiddeti, başlangıç boya konsantrasyonu, katalizör yüklemesi, kinetik deneylerde değişken parametreler olarak alınarak, daha evvelden yaptığımız modelleme çerçevesinde [Akyol ve ark. 2005], k hız sabiti ile bu parametreler arasında üsttel model kurulmuştur;

$$k = a.m^b.C_0^c.I^d \quad (4.5)$$

Bu model nonlinear olup, hesaplama açısından kolaylık sağlanmak üzere logartimik dönüşümle lineerleştirilerek, a,b,c,d model parametreleri lineer regresyon ile MINITAB programı kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca, mukayese amacıyla, SIGMA-PLOT programı ile nonliner regresyon hesaplamaları da yapılmış ve lineer regresyon ile çok yakın sonuçlar bulunmuştur.

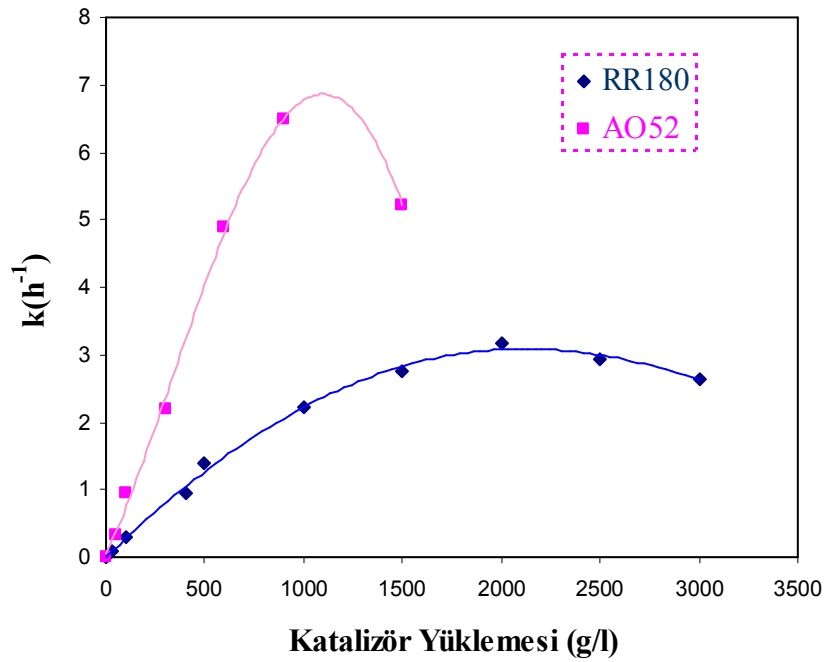
Bu tezde 3 tip reaktör sistemi ile yapılan deneylerde standart deney şartları aşağıda çizelge 4.1' de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Reaktör sistemlerinde uygulanan standart deney şartları

Reaktör Tip	Parametre	Değer
	UV-A Işık Şiddeti	528 mW/dm ³ (36 W Işık Şiddeti)
Bütün reaktörler	AO52 Başlangıç boya konsantrasyonu	0.065 mM (20 mg/l)
	RR180 Başlangıç boya konsantrasyonu	0.055 mM (50 mg/l)
	Reaktöre beslene hava debisi	200 cm ³ /min
Dolgulu yatak Reaktör	Sıvı sirkülasyon hızı	20 cm ³ /min
	Reaktör Hacmi (φ 180 mm)	55 cm ³
	Reaktörde destek malzemesinin kütlesi	50 g - 75 g
	Toplam çözelti hacmi	100 cm ³
Boru reaktör	Sıvı sirkülasyon hızı	~ Reynolds 800 (225 - 443 cm ³ /min)
	Boru reaktör çapı ve uzunluğu	φ 6 -12mm, 200mm
Slurry (Çamur Tip) Reaktör	Toplam çözelti hacmi	350 cm ³
	Katalizör Yükleme	35 mg/dm ³ - 2000 mg/dm ³

4.2.1. Çamur Tip(slurry) Reaktörde Toz ZnO ile Kinetik modelleme

Öncelikle toz ZnO ile çamur tip reaktörde AO52 ve RR180'nin fotokatalitik decolorization (renksizleştirme) kinetiği incelenmiş ve kataliz yüklemesi (loading), volumetrik foton absorpsiyon hızı ve boya konsanrasyonu parametre olarak incelenmiştir. Parametrik incelemelerde katalizörün çözelti içinde homojen dağılımını sağlamak amacıyla mekanik karıştırma hızı 300 rpm'de ve reaksiyonların sıcaklıktan etkilenmemesi için sıcaklık $25^{\circ}\text{C} \pm 1$ 'de sabit tutulmuştur. Ayrıca proses değişkenlerine dayandırılarak modellenmiştir.



Şekil 4.16. AO52 ve RR180'nin fotokatalitik oksidasyonunda Katalizör yüklemesinin hız sabitine etkisi.

Katalizör yüklemesinin (**m**) AO52 için 10-1500 mg/dm^3 RR180 için 50-3000 mg/dm^3 arasında değiştirilerek fotokatalitik parçalanma hızına etkisi incelenmiştir. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi katalizör yüklemesi artmasıyla hız sabiti monotonik olarak artmaktadır. Yaklaşık AO52 için 1000 mg/dm^3 ve RR180 için 2000 mg/dm^3

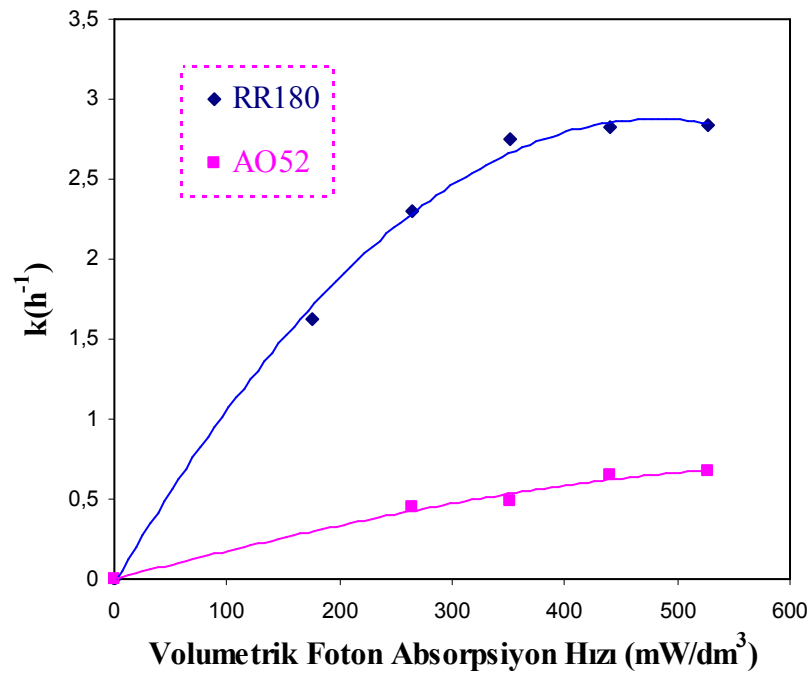
yüklemeye kadar, fotokatalitik hız, katalizörün optik yüzeyi ile orantılı olarak artmaktadır. Fotokatalitik reaksiyonlar katalizör yüzeyinde gerçekleşen değişik optiksel-adsorptif ve reaktif adımların sonucu olduğu için hız sabitinin tanecik yüzeyi ile orantılı (teorik olarak) olması tabidir [Akyol ve ark. 2005]. Ayrıca katalizör yüklemesi artmasıyla katalizör tarafından absorplanan UV ışık artacağı için katalitik aktivite artmaktadır. Ancak katalizör yüklemesi arttıkça, tanecik agregasyonu, özellikle hava habbelerinin sebep olduğu flotasyon sonucu taneciklerin yüzeyde birikme eğilimi artmaktadır. Ayrıca fotokatalizör taneciklerinin sebep olduğu ışık saçılması (back- scattering) ile net foton soğurma veriminin olumsuz etkinlemeye başlaması, şekil 4.16’de görüldüğü gibi, hız ile katalizör yüklemesi (foto aktif yüzeyi) arasında belirli bir değerden sonra doğrusallıktan sapma olmakta ve bir tepe noktasından sonra düşüş başlamaktadır. Bu limit fotoreaktörün çalışma şartlarına ve geometrisine bağlıdır. Bu durum literatürde aşırı katalizörün foton akışını engellemesi nedeniyle “screening effect (perdeleme etki)” olarak bilinmektedir. Bu sonuçlara göre, maksimum fotokatalitik aktiviteye AO52 için 1000 mg/dm³ ve RR180 için 2000 mg/dm³ kataliz yoğunluklarında ulaşılmıştır. Bununla birlikte birim katalizör başına giderilen renk açısından değerlendirildiği takdirde katalizörün etkin kullanılması için, uygun yüklemenin AO52 için ≤ 500 mg/dm³ ve RR180 için ≤ 1000 mg/dm³ olması gerekmektedir. Modelleme çalışmalarında katalizörün optimum kullanımı açısından katalizör yüklemesi-hız sabiti grafiğinin lineer olduğu bölge alınmalıdır. Bu nedenle kataliz yüklemesinin regresyon analizi için AO52 için 50-1000 mg/dm³ ve RR180 için 35-1500 mg/dm³ arasında alınmıştır. Eşitlik 4.6’ya göre kataliz yükünün (m) üssü AO52 için 0.99 ve RR180 için 0.80 olarak hesaplanmıştır. Bu “m” üs değerleri 1’e oldukça yakındır. Yani kataliz miktarıyla birebir orantılıdır. Deneysel k değerleri ile eşitlik (4.5) modeline göre regresyon analizi yapılarak aşağıdaki istatistiksel sonuçlar elde edilmiştir:

$$k_{\text{pow-AO52}} = 1.20 \cdot 10^{-5} \cdot m^{0.99} \cdot C_0^{-1.29} \cdot I^{0.48} \quad (R^2 = 0,992) \quad (4.6)$$

$$k_{\text{pow-RR180}} = 1.63 \cdot 10^{-5} \cdot m^{0.80} \cdot C_0^{-1.69} \cdot I^{0.51} \quad (R^2 = 0,982) \quad (4.7)$$

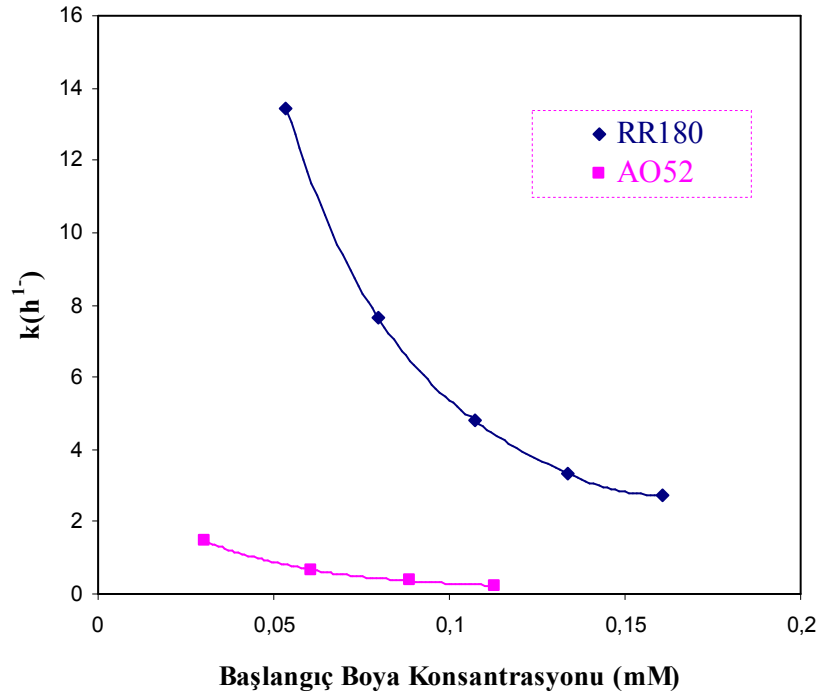
Volumetrik foton absorpsiyon hızının “I” kinetik hız sabitine etkisi 176 - 528 mW/dm³ (12-36W) arasında araştırılmıştır. Genel olarak k, I^a ile üstsel olarak

ilişkilendirilmektedir. Çoğunlukla, $0.5 < a < 1$ arasında değişmektedir. Her iki boya için “I”nın üssü yaklaşık 0.5’e eşit olduğu (AO52 için 0.48 ve RR180 için 0.51) modelde görülmektedir. “a” sabitinin 0.5 civarında olması, fotonların boşluk (hole) - elektron çiftini oluşturması yanında bunların tekrar birleşmesinin(recombination) sebep olduğu düşünülmektedir. Ayrıca reaksiyon hızı “I” düşük “I” değerleriyle direkt orantılı olmasına rağmen daha yüksek “I” değerleri için I’nın üssü $\frac{1}{2}$ ile orantılıdır. Optimum ışık gücü kullanımı için proses artları r’nin I ile direkt orantılı olduğu bölge seçilmelidir[Herrmann, 1999]. Volumetrik foton absorpsiyon hızının kinetik hız sabitine etkisi Şekil. 4.17’ de görülmektedir.

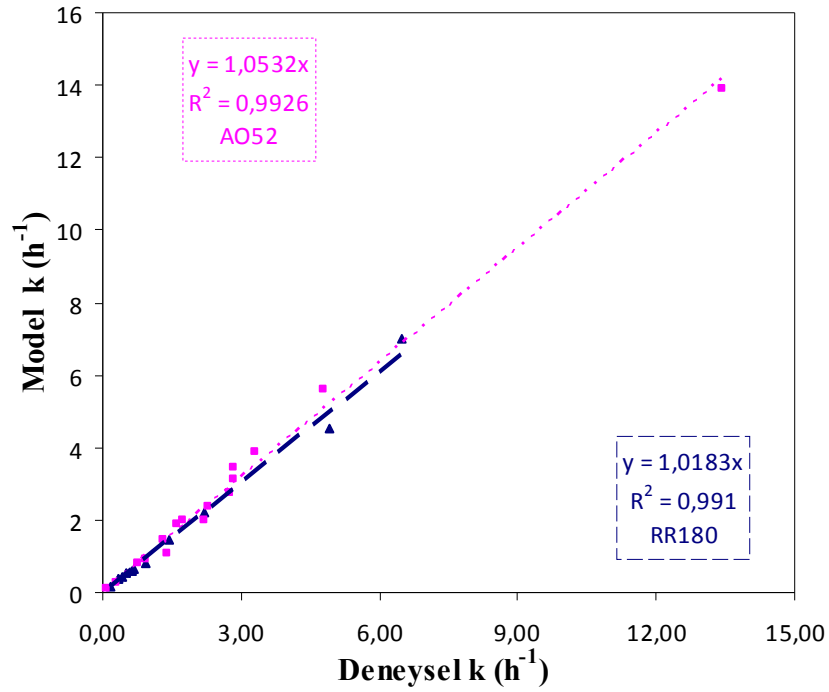


Şekil. 4.17. Slurry reaktörde AO52 ve RR180’nin fotokatalitik oksidasyonunda volumetrik foton absorpsiyon hızının kinetik hız sabitine etkisi

Son olarak, şekil 4.18’de görüldüğü gibi, başlangıç boya konsantrasyonunun etkisini araştırmak için AO52 için 3.10^{-2} - 12.10^{-2} M ve RR180 için 5.3×10^{-2} - 26.6×10^{-2} M arasında boya konsantrasyonunda deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu konsantrasyonlar boyaların benzer absorbans aralığına düşmesinden dolayı seçilmiştir. En iyi renk giderme verimleri şekil 4.18’de görüldüğü gibi en düşük konsantrasyonlarda sağlanmıştır.



Şekil.4.18. Başlangıç Acid oranj 52 konsantrasyonunun hız sabitine etkisi



Şekil. 4.19. Acid oranj 52'nin fotokatalitik oksidasyonunda deneysel ile model hız sabitleri arasındaki uyum

Şekil 4.18’de görüldüğü gibi boyanın konsantrasyonu azalmasıyla hız sabiti artmaktadır. Başlangıç boya konsantrasyonunun fotokatalitik etkisinin araştırılmasında hız sabitinin bozulan maddenin başlangıç konsantrasyonu ile ters orantılı olması, en çok karşılaşılan durumdur. Modele göre C_0 üssü AO52 için -1.29 ve RR180 için -1.69, -1’den oldukça büyüktür. Bu durum UV fotonlarının katalizör taneciklerinin üzerine ulaşmadan evvel boya çözeltilerinden geçerken Lambert-Beer kanununa uygun olarak absorpsiyon katsayısı ve optik yolla bağıntılı olarak kısmen adsorbe edilmesine dayandırılmaktadır. Model ile deneysel k arasındaki uyum şekil 4.19’da ayrıca görülmektedir.

4.2.2. Dolgulu Tip Reaktörde Seramik ve Cam Destek Materyallarına Kaplanan İnce Film ZnO İle Kinetik Modelleme

Tezin bu aşamasında katalizör kaplama açısından pratik yaklaşım, değişik malzemeler üzerine katalizörün sabitlemesidir. Bu amaçla literatür de, çok değişik malzeme ve geometrik formlarda taşıyıcılar kullanılmıştır. Bu çalışmada, özellikle cam ve seramik malzemeler üzerinde durulmuştur. Geometrik form olarak, değişik çaplarda olmak üzere bilya ve halka, gibi düzgün formlar ve kırık parçalar seçilmiştir. Öncelikle bu bölümde malzeme türü ve malzemenin geometrik formunun fotokatalitik aktivite üzerindeki etkilerinin belirlenmesi ve daha ayrıntılı bir inceleme için uygun malzemenin seçilmesi planlanmıştır. ZnO ince film kaplama çözeltisi ve kaplama prosesi şartları aşağıda çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2. ZnO ince film kaplama prosesi şartları

Parametre	Birim
Amonyum çincat kaplama çözeltisi konsantrasyonu	0,2 M
Kaplama çözeltisi pH’sı	11.0–11.1
Kaplama sayısı	20
Final annealing sıcaklığı	300 C
Annealing(tavlama) süresi	30 dak.

İnce film ZnO kaplanmış seramik ve cam materyallerin fotokatalitik oksidasyon deneyleri çizelge 4.1’de belirtilen şartlara göre yürütülmüştür.

Değişik malzeme üzerinde katalizör yüzey yükleme değerleri çizelge 4.3’de verilmiştir. Bu değerler, bu halka tipindeki veya parçalanmış malzemelerde malzemenin cinsine ve formuna bağlı olmaksızın $0.19 - 0.27 \text{ mg/cm}^2$ arasında değişmekte olup ortalama olarak 0.23 mg/cm^2 olarak gerçekleşmiştir. Bu gravimetrik değerlerden hareket ederek ortalama kaplama kalınlığı eşitlik (4.1) kullanılarak $340 - 480 \text{ nm}$ arasında ortalama 400 nm olarak hesaplanmaktadır. Aynı çizelgeye göre, katalizör yüzey yükü veya S_v ile fotokatalitik aktivite arasında doğrudan bir korelasyon mevcut olmadığı görülmektedir. Bu materyallerin düzensiz yüzeylerine homojen film kaplamanın kontrolünün zorluğu nedeniyle olabileceği ilk akla gelen değerlendirmedir.

Çizelge 4.3. Çeşitli destek materyallerin ZnO katalizör yüzey yükleme değerleri ve birinci derece hız sabitleri

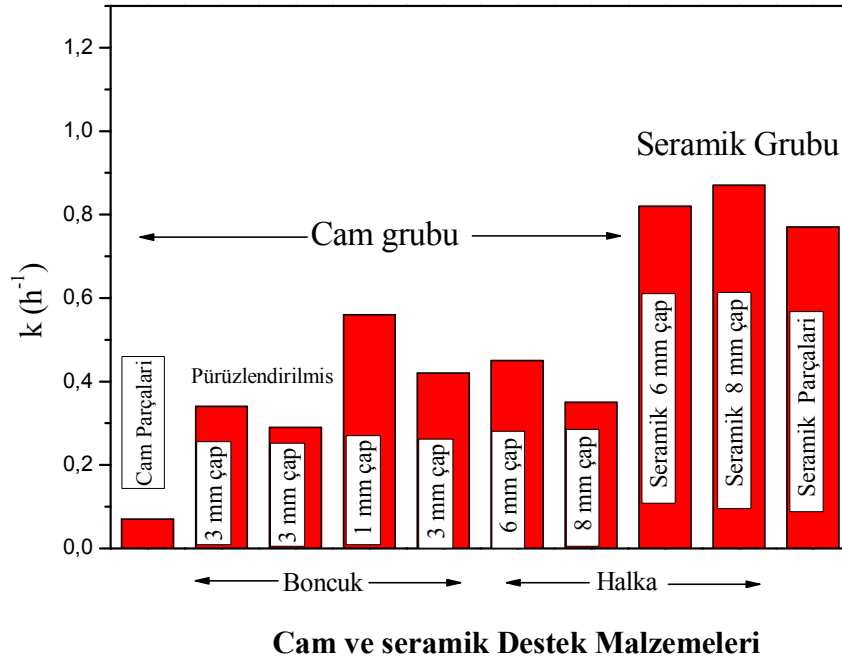
Destek Malzemeleri (Support)	ZnO yükü (mg/cm^2)	Katalitik yüzey / Çözelti hacmi (S_v) (cm^2/cm^3)	k (h^{-1})
Cam parçaları	0.19	11.4	0.07
Pürüzlendirilmiş cam boncuk (1 mm)	0.28	72	0,34
Orjinal cam boncuk (1 mm)	0.24	72	0.56
Pürüzlendirilmiş cam boncuk (3 mm)	0.27	30	0,29
Orjinal cam boncuk (3 mm)	0.27	30	0.42
Cam Halka (6 mm)	0.23	8.1	0.45
Cam Halka (8 mm)	0.18	7.1	0.35
Seramik Halka (6mm)	0.25	8.3	0.82
Seramik Halka (8mm)	0.21	4.2	0.87
Seramik parçaları	0.23	9.2	0.77

Bu dolgulu reaktörde çeşitli materyaller üzerine ZnO ince filmlerin fotokatalitik performans sonuçları şekil 4.20’de bar grafik ile gösterilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere pürüzlendirme işleminin, düşüncelerimizin aksine,

kataliz performansı üzerinde olumlu hiçbir katkısının olmadığı, tersine önemli bir olumsuzluğa neden olduğu görülmektedir. Yapı aktivite ilişkisi atomik seviyede araştırılmalıdır. Sıvı filmde kohezyon, adhesion, aynı zamanda kalınlığını etkileyen materyalin kristal yapısı ve kimyasal kompozisyona bağlı olarak yüzeysel yüklerden kaynaklanan sebeplerle fotokatalist ZnO film etkilenmektedir. Çizelge 4.3’de destek üzerine kaplanan ince film katalizörlerin ölçülen bazı önemli özellikleri verilmiştir. Bu çizelgede, pürüzsüz ve pürüzlü yüzeylerde ZnO yoğunluklarının (mg ZnO/cm^2) çok farklı olmadıkları görülmektedir. Kör deneylerde pürüzlü veya orijinal cam malzemelerin tek başlarına hiçbir katalitik aktiviteye sahip olmadıklarını gösterdiği için pürüzlendirilmiş ve orijinal yüzeyler arasındaki katalitik aktivite farkları optiksel nedenlere bağlanabilir; mikroreaktör çapının 20mm’den az olup etrafındaki 6 lambda ile homogen bir şekilde aydınlatılmakta olduğu dikkate alınır, optiksel etkinin taşıyıcı yüzeyinde pürüzlendirme işlemi ile oluşan farklılıktan kaynaklandığı düşünülebilir.

Ayrıca bu grafiğe göre, seramik destek malzemeleri üzerine ince film ZnO’ler genel olarak cam malzemelere nazaran daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermektedir. Seramik halka 8mm en yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir. Bu seramik halka (8mm) aynı zamanda en düşük Sv değerine sahiptir. Bu sonuç bize seramik halkanın birim yüzey başına en yüksek fotokatalitik aktiviteyi gösterdiğini açıklamaktadır.

Sonuç olarak, bu tür malzeme üzerinde kaplamaların boruların iç yüzeylerine nazaran daha zor kontrol edilebilir olduğu dikkate alınır, kantitatif yapı-aktivite ilişkilerinin çıkarılmasının zorluğu görülmektedir. Ayrıca literatürde de sabit bir yüzeye tutuklanan fotokatalizlerle gerçekleştirilen araştırmalarda kütle transferi sınırlaması kolayca meydana gelmektedir [Ollis et al., 1991; Ruy and beenackers, 1998; Dijkstra et al., 2002]. Bu hususlar dikkate alınarak, tezin bu aşamasında, bazı destek malzemeleri ile ayrıntılı kinetik test-modelleme çalışmaları yürütülmüştür. Bu amaç için yüksek fotokatalitik aktivite gösteren porselen halka (iç çap: 6 mm) ve benzer geometrik formda cam halka (iç çap: 6 mm) katalizör destek malzemeleri olarak seçilmiştir.



Şekil 4.20. Acid oranj 52'nin fotokatalitik oksidasyonunda değişik destek malzemelerinin karşılaştırılması

4.2.2.1. Seramik Halka Destek Malzemeleri Üzerine İnce Film ZnO İle Kinetik Modelleme

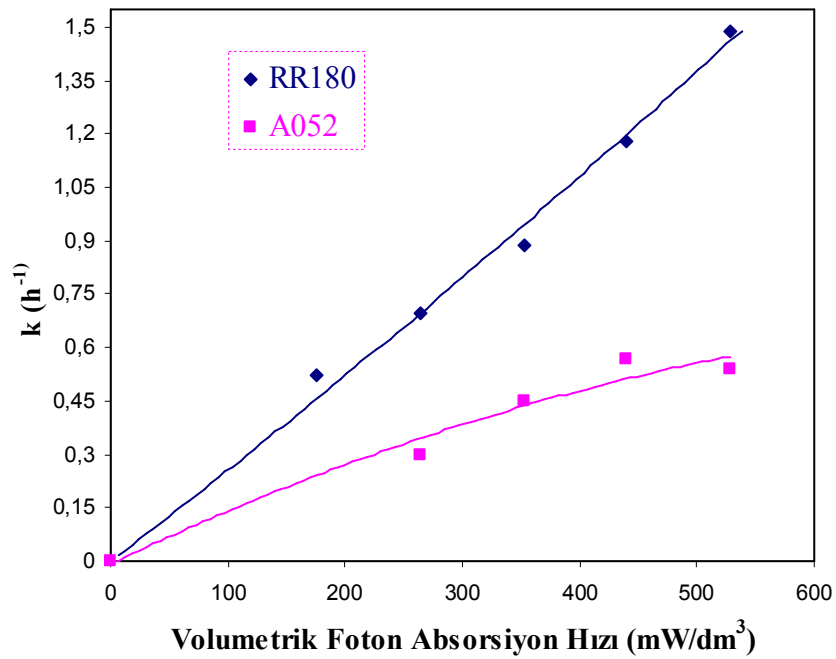
Seçilen seramik halka üzerine kaplanan ince film ZnO ile fotokatalitik deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin sonuçlarına göre volumetrik foton absorpsiyon hızı ile kinetik hız sabiti arasında çizilen grafik şekil 4.21'de görülmektedir. Aşağıdaki eşitlik (4.8) ve (4.9)'a göre "I"nın üs değeri AO52 için 1.04 ve RR180 için 0.95 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler slurry sistemle mukayese edildiğinde ZnO ince filmin ışık şiddetine daha duyarlı olduğunu belirtmektedir. Yani ZnO ince film ışığın enerjisini toz ZnO'den daha etkin kullanmaktadır. Aynı zamanda grafikten görüldüğü gibi 528 mW/dm³ ışık yoğunluğunda maksimum hız sabitleri AO52 için 0.57 RR180 için 1.49 h⁻¹ elde edilmiştir. Bu hız sabiti değerleri çamur tip reaktörde ZnO toz ile yapılan deneylerde elde edilen hız sabitlerinden AO52 için % 15 ve RR180 için % 50 daha düşük olduğu bulunmuştur.

Regresyon ile elde edilen parametrik model denklemler:

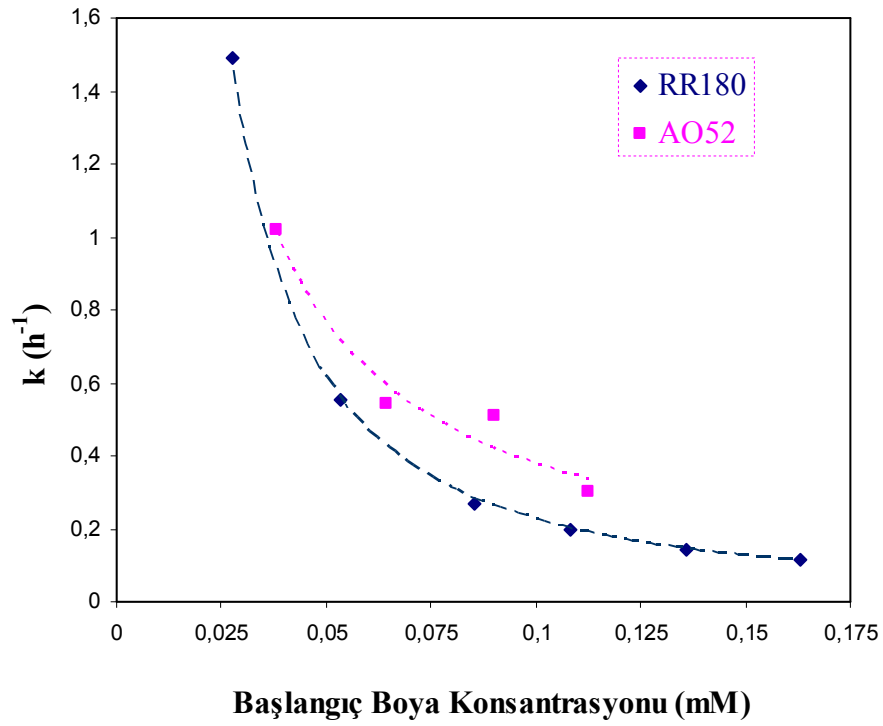
$$k = 7.3 \cdot 10^{-5} \cdot C_o^{-0.91} \cdot I^{1.04} \quad (R^2 = 0.946) \quad \text{AO52} \quad (4.8)$$

$$k = 8.3 \cdot 10^{-4} \cdot C_o^{-1.23} \cdot I^{0.95} \quad (R^2 = 0.966) \quad \text{RR180} \quad (4.9)$$

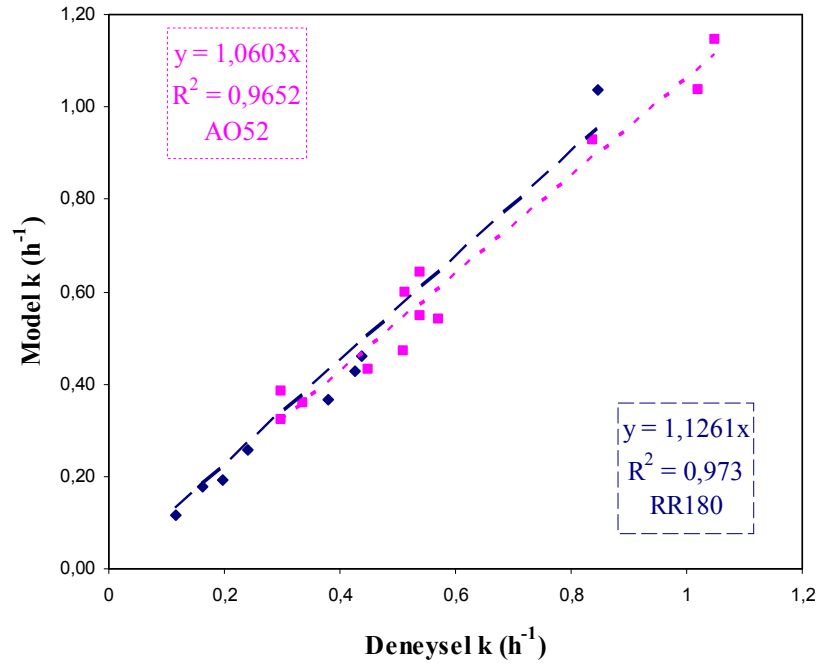
Seramik halka üzerine kaplanan ince film ZnO katalizör ile başlangıç boya konsantrasyonunun fotokatalitik renksizleştirme verimine etkisini araştırmak için AO52 için 0,03-0.12 mM ve RR180 için 0.0535-0.160mM konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Hız sabiti ile başlangıç boya konsantrasyonu arasındaki grafik ise şekil 4.22'de gösterilmiştir. Hız sabitinin her iki parametreye matematiksel olarak ilişkisi üstte (4,8) ve (4.9) eşitliği ile gösterilmektedir.



Şekil 4.21. İnce film ZnO seramik halka ile her iki boyanın volumetrik foton absorpsiyon hızının hız sabitine etkisi



Şekil 4.22. İnce film ZnO seramik halka ile her iki boyanın başlangıç boya konsantrasyonun hız sabitine etkisi.



Şekil 4.23. DeneySEL ve model hız sabitleri arasındaki uyum

Şekil 4.23’de deneysel ve model k değerleri arasındaki uyum görülmektedir. Hız sabitleri minimum % 96 gibi yüksek korelasyonla tahmin edilebilmektedir.

4.2.2.2. Cam Halka Destek Malzemeleri Üzerine İnce Film ZnO İle Kinetik Modelleme

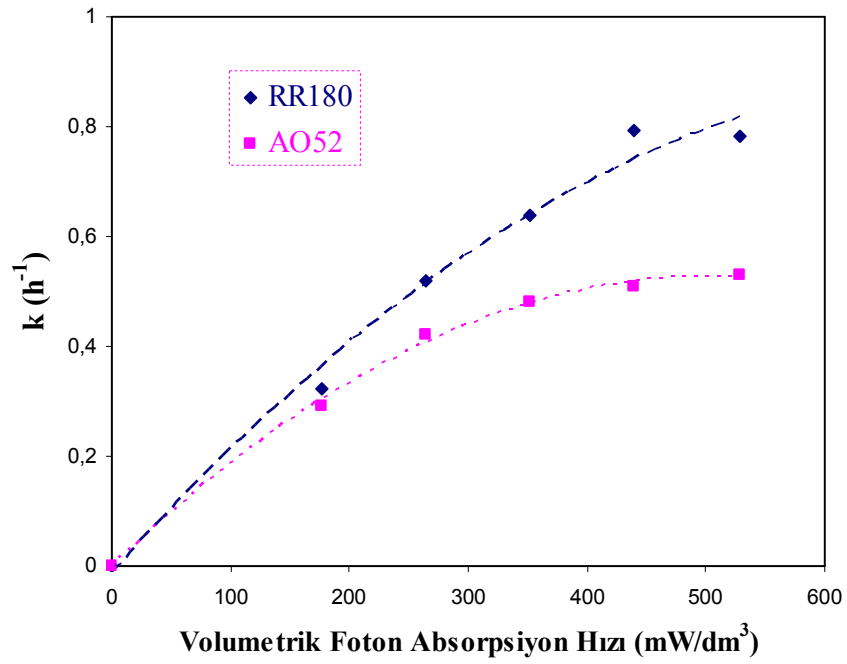
Bu kısımda cam halka destek malzemeleri üzerine kaplanan ince film ZnO’nin katalitik verimliğinin belirlenmesi amacıyla AO52 ve RR180 boyalarının fotokatalitik renksizleştirilmesi araştırılmıştır. Kinetik çalışmada volumetrik foton soğurma hızının hız sabitine etkisi şekil 4.24’te, başlangıç boya konsantrasyonunun hız sabitine etkisi ise şekil 4.25’de gösterilmiştir. Hız sabitinin her iki parametreye matematiksel olarak ilişkisi (4.10) ve (4.11) eşitliği ile gösterilmektedir. Temel deney şartları çizelge 4.1’de verildiği şekilde uygulanmıştır: Acid oranj 52 konsantrasyonu 20 ppm (0.065 mM), volumetrik foton soğurma hızı: 528 mW/dm³ (36 W lamba gücü), hava debisi: 200 cc/dak sıcaklık 25 °C, kuartz mikroreaktör hacmi: 55 cm³, reaktörde taşıyıcı kütlesi: 50 g.

Regresyon ile elde edilen parametrik model denklemler:

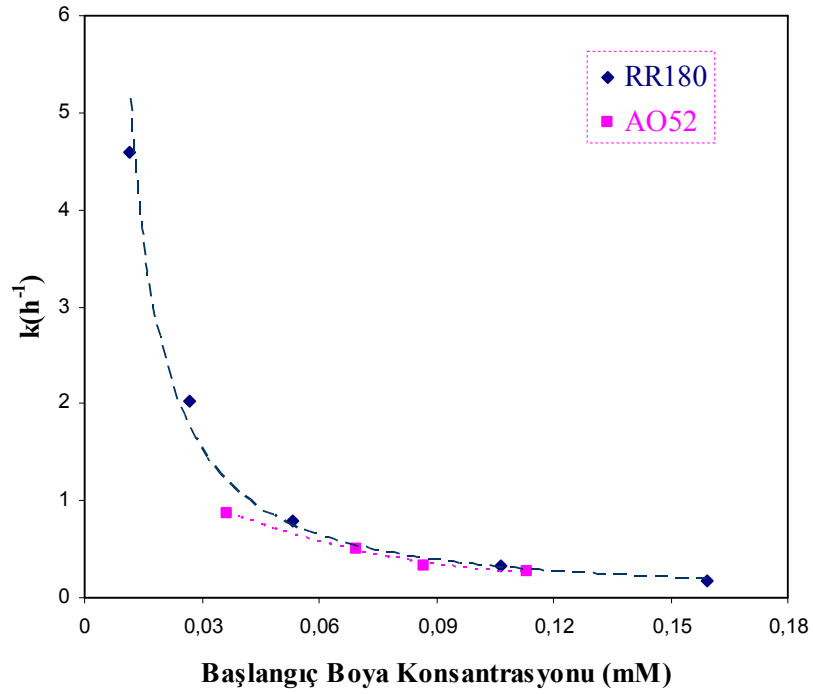
$$k = 9.1 \cdot 10^{-4} \cdot C_o^{-0.90} \cdot I^{0.62} \quad (R^2 = 0.895) \quad \text{AO52} \quad (4.10)$$

$$k = 2.5 \cdot 10^{-4} \cdot C_o^{-1.24} \cdot I^{0.71} \quad (R^2 = 0.986) \quad \text{RR180} \quad (4.11)$$

Eşitliklerden görüldüğü üzere volumetrik foton absorpsiyon hızının hız sabitine etkisi her iki boya için oldukça benzer AO52 için 0,62 ve RR180 için 0.71 olarak elde edilmiştir. Bu değerler seramik ince filmde toz ZnO ile elde edilen değerlere daha yakındır. Aynı şekilde Co’nın üs değerleri AO52 için -0.90 ve RR180 için -1.24’tür. Bu değerler seramik üzerine kaplanan ZnO ile elde edilen Co’nın üs değerlerin hemen hemen aynıdır.

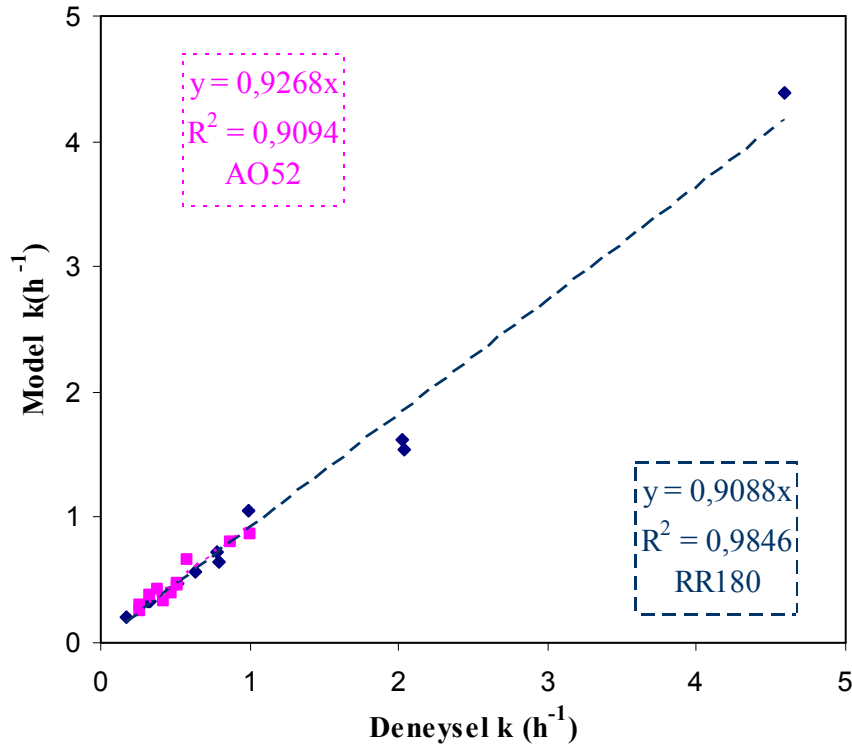


Şekil. 4.24. İnce film cam halka ile volumetrik foton absorpsiyon hızının hız sabitine etkisi



Şekil. 4.25. İnce film cam halka ile başlangıç boya konsantrasyonunun hız sabitine etkisi

Şekil 4.26’ da deneysel ve model k değerleri arasındaki uyum görülmektedir. Hız sabitleri minimum % 92 gibi yüksek korelasyonla tahmin edilebilmektedir.



Şekil 4.26. Acid oranj 52’nin fotokatalitik oksidasyonunda ince film cam halka ile deneysel ile model hız sabitleri arasındaki uyum

4.2.3. Boru Tip Reaktörlerde İnce Film ZnO İle Kinetik Modelleme

Tezin bu aşamasında değişik çaplı boru reaktörlerle fotokatalitik aktivite testleri yapılmıştır. Amacı iç duvarı ince film ZnO kaplı reaktörde fotokatalitik aktivitenin test edilerek, fotoreaktör olarak kullanılabilme potansiyelinin ortaya konmasıdır. Bu kısımda incelenen parametreler, başlangıç boya konsantrasyonu, volumetrik foton soğurma hızı ve kuartz boru iç çapıdır.

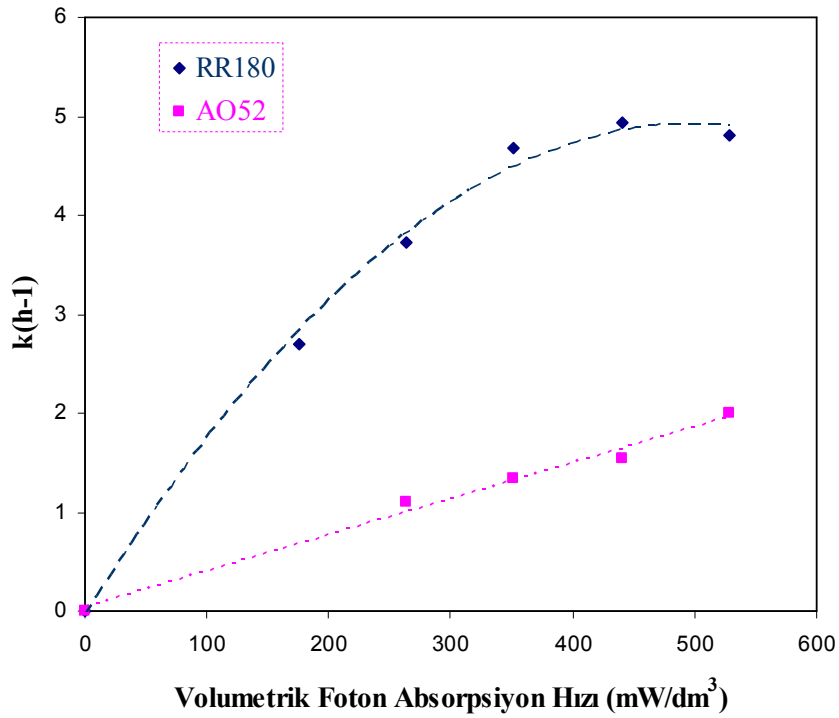
Çizelge 4.1’de verildiği üzere sıvı sirkülasyon hızı 225 cm³/dak.’dır. Bu akış şartlarında, reaktör içinde sıvı akışına ait reynolds sayısı 800’dür. Bu değer laminar akış değerinden dolayı uygun bir değer olduğu için sıvı sirkülasyon hızı boru tip reaktör ile gerçekleştirilen deneylerde sabit tutulmuştur. Bilindiği üzere laminar akımlarda daha düşük kütle transferi gerçekleşmektedir. Ancak türbülanslı bölgede

çalışmanın getireceği ince filmde kopmalar gibi olumsuzluklar nedeniyle böyle bir tercih yapılmıştır. Boru reaktör (çap 6mm) ile yapılan çalışmalarda volumetrik foton absorpsiyon hızının hız sabitine etkisi şekil 4.27’de gösterilmiştir. Şekil 4.28’de başlangıç boya konsantrasyonunun hız sabitine etkisi incelenmiştir. Her iki parametrik ilişki bir matematiksel modelde birleştirildiğinde aşağıdaki modeller ve istatistiksel sonuçlar elde edilmiştir.

$$k = 4.57 \cdot 10^{-4} \cdot C_o^{-1.07} \cdot I^{0.87} \quad R^2 = 0.976 \quad \text{AO52} \quad (4.12)$$

$$k = 3.08 \cdot 10^{-3} \cdot C_o^{-1.05} \cdot I^{0.58} \quad R^2 = 0.989 \quad \text{RR180} \quad (4.13)$$

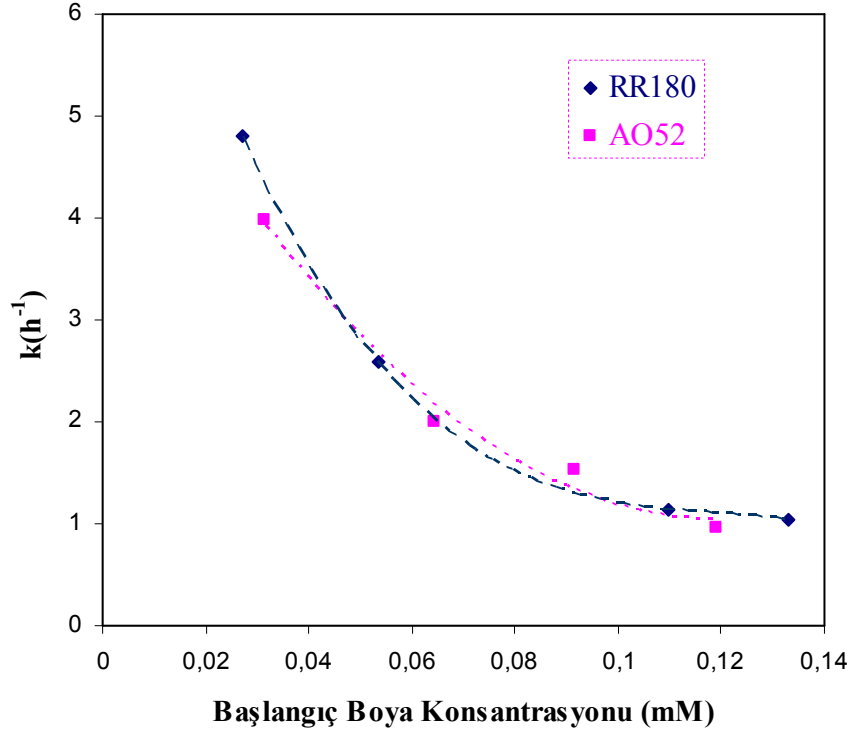
Eşitlik (4.12) ve (4.13)’de I ’nın üssü AO52 için 0.87 ve RR180 için 0.58 olarak hesaplanmıştır. Boru tip reaktörde ışığın etkisi cam halka ince filmin aktivitesi ile benzer etki göstermektedir.



Şekil 4.27. İnce film boru reaktörde volumetrik foton absorpsiyon hızının hız sabitine etkisi.

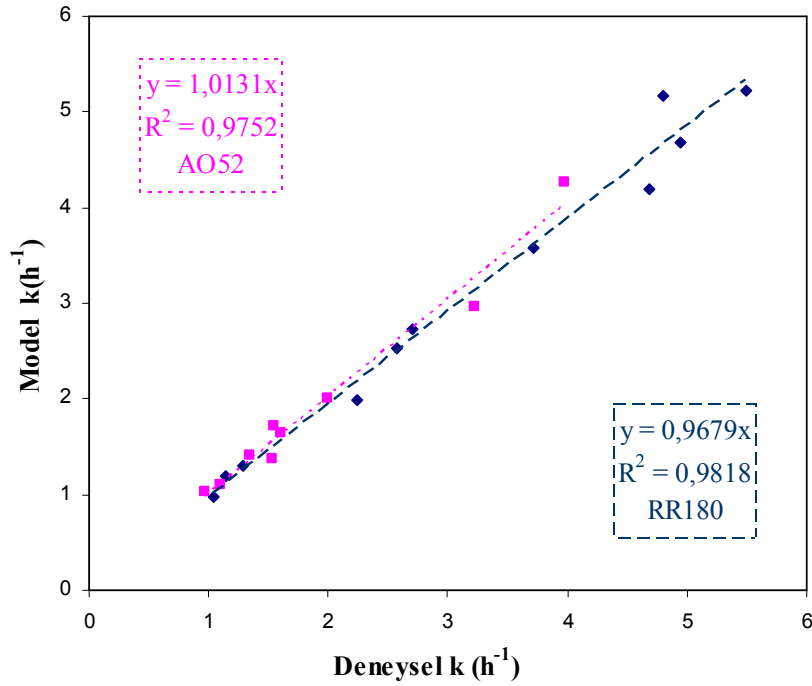
Eşitlik (4.12) ve (4.13)’de, C_o üssü, yaklaşık -1 dir; UV fotonları hemen hemen hiç absorblanmadan kuartz duvarı geçtikten sonra doğrudan fotokataliz

tabakasına ulaşmaktadır. Çözelti tarafından herhangi bir soğurulmaya uğraması söz konusu değildir. Diğer yandan katalizör filminde UV ışınları hemen hemen dikey ulaştığından dolayı saçılma imkânı toz katalizör durumuna göre daha az olacağından fotonların daha etkin bir verimlilikle kullanılması mümkündür.



Şekil 4.28. İnce film boru reaktörde başlangıç Acid oranj 52 konsantrasyonunun hız sabitine etkisi.

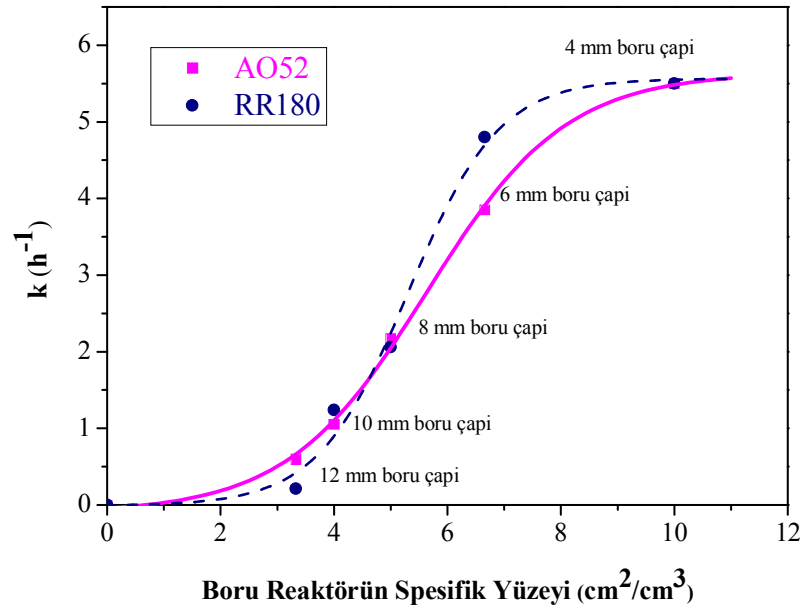
Deneysel ve model hız sabitleri arasındaki uyum şekil 4.29’de görülmektedir. Hız sabitleri minimum % 96 gibi yüksek korelasyonla tahmin edilebilmektedir.



Şekil 4.29. Deneyisel ile model hız sabitleri arasındaki uyum.

Son olarak, değişik çaplarla boru reaktörlerle fotokatalitik aktivite testleri yapılmıştır. Burada amaç, fotokimyasal hız sabitleri ile reaktör çapına bağlı bir parametre, birim reaktör hacmi başına yüzey, arasında korelasyonun kurulmasıdır. Bu parametre reaktör çapı ile ters orantılıdır. Bu seri denemelerde hız sabitini etkileyebilecek difüzyon kütle transfer dirençleri eşitlemek amacıyla boru içi akışta sıvı sirkulasyon hızları Reynolds sayısı 800-1000 civarında olacak şekilde ayarlanmış, böylece hidrodinamik şartların ve dolayısıyla buna bağlı difüzyon- kütle transferi hızlarının eşit düzeyde olmasına çalışılmıştır. Sonuç şekil 4.30'da gösterilmiştir. Büyük çaplı reaktörlerde gerçekleşen fotokatalitik aktivite teorik olarak beklenen lineer ilişkiden daha düşük gerçekleşmiştir. Bu reaktörlerde, fotokatalitik reaksiyon katalizör filmiyle temasta ince bir sıvı filmde gerçekleşmektedir. Bu filmin 1 mikron civarında olduğu tahmin edilebilir. Reaktör içinde akan ana sıvı kütlelerinde madde Acid oranj 52 molekülleri sıvı filmine difüzlenerak katalizör yüzeyine taşınmakta burada yüzeysel $\bullet\text{OH}$ veya boşluk (h^+) gibi oksidasyon vasıtalarıyla reaksiyona girmektedir. Böylece reaktör hacminin ancak bir kısmı etkin olarak kullanılmaktadır. Burada fotokatalitik hız kütle transfer kontrollü olduğu söylenebilir. Bu sonuçlara göre, 8 mm ve daha düşük çaplarda bu

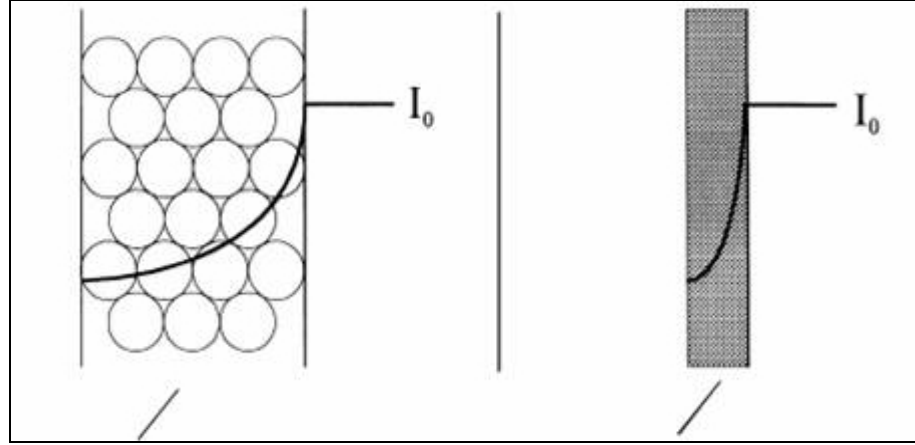
tip reaktörler uygun UV lambalarının etrafında maksimum foton absorpsiyonu sağlanacak şekilde optimum geometrik yerleşim planı ile sürekli veya iç sirkülasyonlu kesikli modlarda içi sıvı dolu olarak etkin bir şekilde çalıştırılabileceği düşünülmektedir. Daha büyük çaplı olanlar ise “ düşen sıvı film (falling film) “ reaktör şeklinde çalıştırılabilecektir.



Şekil 4.30. Değişik çapta ince film boru reaktörlerin spesifik yüzeyinin hız sabitine etkisi.

Dolgulu ve boru tip reaktördeki niteliksel ışık şiddeti profili şekil 4.31-a’da gösterilmektedir [Dijkstra et al., 2001]. Dolgulu tip reaktörde ışık şiddeti, destek materyallerin (cam boncukların) ilk tabakası üzerinde hızlı bir şekilde düşmektedir. Lambadan daha uzağa yerleşmiş olan maddeler daha az ışık şiddetiyle aydınlanmaktadır. Ayrıca iç bölgede kalan dolgu maddeler daha az ışığa maruz kalmaktadırlar. Ayrıca dolgu destek malzemelerinin her bölgesine ışığın şiddetinin zayıflaması nedeniyle (ışığın bir kısmının absorblanması ve bir kısmının saçılma yansıması) nüfuz edememektedir. Boru tip reaktörde ise şekil 4.31-b’de görüldüğü gibi ince filmden dolayı bütün ışık absorblanabilecektir. Bu yüzden dolgulu tip reaktörde maddeler daha düşük fotokatalitik aktivite göstermektedirler. Böylelikle

boru tip reaktörler daha yüksek aktivite göstermektedir. Buradan kaplama adımıyla daha çok reaktör tipinin fotokatalitik hızı kontrol eden parametre olduğu çıkarılmaktadır.



a) TiO_2 'yle kaplı bocuklar

b) Kataliz Tabakası

Şekil 4.31. Dış duvarı ince film kaplanmış reaktör ve ince film dolgulu reaktör üzerinde radyal yönde niteliksel ışık şiddetinin profili.

4.2.4. Farklı Reaktör Konfigurasyonlarının Performans Mukayesesi

Üst bölümlerde ayrı ayrı geçen bütün reaktör konfigurasyonlarına ait kinetik model sonuçları çizelge 4.4'de verilmektedir.

Çizelge 4.4. Tüm materyallere ait kinetik eşitlikler ve regresyon analizleri

Katalizör Türü	Eşitlik No	AO52	Eşitlik No	RR180
Toz Kataliz	4.6	$k = 1.20 \cdot 10^{-5} \cdot m^{0.99} \cdot Co^{-1.29} \cdot I^{0.48}$	4.7	$k = 1.63 \cdot 10^{-5} \cdot m^{0.80} \cdot Co^{-1.69} \cdot I^{0.51}$
Seramik Halka	4.8	$k = 7.3 \cdot 10^{-5} \cdot Co^{-0.91} \cdot I^{1.04}$	4.9	$k = 8.3 \cdot 10^{-4} \cdot Co^{-1.23} \cdot I^{0.95}$
Cam Halka	4.10	$k = 9.1 \cdot 10^{-4} \cdot Co^{-0.90} \cdot I^{0.62}$	4.11	$k = 2.5 \cdot 10^{-4} \cdot Co^{-1.24} \cdot I^{0.71}$
Boru Tip	4.12	$k = 4.57 \cdot 10^{-4} \cdot Co^{-1.07} \cdot I^{0.87}$	4.13	$k = 3.08 \cdot 10^{-3} \cdot Co^{-1.05} \cdot I^{0.58}$

Burada aynı proses şartları altında boru tip ZnO ince film reaktör ile Çamur tip ZnO toz reaktörün fotokatalitik aktiviteleri AO52 için eşitlik (4.6) ile (4.12) ve RR180 için eşitlik (4.7) ile (4.13) karşılaştırılabilir görülmektedir. Kinetik model

(4.6) ile (4.7)'yi Model (4.12) ile (4.13)'e bölersek hız sabitleri veya denklemleri oranı aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$\frac{k_{pow}}{k_{film}} = \frac{0.026.m^{0.99}}{C_0^{0.22}.I^{0.39}} \quad \text{AO 52} \quad (4.14)$$

$$\frac{k_{pow}}{k_{film}} = \frac{0.0053.m^{80}}{C_0^{0.64}.I^{0.7}} \quad \text{RR180} \quad (4.15)$$

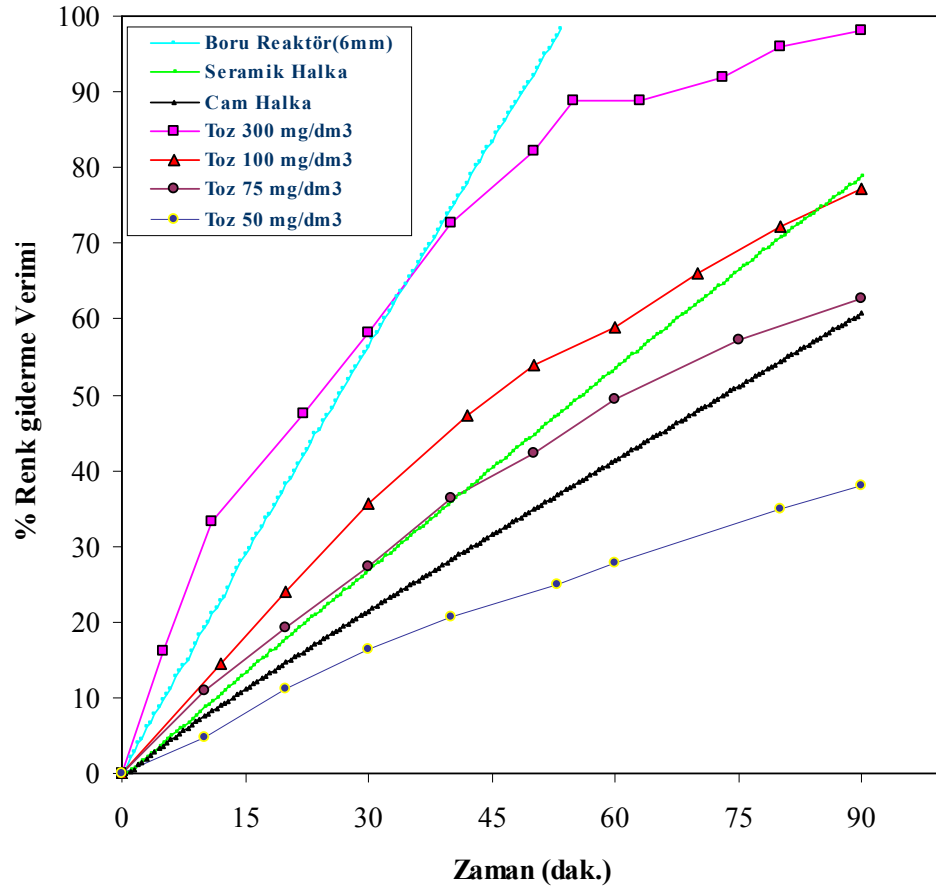
Bu eşitliklerden yüksek başlangıç boya konsantrasyonları ve yüksek volumetrik foton absorpsiyon hızları ZnO ince film lehine görülmektedir. Aşağıda eşitlik (4.14) ilgili bazı nümerik örnekler verilmiştir.

İnce film için $C_0 = 0.065 \text{ mM}$ ve $I = 528 \text{ mW/dm}^3$ (36W) değerleri için hesaplanan hız sabiti $k_{film} = 6.32$ 'dir. Bu eşitlikten (4.14) eşit toz ZnO yükü $m = 252 \text{ mg/dm}^3$ olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde daha düşük konsantrasyonu ve ışık yoğunluğunda $C_0 = 0.03 \text{ mM}$, $I = 176 \text{ mW/dm}^3$ iken ZnO ince filmin aktivitesine eşit aktivitede toz ZnO yoğunluğu 140 mg/dm^3 olarak hesaplanmıştır.

Aynı zamanda kinetik model kullanarak simülasyon sonuçlarıyla çeşitli reaktör tipleri (fotokataliz formları) karşılaştırmak mümkündür. Bu maksatla, başlangıç boya konsantrasyonu AO52: 0.0612 mM , RR180: 0.16 mM , volumetrik foton absorpsiyon hızı her iki boya için: 528 mW/dm^3 olarak proses şartları belirlenmiştir. Çizilen decolorization-zaman grafiklerinde ince film katalizörlerin sahip olduğu giderme verimlerine eş sonuçlar için çeşitli toz ZnO katalizör yükleme miktarlarıyla denemeler AO52 için şekil 4.32'de RR180 için 4.33'de görülmektedir.

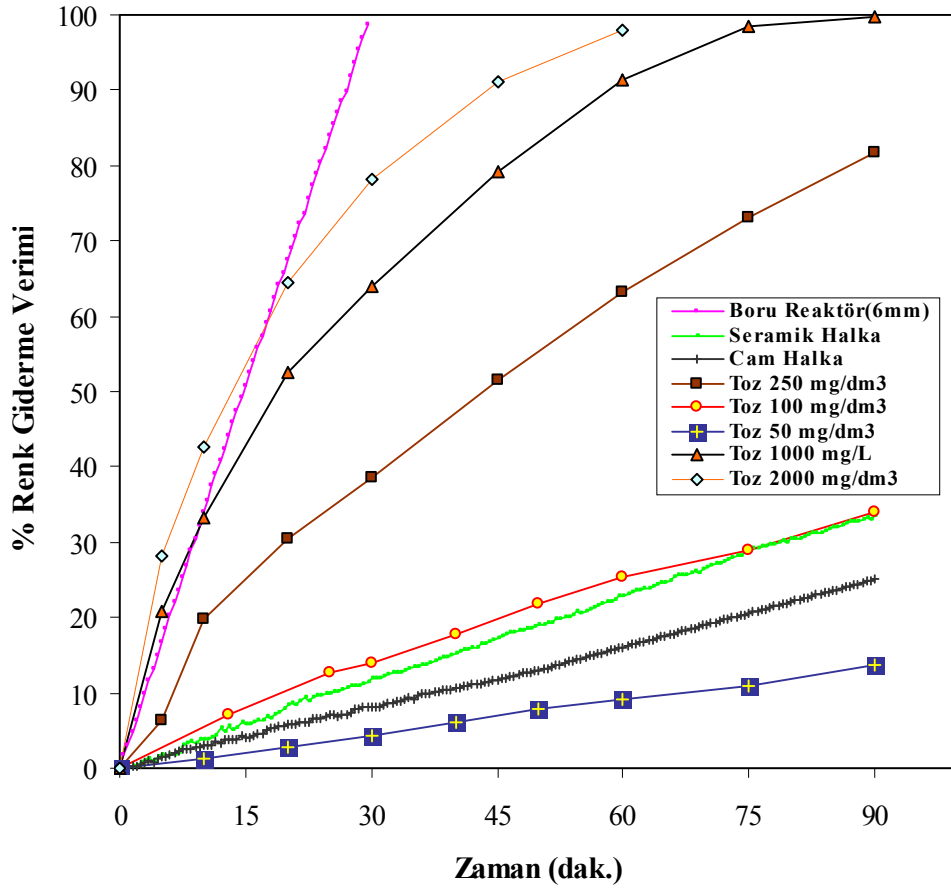
Şekil 4.32'de AO52 boyası için boru tip(6mm) ZnO ince film reaktör diğer ince film dolgulu reaktörlere nazaran daha yüksek fotokatalitik performans sergilemiştir. Boru tip(6mm) ZnO ince film reaktör ile yaklaşık 50 dak. sonunda %100'e yakın renk giderme verimi sağlanmıştır. Boru tip reaktörün fotokatalitik aktivitesi ilk 30 dakikada 300 mg/dm^3 toz katalizörün aktivitesine eşit olmasına rağmen 90 dak sonunda 300 mg/dm^3 toz katalizör yükleme ile elde edilen aktiviteden de yüksek olduğu şekil 4.32'de görülmektedir. Cam halka ile dolgulu

reaktörün aktivitesine eşit toz katalizörün aktivitesi yaklaşık 75 mg/dm^3 ve seramik halka ile dolgu reaktörün aktivitesine denk toz katalizörün aktivitesi yaklaşık 100 mg/dm^3 görünmektedir.



Şekil 4.32. Üç farklı reaktör tipi için Acid oranj 52 boyasının renk giderme verimleri.

Aynı şekilde şekil 4.33 görüldüğü gibi RR180 boyası için boru tip reaktörün(6mm) fotokatalitik aktivitesi 3 tip reaktör arasında en yüksektir. Bu reaktör ilk 20 dak. 2000 mg/dm^3 toz ZnO 'in fotokatalitik aktivitesine eşittir. Cam ve seramik halka için aktivite değerleri AO52 boyası ile hemen hemen aynıdır.



Şekil 4.33. Üç farklı reaktör tipi için RR180 boyasının renk giderme verimleri.

Diğer bir bakış açısında bu 3 tip reaktörün fotokatalitik mukayesesi için S_v değerlerinin kullanılmasıdır. Çamur tipi reaktörde toz katalizör ile elde edilen kinetik performans ile ince film kaplı boru reaktör performansı arasında bir karşılaştırma için birim reaksiyon sıvısı içinde toplam aktif fotokatalitik yüzey ($S_v(\text{cm}^2/\text{cm}^3)$) temel alınan parametrelerden biri olması tabiidir. S_v değerleri çizelge 4.3'de (sf 122) verilmektedir. Bu çizelgede seramik halka için S_v değeri $4.2 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ olarak verilmektedir. Toz ZnO'nin optik spesifik yüzeyi partikül dağılım cihazıyla analizi ile ek 1'e göre $3.47 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu göz önüne alınırsa, 120 mg/dm^3 toz katalizör yükü için toplam spesifik optik yüzeyi ($120 \text{ mg/dm}^3 \cdot 3.47 \text{ m}^2/\text{g}$) $4.16 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ olarak hesaplanmaktadır. S_v değerlerine göre seramik ince film ($4.2 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$) ve toz ZnO ($4.16 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$) çok benzer iç aktivite göstermektedirler. Bu durumda kataliz ince filmin aktivitesi toz katalizör aktivitesi ile hemen hemen

eşdeğer düzeydedir. Aynı yaklaşım cam halka ince film içinde hesaplanabilmektedir. Çizelge 4.3'de cam halka için Sv değeri $7.1 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ olarak verilmiştir. Her iki boya için şekil 4.32-4.33'de cam halka ince filme eşit aktivite değeri olan $75 \text{ mg}/\text{dm}^3$ toz katalizör yükü için toplam spesifik optik yüzeyi ($75 \text{ mg}/\text{dm}^3 \cdot 3.47 \text{ m}^2/\text{g}$) $2.16 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ olarak hesaplanmaktadır. Bu cam halka ince film katalizörün iç aktivitesi toz ZnO'in hemen hemen %36.6'sına tekabül etmektedir.

Yine aynı şekilde 6 mm'lik boru tip reaktör için Sv parametresi çizelge 3.3'de $6.6 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ olarak verilmiştir. $300 \text{ mg}/\text{dm}^3$ kataliz yükü için spesifik yüzey $10.4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ civarında hesaplanmaktadır. Bu sonuca göre, boru içinde aktif yüzey çizelge 3.3' de (sf 87) verilen değerden daha büyük gözükmemektedir, veya başka bir deyişle, boru tipi reaktör iç yüzeyindeki kataliz filmin aktivitesi, toz katalizör aktivitesinden 1.6 kat daha yüksektir.

Aşağıda AO52 ve RR180 için ince film katalizörlere denk çamur tip toz katalizör yükleme oranları görülmektedir.

Boru tipi reaktör = $300 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ve $2000 \text{ mg}/\text{dm}^3$

Seramik dolgulu reaktör = $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ her iki boya için

Cam dolgulu reaktör = $75 \text{ mg}/\text{dm}^3$ her iki boya için

5. SONUÇ

Son yıllarda değişik optoelektronik ve fotokatalitik uygulamalar için ince film çinko oksit kaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Bu metodlar arasında kolaylık, ekonomiklik açılarından “Kimyasal çözelti Çöktürme “ yöntemleri yoğun olarak incelenmektedir. Bu tez kapsamında literatürde önerilen değişik Amonyum Çinkat metodları incelenerek pratik bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem ile başarılı bir şekilde düz cam plakalar yanında, kuartz boruların iç duvarları ve cam-seramik gibi malzemelerin bilya, halka ve kırık parçaları üzerinde değişik kalınlıklarda filmler kaplanmıştır.

Amonyum Çinkat çözeltisi için uygun kaplama şartları şu şekilde ayrıntılanabilir:

Çinkat konsantrasyonu: 0.2 M

Çözelti pH sı: 11.0- 11.1

Çözeltide NH_4OH / Zn mol oranı: 11–15 (çözeltinin doygunluğuna bağlı olarak)

Kaplama sıcaklığı: oda sıcaklığı (20–25 C)

Kaplama sayısı: 10–20

Kaplamalar arası kızdırma (sabitlenme) sıcaklığı ve süresi: 150 C, 10 dak.

Son kızdırma sıcaklığı ve süresi: 300 C, 30 dak.

Katalitik ince filmler değişik fiziksel tekniklerle karakterize edilmiştir. XRD ölçümleriyle filmlerde ZnO nin, toz katalizör ile kristal Wurtzite (zincite) yapısında olduğu tesbit edilmiştir. SEM cihazı ile ince film ZnO in tane yapısı ve genel morfolojisi değişik büyütmelemlerde incelenmiştir. Ortalama tane çapı 300–400 nm arasındadır. Ayrıca üretilen ince filmin kaplama kalınlığı sem mikrograf analiziyle 20 kaplama sonucunda 1.4 μm olduğu bulunmuştur. Ancak yüzeyin homojen kaplanmadığı düşünülerek ve oluşturulan ince filmleri asit için de çözerek yapılan hesaplar yardımıyla da film kalınlıkları belirlenmiştir. Bu gravimetrik yöntemle de ince filmlerin kalınlığı ortalama 1.4 μm olduğu anlaşılmıştır. Sıvı fazda yürütülen fotokatalitik proseslerde, üretilen ince filmlerin katalitik yüzeylerinin hidrofilik olması gerekmektedir. Bu amaçla ince filmlerde temas açısı ölçülerek ıslanabilirlik

testi yapılmıştır ve su temas açısı ortalama 33^0 olarak ölçülmüştür. Bu değere göre, ZnO ince film yüzeyi superhidrofilik davranış sergilemektedir. Filmin optik özellikleri triax 550 monocromator ve 300 w lık zenon lamba ve fotomultiplayer dan oluşan bir sistemle UV–görünür bölge-kızıl ötesi (300-800nm) taramalı transmission ölçümü yapılarak incelenmiştir. Filmlerin dalga boyu ve optik geçirgenliği mikroyapıyla ilişkilendirilmiştir ve band gap değeri 3.24 eV olarak hesaplanmıştır.

Tezde üretilmiş katalitik reaktörlerin aktivite performanslarının test edilmesi için bilgisayar destekli bir sistem geliştirilmiştir. Sistem, ışık gücünün ayarlanabildiği bir fotoreaktör sistemi, UV foton akısı ölçer sensör, pH, çözünmüş oksijen sensörleri ve gerekli pompalardan meydana gelmektedir. Gerekli ölçümler bilgisayara aktarılıp on line takip edilmektedir.

Tez de 3 çeşit reaktör üzerinde durulmuştur:

1. Toz katalizörün süspande halde kullanıldığı “çamur” tipi reaktör,
2. İç duvarları ZnO film ile kaplı boru tipi reaktör,
3. Üzerinde ZnO film oluşturulmuş değişik destek malzemelerinin dolgu olarak kullanıldığı sabit yataklı boru tipi reaktör.

Tezde, bu 3 reaktör arasında ortak zeminde performans karşılaştırmaları yapılarak uygun reaktör tipinin belirlenmesine çalışılmıştır.

Tezde, model organik madde olarak Acid oranj 52 (metil oranj) kullanılmıştır. İkinci aşamada, tekstil sanayinde yaygın kullanılan azo boyar madde örneği olarak Reactive Red 180 kullanılmıştır. Tezde bu boyar maddelerin seçilmesinin nedeni, fotokatalitik reaksiyonun flow-through cell vasıtasıyla spektrofotometrik olarak on-line takibinin mümkün olmasıdır.

Katalizörlerin fotokatalitik performanslarının ölçülmesinde, başlangıç hızı ve hız sabitleri gibi kinetik göstergeler yaygın şekilde kullanılmaktadır. Fotokatalitik reaksiyonların çok karmaşık mekanizmaları mevcut olup, mekanizmaya dayalı değişik kinetik modeller literatürde teklif edilmiştir. UV foton akısının bu modellere radyasyon alan denklemleri vasıtasıyla dahil edilmesiyle, ancak nümerik çözülebilen kompleks modeller ortaya çıkmaktadır. Bunların perfromans ölçütünde

kullanılmaları pratik olmayıp yalancı 1. mertebe kinetik model yaklaşımı yeterli olmaktadır. Bu çalışmada, bu model ile her üç reaktör türüne ait kinetik veriler çok yüksek R^2 değerleri ile analiz edilerek hız sabitleri hesaplanmıştır. Modellemenin ikinci aşamasında, hız sabitleri ile proses değişkenleri arasında üssel modeller kurulmuştur. Bu amaçla, substrat konsantrasyonu, volumetrik foton soğurma hızı, çamur reaktörlerde volumetrik katalizör yüklemesi, boru reaktörlerde, spesifik katalitik yüzey (boru çapı ve destek malzeme tipi olarak) proses değişkenleri olarak incelenmiştir.

Performans karşılaştırması için yapılan simulasyon çalışmaları, bu tez önerilen amonyum çinkat kimyasal çözelti çöktürme yöntemi ile üretilen ince filmlerin toz ZnO ile aynı fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu ortaya koymuştur. Özellikle iç duvarı film kaplı 6mm çaplı boru tipi reaktör ile her iki boyarmaddenin fotokatalitik oksidasyonunda yüksek performans elde edilmiştir. Boru tip reaktörde ışık ince film katalizörün tamamı ile etkileşime girebilmektedir ve ışık kaybı minimumdur. Dolgulu reaktörde ise ışığın dolgu destek malzemelerinin sadece ışığı gören yüzeyleri daha etkin fotokatalitik etki göstermesi nedeniyle daha az fotokatalitik oksidasyon gerçekleşmektedir. Bu nedenle boru tip reaktörler dolgulu tip reaktörlerden daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilemektedirler. Boru tip geniş çaplı reaktörler “düşen film reaktör” olarak da kullanılabilir.

Aşağıda AO52 ve RR180 için üretilen ince film katalizörlere denk çamur tip toz katalizör yükleme oranları görülmektedir.

Boru tipi reaktör = 300 mg/dm³ ve 2000 mg/dm³

Seramik dolgulu reaktör = 100 mg/dm³ her iki boya için

Cam dolgulu reaktör = 75 mg/dm³ her iki boya için

ÖNERİLER

- ZnO ince film üretilmesi prosesinin detaylı optimizasyonunun yapılması, annealing sıcaklığı ve süresi, çinkat konsantrasyonu ve pH'sı, dipping süresi, ön kurutma süresi ve sıcaklığı gibi.
- İnce filmlerin fotokatalitik aktivitelerini artırmak için farklı dop maddelerinin denenmesi ve yeni doping yöntemlerinin geliştirilmesi.
- Farklı prokorsörlerle ince film ZnO üretilip sonuçlar karşılaştırılması
- Farklı kaplama metotlarıyla (CVD, solgel, PVD vb.) ince film üretilip fotokatalitik özellikleri incelenmesi
- Bu tez kapsamında kullanılanlardan farklı destek malzemeleriyle kaplama yapıp fotokatalitik özellikler karşılaştırılması
- ZnO ince filmlerinin UVA ışığı ile birlikte görünür ışıktaki ve karanlıkta yüksek fotokatalitik aktivite gösterebilmeleri için yeni yöntemlerin, ince film katalizörlerin geliştirilmesi.
- İnce film ZnO'nun aktivitesine In, Sb, Pd vb. elementlerin etkisi incelenmesi
- Işık kaynağı olarak güneş ışığı kullanılarak fotokatalitik oksidasyon araştırılması.
- ZnO ince filmler ile farklı türdeki boyalar ve farklı özellikteki atıksuların fotokatalitik oksidasyonunun incelenerek farkların ortaya konulması.
- Boyar maddenin tam parçalanma (mineralizasyon) işlemi için KOI, TOK ile takip edilmesi.
- Fotokatalitik oksidasyon metodu diğer ileri oksidasyon metotlarından sonokimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon metodlarıyla birlikte kullanılarak sinerjetik etkilerin araştırılması.

KAYNAKLAR

Aoa C.H., Lee S.C., Jimmy C. Yu, Photocatalyst TiO₂ supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156 (2003) 171–177.

Advanced Photochemical Oxidation Process, Handbook, US. EPA, (1998) WASHINGTON, DC.

Akyol A., Yatmaz H. C., Bayramoglu M., Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions, *Appl. Catal. B: Environ.*, 54, (2004) 19-24,

Akyol A., Bayramoglu M., Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst, *J. Hazard. Mater.*, 124 (2005) 241-246,.

Akyol A., Bayramoglu M., The degradation of an azo dye in a batch slurry photocatalytic reactor, *Chem. Eng. Proces.* 47 (2008) 2150-2156.

Akyol A., Bayramoglu M., Preparation and characterization of supported ZnO photocatalyst by zincate method, *J. Hazard. Mater.*, 175 (2010) 484-491.

Alberty R.A., Silbey R.J., Physical Chemistry, John Wiley & Sons Inc., First Ed., 813-817, (1992) CANADA,.

Anandan S, Vinu A, Venkatachalam N., Arabindoo B., Murugesan V., Photocatalytic activity of ZnO impregnated H β and mechanical mix of ZnO/H β in the degradation of monocrotophos in aqueous solution, *Journal of Molecular catalysis*, 256 (2006) 312- 320,

Andreozzi R, Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.

Al- Sayyed G, Doliveira J.C., Pichat P., J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 56 (1991) 99-114,

Arslan, I., Akmehmet Balcioglu, I., Bahnemann, D.W. Advanced Chemical Oxidation of Reactive Dyes in Simulated Dyehouse Effluents by Ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A Processes, *Dyes and Pigments*, 47 (2000) 207-218.

Arslan, I. Treatment of Reactive Dye-Bath Effluents by Heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes, (2000) Bogaziçi University, İSTANBUL.

Ashour A., Kaid M.A., El-Sayed N.Z., İbrahim A.A., Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science*, 252 (22) (2006), 7844-7848.

Badawy W.A., Preparation, electrochemical, photoelectrochemical and solid-state characteristics of indium-incorporated TiO₂ thin films for solar cell fabrication, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 4979-4984,.

Bach H., Krause D., Thin Films on Glass, Springer-Verlag, (1997) Berlin, Heidelberg, New York,.

Bahnemann D.W., Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions, *Solar Energy Materials*, 24 (1991) 564-583.

Bamwenda G.R., Arakawa H., The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders, *Applied Catalysis A: General* 210 (2001) 181–191.

Banerjee S., Gopal J., Muraleedharan P., Tyagi A.K., Raj B., Physics and Chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy, *Current Science*. 90 (2006) 1378-1383.

Bau, D., Gu H., Kuag A., Sol-Gel drived C-axis oriented ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 312 (1998) 37-39.

Bardakçı S, Sol-Gel Yöntemi İle Hazırlanan TiO₂ İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi, *Yüksek Lisans, Sakarya üniversitesi*, 2007, SAKARYA,.

Bayramoğlu M., Koby M., Akyol A, Can O.T., ZnO İnce Film Fotokatalizör Hazırlanması ve Endüstriyel Atıksu Arıtan bilgisayar Kontrollü bir Fotoreaktör Sisteminde Test Edilmesi, Tübitak Mühendislik Araştırma Grubu 104M411, 2009, KOCAELİ.

Barnes T.M., Leaf J., Fry C., Wolden C.A.,J., Room temperature chemical vapor deposition of *c*-axis ZnO, *Cryst. Growth*, 274 (2005) 412-417,.

Behnajady M.A., Modirshahla N., Daneshvar N., Rabbani M., Photocatalytic degradation of C.I. Acid Red 27 by immobilized ZnO on glass plates in continuous-mode, *Journal of Hazardous Materials*, 140 (2007) 257-263,.

Benkstein K.D, Semancik S., Mesoporous nanoparticle TiO₂ thin films for conductometric gas sensing on microhotplate platforms, *Sensors and Actuators B-Chemical* 113, 445-453, 2006.

Birgül A, Solmaz S.K., Tekstil endüstrisi atık suları üzerinde ileri oksidasyon ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak KOİ ve renk gideriminin araştırılması, *Ekoloji* 15 62 (2007) 72-80.

Bolton, J. R. (2001) Ultraviolet Applications Handbook, Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada, p. 40.

Bourguine A., El Hichou A., Addou M., Ebothe J., Kachouane A., Troyon M., Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-

doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Material Chemistry and Physics*, 80 (2002) 438-445.

Byrne J.A., Eggins B.R., Brown N.M.D, McKinney B., Rouse M., Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water, *Applied Catalysis B: Environmental* 17 (1998) 25-36.

Bhatkhande D.S., Pangarkar V.G., Beenacker, A. ACM, Photocatalytic Degradation for Environmental Application – A Review. *J. Cem. Technol. Biotechnol.* 77 (2001) 102.

Blake D.M., Webb J., Turchi C., Magrini, K., Kinetic and mechanistic overview of TiO₂-photocatalyzed oxidation reactions in aqueous solution *Solar Energy Materials*, 24 (1991) 584–593.

Blake D.M., Bibliography of Work on Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, NREL/TP-430-22197, National Renewable Energy Laboratory, (1997) Golden, COLORADO.

Blake, D.M., Maness P.C., Huang, Z., Wolfrum, E.J., Huang, J., Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells, *Separation and Purification Methods*, 28 (1) (1999) 1-50.

Caferov, T., Yarıiletken Fiziği, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi (1998) İSTANBUL.

Castellan G.W., Physical Chemistry, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Third Ed., (1983) 709-719, U.S.A.

Chatterjee A., Shen C. H. , Ganguly A., Chen L. C., Hsu C.W., Hwang J.Y., Chen K.H., Strong room-temperature UV emission of nanocrystalline ZnO films derived from a polymeric solution, *Chemical Physics Letters* 391 (2004) 278–282.

Cheng Y.H., Teh L.K., Tay Y.Y., Park H.S., Wong C.C., Li S., Coating process of ZnO thin film on macroporous silica periodic array, *Thin Solid Films* 504 (2006) 41 – 44.

Choi W., Ko J.Y., Hyunwoong P., Jong S.C., Investigation on TiO₂-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone, *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2001) 209–220.

Chopra K., Kaur I., Thin Film Device Applications, Plenum Pres, (1983) NEWYORK, 244s.

Craciun V., Elders J., Gardeniers J.G.E., Boyd I. W., Characteristics of high quality ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 65, (1994) 2963-2965.

Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R., Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 162 (2004) 317- 322.

Danion A., Bordes C., Disdier J., Gauvrit J.Y., Guillard C., Lantéri P., Jaffrezic-Renault N., Optimization of a single TiO₂-coated optical fiber reactor using experimental design, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 168 (2004) 161–167.

Danion A., Disdier J., Guillard C., Abdelmalek F., Jaffrezic-Renault N., Characterization and study of a single-TiO₂-coated optical fiber reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 52, 3 (2004) 213-223.

Danion A., Disdier J., Guillard C., Paise O., Jaffrezic-Renault N., Photocatalytic degradation of imidazolinone fungicide in TiO₂-coated optical fiber reactor, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 274–281.

Danion A., Disdier J., Guillard C., Jaffrezic-Renault N., Malic acid photocatalytic degradation using a TiO₂-coated optical fiber reactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 190 (2007) 135–140.

Domenech X., Jardim W.F., Litter M. Elimination of Pollutants by Heterogeneous Photocatalysis, Latin-American Cooperation CYTED, *Science and Technology for the Development*, Buenos Aires, (2001) ARGENTINA, Chapter 1, 15 p.

Dijkstra M.F.J., Buwalda H., De Jong A.W.F., Michorius A., Winkelman J.G.M., Beenackers A.A.C.M., Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 547-555.

Dijkstra M.F.J., Panneman H.J., Winkelman J.G.M., Kelly J.J., Beenackers A.A.C.M., Modeling the photocatalytic degradation of formic acid in a reactor with immobilized catalyst, *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 4895 – 4907.

Eren O., Alüminyum katkılı ZnO ince filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, 2006, *Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi*, ESKİŞEHİR.

Fernández-Ibáñez P., Malato S., De las Nieves F.J., Relationship between TiO₂ particle size and reactor diameter in solar photoreactors efficiency, *Catalysis Today*, 54 (1999) 195–204.

Fernández J., Kiwi J., Baeza J., Freer J., Lizama C., Mansilla H. D., Orange II photocatalysis on immobilized TiO₂: Effect of the pH and H₂O₂, *Applied Catalysis B: Environmental* 48 (2004) 205-211.

Fend Z.C., Semiconductor Interface, Microstructures and Devices, (1993) IOP Publishing Ltd.

Feng P., S-Hui C., Lei Z., H-Juan W., Z-Yong X., Preparation of visible-light response Nano-sized ZnO films and its photocatalytic degradation to methyl orange, *Acta phys.-Chim Sin.*, 21 (8) (2005) 944-948.

Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A., Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (2000) 1-21.

Fouad O.A., Ismail A.A., Zaki Z.I., Mohamed R.M., Zinc oxide thin films prepared by thermal evaporation deposition and its photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 144–149.

Ghandhi S.K., Field R.J., Shealy J.R., Highly oriented zinc oxide films grown by the oxidation of diethylzinc *Appl. Phys. Lett.* 37 (1980) 449-451.

Gauthier V., Bourgeois S., Sibillot P., Maglione M., Sacillotti M., Growth and characterization of AP-MOCVD iron doped titanium dioxide thin films, *Thin Solid Films*, 340 (1999) 175-182.

Georgiou D., Melidis P., Aivasidis A., Gimouhopoulos K., Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide, *Dyes and Pigments*, 52 (2002) 69-78.

Ghosh R., Paul G. K., Basak D., Effect of thermal annealing treatment on structural, electrical and optical properties of transparent sol-gel ZnO thin films, *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 1905–1914,.

Ghosh R., Mallik B., Fujihara S., Basak D., Photoluminescence and photoconductance in annealed ZnO thin films, *Chemical Physics Letters* 403, (2005) 415–419.

Glaze R.D., Kenneke J.F., Ferry J.L., Chlorinated Byproducts from the TiO_2 Mediated Photodegradation of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in Water, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993) 177-184,.

Gogate P.R., A.B. Pandit., A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions, *Advances in Environmental Research* 8 (2004a) 501-551.

Gogate P.R., Pandit, A.B., A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods, *Advances in Environmental Research*, 8 (2004b) 553-597

Gondal M.A., Hameed A., Yamani Z.H., Arfaj A., Photocatalytic transformation of methane into methanol under UV laser irradiation over WO_3 , TiO_2 and NiO catalysts, *Chemical Physics Letters* 392 (2004) 372–377.

Gonzalez M. G., Oliveros E., Worner, M., Braun A.M., Vacuum-Ultraviolet Photolysis of Aqueous Reaction Systems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 5 (1994) 225-246.

Gouvea C.A.K., Wypych F., Moraes S.G., Duran N., Nagata N., Zamora P.P., Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution, *Chemosphere*, 40 (2000) 433- 440.

Grätzel M., A review discussing the historical background, and present status and development prospects of new generation of photoelectrochem. cells, *Nature*, 414 (2001) 338–344,

Gül A., ZnO İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü* (2002) GEBZE.

Herrmann J-M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53 (1999) 115–129.

Herrmann J.M, Guillard C,C.R. Acad. Sci. Paris, Serie IIC, *Chimie/Chemistry* 3, 23 (2000) 417-422.

Hodes G., Chemical solution deposition of Semiconductor Films, Marcel Dekker Inc., (2002) NEWYORK.

Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis. *Chem.Rev.*, 95 (1995) 69-96.

Hosseini S.N., Borghei S.M., Vossoughi M., Taghavinia N., Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 53–62.

Huang C.P., Dong C., Tang Z., Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Management*, 13 (1993) 361-377.

Huang Z., Maness P.C., Blake D.M., Wolfrum E.J., Smolinski S.L., Jacoby W.A., Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry* 130 (2000) 163-170.

Huiyao W., Pei X., Tianmin W., Doping of Nb₂O₅ in photocatalytic nanocrystalline /nanoporous WO₃ films, *Thin Solid Films*, 388 (2001) 68-72.

Hsu, C. L., Sheu, D. C., 2004, Disinfection ability of TiO₂-containing coating, *Thesis for Master of Science Department of Bioengineering, Tatung University, Taipei, TAIWAN.*

Hu C., Jimmy C.Y., Zhengping H., Po K.W., Photocatalytic degradation of triazine-containing azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 47–55.

Ilisz I., Dombi A., Mogyrosi K., Farkas A., Dekany I., Removal of 2-chlorophenol from water by adsorption combined with TiO₂ photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39 (2002) 247-256.

İzgi E., Characterization of superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O system prepared by sol-gel processing, *Yüksek Lisans, Orta Doğu Teknik Üniv.*, ANKARA, 1998.

Jiang L., Gao, L., 2005, Fabrication and characterization of ZnO-coated multi-walled carbon nanotubes with enhanced photocatalytic activity, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 313- 316.

Jimenez-Gonzalez A.E., Nair P.K., Photosensitive ZnO thin film prepared by the chemical deposition method SILAR, *Semicon. Sci. Technol.* 10 (1995) 1277-1281.

Jimenez-Gonzalez A.E., J. modification of ZnO thin films by Ni, Cu, and Cd doping, *Solid State Chem.* 128 (1997) 176-180.

Jiwei Z., Liangying Z., Xi Y., The dielectric properties and optical propagation loss of c-axis oriented ZnO thin films deposited by sol-gel process, *Ceramics International*, 26 (2000) 883-885.

Jooa H., Jeong H., Jeon M., Moon I., The use of plastic optical fibers in photocatalysis of trichloroethylene, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 79 (2003) 93–101.

Junping L, Yao X, Yong L, Dong W., Yuhan S., Synthesis of hydrophilic ZnS nanocrystals and their application in photocatalytic degradation of dye pollutants, *China Particuology*, 2, 6 (2004) 266-269.

Kaidashev E.M., Lorenz M., Wenckstern H.V., Rahm A., Semmelhack H.C., K.H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, M. Grundmann, High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3901.

Kao W.H., Sheu D.C., Bacterial Inactivation By Titanium Oxide Contained Coating Under Household Fluorescent Light Irradiation, *Thesis for Master of Science Department of Bioengineering, Tatung University* (2004) Taipei, TAIWAN.

Karin K, Arne R., Optical characterization of nanostructured ZnO and TiO₂ films, *Optical Materials* 20 (2002) 35–42.

Kartal Ö.E., Karıştırmalı üç fazlı süspansiyonlarda organik maddelerin fotokatalitik oksidasyonu, *Doktora A.Ü. Fen Bil. Ens.* (1999) ANKARA.

Kasuga M., Mochizuki M., Orientation relationships of zinc oxide on sapphire in heteroepitaxial chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth* 54 (1981) 185-194.

Kavgacı M., Kimyasal banyo yöntemi ile üretilen XSe (X=Zn,Cu,Mn) ince filmlerinde XRF ölçümleri, *Yüksek Lisans Tezi* 2007, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, KAHRAMANMARAŞ.

Kaya Ö., Characterization of TiO₂ thin films prepared by sol-gel processing. *Yüksek Lisans, Orta Doğu Teknik Üniv.*, (2002) ANKARA,.

Keshmiri M., Mohseni M., Troczynski T., Development of novel TiO₂ sol-gel derived composite and its photocatalytic activities for trichloroethylene oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 53 (2004) 209-219.

Khalil L.B., Mourad W.E., Rophael M.W., Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination, *Applied Catalysis B: Environmental*, 17 (1998) 267-273.

King S.L., Gardeniers J.G.E., Boyd I.W., Pulsed-laser deposited ZnO for device applications, *Appl. Surf. Sci.*, 96–98 (1996) 811-818.

Kittel C., Katı hal Fiziğine Giriş, Güven Yayınları, 434s., (1996) İstanbul, TÜRKİYE.

Kurumlu Z., Ultraviyole ve Ultraviyolelen Korunma, *Türkiye Klinik Kozmetoloji* 1 (1998) 75-82.

Lee J.H, Ko K.H, Park B.O., Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol–gel method, *Journal of Crystal Growth* 247 (2003) 119–125.

Lee J.H, Park B.O., Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment, *Mater. Sci. Eng. B*, 106 (2004) 242-245.

Legrini O., E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* 93: (1993) 671-698.

Lens P., Pol L.H., Wilderer P., Asano T., Water Recycling and Resource Recovery in Industry, IWA Publishing, London, (2002) UK.

Levine I.N, Physical Chemistry, McGraw Hill Book Company, Third Ed., (1988) 881-883, SINGAPORE.

Leprince-Wang Y., Yu-Zhang K., Van V.N., Souche D., Rivory J., *Thin Solid Films* 307 (1997) 38-42.

Li H., Wang J., Liu H., Zhang H., Li X., Zinc oxide films prepared by sol-gel method, *Journal of Crystal Growth*, 275 (2005) 943–946.

Li H., Wang J., Liu H., Yang C., Xu H., Li X., Cui H., Sol-gel preparation of transparent zinc oxide films with highly preferential crystal orientation, *Vacuum* 77 (2004) 57–62.

Li M., Zhai J., Liu H., Song Y., Jiang L., Zhu D., Electrochemical Deposition of Conductive Superhydrophobic Zinc Oxide Thin Films, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 9954 – 9957.

Lizama C., Freer J., Baeza J., Mansilla H.D, Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions, *Catal. Today*, 76 (2002) 235- 246.

Loraine, G.A., Glaze W.H., Destruction of Vapour Phase Halogenated Methanes by Means of Ultraviolet Photolysis, 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, (1992) 367-376, USA.

Ma T.Y., Lee S.C., Effects of aluminum content and substrate temperature on the structural and electrical properties of aluminum-doped ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 11 (2000) 305-309.

Major, S., Banerjee A. Chopra, K.L., Highly Transparent and Conducting Indium-Doped Zinc Oxide Films by Spray Pyrolysis, *Thin Solid Films*, 108 (1983) 333-340.

Matthews R.W., In Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Publishers (1993) 121-138.

McKelvey J.P., Solid State and Semiconductor Physics, Harper ve Row Pres., (1966) NEWYORK.

Mitra P., Khan J., Chemical deposition of ZnO films from ammonium zincate bath, *Materials Chemistry and Physics*, 98 (2006) 279-284.

Menşur E., Sol-Gel Yöntemi ile CuO İnce Filmlerin ve Mikro yapısal ve Optik Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2002) KOCAELİ.

Metcalf & Eddy Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse, McGraw-Hill, Inc., (1991) NEWYORK.

Mridha S, Basak D., Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films, *Materials Research Bulletin*, 42 (2007) 875-882,.

Mridha S, Basak D., Thickness dependent photoconducting properties of ZnO films, *Chemical Physics Letters* 427 (2006) 62–66.

Naffrechoux E., Chanoux S., Petrier C., Suptil, J., Sonochemical and Photochemical Oxidation of Organic Matter, *Ultrasonics Sonochemistry*, 7: (2000) 255-259.

Naglaa F., Masaya I., Electrochemical deposition of ZnO thin films from acidic solutions, *Journal of Crystal Growth*, 294 (2006) 191–196.

Natarajan C., Fukunaga N., Nogami G., Titanium dioxide thin film deposited by spray pyrolysis of aqueous solution, *Thin Solid Films*, 322 (1998) 6-8.

Navio J.A., Colon G., Macias M., Real C., Litter M.I., Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol–gel method. Part I: synthesis and characterization, *Appl. Catal. A*, 177, (1999) 111-120.

Nunes P., Fernandes B., Fortunato E., Vilarinho, P. Martins R., Performances Presented by Zinc Oxide Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis, *Thin Solid Films*, 337 (1999) 176-179.

Ollis D.F., Contaminant degradation in water, *Environ Sci. Technol.* 19 (6) (1985) 480-484.

Ollis, D. F., Pelizzetti, E., & Serpone, N.. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science and Technology*, 25(9) (1991) 1522–1529.

Pal B., Sharon M., Enhanced photocatalytic activity of highly porous ZnO thin films prepared by sol-gel process, *Materials Chemistry and Physics*, 76 (2002) 82-87.

Panayotatos P, Bird G, Sauers R, Piechozoski A, Husain S, An approach to the optimal design of p-n heterojunction solar cells using thin film organic semiconductors, *Solar Cells*, 21 (1987) 301–311.

Paz I., Luo Z., Radenberg L., Haller A., Moter J., Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 2842–2848.

Pehlivan E., Al₂O₃ katkılı ZrO₂ İnce Filmlerinin Optik Özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü* (2000) İSTANBUL,.

Pelizzetti E., Maurino V., Minero C., Carlin V., Pramauro E, Zerbini O., Tosato M., Photocatalytic Degradation of Atrazine and Other s-Triazine Herbicides, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 1559–1565.

Peng F., Wang H., Yu H., Chen S, Preparation of aluminum foil-supported nano-sized ZnO thin films and its photocatalytic degradation to phenol under visible light irradiation, *Materials Research Bulletin*, 41 (2006) 2123-2129.

Rachel A, Subrahmanyam M., Boule P, Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilized form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids, *Applied Catalysis B: Environmental* 37, (2002) 301–308,.

Ramamoorthy K, Sankaranarayanan M, Arivanandhan M, Sanjeeviraja C, Highly textured ZnO thin films: a novel economical preparation and approachment for optical devices, UV lasers and green LEDs, *Materials Chemistry and Physics*, 85 (2004) 257-262.

Ray, A. K., Beenackers, A. A. C. M. (1998). Novel photocatalytic reactor for water purification. *AIChE Journal*, 44(2), 477–483.

Rincon, A.G., Pulgarin, C., Photocatalytic inactivation of *E. coli*: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO_2 concentration, *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2003) 263-284.

Robert D , Piscopo A, Heintz O., Weber J.V. , Photocatalytic detoxification with TiO_2 supported on glass-fibre artificial and natural light ,*Catalysis Today* 54, 291–296, 1999.

Sakthivel S., Shankar M.V., Palanichamy M., Arabindoo B., Murugesan V., Photocatalytic decomposition of leather dye Comparative study of TiO_2 supported on alumina and glass beads, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148,153–159, 2002.

Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M.V., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V., Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO_2 , *Sol. Energy Mater. Sol. C* 77 (2003) 65 – 82.

Sanchez-Juarez, A., Tiburcio-Silver, A., Ortiz, A., Zironi, E.P. ve Rickards, J., “Electrical and Optical Properties of Fluorine-doped ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis, *Thin Solid Films*, 333 (1998) 196-202.

Saquip M, Muneer M, Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source, *Dyes and Pigments*, 53 (2002) 237–249.

Sauer T., Cesconeto G., H.J. José Neto, Moreira R.F.P.M., Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 149 (2002) 147–154

Schinder K.M., Kunst M., *J. Phys. Chem.*, Vol.94, 8222-8226, (1990)

Schroder, H., 1998. Characterization and Monitoring of Persistent Toxic Organics in the Aquatic Environment. *Water Res.* 38: 151-158.

Sclafani A., Mozzanega, M.N., Pichat, P., *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, Vol.59, 180-189, (1991)

Shinde V.R., Lokhande C.D., Mane R.S., Han S. H., Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect, *Appl. Surf. Sci.* 245 (2005) 407-413.

Shinde V.R., Gujar T.P., Lokhande C.D., Studies on growth of ZnO thin films by a novel chemical method, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 1055-1061, 2007.

Selçuk, H., Sarıkaya, H., 2004, Fotoelektrokimyasal yöntemle humik asit giderimi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi*, Cilt 3, Sayı 6, 82-90.

Silva M. K., Marques R. G., Machado N. R. C. F., Santos O. A. A., Evaluation of Nb₂O₅ and Ag/Nb₂O₅ in the photocatalytic degradation of dyes from textile industries, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 19, 04, 359 – 363, 2002.

Silva, R.F., Zaniquelli M.E.D. 2002. Morphology of Nanometric Size Particulate Aluminium-Doped Zinc Oxide Films. *Colloids and Surface*, 198-200.

Seven Ö., Sulu Ortamda Işık ile Organik ve Mikrobiyolojik Materyallerin Fotooksidasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı (2003) İZMİR.

Srikant V., Sergio V., Clarke D.R., Epitaxial aluminum-doped zinc oxide thin films on sapphire. I: Effect of substrate orientation, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, (1995) 1931-1934.

Stromme M., Gutarra A., Niklasson G.A., Granqvist C.G., *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 3749-3757.

Sun R.D., Nakajima A., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K., Photoinduced Surface Wettability Conversion of ZnO and TiO₂ Thin Films, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 984-1990.

Sun D.D, Tay J.H, Tan K.M, Photocatalytic degradation of E. coliform in water, *Water Research* 37 (2003) 3452–3462.

Suna R.D, Nakajima A., Watanabe I., Watanabe T., Hashimoto K., TiO₂-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 136 (2000) 111–116,

Robertson P.K., Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process, *J. Cleaner Prod.*, 4(3-4) (1996) 203-212,

Rudden M.N., Wilson J., Elements of Solid State Physics, School of Physics, (1980) Newcastle Upon Tyne Polytechnic.

Tıǧlı S., ZrO₂ ve TiO₂ ince filmlerinin oluşturulması ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Ünı*, (2000) İSTANBUL.

Türhan İ., TiO_2 ve katkılı TiO_2 ince filmlerin hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniv.* (2000) İSTANBUL,.

Türkmen C., Kimyasal biriktirme yöntemi ile cds, zns ve pbs yarıiletken nano yapıların üretilmesi ve karakterizasyonu, *Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi,* (2006) ESKİŞEHİR.

Tyagı M.S., Introduction to Semiconductor Materials and Devices, (1991) *John Wiley&Sons.*

Vale, G.G., Hammer, P., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V. 2004. Transparent And Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Sol-Gel Dip-Coating, *Journal of the European Ceramic Society.* 24,1009-1013

Wang S., Wang Z., Zhuang Q., Photocatalytic reduction of the environmental pollutant Cr^{VI} over a cadmium sulphide powder under visible light illumination *Appl. Catal. B* 1 (1992) 257.

Wang W., Ku Y., Photocatalytic degradation of gaseous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 159 (2003) 47–59.

Wasa, K., Hayakava, S., *Handbook of Sputtering Deposition Technology*, (1992) Noyes Publication.

Wei T.Y., Wang Y. Y, Wan C.C, J. Photocatalytic oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide and titanium dioxide powders, *Photochem. Photobiol. A.Chem.* 55 (1990) 115–126,.

Wu L., Wu Y., Lu W., Preparation of ZnO Nanorods and optical characterizations, *Physica E* 28 (2005) 76–82.

Xu Y., Zheng W., Liu W., Enhanced photocatalytic activity of supported TiO₂: dispersing effect of SiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 122 (1999) 57-60.

Yamaguchi, Y., Yamazaki M., Yoshihara S., Shirakashi T., Photocatalytic ZnO films prepared by anodizing, *J. Electroanal. Chem.* 442 (1998) 1-3,.

Yao M., Chen J., Zhao C., Chen Y., Photocatalytic activities of ion doped TiO₂ thin films when prepared on different substrates. *Thin Solid Films* 517 (2009) 5994.

Yatmaz H.C., Akyol A., Bayramoglu M., Kinetics of the Photocatalytic Decolorization of an Azo Reactive Dye in Aqueous ZnO Suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 6035-6039,.

Yeber M.C, Rodriguez J., Freer J., Duran N., Mansilla H.D., Photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent by supported TiO₂ and ZnO, *Chemosphere* 41 (2000) 1193-1197.

Yonar, T., Fotokimyasal Oksidasyon Yöntemiyle Organik Kirliliklerin Giderilmesi ve Bu Yöntemin Küçük Yerleşim Bölgelerinden Kaynaklanan Atık sulara Uygulanması, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi* (2005a) 194 s BURSA,

Yoshida M., Collins-Martinez V., Amezaga-Madrid P., Aguilar-Elguezabal A., Thin films of photocatalytic TiO₂ and ZnO deposited inside a tubing by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 419 (2002) 60-64.

Zhang C.Y., Li X.M., Zhang X., Yu W.D., Zhao J.L., Seed-layer induced growth of high-quality oriented ZnO films by a sol-gel process, *Journal of Crystal Growth* 290 (2006) 67-72,.

Zhou, H., Smith D.W. Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment, *J. Environ. Eng. Sci.* 1 (2002) 247-264.

Zayas P.T., Geissler G., Hernandez, F., Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation Processes, *Journal of Environmental Sciences* 19, (2007) 300-305.

Zhou W., Zhou Y., Tang S., Formation of TiO_2 nano-fiber doped with Gd_3^+ and its photocatalytic activity, *Materials Letters* 59 (24-25) (2005) 3115 – 3118.

KAYNAKLAR 2 (İNTERNET ADRESLERİ)

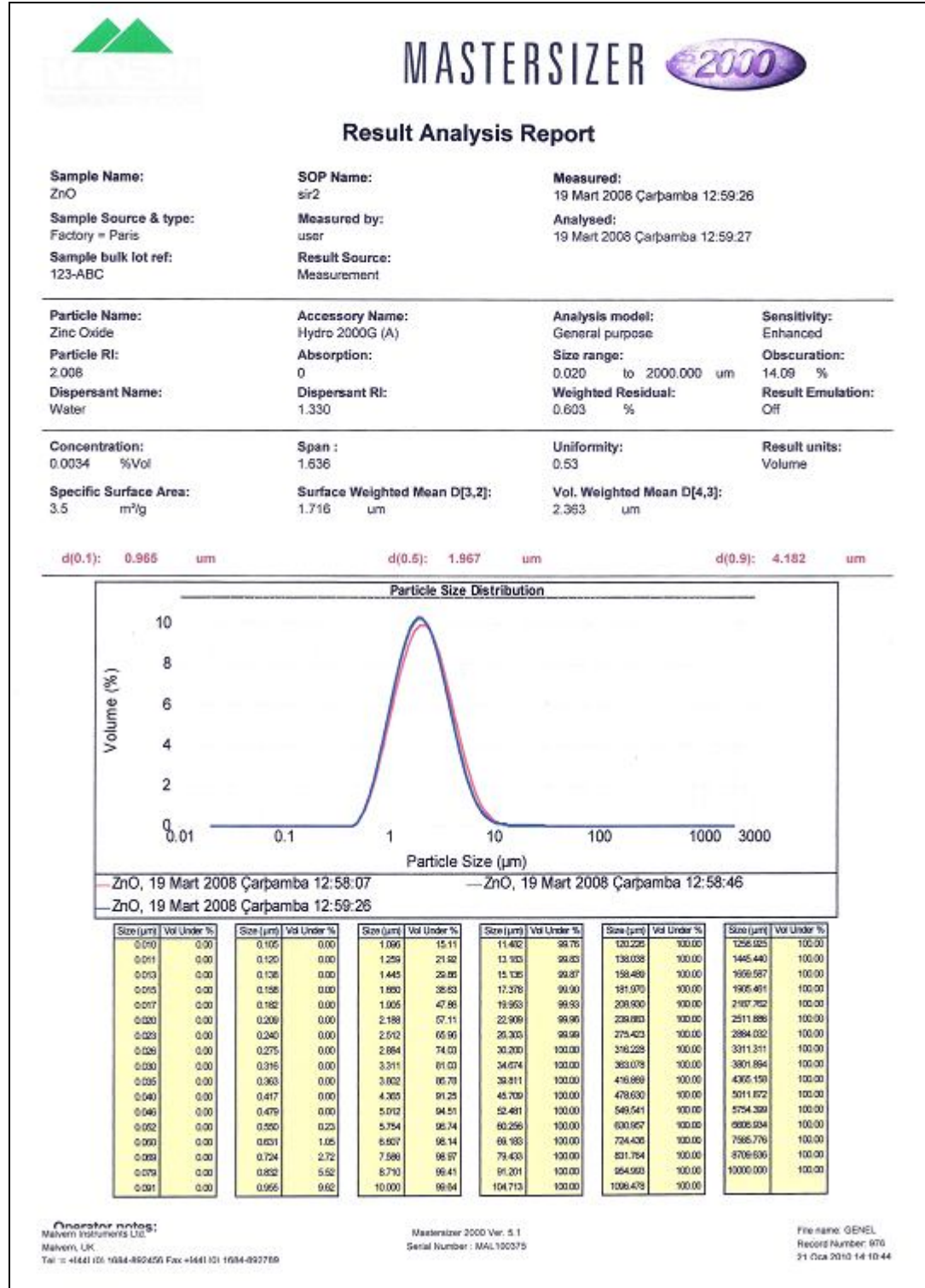
<http://genet.gelighting.com/LightProducts/>

http://en.wikipedia.org/wiki/Electromagnetic_spectrum

http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide

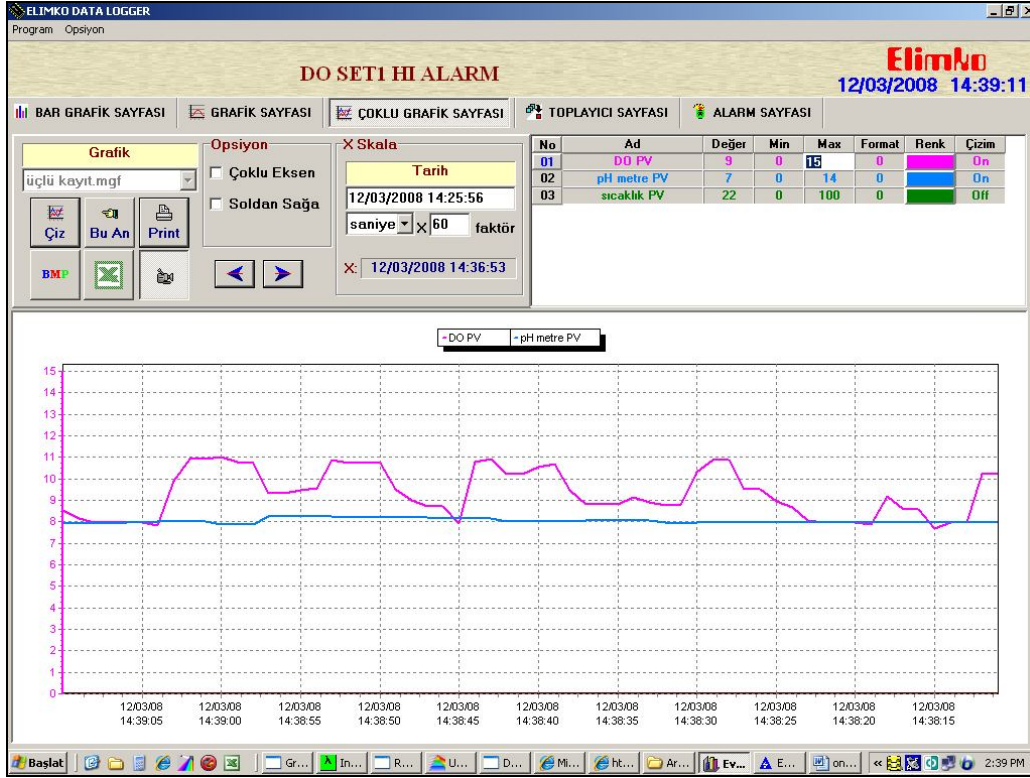
EKLER

EK 1.



Ek 1. Toz ZnO'nin tane çapı dağılımı

EK 2.



Ek 2. Bilgisayar destekli kontrol sisteminin data toplayıcı ekranının görüntüsü (Tank içinde online ölçülen ÇO – pH - zaman grafiği)

EK 3.



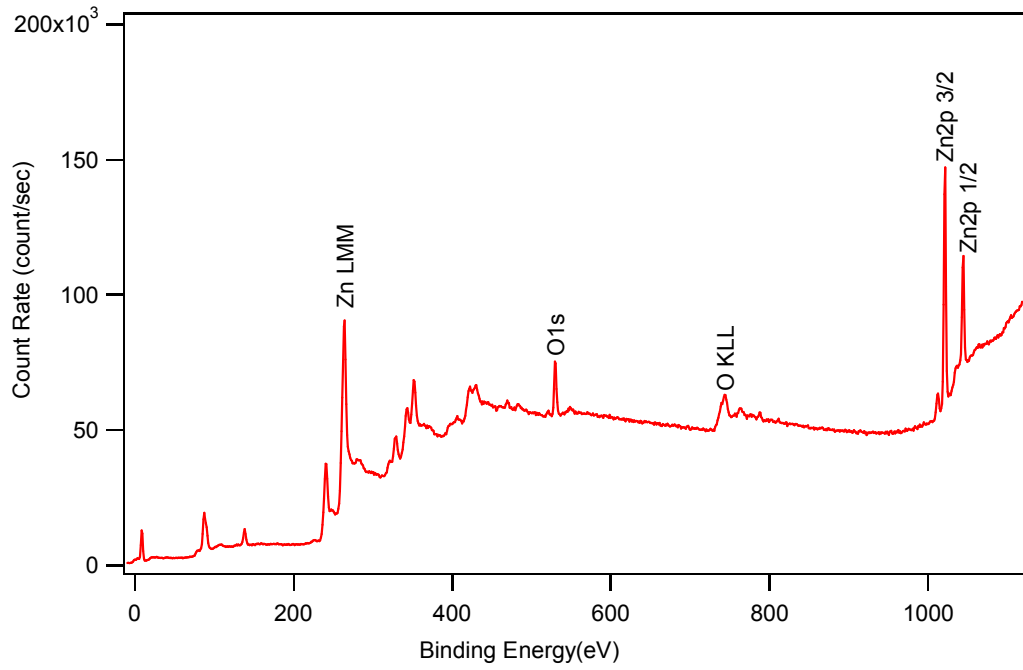
(a)



(b)

Ek 3. (a) pH, ÇO, t, OPM kontrol ekipmanları paneli

(b) OPM-1 ışıık ölçer

EK 4.

Ek 4. Cam materyal üzerinde ince filmin X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile Einstein prensibine göre bağlanma enerjileri dikkate alınarak hesaplanan yüzey analizi.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Konya'nın Beyşehir ilçesinde doğan Abdurrahman AKYOL, ilk, orta ve lise öğrenimini Beyşehir'de tamamladı. 1999 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimini tamamladı. 2001 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümünde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE) Çevre Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve 2004 yılında GYTE'de yüksek lisans öğrenimini tamamladı. Aynı yıl GYTE'de doktora eğitimine başladı. Evli ve 1 oğlu bulunmaktadır.