



**T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BENZİL ALKOLÜN BAZI METAL OKSİT  
KATALİZÖRLER VARLIĞINDA FOTOKATALİTİK  
SEÇİMLİ OKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ**

**Eda SINIRTAŞ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman**

**Doç. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU**

**Aralık, 2014**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 29/12/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Tez Jürisi:**

  
İmza

Doç. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
İmza

Prof. Dr. Gülten GÜRDAG  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
İmza

Prof. Dr. Ayben KİLİSLİOĞLU  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
İmza

Doç. Dr. M. Çiğdem SAYIL  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
İmza

Doç. Dr. Dilek ÖZMEN  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 39084 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek katkıda bulunan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU'ya teşekkür ederim.

Ayrıca gerek lisans gerekse yüksek lisans eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen ve yolumu aydınlatan tüm bölüm hocalarıma ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Tezim için gerekli olan kimyasallar ve malzemelerin temini için kaynak sağlayan İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği'ne teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca hem deneysel çalışmalarımdeki yardımları hem de güzel arkadaşlıkları için Meltem İŞLEYEN, Saliha KUNDUZ ve Beysim ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana her konuda destek, yardım ve özveriği gösteren ve beni bugünlere getiren sevgili aileme en içten teşekkürlerimi belirtmek isterim.

Aralık, 2014

Eda SINIRTAŞ

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

|                                                                             |      |
|-----------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ.....                                                                  | i    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                           | ii   |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                                          | v    |
| TABLO LİSTESİ .....                                                         | viii |
| SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....                                             | ix   |
| ÖZET.....                                                                   | xi   |
| SUMMARY .....                                                               | xii  |
| 1. GİRİŞ .....                                                              | 1    |
| 2. GENEL KISIMLAR .....                                                     | 4    |
| 2.1 AROMATİK ALDEHİTLER VE BENZİL ALKOL.....                                | 4    |
| 2.1.1 Aromatik Aldehitlerin Tanımı .....                                    | 4    |
| 2.1.2 Aromatik Aldehitlerin Elde Edilmesi .....                             | 4    |
| 2.1.2.1. Gattermann-Koch Metodu.....                                        | 4    |
| 2.1.2.2. Gattermann Aldehit Sentezi.....                                    | 4    |
| 2.1.2.3. Toluenden Elde Edilişi .....                                       | 5    |
| 2.1.2.4. Eford Reaksiyonu .....                                             | 5    |
| 2.1.2.5. Sammelet Reaksiyonu .....                                          | 6    |
| 2.1.2.6. Rasenmund Sentezi.....                                             | 6    |
| 2.1.2.7. Stephen Metodu .....                                               | 7    |
| 2.1.3. Benzil Alkol ve Bazı Özellikleri .....                               | 7    |
| 2.2. NANOTEKNOLOJİ, NANO MATERYALLER VE FOTOKATALİTİK<br>ETKİNLİKLERİ ..... | 7    |
| 2.3. FOTOKİMYA .....                                                        | 10   |
| 2.3.1. Fotokimyasal Reaksiyonların Özellikleri .....                        | 12   |
| 2.4. FOTOKATALİTİK REAKSİYONLAR İÇİN KATALİZÖRLER.....                      | 12   |
| 2.4.1. Fotokatalizörler .....                                               | 12   |
| 2.5. İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ .....                                   | 20   |
| 2.5.1. UV/Oksidasyon Teknolojileri .....                                    | 21   |

|                                                                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.5.1.1. Homojen Prosesler .....                                                                                             | 21        |
| 2.5.1.1. Heterojen Prosesler (Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi) .....                                                     | 22        |
| 2.5.2. Fenton Prosesi .....                                                                                                  | 25        |
| 2.6. FOTOREAKTÖRLER .....                                                                                                    | 26        |
| 2.7. BENZİL ALKOL'ÜN FOTOKATALİTİK OKSİDASYON REAKSİYONLARI                                                                  | 28        |
| 2.7.1. Benzil alkol'ün Fotokatalitik Oksidasyonuna Ait Reaksiyon Mekanizması .                                               | 28        |
| 2.7.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri .....                                                                                  | 29        |
| 2.7.2.1. Sol-Jel Metodu.....                                                                                                 | 29        |
| 2.7.2.2. Katı Hal Dağıtma (SSD) Yöntemi .....                                                                                | 34        |
| 2.7.2.3. Çöktürme Metodu .....                                                                                               | 34        |
| 2.7.4. Titanyum Dioksit'in Yapısı ve Fotokatalitik Reaksiyonlar İçin Önemi .....                                             | 35        |
| 2.7.5. Zirkonyum Dioksit'in Yapısı ve Fotokatalitik Reaksiyonlar İçin Önemi .....                                            | 37        |
| <b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>                                                                                            | <b>38</b> |
| 3.1. MALZEME.....                                                                                                            | 38        |
| 3.1.1. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Malzemeler .....                                                                     | 38        |
| 3.1.2. Benzil alkol'ün Fotokatalitik Oksidasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Malzemeler .....                                 | 38        |
| 3.1.3. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Kalibrasyonu İçin Kullanılan Malzemeler .....    | 39        |
| 3.2. YÖNTEM .....                                                                                                            | 39        |
| 3.2.1. TiO <sub>2</sub> Katalizörlerinin Sol-Jel Metoduyla Hazırlanması.....                                                 | 39        |
| 3.2.2. Zirkonyum Dioksit (ZrO <sub>2</sub> ) Katalizörlerinin Hazırlanması .....                                             | 39        |
| 3.2.3. ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> İkili Oksit Karışımlarının Hazırlanması .....                                      | 40        |
| 3.2.3.1. ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> İkili Oksit Karışımlarının Sol-Jel Yöntemi ile Hazırlanması                      | 40        |
| 3.2.3.2. ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> İkili Oksit Karışımlarının Katı Hal Dağıtma (SSD) Yöntemi ile Hazırlanması ..... | 41        |
| 3.2.3.3. ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> İkili Oksit Karışımlarının Emdirme Yöntemi ile Hazırlanması .....                | 41        |
| 3.2.4. Katalizör Karakterizasyonu Teknikleri .....                                                                           | 41        |
| 3.2.4.1. Braun-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi.....                                                                   | 41        |
| 3.2.4.2. X-Işını Kırınımı (XRD) ile Yapı Tayini .....                                                                        | 44        |
| 3.2.4.3. Fourier Infrared Dönüşümü (FTIR) Spektroskopisi Analizi .....                                                       | 45        |
| 3.2.4.4. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analizleri.....                                                               | 46        |
| 3.2.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....                                                                             | 46        |
| 3.2.5. Fotokatalitik Reaksiyonların Çalışma Şartları .....                                                                   | 47        |

|                                                                                                                                                               |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.2.6. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile Analizi .....                                                                 | 48         |
| <b>4. BULGULAR .....</b>                                                                                                                                      | <b>51</b>  |
| 4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYON SONUÇLARI .....                                                                                                                | 51         |
| 4.1.1. Braun –Emmet- Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi Sonuçları.....                                                                                          | 51         |
| 4.1.2. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları .....                                                                                                         | 53         |
| 4.1.3. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Sonuçları.....                                                                                                   | 59         |
| 4.1.4. Fourier Infrared Dönüşümü (FTIR) Spektroskopisi Sonuçları.....                                                                                         | 62         |
| 4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları.....                                                                                              | 64         |
| 4.1.6. Transmisyon Elektron Mikroskobu (Tem) Analizi Sonuçları .....                                                                                          | 69         |
| 4.2. BENZİL ALKOL'ÜN FOTOKATALİTİK OLARAK OKSİDASYON REAKSİYONLARININ SONUÇLARI .....                                                                         | 70         |
| 4.2.1. ZrO <sub>2</sub> Katalizörleri ile Yapılan Reaksiyonların Sonuçları.....                                                                               | 71         |
| 4.2.1.1. Karanlıkta Bekletme Süresinin Benzil Alkol'ün Fotokatalitik Oksidasyonu Üzerine Etkisi.....                                                          | 71         |
| 4.2.1.2. Farklı Işık Kaynaklarının Benzil Alkol'ün Fotokatalitik Oksidasyon Reaksiyonuna Etkisi.....                                                          | 72         |
| 4.2.1.3. Başlangıç Benzil alkol Konsantrasyonunun Benzil Alkol'ün Fotokatalitik Oksidasyonu Üzerine Etkisi .....                                              | 73         |
| 4.2.1.4. Kullanılan Katalizör Miktarının Benzil Alkol'ün Fotokatalitik Oksidasyon Reaksiyonu Üzerine Etkisi .....                                             | 75         |
| 4.2.1.5. Fotoliz ve Adsorpsiyon Kullanımının Benzil Alkol'ün Fotokatalitik Oksidasyon Reaksiyonu Üzerine Etkisi .....                                         | 76         |
| 4.2.1.6. Benzil Alkol'ün Fotokatalitik Oksidasyon Reaksiyonu Üzerine pH Etkisi .....                                                                          | 78         |
| 4.2.1.7. Benzil Alkol'ün Fotokatalitik Oksidasyon Reaksiyonu Üzerine Çözücü Etkisi .....                                                                      | 80         |
| 4.2.2. TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> İkili Oksit ve TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> Katalizörlerle Yapılan Reaksiyonlara Ait Aktivite Sonuçları..... | 81         |
| 4.2.3. Reaksiyon Mekanizması ve Ürün Dağılımı .....                                                                                                           | 86         |
| <b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>                                                                                                                              | <b>87</b>  |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                                                                                        | <b>94</b>  |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                                                                                                          | <b>103</b> |

## ŞEKİL LİSTESİ

|                                                                                                    | Sayfa No |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Şekil 2.1: Benzaldehit genel yapısı.....                                                           | 4        |
| Şekil 2.2: Friedel-Crafts reaksiyonu. ....                                                         | 5        |
| Şekil 2.3: Toluenden benzaldehit elde reaksiyonu. ....                                             | 5        |
| Şekil 2.4: Eford reaksiyonu. ....                                                                  | 6        |
| Şekil 2.5: Sammelet reaksiyonu. ....                                                               | 6        |
| Şekil 2.6: Rasenmund reaksiyonu. ....                                                              | 6        |
| Şekil 2.7: Stephen reaksiyonu. ....                                                                | 7        |
| Şekil 2.8: Benzil alkol genel yapısı. ....                                                         | 7        |
| Şekil 2.9: Elektromanyetik spektrum. ....                                                          | 11       |
| Şekil 2.10: İletken, yalıtkan ve yarı iletkenine ait bant enerji seviyeleri (Sayılkan, 2007). .... | 15       |
| Şekil 2.11: Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjileri (Sayılkan, 2007).....                    | 16       |
| Şekil 2.12: Yarı iletken partikülde hidroksil radikalının oluşum mekanizması. ....                 | 23       |
| Şekil 2.13: Fotokatalitik sistemlerinin genel mekanizması. ....                                    | 23       |
| Şekil 2.14: Fenton sistemi (Esplugas ve diğ., 2002).....                                           | 25       |
| Şekil 2.15: Manyetik spektrumda UV bölgesinin gösterimi. ....                                      | 26       |
| Şekil 2.16: Fotoreaktörlerde en yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri. ....                   | 26       |
| Şekil 2.17: Benzil alkol'ün açık formülü (a), Benzil alkol'ün yapısı (b). ....                     | 28       |
| Şekil 2.18: Benzil alkolün yükseltgenme kinetiği ve mekanizması (Bansal ve diğ., 2010). ....       | 28       |
| Şekil 2.19: Sol-jel oluşumu. ....                                                                  | 30       |
| Şekil 2.20: Sol-jel yönteminde hidroliz aşaması. ....                                              | 31       |
| Şekil 2.21: $TiO_2$ yarı iletkenine ait kristal formları. ....                                     | 36       |
| Şekil 2.22: $TiO_2$ 'in enerji diyagramı ve konu ile ilgili redoks potansiyelleri. ....            | 36       |
| Şekil 2.23: $ZrO_2$ yarı iletkenine ait kristal formları. ....                                     | 37       |

|                                                                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 3.1:</b> Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fotoreaktörün reaksiyon esnasında iç görünümü.....                                                                           | 48 |
| <b>Şekil 3.2:</b> Benzil alkol için kalibrasyon eğrisi. ....                                                                                                                           | 49 |
| <b>Şekil 3.3:</b> Benzaldehit için kalibrasyon eğrisi. ....                                                                                                                            | 50 |
| <b>Şekil 4.1:</b> Farklı hazırlama metodları ile hazırlanmış $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ikili oksit ve saf $\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ katalizörlerine ait XRD diyagramları. .... | 55 |
| <b>Şekil 4.2:</b> $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ikili oksit katalizörlerine ait XRD diyagramları.....                                                                                    | 56 |
| <b>Şekil 4.3:</b> $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ikili oksit katalizörlerine ait XRD diyagramlarındaki kayma. ....                                                                        | 58 |
| <b>Şekil 4.4:</b> Örnek bir DRS spektrumu.....                                                                                                                                         | 59 |
| <b>Şekil 4.5:</b> $\text{TiO}_2$ ve $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ikili oksit katalizörlerine ait DRS diyagramları. ....                                                                 | 60 |
| <b>Şekil 4.6:</b> $\text{ZrO}_2$ ve $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ikili oksit katalizörlerine ait DRS diyagramları.....                                                                  | 61 |
| <b>Şekil 4.7:</b> $\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ ve ikili oksit katalizörlere ait FTIR spektrumu.....                                                                                 | 64 |
| <b>Şekil 4.8:</b> Emdirme yöntemiyle hazırlanan $30\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ katalizörüne ait SEM görüntüleri; 10000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).....                     | 66 |
| <b>Şekil 4.9:</b> Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan $30\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ katalizörüne ait SEM görüntüleri; 10000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).....            | 67 |
| <b>Şekil 4.10:</b> Sol-jel yöntemiyle hazırlanan $30\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ katalizörüne ait SEM görüntüleri; 10000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).....                    | 67 |
| <b>Şekil 4.11:</b> Sol-jel yöntemiyle hazırlanan $10\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ katalizörüne ait SEM görüntüleri; 10000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).....                    | 68 |
| <b>Şekil 4.12:</b> Sol-jel yöntemiyle hazırlanan $90\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ katalizörüne ait SEM görüntüleri; 10000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).....                    | 68 |
| <b>Şekil 4.13:</b> $\text{TiO}_2$ katalizörüne ait TEM görüntüsü. ....                                                                                                                 | 69 |
| <b>Şekil 4.14:</b> $\text{ZrO}_2$ katalizörüne ait TEM görüntüsü.....                                                                                                                  | 70 |
| <b>Şekil 4.15:</b> Karanlıkta bekletme süresinin benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonuna etkisi. ....                                                                    | 72 |
| <b>Şekil 4.16:</b> Farklı ışık kaynaklarının benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonuna etkisi.....                                                                         | 73 |
| <b>Şekil 4.17:</b> Langmuir izotermi.....                                                                                                                                              | 74 |
| <b>Şekil 4.18:</b> Başlangıç benzil alkol konsantrasyonunun fotokatalitik benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna etkisi .....                                                            | 74 |

|                                                                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.19:</b> Kullanılan katalizör miktarının benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonuna etkisi. ....                                                                            | 75 |
| <b>Şekil 4.20:</b> $ZrO_2+UV-B$ , $ZrO_2+UV-B+H_2O_2$ , $ZrO_2+karanlık$ , $UV-B$ ortamlarının benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonuna etkisi. ....                                | 77 |
| <b>Şekil 4.21:</b> Fotokatalitik benzil alkol oksidasyonu üzerine pH etkilerinin karşılaştırılması .....                                                                                         | 79 |
| <b>Şekil 4.22:</b> Fotokatalitik benzil alkol oksidasyonu üzerine çözücü etkilerinin karşılaştırılması .....                                                                                     | 81 |
| <b>Şekil 4.23:</b> $TiO_2$ ve $ZrO_2$ katalizörü ile $ZrO_2-TiO_2$ ikili oksit katalizörlerinin benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.....  | 82 |
| <b>Şekil 4.24:</b> Farklı yöntemlerle hazırlanan $30ZrO_2-TiO_2$ ikili oksit katalizörlerinin benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması. ....   | 84 |
| <b>Şekil 4.25:</b> $30ZrO_2-TiO_2$ katalizörü ile ticari $TiO_2$ (Degussa P25) katalizörlerinin benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması ..... | 85 |
| <b>Şekil 4.26:</b> Fotokatalitik benzil alkol oksidasyonuna ait reaksiyon mekanizması. ....                                                                                                      | 86 |

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa No

|                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1:</b> Benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizörler ...                                                                                                        | 18 |
| <b>Tablo 2.2:</b> Benzil alkol'ün oksidasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizörler.....                                                                                                                     | 19 |
| <b>Tablo 4.1:</b> ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ikili oksit katalizörlerine ait BET yüzey alanı analizi sonuçları. ....                                                                                   | 51 |
| <b>Tablo 4.2:</b> ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ikili oksit katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları. ....                                                                                               | 54 |
| <b>Tablo 4.3:</b> TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> ve ikili oksit katalizörlere ait bant boşluğu enerjileri.....                                                                                            | 62 |
| <b>Tablo 4.4:</b> SEM görüntülerinden hesaplanan tane boyutları.....                                                                                                                                           | 69 |
| <b>Tablo 4.5:</b> Farklı başlangıç benzil alkol konsantrasyonlarında hesaplanan reaksiyon hız sabitleri. ....                                                                                                  | 75 |
| <b>Tablo 4.6:</b> TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> ve ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ikili oksit katalizörlerde reaksiyon hız sabitleri ve benzil alkol oksidasyon etkinlikleri.....                    | 83 |
| <b>Tablo 5.1:</b> ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> katalizörlerinin yapısı ve UV-B ışınması varlığında 15 dk sonundaki benzil alkol oksidasyon etkinlikleri (%). .... | 92 |

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

| Simgeler                        | Açıklama                                              |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------|
| <b>A</b>                        | : Toprak alkali metal                                 |
| <b><math>\alpha</math></b>      | : Yüzey üzerindeki molekülün izdüşüm alanı            |
| <b><math>A_0</math></b>         | : Katsayı                                             |
| <b>B</b>                        | : Geçiş metali                                        |
| <b><math>\beta</math></b>       | : Maksimum yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği |
| <b>c</b>                        | : Kristalit şekle göre değişen bir faktör             |
| <b><math>c_B</math></b>         | : İletim bandı                                        |
| <b><math>C_0</math></b>         | : Başlangıç kirletici konsantrasyonu                  |
| <b><math>e^-</math></b>         | : Elektron                                            |
| <b><math>E_f</math></b>         | : Enerji seviyesi                                     |
| <b><math>E_g</math></b>         | : Bant boşluk enerjisi                                |
| <b><math>E_i</math></b>         | : Başlangıç enerjisi                                  |
| <b><math>E_0</math></b>         | : Temel hal enerjisi                                  |
| <b>h</b>                        | : Planck sabiti                                       |
| <b><math>h^+</math></b>         | : Elektron boşluğu                                    |
| <b>I</b>                        | : Bağlı yoğunluk                                      |
| <b><math>I_a</math></b>         | : Işık şiddeti                                        |
| <b><math>K_{ads}</math></b>     | : Langmuir adsorpsiyon sabiti                         |
| <b><math>k_b</math></b>         | : Boltzman sabiti                                     |
| <b><math>k_r</math></b>         | : Langmuir-Hinshelwood reaksiyon hız sabiti           |
| <b>M</b>                        | : Adsorplanan molekül ağırlığı                        |
| <b>n</b>                        | : Sabit                                               |
| <b><math>n_i</math></b>         | : Taşıyıcı başlangıç yoğunluğu                        |
| <b><math>N_0</math></b>         | : Avogadro sayısı                                     |
| <b><math>\eta_{mono}</math></b> | : Monoklinik faz yüzdesi                              |
| <b>p</b>                        | : Gaz kısmi basıncı                                   |
| <b><math>p_0</math></b>         | : Doygunluk basıncı                                   |
| <b>ppm</b>                      | : Milyonda bir madde derişimi                         |
| <b>pH</b>                       | : Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu           |
| <b>R</b>                        | : Reflektans                                          |
| <b><math>r_0</math></b>         | : Başlangıç reaksiyon hızı                            |
| <b><math>S_g</math></b>         | : Yüzey alanı                                         |
| <b>t</b>                        | : Kristalit boyut                                     |
| <b>T</b>                        | : Sıcaklık                                            |
| <b>V</b>                        | : Katı yüzey üzerine adsorplanan gaz hacmi            |
| <b><math>V_B</math></b>         | : Değerlik bandı                                      |
| <b><math>V_m</math></b>         | : Tek bir tabaka oluşması için adsorplanan gaz hacmi  |
| <b><math>\nu</math></b>         | : Elektromanyetik radyasyon frekansı                  |
| <b><math>\lambda</math></b>     | : Dalga boyu                                          |
| <b><math>\theta</math></b>      | : Yansıma açısı                                       |

| <b>Kısaltmalar</b> | <b>Açıklama</b>                           |
|--------------------|-------------------------------------------|
| <b>FL</b>          | : Fotoluminesans                          |
| <b>FWHM</b>        | : Yarı yükseklikteki pik genişliği        |
| <b>HPLC</b>        | : Yüksek performanslı sıvı kromatografisi |
| <b>GC</b>          | : Gaz kromatografisi                      |
| <b>İOP</b>         | : İleri Oksidasyon Prosesleri             |
| <b>KOİ</b>         | : Kimyasal oksijen ihtiyacı               |
| <b>SG</b>          | : Sol-jel yöntemi                         |
| <b>E</b>           | : Emdirme yöntemi                         |
| <b>SSD</b>         | : Katı hal dağıtma yöntemi                |
| <b>UV</b>          | : Ultraviyole                             |
| <b>Xe</b>          | : Ksenon lambası                          |

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### BENZİL ALKOLÜN BAZI METAL OKSİT KATALİZÖRLER VARLIĞINDA FOTOKATALİTİK SEÇİMLİ OKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ

Eda SINIRTAŞ

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

Bu tez çalışmasında, benzil alkol'ün fotokatalitik seçimli oksidasyon reaksiyonu ile benzaldehit üretimini tam ve düşük reaksiyon sürelerinde tamamlayabilecek oksit karışımı fotokatalizörün sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla, sol-jel yöntemi ile ağırlıkça farklı oranlarında  $ZrO_2$ - $TiO_2$  ikili oksit katalizörleri hazırlanmıştır. Ayrıca alternatif olarak farklı hazırlama yöntemleri de (katı hal dağıtma, emdirme) kullanılarak oksit karışımları sentezlenmiş ve fotokatalitik aktiviteler karşılaştırılmıştır.

Benzil alkol foto-oksidasyon reaksiyonu sırasında ışık kaynağı, katalizör miktarı, başlangıç reaktan konsantrasyonu gibi bazı parametreler de reaksiyon kinetiği açısından dikkate alınmıştır. XRD, BET, FT-IR, SEM, TEM ve DRS analizleri ile katalizörlerin optik ve yapısal özellikleri belirlenmiştir.

Fotokatalitik oksidasyon sonrası elde edilen ürün konsantrasyonları yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve gaz kromatografisi (GC) ile takip edilmiş ve oksidasyon hızları hesaplanarak katalizör aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış  $30ZrO_2$ - $TiO_2$  katalizörü ile UV-B ışınması varlığında tam oksidasyonun gerçekleştiği görülmüştür.

Aralık 2014, 119 Sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Fotokatalitik seçimli oksidasyon, benzil alkol, benzaldehit.

## **SUMMARY**

**M.Sc. THESIS**

### **INVESTIGATION OF THE PHOTOCATALYTIC SELECTIVE OXIDATION OF BENZYL ALCOHOL WITH SOME METAL OXIDE CATALYSTS**

**Eda SINIRTAŞ**

**İstanbul University**

**Institute of Graduate Studies in Science and Engineering**

**Department of Chemical Engineering**

**Supervisor : Doç. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU**

The aim of this study, a mixture oxide photocatalyst was synthesised for production of benzaldehyde with photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol in complete and short reaction times.

For this purpose,  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  binary oxide catalysts were prepared using different weight ratios by sol-gel method. Additionally, alternative oxide mixtures were synthesized using different methods of preparation (solid state dispersion, impregnation) and their photocatalytic activities were compared.

During benzyl alcohol photo-oxidation reaction stage, some parameters like light intensity, amount of catalyst, initial input concentration were considered for reaction kinetics. The optical and structural properties of catalysts were determined by XRD, BET, FT-IR, SEM, TEM and DRS techniques.

The product concentrations in photocatalytic oxidation were analyzed in high pressure liquid chromatography (HPLC) and gas chromatography (GC). The oxidation reaction rates were calculated and the activities of catalysts were compared.  $30\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  catalyst that prepared by sol-gel method provided a complete oxidation under the UV-B light.

December, 2014, 119 pages.

**Keywords:** Photocatalytic selective oxidation, benzyl alcohol, benzaldehyde.

## 1. GİRİŞ

Kimyasal birçok proseste son ürünün verimini ve kalitesini artırmak amacıyla bir yardımcı malzemeye gerek duyulur. Bu amaç için reaksiyonları hızlandıran ve istenen ürünün yan ürünlere göre oluşumunu artıran maddeler kullanılır. Katalizör adı verilen bu maddeler üretimde verimlilik ve tasarruf açısından, kimya sanayisinin vazgeçilmez endüstriyel maddeleri olarak hemen hemen her alanda kendini göstermiştir. Katalizörler; hammaddenin korunması ve safsızlıkların azaltılmasıyla yüksek seçicilik ve yüksek verimlilik elde edilmesini sağlar, kimyasal reaksiyonların hammadde ve enerji gereksinimlerini azaltır. Bir katalizörün kullanışlı olması için aktivite, seçicilik, hizmet ömrü ve yenilenebilirlik yönünden istenen değerlerde olması gerekir. Kimya sanayisinin başarısı önemli derecede katalizör teknolojisine dayanır. Bu nedenle kimya sanayisinin gelişmesi için katalizör teknolojisinin gelişmesi hayati önem taşımaktadır. Katalizörlerin kimya sanayinde kullanımı oldukça yaygındır. Katalizörlerin kimya sanayinde kullanım alanlarını ve oranlarını Polimerleşme (%47), Oksidasyon (%18), Organik sentez (%16), Sentez gazı (%11), Hidrojenleme (%7) ve son olarak Hidrojen giderme (%1) reaksiyonları olarak verebiliriz. Bu reaksiyonların her biri kimya sektörünün temel taşlarıdır. İnsan ihtiyaçlarının karşılanmasında önem arz eder (Gürel, 2001).

Katalitik oksidasyon reaksiyonları en eski ve ticari olarak en önemli reaksiyonlar arasındadır. Ticari katalitik proseslerde üretilen kimyasalların yarısından fazlası sentezlerinin bir parçası olarak katalitik oksidasyon sürecine maruz kalmaktadır. Oksidasyon reaksiyonları, dünya üretiminin 3 trilyonluk \$'lık bütçesine sahip olan kimyasal ve petrol endüstrilerinin gelişiminde kilit rol oynamaktadır. Çevre ve su kirliliğinin kontrolünde katalitik oksidasyon reaksiyonları gittikçe artan bir öneme sahip olmaktadır. Elyaf, plastik ve diğer polimer ürünlerinin üretiminde kullanılan monomerlerin çoğu hidrokarbonların seçici oksidasyonu ile üretilmektedir (Farrauto ve diğ., 2005).

Kimyasal açıdan bakıldığında hidrokarbon moleküllerinin fonksiyonelleştirilmesinde seçici katalitik oksidasyon en basit yöntemdir (Erdemir, 2007). Katalizörün kullanıldığı oksidasyon reaksiyonlarını benzil alkol'ün seçimli oksidasyonu ile benzaldehit eldesi, metanın seçici oksidasyonu ile formaldehit eldesi gibi örneklendirebiliriz.

Endüstrileşmenin zamanla artış göstermesiyle birlikte benzil alkol'ün benzaldehite sıvı faz oksidasyonu araştırmaların ilgi gören konusu olmuştur. Benzaldehit kozmetikte, parfümeride, boyada ve ilaç endüstrisinde muazzam bir uygulamaya sahip olup vanilinden sonra gelen ikinci önemli aromatik molekül olarak kabul edilmektedir. Ayrıca birçok kompleks sentez için önemli bir ara madde olarak kullanılmaktadır. Bundan dolayı, etkin üretim yöntemleri ilgi görmektedir. Benzaldehit genellikle toluenin ya da benzilklorürün hidrolizinden elde edilir. Benzil klorür prosesi üründe sık sık klorürün izlerine yol açarken toluen oksidasyon prosesinde en önemli sınırlama düşük seçimliliktir. Bilinen bir diğer teknoloji alkollerin kısmi oksidasyonu ile karbonil gruplarına dönüşümünün fotokatalitik olmayan metodlarla gerçekleştirilmesidir. Ancak bu yöntemlerin birçoğu zararlı, toksit veya korozyon stokiyometrik oksidanlar (dikromat ve permanganat gibi) içermektedir. Ayrıca bu reaksiyonlar sıkça yüksek sıcaklık ve yüksek basınç gibi zor koşullar altında gerçekleştirilmektedir. Bu sakıncaların üstesinden gelmek için, geliştirilen temiz katalitik prosesler yaygın olarak araştırılmış ve fotokatalitik oksidasyon ile bu yöntemlerden farklı olarak daha hızlı, basit, etkili, çevre dostu ve ekonomik geçerliliği olan bir dizi avantajın sağlanabileceği düşünülmektedir. Dahası heterojen fotokatalizörler ile oksidasyon reaksiyonunun ortam sıcaklığı ve basıncını içeren ılımlı koşullar altında gerçekleştirilmesi de önemli bir geçerlilik kazanmaktadır. Heterojen katalizleme, reaktör konfigürasyonundaki ve katalizörün geri kazanımındaki kolaylıktan dolayı sanayide kimyasal madde sentezlenmesinde kullanılan ve tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir (Sharma ve diğ., 2012; Behera ve diğ., 2011; Pan ve diğ., 2013; Pina ve diğ., 2008; Köse ve diğ., 2013).

Benzil alkol'ün sıvı faz oksidasyonu modern organik sentezlerde sıcak bir konudur. Kısmi oksidasyon için, yüksek dönüşüm ve seçimlilik sağlayan bir katalizörün tasarımı ve geliştirilmesi gerçekleştirilmelidir. Literatürde heterojen katalizörler ile ilgili yapılan bazı çalışmaların benzil alkol oksidasyonu üzerine odaklandığı görülmektedir.

Meng ve diğ. (2003)'i çalışmalarında stiren, siklohekzen, benzil alkol ve sikloheksanol'ün moleküler oksijen ile oksidasyonunda  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  ve  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$  bileşiklerinin katalizör etkisini araştırmışlardır. Katalizörlerin olefin ve alkollerin katalitik oksidasyonunda aktif olduğunu belirtmişlerdir.  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  ve  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$  bileşiklerinin ESR ile karakterizasyonunda gözlenen OH radikale ait sinyallerin, katalitik olarak aktif kısımlar olduklarını gözlemlemişlerdir.

Chaudhari ve diğ. (2005)'i, çalışmalarında kesikli reaktörde organik çözücü kullanmaksızın benzil alkol'ün yüksek seçicilikte benzaldehite oksidasyonunu çalışmışlardır. Oksidant olarak  $\text{H}_2\text{O}_2$  kullanmışlardır. Benzil alkol'ün benzaldehit'e oksidasyonunu farklı karıştırma hızları (800-1500 rpm), reaksiyon sıcaklıkları (343-363K), katalizör miktarları (3.4-5.9 10<sup>3</sup> mol/L) ve mol oranlarında BzOH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:1-1:2) çalışmışlardır. Katalizör olarak tungstik asit, amonyum molibdat, sodyum tungstat ve sodyum molibdat kullanmışlardır. Amonyum molibdat'ın diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında en etkin olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, reaksiyon kinetiğini belirlemişler ve aktivasyon enerji değerlerini rapor etmişlerdir.

Shi ve diğ. (2005)'i, çalışmalarında peroksotungstat ve peroksomolibdat'ın fosfonyum tuzlarını sentezlemişler ve elementel analiz, IR ve Raman spektroskopisi ile yapılarını aydınlatmışlardır. Komplekslerin sikloheksanol ve benzil alkol'ün oksidasyonundaki katalizör etkinliklerini araştırmışlardır. Mo(IV)'lü perokso komplekslerin peroksotungstat'lı komplekslere nazaran daha az aktif olduğunu belirtmişlerdir.

Ancak, yapılan bu çalışmalar benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyonu ile ilgili tam bilgiye sahip olmak için yeterli değildir. Ayrıca, literatürde fotokatalitik oksidasyon reaksiyonları ile yapılan çalışmalar yok denecek kadar az sayıdadır ve yapılan bu çalışmalarda benzil alkol'ün benzaldehite dönüşümü için kullanılan katalizörlerin etkinliği ile ilgili tam bilgiye sahip olmak yeterli değildir. Bu çalışmaların neticesinde, hazırlanan katalizörlerin alkollerin fotokatalitik oksidasyonu konusunda literatürdeki çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

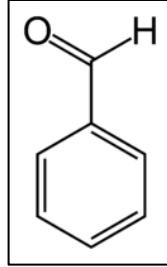
## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1 AROMATİK ALDEHİTLER VE BENZİL ALKOL

#### 2.1.1 Aromatik Aldehitlerin Tanımı

Aromatik aldehitler, yapılarındaki aromatik halkaya (-CHO) grubunun bağlanmasıyla meydana gelen ve kendilerine has özel kokuları olan bileşiklerdir. Bu grubun en basit üyesi benzaldehittir.

Benzaldehit  $C_6H_5CHO$  formülünde olup  $179^{\circ}C$  'de kaynayan, acı badem kokulu, renksiz, su buharı ile destile edilebilen (uçucu) bir maddedir. Boyar madde, ilaç ve parfüm yapımında kullanılır. Bu bileşik doğal olarak acı bademde, erik-şeftali gibi meyvelerin çekirdeklerinde siyanhidrinin bir glikositi şeklinde bulunur. Benzaldehit kozmetikte, parfümeride, boyada ve ilaç endüstrisinde geniş bir uygulama alanına sahip olup vanilinden sonra gelen ikinci önemli aromatik molekül olarak kabul edilmektedir.



Şekil 2.1: Benzaldehit genel yapısı.

#### 2.1.2 Aromatik Aldehitlerin Elde Edilmesi

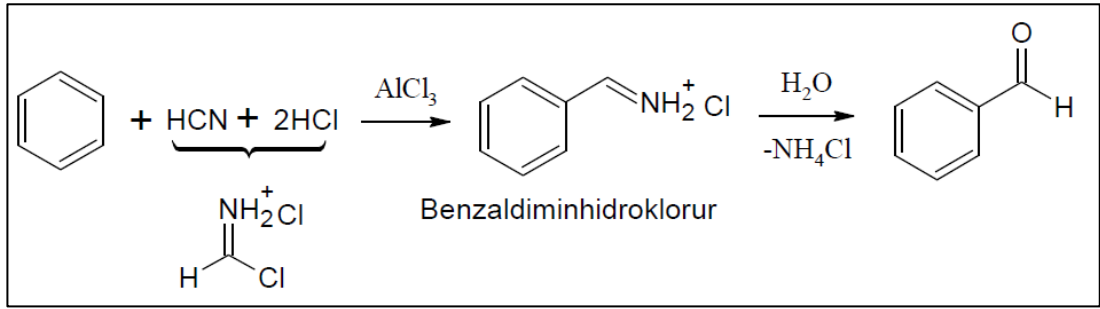
Çoğunlukla benzaldehitin elde ediliş metotları uygulanır (Ferguson, 1945).

##### 2.1.2.1. Gattermann-Koch Metodu

Aromatik hidrokarbona susuz  $AlCl_3$  beraberinde CO ve kuru HCl ile aldehit grubu bağlanabilir. Bu bir çeşit Friedel-Crafts Reaksiyonudur.

##### 2.1.2.2. Gattermann Aldehit Sentezi

$AlCl_3$  beraberinde HCN ve HCl'nin etkisiyle gerçekleşir. Bu da bir Friedel-Crafts reaksiyonudur.

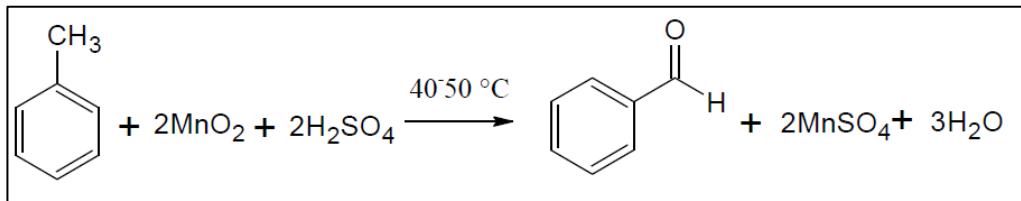


**Şekil 2.2:** Friedel-Crafts reaksiyonu.

Halkada –OH gibi serbest e- çifti içeren gruplar varsa Gattermann aldehit sentezi uygulandığında verim düşük olur.

#### 2.1.2.3. Toluenden Elde Edilişi

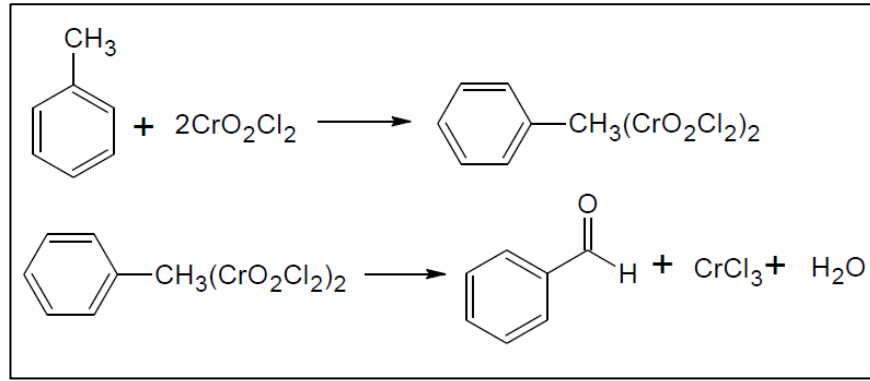
Toluen gün ışığında klorlanarak benzalklorüre dönüşür. Bu ürün hidroliz edilerek aldehit oluşturur. Ayrıca toluenin  $\text{MnO}_2$  ve %60'lık  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile 40-50 °C'de yükseltgenmesiyle de aldehit oluşur. Bu reaksiyonda koşullar iyi ayarlanmazsa yükseltgenme karboksilli asite kadar devam eder.



**Şekil 2.3:** Toluenden benzaldehit elde reaksiyonu.

#### 2.1.2.4. Eford Reaksiyonu

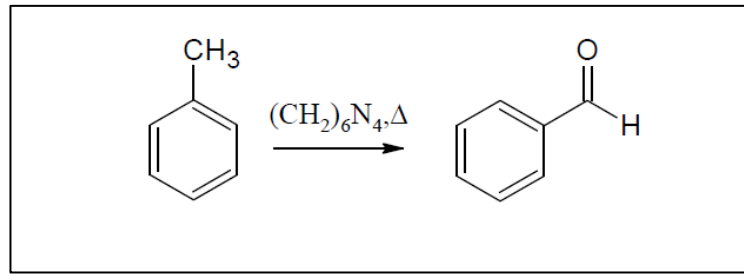
Eford reaksiyonu, toluenin laboratuvar koşullarında kromilklorür ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ) ile 25-40°C arasında benzaldehite yükseltgenmesidir. Reaksiyon kompleks üzerinden yürür ve bozunmaları önlemek için meydana gelen aldehit, su buharı damıtması veya ekstraksiyon ile karışımdan hemen ayrılır.



Şekil 2.4: Ebermann reaksiyonu.

#### 2.1.2.5. Sammelet Reaksiyonu

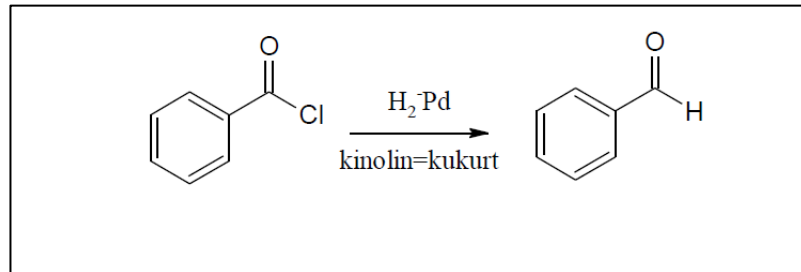
Benzilklorür'ün sulu alkollü ortamda heksametilentetraamin ile ısıtılması ile benzaldehit elde edilir.



Şekil 2.5: Sammelet reaksiyonu.

#### 2.1.2.6. Rasenmund Sentezi

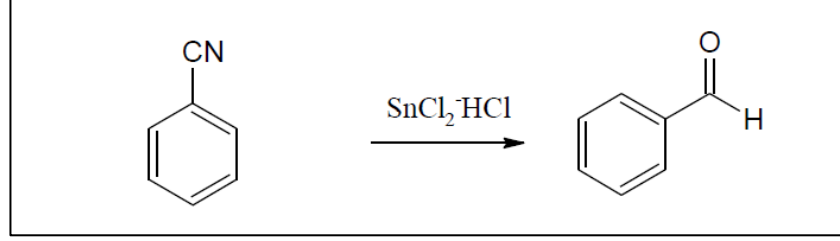
Benzoilklorür  $\text{H}_2$  ve Pd ile katalitik hidrojenlenirse benzaldehit oluşur. İndirgenmenin daha ileri gitmemesi için eşdeğer miktarda  $\text{H}_2$  harcadıktan sonra ortama katalizör zehiri olarak kükürt/kinolin karıştırılır.



Şekil 2.6: Rosenmund reaksiyonu.

### 2.1.2.7. Stephen Metodu

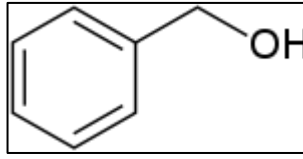
Aromatik nitriller eterli ortamda  $\text{SnCl}_2$  ve  $\text{HCl}$  ile aromatik aldehitlere dönüşür.



Şekil 2.7: Stephen reaksiyonu.

### 2.1.3. Benzil Alkol ve Bazı Özellikleri

Benzil alkol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$  formülünde olup  $205^\circ\text{C}$ 'de kaynayan renksiz, hafif hoş kokulu aromatik bir sıvıdır. Düşük toksisitesi ve buhar basıncı nedeniyle kimyasal birçok reaksiyonda kullanışlı bir çözücüdür. Özellikle benzaldehit üretiminde benzil alkol'ün oksidasyonu endüstriyel açıdan oldukça önemli bir reaksiyondur. Benzil alkol yükseltgenerek sırasıyla benzaldehit ve benzoik asit verebilir (Corcoran ve diğ., 2014).



Şekil 2.8: Benzil alkol genel yapısı.

## 2.2. NANOTEKNOLOJİ, NANO MATERYALLER VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİ

Nano kelimesi Yunanca nannos kelimesinden gelir ve “küçük yaşlı adam veya cüce” demektir. Günümüzde nano, teknik bir ölçü birimi olarak kullanılır ve herhangi bir birimin milyarda biri anlamını taşır. Genellikle metre ile birlikte kullanılır. Nanometre, 1 metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğu temsil eder (yaklaşık olarak ard arda dizilmiş 5 ila 10 atom).

Nanoteknoloji maddeyi dolaylı olarak atom boyutuna yani “nano-boyutuna” indirgeme işidir. Bir başka ifadeyle nanoteknoloji teknolojinin, büyüklüğü metrenin 100 milyon ile 1 milyarda biri arasında değişen malzemelerin üretimi, montajı ve kullanımı ile ilgilenen koluna verilen isimdir. Nanoteknoloji, atomları tek tek kullanarak, yalnızca

çalışabilen değil, iş gören, makro dünyada olmayan niteliklere sahip aygıtların üretilmesini ve kullanılmasını amaçlayan bir alandır.

Nanoteknolojinin yüksek potansiyeli, Kuantum fiziğinin kanunları sayesinde açığa çıkmaktadır. Bu aşamada kuantum fizik yasaları devreye girer ve optik, elektronik, manyetik depolama, hesaplama, katalizör ve diğer alanlarda yeni uygulamalara olanak sağlar.

Maddeler nano boyutta farklı davranışlar gösterir. Olağan halde elektriği ve ışığı iletmeyen maddelerin, nano boyutta tam tersi özellikler göstermesi ve olağan boyutta sert olmayan maddelerin nano boyutta elmadan bile sert bir davranış göstermelerinin anlaşılması, günümüzde nanoteknolojiyi gündeme getirmiştir. Malzemeler nano boyutta küçültüldüğü zaman, normalde görmediğimiz yeni üstün özelliklerin ortaya çıkması; böylece üretilen nanoteknoloji ürünlerinin daha dayanıklı, daha hafif ve daha hassas özellikle donatılmış olması günümüzde nanoteknolojiyi ilgi odağı haline getirmiştir.

Son yıllarda, kimyasal tepkimelerin kontrolü, kinetiği, akıllı moleküllerle kimyasal tepkimelerin ve enzimatik olayların yönlendirilmesi, kristal düzeni, yüzey kimyası ve yüzey/ara yüzey özellik ve ilişkilerinin araştırılması, bu tekniklere uygun analiz ve kontrol sistemlerinin geliştirilmesi alanındaki gelişmeler kimyacıları nanoteknolojiye yönlendirmiştir (Doğan, 2004).

İstenilen ve özellikleri tasarlanabilen nano boyutlu partiküllerin sentezlenebilmesi katı hal kimyası çalışmaları kapsamındaki en yeni konular arasındadır. İyi kalitede bir nano partikülden beklenen özellikler; uygun bir partikül büyüklüğüne, yüksek yüzey alanına ve geniş bir por hacmine sahip olabilmesi ve aynı zamanda da kimyasal, termal, hidrotermal ve mekanik dayanıklılığının yüksek olmasıdır. Partikülleri boyutlarına göre şu şekilde sıralayabiliriz;

- Mikro-gözenekliler: por büyüklüğü  $< 2$  nm
- Mezo-gözenekliler:  $2$  nm  $<$  por büyüklüğü  $< 50$  nm
- Makro-gözenekliler: por büyüklüğü  $> 50$  nm

Halen makro-gözenekli yapıdaki bileşiklerin düşük yüzey alanları, büyük ve homojen olmayan por dağılımları nedeni ile kullanım alanları sınırlıdır. Buna karşılık mikro ya da mezo gözenekli yapıdaki partiküller ki; genellikle nanopartiküller olarak adlandırılan materyaller partikül büyüklüğünün çok önemli olduğu bir çok katalitik reaksiyonlarda ve ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır (Kambur, 2010).

Katı hal kimyası en çok yeni sentez metotlarının geliştirilmesi, sentezlenen maddelerin karakterize edilmesi ve yapılarının aydınlatılmasını incelemektedir. İstenilen maddelerin mikro ve nano boyutta sentezlenebilmesi esas zor olan kısımdır. Nano kimyanın ilgilendiği kısım daha çok büyüklüğü 1-100 nm arasında olan maddelerin sentezi ve karakterizasyonu için yeni metotlar geliştirilmesidir. Nano boyutlu maddeler bileşimlerine, büyüklüklerine ve şekil özelliklerine bağlı olarak, kullanım alanlarına göre yeni ve farklı elektronik, optik, magnetik, fotokimyasal, elektrokimyasal, katalitik ve mekanik özellikler göstermektedir (Chakravorty, 1993).

Yığın kristaller durumunda malzemenin özellikleri çoğunlukla kimyasal bileşime bağlıdır ve genellikle partikül büyüklüğünden bağımsızdır. Fakat kristallerin büyüklüğü nanometre seviyesine indiğinde, kristalin elektronik yapısı bilinen bant modellerinden farklı ve kuantum enerji seviyelerine modifiye olur. Bu durumda malzemenin özellikleri büyük oranda partikül büyüklüğüne bağlıdır. Partikül boyutu, şekil/yüzey morfolojisi ve aglomerasyonlarının kontrolü nano yapıları partiküllerin özelliklerini yakından etkilemektedir (Köse, 2013).

Nano malzemelerin karakteristiği temel olarak aşağıdaki özelliklerle belirlenir:

- 1- Tane boyutu ve dağılımı
- 2- Yüzey enerjisi
- 3- Yüzey yapısı
- 4- Yüzey özellikleri

Yüzey özellikleri dahilinde incelenebilecek yüzey/hacim oranı nano malzemeler için önemli bir parametredir. Mikro veya mezo gözenekli yapıdaki malzemenin partikül boyutu küçüldükçe yüzey/hacim oranı artacaktır. Yüksek yüzey/hacim oranı yüksek katalitik aktiviteyi sağlamaktadır. Nano kristal atomların çoğu yüzeyde

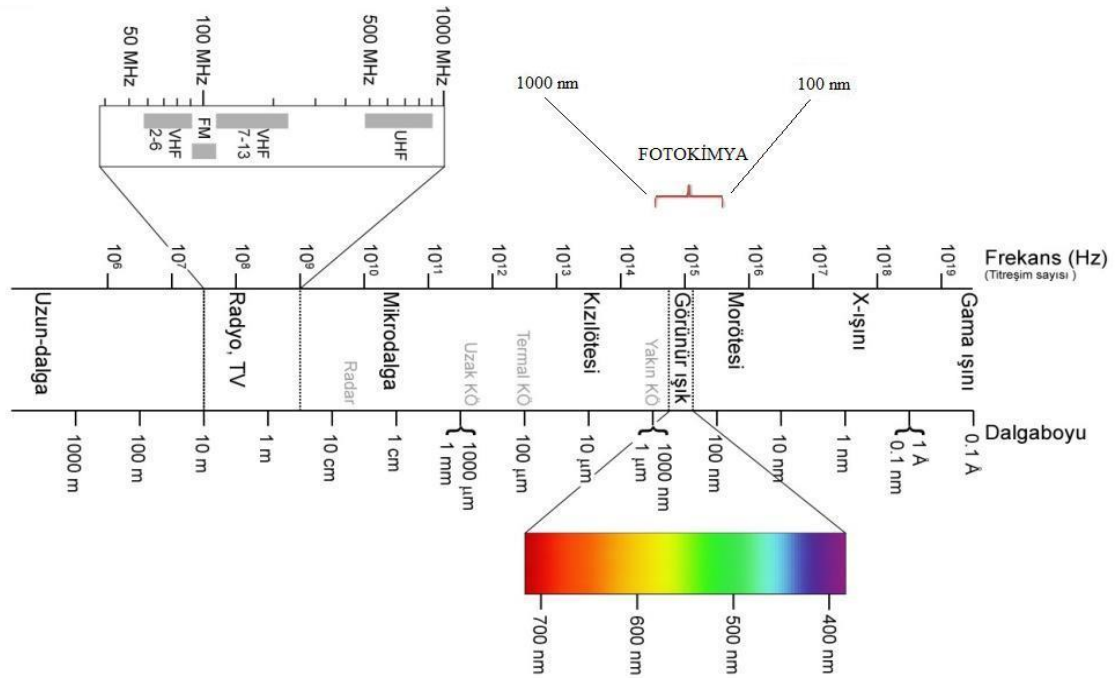
bulunduklarından nano parçacıkların yüzeyi, malzemenin özelliklerinin belirlenmesinde büyük önem taşır. Bu atomlar yığın halinde bulunan atomlara kıyasla kimyasal olarak daha aktiftirler.

Katı katalizörlerin kullanıldığı heterojen proseslerde reaksiyonlar katalizörün iç ve dış yüzeyinde gerçekleşir. Dolayısıyla ürün oluşum hızı, reaktanın katalizör yüzeyinde ulaşabildiği alan ile doğrudan ilişkilidir (Smith, 1981). Reaktanın katalizör yüzeyinde ulaştığı alan ne kadar büyükse birim zamanda katalizör miktarı başına ürüne dönüşen reaktan miktarı da o kadar fazladır. Daha önce bahsedilen nano malzemelerin sahip olduğu yüksek yüzey/hacim oranı, heterojen proseslerde gerçekleşen reaksiyon mekanizmasının yüzeyle ilişkili olduğunun açıklanmasıyla değer kazanmaktadır. Yani geniş yüzey alanına sahip olma özellikleri sayesinde nano malzemeler kimyasal reaksiyonlarda yüksek katalitik aktivite gösterirler ve nanokatalizör olarak nitelendirilirler. Fakat katalitik etkiyi belirlemede yüzey alanı tek bir parametre değildir, reaktanın katı katalizör yüzeyinde üzerine adsorplandığı, reaksiyonun gerçekleşmesinden sorumlu aktif sitelerin varlığı da önemli bir parametredir (Smith, 1981).

Nanoteknoloji ile katalizörler birbirini tamamlamaktadır. Böylelikle nanokatalizörle nanoteknolojinin çok önemli bir parçası olmuştur. Nanokatalizörlerin bilinen katalizörlere göre daha yüksek aktiviteleri ve daha iyi seçicilikleri vardır. Bu yüksek aktivite ve seçicilik nanokatalizörlerin daha büyük yüzey alanlarından, yüzeyde bulunan atomlarının daha büyük oranlarından ve kendilerine özel kristal yapılarından kaynaklanmaktadır (Kerkez, 2008).

### **2.3. FOTOKİMYA**

Fotokimya belirli dalga boyundaki ışığın absorplanmasıyla elektriksel olarak uyarılan atom ya da moleküllerin kimyasal reaksiyonlarını kapsar (Wiley, 1997).



**Şekil 2.9:** Elektromanyetik spektrum.

Şekilde elektromanyetik spektrum görülmektedir. Fotokimya 100-1000 nm dalgaboyu arasındaki ışığı kapsamaktadır.

Organik, inorganik kimya ve biyokimyayı kapsayan pek çok fotokimyasal reaksiyon bulunmaktadır. Fotokimya kimya ile fiziğin dönüm noktasında bulunmaktadır. Fotokimyasal prosesler absorpsiyon ve emisyon gibi kimyasal bir değişim içermeyen fiziksel prosesleri de kapsamaktadır (Kambur, 2010).

Fotokimyasal reaksiyonların avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- 1-Işık, büyük oranda spesifik ve ekolojik bir reaktif olarak düşünülebilir.
- 2-Fotokimyasal reaksiyonlar termal olanlara göre daha ılımlı koşullarda (basınç ve sıcaklık) gerçekleşir.
- 3-Genellikle oda sıcaklığında ya da altında çalışıldığı için endüstriyel proseslerin güvenliği açısından önemli bir durumdur.
- 4-Pek çok geleneksel sentez fotokimyasal adımlar eklenerek kısaltılabilir.

### 2.3.1. Fotokimyasal Reaksiyonların Özellikleri

Fotokatalitik reaksiyonlar yarı iletkenlerin yüzeylerinde gerçekleşir (Diller, 2010).

Fotokataliz temel olarak birbirinden bağımsız beş basamakta gerçekleşir.

- a- Elektronların sıvı fazdan katalizör yüzeyine hareketi
- b- Reaktanların katalizör yüzeyine adsorpsiyonu
- c- Adsorplanmış yüzeyde fotokatalitik reaksiyon
- d- Ara ürünlerin desorpsiyonu
- e- Ürünlerin yüzeyden ayrılması

Fotokatalitik reaksiyon, katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonda, reaktanın katalizör yüzeyinde adsorplanması ile başlayıp, parçalanma olayı sona erinceye kadar devam eder.

## 2.4. FOTOKATALİTİK REAKSİYONLAR İÇİN KATALİZÖRLER

### 2.4.1. Fotokatalizörler

Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması gereklidir:

- Kimyasallardan, dış etkilere etkilenmemeli,
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli (ekonomik anlamda önemli),
- Ucuz olmalı,
- Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli,
- Toksik olmamalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalı.

Yukarıdaki özelliklerden biri sağlanamıyorsa ideal bir fotokatalizörden bahsetmek oldukça zordur (Sayılkan, 2007).

Oksidasyon reaksiyonlarında en önemli parametre reaksiyonu hızlandıran katalizörü doğru olarak seçmektir. Endüstriyel proseslerde, katalizörün uygunluğu için 3 özelliğe bakılır (Kambur, 2010).

**1. Aktivite:** Katalizör varlığında yapılan bir reaksiyonun ne kadar hızlı olduğunun bir ölçüsüdür. Sıcaklık ve konsantrasyon aralıklarına bağlı olarak reaksiyon hızlarının ölçülmesi esasına dayanır. Reaksiyon hızı, A reaktantının  $N_A$  değişimine bağlı olarak hesaplanır. Katalizör aktivitesi için reaksiyon hızı, hız sabiti ve aktivasyon enerjisi önemli parametrelerdir. Katalizörün kimyasal ve fiziksel yapısı, komponentlerin kompozisyonu ve dağılımı, katalizör yüzey büyüklüğü, sıcaklık ve dönüşüm aktivite ve seçiciliğini etkileyen bazı faktörlerdendir. Aktivite çoğunlukla sıcaklığın yükseltilmesi ile arttırılabilir. Fakat sıcaklığın çok artırılması da katalizörün ömrünü kısaltır ya da istenmeyen reaksiyonlar meydana gelebilir. Bu da istenen ürün seçiciliğini düşürür. Çeşitli fiziksel ve kimyasal faktörler sonucunda katalizör aktivitesinde bir azalma görülür. Katalizörün aktivitesini kaybetmesi, hem verimliliği hem de seçiciliği azaltır.

**2. Seçicilik:** İstenilen ürünün, reaktantın dönüşen miktarına oranıdır. Kullanılan katalizöre bağlı olarak tamamen farklı reaksiyonlar ve ürünler meydana gelir. Birden fazla reaksiyonun gerçekleştiği sistemlerde katalizör, istenen reaksiyonun yan reaksiyonlardan daha fazla gerçekleşmesini sağlar. Yani istenen ürünün oluşum hızını artırır. Katalizör seçiciliğinin iyi olması reaksiyon sonucunda saflaştırma giderlerinin azalması bakımından faydalıdır. Katalizörlerin bu özelliklerinden faydalanarak verimi düşük proseslerde istenen ürünün oluşum hızı artırılır. Katalizör seçiciliği; sıcaklık, basınç, tepkimeye giren maddelerin derişimi, katalizörün fiziksel ve kimyasal yapısı ve dönüşüm yüzdesi gibi değişkenlere bağlıdır.

**3. Kararlılık:** Katalizörlerin belli bir ömrü vardır. Birkaç dakika içinde ya da 10 yıl sonra kullanılamaz hale gelebilirler. Katalizörün ömrü bir prosesin ekonomisi için önemli bir kriterdir. Reaksiyon sırasında meydana gelen bozunmalar ve reaksiyon sırasında çıkan bazı gazlar katalizörün zehirlenmesine neden olur. Bu da katalizörün aktivitesini olumsuz yönde etkilemektedir.

Katalizörler zehirlenme, kirlenme, göç ya da sinterlenme nedeniyle aktif alanların indirgenmesi ve aktif merkezlerinde çöküntülerin oluşması ve por yapısının değişmesi gibi nedenlerden dolayı aktivitelerini ve seçiciliklerini kaybederler. Katalizör zehiri besleme akımında ve katalizör aktivitesini azaltan safsızlıktır. Katalizör yüzeyindeki

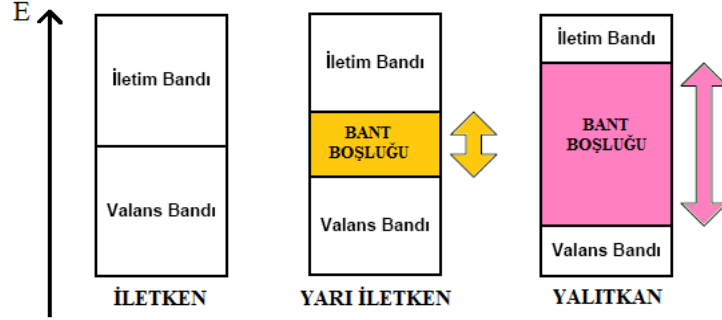
aktif merkezlerde adsorplanarak, reaktanların katalizör ile temasının kesilmesine neden olurlar.

Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde, fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir (Mylonas, 1994). Heterojen fotokatalizörler ılımlı veya tam yükseltgenme, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, suların ve değişik yüzeylerin temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterilerin, virüslerin, kötü kokuların katalitik olarak parçalanması sonucu uzaklaştırılması gibi birçok amaca yönelik tepkimelerde kullanılmaktadır. Bu tepkimelerin yer aldığı teknoloji ise, ileri oksidasyon teknolojileri olarak tanımlanmaktadır. Heterojen fotokatalizörler normal olarak katı/sıvı veya katı/gaz ara yüzeyinde, gaz faz, sulu çözelti veya saf organik sıvı faz gibi değişik ortamlarda etkili olabilirler.

Heterojen fotokatalizörler olarak yarı iletken metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yarı iletken maddeler, “bant teorisi” ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar (Lubkin, 1996). Materyaller bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. İletken maddelerde değerlik bandı (valans bandı) ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerde bu bant boşluğu yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine neden olan etki ışık ise bu tür maddelere “fotokatalizör” adı verilir. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları Şekil 2.10’da görülmektedir.

Bant teorisine göre, değerlik bandı uygulanacak bir dış etki ile uyarılabilecek elektronlarla dolu enerji seviyesi olarak, iletkenlik bandı ise, elektronlar uyarılıncaya kadar boş kalan enerji seviyesi olarak tanımlanır. Şekil 2.10’da gösterilen  $E_f$ , bant enerji aralığının ortasındaki enerji seviyesidir. Bu enerji seviyesi, yarı iletkenin sentez aşamasında ilave edilen herhangi bir katkı maddesinin türüne ve derişimine göre

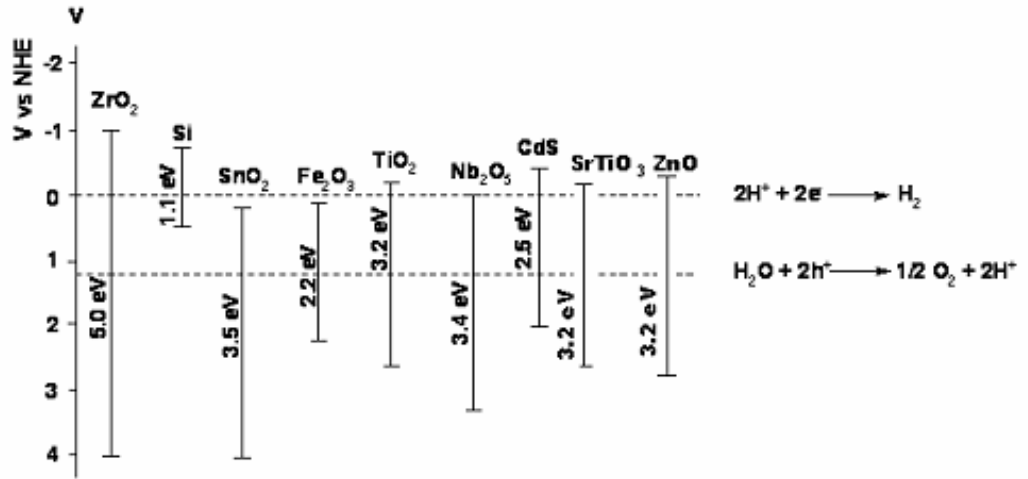
değişmektedir. İlave edilen katkı maddesinin (genellikle geçiş metal iyonu ve az da olsa ametaller) türüne göre yarı iletken, n-tipi veya p-tipi yarı iletken özelliği kazanmaktadır. Yarı iletkenlerin fotokatalitik reaksiyonlarda kullanımına ait reaksiyon mekanizması ilerleyen konularda yer alacaktır.



**Şekil 2.10:** İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri (Sayılkan, 2007).

Yarı iletken fotokatalizör olarak oldukça fazla sayıda metal oksitler ve sülfidler kullanılmaktadır ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SnO}_2$  vb). Bant boşluğu enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Başka bir deyişle, ısıtılan veya uyarılan yarı iletken parçacık kafeslerinin değerlik bandında boşluklar ( $h^+_{\text{DB}}$ ) oluşturmak için, elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır. Şekil 2.11’de bu yarı iletkenlerden bazılarının bant boşluğu enerjileri görülmektedir (Sayılkan, 2007).

Birçok basit oksit ve sülfid yarı iletkenler geniş aralıkta kimyasal reaksiyonları artıracak veya katalizleyecek yeterli bant boşluk enerjisine sahiptir. Ancak bu yarı iletkenler arasında  $\text{TiO}_2$ ’nin çevresel uygulamalar için çok uygun olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca,  $\text{TiO}_2$  biyolojik ve kimyasal olarak inert, kimyasal korozyona ve fotokorozyona karşı dayanıklı ve ucuzdur.



Şekil 2.11: Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjileri (Sayılkan, 2007).

Şekil 2.11’de görülen bant enerji düzeyleri, suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerleri ile karşılaştırılarak verilmiştir. Elektron transferinin gerçekleşmesi için, fotokatalizör yüzeyine adsorplanan maddenin indirgenme potansiyeli, yarı iletkenin iletkenlik bant potansiyelinden düşük olmalıdır. Elektronun uyarılması sonucu değerlik bandında oluşan boşluğun enerji seviyesi ise, suyun yükseltgenme potansiyelinden daha büyük olmalıdır ki ancak bu koşulda elektroliz olayı gerçekleşebilir.

Bazı yarı iletkenler kimyasal olayları katalizleyecek veya hızlandıracak yeterli bant boşluk enerjisine sahip olmalarına rağmen çeşitli nedenlerle fotokatalizör olarak kullanılmazlar. Örneğin; ZrO<sub>2</sub>’in bant boşluk enerjisi, suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak şekilde oldukça büyük olarak görülmektedir (5 eV). Fotokatalizörün uyarılması için gerekli olan enerji arttıkça, onu uyaracak olan fotonun dalga boyu küçülmekte ve elektromanyetik spektrumun uzak ultraviyole bölgesine doğru kaymakta (Karunakaran ve Senthilvelan, 2005), bu da fotokatalizörün uygulama alanlarını daraltmaktadır.

CdS’ün bant boşluğu enerjisi 2.5 eV değerinde ve suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak şekildedir. Ancak bu bileşiğin ışık ile uyarılması sonucu, iletkenlik bandına geçen elektronun, iletkenlik bandında kalma süresi oldukça kısadır (Reutergardh ve Langphasuk, 1997). Uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi arttıkça

fotokatalitik etkinlik artacağından, kadmiyum sülfürün fotokatalizör olarak etkin bir şekilde kullanılamayacağı söylenebilir.

Fotokatalizörlerin redoks potansiyelleri, sahip oldukları bant boşluk aralığında olmalıdır ki, bu durum; Şekil 2.11’de görüldüğü gibi sadece titanyum(IV) oksit, stronsiyum titanat ( $\text{SrTiO}_3$ ) ve çinko oksit ( $\text{ZnO}$ )’de görülmektedir. Bu oksitler, bazı organik kirliliklerin parçalanmasında ve UV ışığıyla suyun parçalanmasıyla hidrojen ve oksijen üretiminde kullanılmaktadır (Kato ve Kudo, 2002).

$\text{ABO}_3$  yapısında ve (A: Toprak alkali metal ve B: Geçiş metali) yüksek saflıkta olan perovskit oksit tozlar, yaygın olarak elektro optik malzemelerin, ince film elektronik bileşenlerin ve yoğun ferroelektrik malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca perovskitlerin yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinde iyi bir katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir (Arai ve diğ., 1986; Lennikov ve diğ., 2007). Ancak, küçük yüzey alanı ve katıların homojenliğinin az olması, reaksiyonu başlatıcılar ve katı faz arasındaki reaksiyonun tamamlanması gibi nedenlerden dolayı, katalizörlerin hazırlanması için ilgi çekici değildir. Yaygın olarak titanatların ( $\text{MTiO}_3$ ; M: iki değerlikli metal) hazırlanması, metal karbonat ve titanyum oksitin yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu ve sürekli öğütmeyi gerektirmektedir (Mo ve Ching, 1995). Bu oksitlerin sentezi ucuz, basit ve kolaydır. Ayrıca, Şekil 2.3’de görülen yarı iletkenlerden bazıları, sulu ortamda uzun süre kararlı olamamaktadır. Hatta n-Si örneğinde olduğu gibi, bazı durumlarda fotoyükseltgenme kinetikleri de zayıf olabilmektedir. Örneğin,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fotokatodik korozyona uğrarken, metal sülfürler fotoanodik korozyona uğradıkları için kararsızdırlar (Fox ve Dulay, 1993).

Literatürde benzil alkol’ün benzaldehite yükseltgenmesi ile ilgili yapılan oksidasyon ve fotooksidasyon çalışmalarda yaygın olarak kullanılan katalizörler ve bu katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlar sonucunda elde edilen dönüşümler sırasıyla Tablo 2.1 ve Tablo 2.2’de görülmektedir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, benzil alkol’ün benzaldehite yükseltgenmesi üzerine pek çok katalizörle çalışılmış olsa da oksidasyon reaksiyonlarının uzun sürelerde gerçekleştiği ve seçimliliğin düşük olduğu

görülmektedir. Ayrıca benzil alkol oksidasyonunda sıkça kullanılan Au, Pd esaslı metallerin pahalı olması bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bununla birlikte, UV/görünür ışık altında fotokatalitik oksidasyon reaksiyonları ile yapılan çalışmalar yok denecek kadar az sayıdadır. Oksidasyon reaksiyonlarında kullanılan bu katalizörler arasında  $ZrO_2-TiO_2$  yapısında bir katalizöre rastlanmamıştır. Bu konuda sentezlenecek ikili metal oksit yapıdaki  $ZrO_2-TiO_2$  katalizörü ile daha kısa sürede hızlı bir fotokatalitik oksidasyon reaksiyonu sağlanabilmesi açısından literatürdeki bu çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

**Tablo 2.1:** Benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizörler.

| Katalizör             | Reaksiyon şartları | Benzil alkol dönüşümü (%) | Süre (dak) | Kaynak                     |
|-----------------------|--------------------|---------------------------|------------|----------------------------|
| $TiO_2$ (Degussa P25) | 400 W Hg           | 9.3<br>(%25 seçimlilik)   | 60         | Imamura ve diğ. (2013)     |
| Au- $TiO_2$           | 400 W Hg           | 40<br>(%89 seçimlilik)    | 180        | Imamura ve diğ. (2013)     |
| Ag- $TiO_2$           | 400 W Hg           | 8.1<br>(%43 seçimlilik)   | 180        | Imamura ve diğ. (2013)     |
| Cu- $TiO_2$           | 400 W Hg           | 19<br>(%79 seçimlilik)    | 180        | Imamura ve diğ. (2013)     |
| Ni- $TiO_2$           | 400 W Hg           | 39<br>(%90 seçimlilik)    | 180        | Imamura ve diğ. (2013)     |
| Pd- $TiO_2$           | 400 W Hg           | 39<br>(%70 seçimlilik)    | 180        | Imamura ve diğ. (2013)     |
| $Bi_{12}O_{17}Cl_2$   | 50°C<br>500 W Xe   | 44<br>(%99 seçimlilik)    | 480        | Xiao ve diğ. (2013)        |
| $TiO_2$               | 300 W Xe           | 85<br>(%98 seçimlilik)    | 120        | Pan ve diğ. (2013)         |
| $WO_x / SiO_2$        | 300 W Xe           | 92<br>(%99 seçimlilik)    | 90         | Tzirakis ve diğ. (2007)    |
| $WO_x / Al_2O_3$      | 300 W Xe           | 12<br>(%99 seçimlilik)    | 90         | Tzirakis ve diğ. (2007)    |
| $TiO_2$               | 450 W Hg           | 99<br>(%99 seçimlilik)    | 50         | Higashimoto ve diğ. (2009) |
| $ZnIn_2S_4$           | Görünür ışık       | 100<br>(%99 seçimlilik)   | 120        | Chen ve diğ. (2013)        |

**Tablo 2.2:** Benzil alkol'ün oksidasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizörler.

| Katalizör                           | Reaksiyon şartları | Benzil alkol dönüşümü (%)  | Süre (dak) | Kaynak                      |
|-------------------------------------|--------------------|----------------------------|------------|-----------------------------|
| Mn <sub>6</sub> Ni <sub>4</sub>     | 100 °C             | 89<br>(%99 seçimlilik)     | 60         | Tang ve diğ. (2011)         |
| Au/U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>    | 25–94 °C           | 100<br>(%85 verim)         | 30         | Choudhary ve diğ. (2010)    |
| Cu(II)-NaY                          | -                  | 6.2                        | 360        | Bansal ve diğ. (2010)       |
| VO(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 80 °C              | 97<br>(%99 seçimlilik)     | 360        | Behera ve diğ. (2012)       |
| RHAC-CoPor                          | 70 °C              | 97.1<br>(%97.7 seçimlilik) | 300        | Adam ve diğ. (2012)         |
| PMo <sub>11</sub> Co                | 90 °C              | 56.5<br>(%90.9 seçimlilik) | 24 saat    | Pathan ve diğ. (2013)       |
| PMo <sub>11</sub> Mn                | 90 °C              | 37.9<br>(%84.9 seçimlilik) | 24 saat    | Pathan ve diğ. (2013)       |
| PMo <sub>11</sub> Ni                | 90 °C              | 56.2<br>(%81.3 seçimlilik) | 24 saat    | Pathan ve diğ. (2013)       |
| Au–Pd/SBA-15                        | 80 °C              | 10.5<br>(%95 seçimlilik)   | 480        | Ma ve diğ. (2009)           |
| Cu–Al-HT Hydrotalcite               | -                  | 11.8<br>(%97.3 seçimlilik) | 60         | Choudhary ve diğ. (2003)    |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>      | 75 °C              | 22.3<br>(%81 seçimlilik)   | 12 saat    | Kamonsatikul ve diğ. (2012) |
| Au/U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>    | 25–165 °C          | 53<br>(95 seçimlilik)      | 300        | Öztürk ve diğ. (2008)       |
| MnO <sub>2</sub>                    | 80 °C              | 37.7<br>(98.6 seçimlilik)  | 180        | Öztürk ve diğ. (2008)       |
| CrBO <sub>3</sub>                   | 100 °C             | 41<br>(51 seçimlilik)      | 240        | Öztürk ve diğ. (2008)       |
| Au–Pd/TiO <sub>2</sub>              | 100 °C             | 74.5<br>(91.6 seçimlilik)  | 480        | Öztürk ve diğ. (2008)       |
| KMnO <sub>4</sub>                   | -                  | 28.5<br>(84.4 seçimlilik)  | 300        | Öztürk ve diğ. (2008)       |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /NaBr | 100 °C             | 11<br>(83 seçimlilik)      | 360        | Qi ve diğ., 2011            |
| TiO <sub>2</sub> (Aldrich)          | 60 °C              | 18<br>(95 seçimlilik)      | 120        | Sharma ve diğ., 2012        |
| Au/TiO <sub>2</sub>                 | 10 bar             | 55<br>(%73.7 seçimlilik)   | 360        | Dimitratos diğ., 2007       |
| Au/HMS                              | 80 °C              | 13.4<br>(%92 seçimlilik)   | 120        | Cheng ve diğ. (2010)        |
| NbP-C                               | 90 °C              | 16<br>(%87 seçimlilik)     | 240        | Reis ve diğ. (2012)         |
| TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>  | 90 °C              | 10.7<br>(%99seçimlilik)    | 24 saat    | Reis ve diğ. (2012)         |
| Pt/CNT-plasma                       | 75 °C              | 13.2<br>(%88.7 seçimlilik) | 60         | Zhou ve diğ. (2013)         |
| Pt/CNT-IMP                          | 75 °C              | 6.4<br>(%87.9 seçimlilik)  | 60         | Zhou ve diğ. (2013)         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 90 °C              | 50.6<br>(%64.2 seçimlilik) | 300        | Luo ve diğ. (2012)          |

## 2.5. İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ

İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktif ara ürünler olduğu düşünülmektedir (Glaze ve diğ., 1993). Hidroksil radikalleri ( $\text{OH}^\bullet$ ), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler (Sedlak ve Andren, 1991). Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırılar (Zepp ve diğ., 1987).

Doğal sulardaki  $\text{OH}^\bullet$  konsantrasyonları güneş ışınlarındaki ısı değişimlere olduğu kadar suyun bileşimine de bağlıdır. Nitrat fotolizi, deniz suyunda önemli bir radikal kaynağıdır. Hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir ve bir diğer önemli  $\text{OH}^\bullet$  kaynağıdır. Hidrojen peroksit suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal hümitik maddeler oksijeni süperoksit anyonu ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de  $\text{H}_2\text{O}_2$  oluşumuna neden olmaktadır (Cooper ve Zika, 1983). Hidrojen peroksitin doğrudan fotolizi  $\text{OH}^\bullet$  oluşturmaktadır, fakat  $\text{H}_2\text{O}_2$  güneş radyasyonunu zayıf olarak absorbladığı için bu prosesle  $\text{OH}^\bullet$  oluşumu nispeten yavaştır (Zepp ve diğ., 1987).



Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede daha az seçicidirler ve hız sabitleri ozon,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu prosesler çoğunlukla "ileri oksidasyon prosesleri" ya da  $\text{OH}^\bullet$  oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak bilinmektedir (Topudurti, 1993).

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları ise, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , ozon) kullanılmasından dolayı özel

emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır (Kochany ve Bolton, 1992).

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında; hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit, çinko titanat gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır.

### 2.5.1. UV/Oksidasyon Teknolojileri

UV/Oksidasyon Teknolojileri, ya uygun bir oksidan madde (hidrojen peroksit yada ozon) ilavesiyle homojen bir ortamda yada yarı iletken partiküller (örn. titanyum dioksit, çinko oksit) içeren heterojen bir ortamda meydana gelmektedir (Rajenshwar, 1996). Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre de homojen prosesler (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>) ve heterojen prosesler (yarı iletken partiküllerin fotolizi) olarak adlandırılmaktadır. OH<sup>•</sup>, fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyonla da meydana gelmektedir. Fenton prosesinde OH<sup>•</sup>, hidrojen peroksitin Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> tuzlarıyla reaksiyona girmesi ile meydana gelmektedir (Sun ve Pignatello, 1993).

#### 2.5.1.1. Homojen Prosesler

UV radyasyonu/hidrojen peroksit (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) prosesi: Hidrojen peroksit kuvvetli bir kimyasal oksidandır. UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidanlardır (Prat ve diğ., 1988). Hidrojen peroksit UV ışınlanması altında fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığı ile hidrojen peroksitin ışınlanması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen OH<sup>•</sup> oluşturmaktadır (Draper ve Crosby, 1984). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tarafından UV radyasyonunun maksimum absorpsiyonu yaklaşık 220 nm'de meydana gelmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in UV ışığıyla fotolizi ile OH<sup>•</sup> oluşumu aşağıdaki denklemlerle verilmektedir.



UV radyasyonu/ozon (UV/O<sub>3</sub>) prosesi: Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi, OH<sup>•</sup> oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşturmaktadır (Topudurti ve diğ., 1993). Bu reaksiyon aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir.



ya da



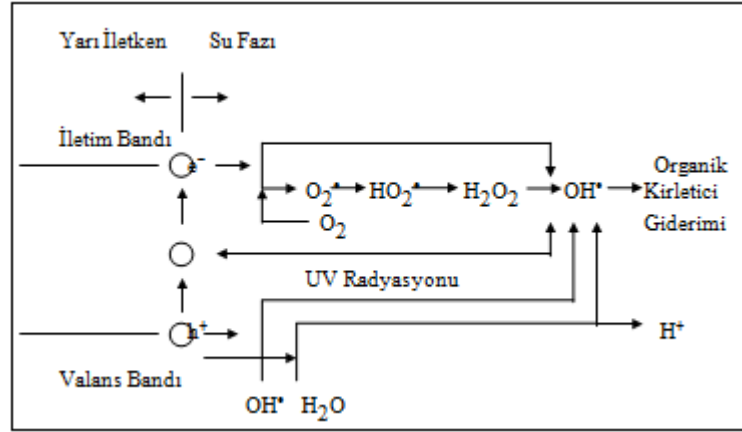
#### **2.5.1.2. Heterojen Prosesler (Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi)**

UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, bir çok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır (Bahnemann ve diğ., 1991).

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{SiC}$  ve  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır (Malati, 1995; Ha ve Anderson, 1996).

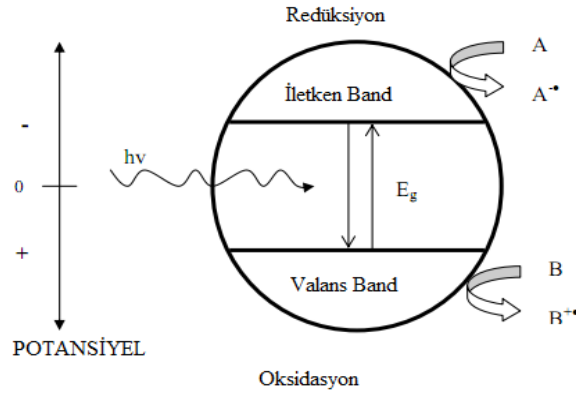
Daha evvel de bahsedildiği üzere yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletken kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir (Pelizzetti, 1990). Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.





**Şekil 2.12:** Yarı iletken partikülde hidroksil radikalının oluşum mekanizması.

UV ışınlanması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir.  $\text{OH}^-$  iyonları ve  $\text{H}_2\text{O}$  molekülleri,  $\text{TiO}_2$  yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki  $\text{OH}^-$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  gruplarının  $\text{TiO}_2$ 'in valans bant boşlukları ile  $\text{OH}^\bullet$  oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür (Turchi ve Ollis, 1990). Radikal oluşumu bir başka gösterimle şöyledir:



**Şekil 2.13:** Fotokatalitik sistemlerinin genel mekanizması.

(A, indirgenebilir ve B, oksitlenebilir maddeler) (Yiğit ve diğ., 2007)

Yarı iletkenlerde  $\text{OH}^\bullet$  oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

1. Valans bandı boşluklarının adsorblanan  $\text{H}_2\text{O}$  ya da yüzey  $\text{OH}^-$  grupları ile reaksiyonu yoluyla;





2.  $O_2^{\bullet-}$  'den,  $H_2O_2$  oluşumu yoluyla; Yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu ( $O_2^{\bullet-}$ ) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda  $O_2^{\bullet-}$  ile  $H^+$  reaksiyonundan perhidroksil radikali ( $HO_2^\bullet$ ) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.



$H_2O_2$ 'in herhangi bir reaksiyonla parçalanması  $OH^\bullet$  meydana getirmektedir (Pelizzetti ve diğ., 1990).  $H_2O_2$ , elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve  $OH^\bullet$  meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen  $H_2O_2$  fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen  $H_2O_2$  fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir.



Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. Çevre şartlarına bağlı olarak elektron-boşluk prosesinin ömrü, birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında olabilmektedir (Tseng ve Huang, 1991).

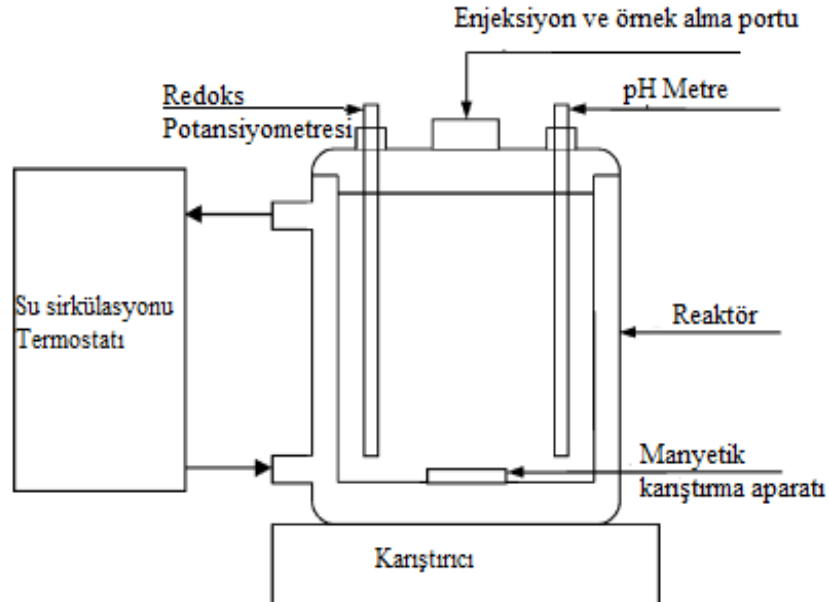


### 2.5.2. Fenton Prosesi

Fenton reaksiyonları çoğu organik bileşiği parçalama kabiliyeti nedeniyle yaygın kabul görmektedir. Ayrıca çevrede  $OH^\bullet$  aracılığıyla gerçekleşen oksidasyonlar için de önemli bir yol sağlamaktadır. Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon  $Fe^{+2}$ 'in  $OH^\bullet$  meydana getirmek üzere  $H_2O_2$  ile oksidasyonudur (Leung, 1992).



Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlamasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde  $OH^\bullet$ ,  $Fe^{+2}$  fotolizi ve  $Fe^{+2}$  ile  $H_2O_2$  reaksiyonuyla oluşmaktadır (Haag ve Yao, 1992).

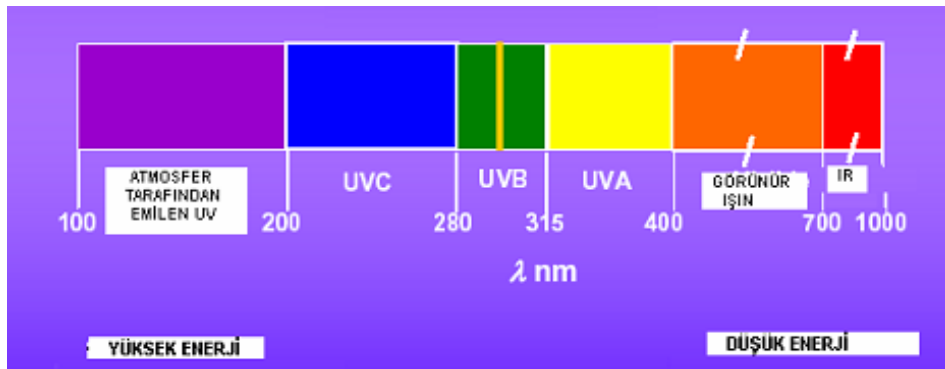


Şekil 2.14: Fenton sistemi (Esplugas ve diğ., 2002).

## 2.6. FOTOREAKTÖRLER

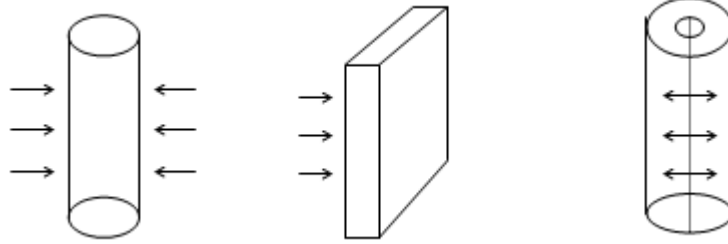
Fotoreaktör tasarımındaki ilk aşamalar; ışık kaynağı, ışınlama sistemi, reaktör tipi ve en uygun katalizörün seçilmesidir. Tasarım aşamasında, birçok reaktör tipinin incelenmesi gerekli olabilir. Çoğu durumda, özellikle reaksiyon kinetiği bilinmiyorsa laboratuvar deneyleri ve/veya pilot tesis çalışmaları gerçekleştirilir. Bu sonuçlar daha sonra ölçek yükseltilmesinde kullanılabilir (Rajenshwar, 1996). Reaktör tasarımı ya sabit yatak yada akışkan yatak olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir (Ha ve Anderson, 1996; Mehos ve Turchi, 1993; Haarstrick ve diğ., 1996). Eğer sabit yataklı reaktör kullanılırsa, katalizör ince bir tabaka şeklinde uygulanır ve büyük reaktör hacmi gereklidir. Akışkan yataklı fotoreaktörler temas veriminin artırılması için daha uygundur. Fotoreaktör tipinin seçilmesinde bazı faktörlere öncelikle dikkat edilmesi gerekmektedir. Bu faktörler aşağıda sırasıyla sunulmaktadır (Rajenshwar, 1996):

**1. Işık kaynağı:** Bir fotoreaktörün performansı, ışık kaynağına bağlıdır. Lamba seçimi reaksiyon enerji gereksiniminin lamba özellikleriyle karşılaştırılmasıyla yapılır. Eğer ışık kaynağı reaktöre daldırılacaksa çözeltinin ışık ile temas etmemesi için lamba cam bir kılıfa yerleştirilir. Fotokatalitik bozunma prosesinde ışık kaynağı olarak düşük, orta ve yüksek basınçlı civa lambaları, ksenon lambaları, civa/ksenon lambaları, güneş ışığı kullanılmaktadır (Malati, 1995; Ha ve Anderson, 1996). Güneş enerjisinin kullanılması düşünülüyorsa, güneş ışığının UV bölümünün oldukça az olduğu hatırlanmalıdır. Bir fotokatalitik reaktörde UV-A (320-380 nm) düşük şiddetli UV-A ışıını sağlayın florasan lamba ile sağlanır. Yüksek, orta ve düşük UV spektrumunda yüksek şiddetli ışıını sağlayan orta basınçlı civa lambaları da kullanılır.



Şekil 2.15: Manyetik spektrumda UV bölgesinin gösterimi.

**2. Reaktör geometrisi:** Fotoreaktörler için reaktör geometrisi çok önemlidir. Bir fotoreaktörün geometrik şekli genellikle ışınlamadan maksimum fayda alınacak şekilde seçilir. En yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri silindirik, paralel levhalı ve daireseldir. Her üç reaktör için ışınlama reaktör yüzeyine dikey yöndedir. Eğer reaktör sürekli ise, reaktörü eksen yönünde ışınlamak da uygundur.



Silindirik Fotoreaktörler    Paralel Levhalı Fotoreaktörler    Dairesel Fotoreaktörler

**Şekil 2.16:** Fotoreaktörlerde en yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri.

**3. Reaktör materyali:** Fotoreaktörler için inşa materyalinin seçimi, kullanılacak materyalin ışık geçirgenliği sağlayacak özellikte olmasının gerekli oluşu nedeniyle sınırlıdır. Tasarımcı farklı tipte camlar arasında seçim yapmak durumundadır. Ticari olarak bulunabilen materyaller; optik cam, pyreks cam, vycor cam ve kuvarstır. Kuvars en iyi ışık geçirgenliği sağlar, fakat maliyeti diğerlerinden çok daha yüksektir. Bununla birlikte, düşük dalga boylarında ( $<300$  nm) kuvars en uygun materyaldir. Işık geçirgenliğindeki azalma, reaktör duvarının kalınlığı ile de artmaktadır. Bu yüzden reaktör boyutu, işletme sıcaklığı ve basınç aralıkları da sınırlıdır. Bu çalışmada üç boyunlu, silindirik, düz tabanlı, kuvars bir reaktör kullanılmıştır.

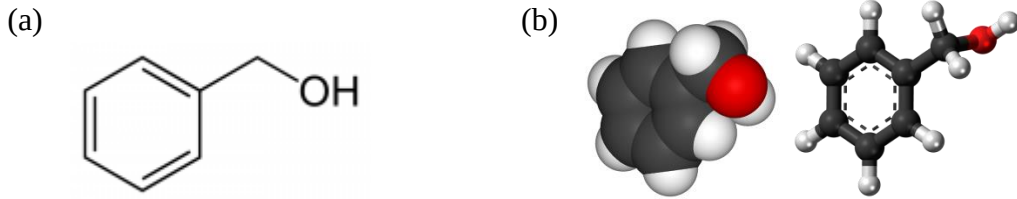
**4. Karıştırma ve akım karakteristikleri:** Homojen fotoreaksiyonlar için reaktanların fotonlarla temasının sağlanması gereklidir. Bu tür temaslar reaktör içindeki karıştırma ve akım karakteristiklerine bağlıdır. Katalizörlerin mevcut olduğu fotoreaktörler için reaktanlar, fotonlar ve katalizörler arasındaki temas çeşitli yollarla sağlanabilir. Reaktörün karıştırılması, karıştırıcılar vasıtasıyla sağlanabilmektedir, özellikle sıvı-katı fotoreaktörler için bu en kolay yöntemdir. Reaktör, katalizörün sürekli hareketini sağlamak için döndürülerek de karıştırılabilmektedir. Bu çalışmada kullanılan fotoreaktör sistemi kendinden karıştırmalı bir yapıya sahiptir. Sistem içerisinde manyetik karıştırma sağlanmaktadır.

## 2.7. BENZİL ALKOL'ÜN FOTOKATALİTİK OKSİDASYON REAKSİYONLARI

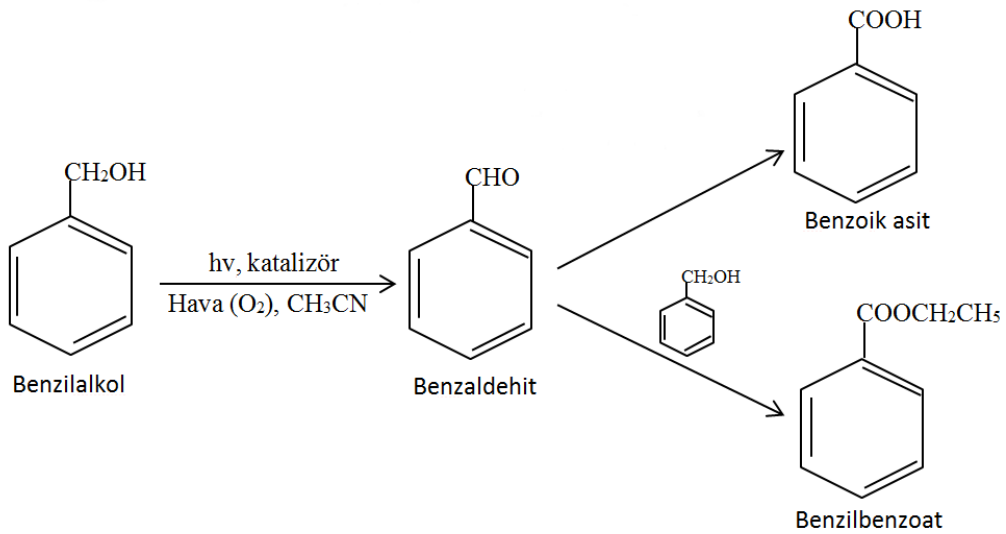
### 2.7.1. Benzil alkol'ün Fotokatalitik Oksidasyonuna Ait Reaksiyon Mekanizması

Benzil alkol'ün sıvı faz oksidasyonu modern organik sentezlerde sıcak bir konudur. Kısmi oksidasyon için, yüksek dönüşüm ve seçicilik sağlayan bir katalizörün tasarımı ve geliştirilmesi gerçekleştirilmelidir. Literatürde heterojen katalizörler ile ilgili yapılan bazı çalışmaların benzil alkol oksidasyonu üzerine odaklandığı görülmektedir.

Benzil alkol,  $C_7H_8O$  kapalı formülüne sahiptir. Açık formülü (Şekil 2.16a) ve yapısı (Şekil 2.16b) aşağıda gösterilmektedir. Benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyonuna ait reaksiyon mekanizması Şekil 2.17'de görülmektedir. Benzil alkol'ün ana oksidasyon ürünü benzaldehit temel yan ürünleri ise benzoik asit ve benzilbenzoat olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.17: Benzil alkol'ün açık formülü (a), Benzil alkol'ün yapısı (b).



Şekil 2.18: Benzil alkolün yükseltgenme kinetiği ve mekanizması (Bansal ve diğ., 2010).

### 2.7.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan katalizör hazırlama metodları hakkında bilgi verilmiştir.

#### 2.7.2.1. Sol-Jel Metodu

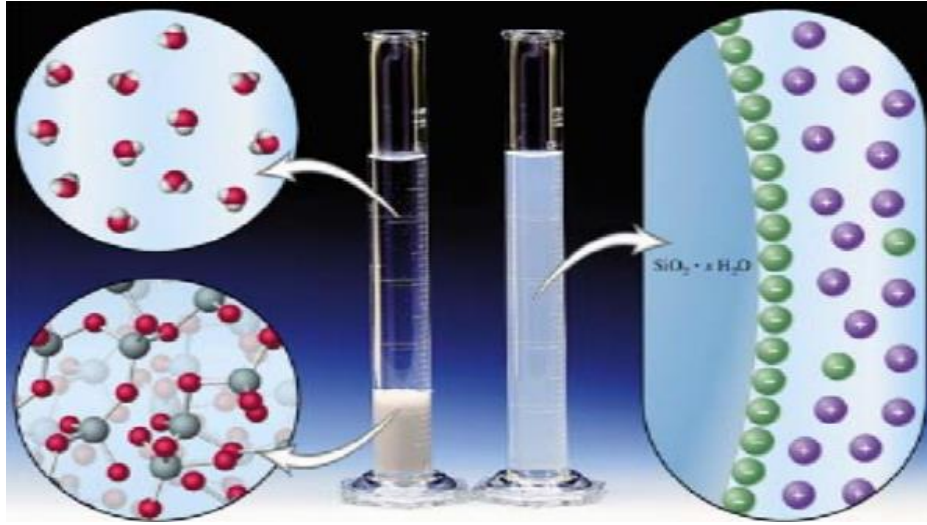
Sol-jel yöntemi son yirmi yıldır üzerinde çalışılan bir üretim yöntemi olup, kelime anlamıyla solüsyon ve jelleşme kelimelerinin kısaltılışı olarak kullanılmaktadır. Bir solüsyonun veya süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içermektedir (Temirkıran ve Ertuğrul, 2010).

Sol-Jel, metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve tanelerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektro-kimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın gitgide büyüyüp sistem içerisindeki bütün noktalar ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesidir.

**Sol;** sıvı içerisinde kolloidal katı tanelerinin kararlı bir süspansiyonudur. Bu katı taneleri, yerçekiminden daha büyük dispersiyon kuvvetlerinden sorumlu olduğundan yeterince küçük olmalıdır.

**Kolloid;** olarak tanımlanan taneler gözle görülemeyecek kadar küçük 500 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) ve daha altındaki boyutlara sahip tanelerdir. Bu taneler normal optik mikroskopla görülemezler. Çünkü maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşittir.

**Jel;** kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklere denir. Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır.



Şekil 2.19: Sol-jel oluşumu.

Sol-jel Yönteminin Basamakları

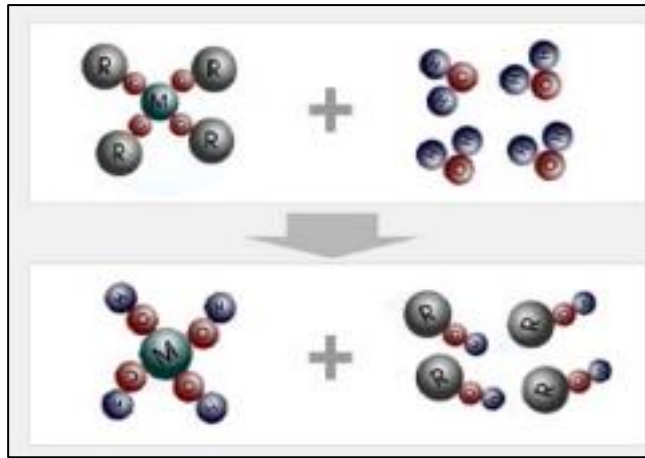
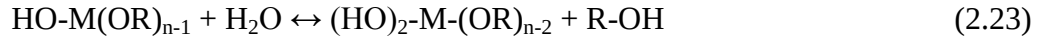
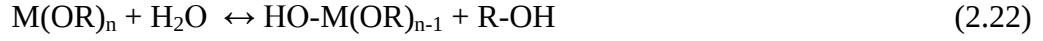
- Alkoksit hidrolizi
- Peptidleşme veya polimerizasyon
- Jel eldesi
- Kalsinasyon / Sinterleme

**Alkoksit Hidrolizi:** Alkoksitler sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar. Genel gösterimi  $M(OR)_n$  formülüyle ifade edilir.

- M ; kaplanacak metal malzemeyi,
- R ;  $CH_3$  (metil),  $C_2H_5$  (etil) gibi alkil grubunu,
- n ; metalin değerine göre değişen değerliğini gösterir. İçerdikleri yüksek elektro negatif OR grubu sebebiyle, metal alkoksitlerin reaksiyona katılımları yüksektir. OR'deki alkil grupları değiştirmekle fiziksel özelliklerde farklılıklar sağlanır.

Hidroliz hızını etkileyen faktörler: su miktarı, katalizör tipi, çözücü derişimi, sıcaklıktır. Normal olarak alkoksitler alkolde çözünür ve asidik/bazık ya da nötr şartlarda su ile hidroliz olur. Optimum molar su/alkoksit oranı 100'dür. Böylece alkoksit taneleri, bol su içinde birbirleri arasındaki mesafeyi açabilirler. Asit katalizörler, polimerleri hafif

bağlarla bağlarken, baz katalizörler kuvvetli bağlarla bağlar. Destile su ile sıcak ortamda ( $>80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) çalışıldığında daha kararlı bir kolloid yapı oluşturur. Hidroliz reaksiyonu şu basamaklardan oluşur:



**Şekil 2.20:** Sol-jel yönteminde hidroliz aşaması.

Kondenzasyon reaksiyonu ise 3 basamakta gerçekleşir:



**Peptidleşme:** Peptidleşme çöktirilerin bir çözücü etkisi ile dağıtılmasıdır. Bu çöktirilerin dağıtılmasıyla bir sol hazırlanmış olur. Peptidleşmede kullanılan en uygun maddeler elektrolitlerdir. Elektrolitler tanelere belli bir yük verirler. Yüklemin gerekliliğinin nedeni, kolloidal tanelerin ancak yüklü oldukları zaman kararlı halde bulunabilmeleridir. Peptidleşme, bir dekoagülasyon olayıdır. Koagülasyon ise kolloidal tanelerin elektrik yükünün sıfır olması sonucu büyüyerek çökmeleridir. Bir çözelti, negatif yüklü bir kolloidal çözelti oluşturuyorsa,  $\text{OH}^-$  iyonları ile (bazlarla),

pozitif yüklü bir kolloidal çözelti oluşturuyorsa  $H^+$  iyonları ile (asitlerle) peptidleştirilirler. Eklenecek asit miktarı ortamın pH değeri ile ayarlanır. Çözeltiye verilen elektrolit gereğinden az veya çok olursa, peptidleşme meydana gelmez. Yüksek derişimdeki elektrolit, taneleri yüksüz bırakarak peptidleşmeyi önler. Az miktarda kullanıldığında ise verdiği yük de yeterli olmayacağından çökelti durumu devam eder.

Sol-jel yönteminde polimerizasyon üç adımda gerçekleşir;

- 1- Monomerlerin polimerizasyonu ile tanelerin oluşması
- 2- Tanelerin büyümesi
- 3- Tanelerin bir zincir içerisinde bağlanması ve sonra sıvı içerisinde ağ yapısı oluşması yoluyla kalınlaşarak jelleşmesidir.

Polimerizasyon adımının oluşmasında etkili olan faktörler: pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, konsantrasyon, katalizör ve miktarı, yaşlandırma sıcaklığı, yaşlandırma süresi.

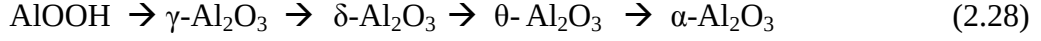
**Jel eldesi:** Polimerlerin kümeleşerek yoğunlaşmasıyla, jel salkımlarının büyümesine jelleşme denir. Jeller zayıf ve kuvvetli bağlardan oluştuğu gibi, mikro boyutunda birbirine bağlı olan gözeneklere saip viskoelastik maddelerdir. Düşük sıcaklıklarda yer alan sol'un jele dönüşmesiyle; kaplama, fiber ve hacimli şekillerin şekillendirilmesi yapılabilir. Jel genel olarak iki bileşenden oluşur:

- 1- Katı
- 2- Sıvı

Jel, sıvısı çok olan katı ve sıvı fazlar arası bir sistemdir. Jelleşme olayı, colloidal tanelerin şekilleriyle yakından ilgilidir. Jeli oluşturan moleküller birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar. Jel oluşumunun en önemli adımı, bu jelin çatlak oluşumuna imkan vermeden kurutulmasıdır. Bunun için de çok yavaş kurutma yapılarak, meydana gelecek gerilmeler giderilebilir.

**Faz dönüşümleri:** İlk olarak jel, kurutmadan daha yüksek sıcaklıklarda ısıtılır ve böylece daha kararlı fazlara dönüşür. Madde kendiliğinden kristalografik olarak yeniden düzenlenerek katı ağını oluşturur ve gözenek dokuması değişir. Örneğin;  $Al_2O_3$

sisteminin sol-jel yöntemi ile üretiminde başlangıç maddesi olarak alkoksitler veya Al-hidratlar kullanılmaktadır. Al-hidroksitlerin  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ya dönüşümü sırasında ara fazla oluşmaktadır. Ara fazlar ve dönüşüm sıcaklıkları aşağıdaki gibidir; 450, 750, 100, 1200 °C.



Bohmit fazından  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazına geçiş sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak ilerleyen bir dönüşümdür. Bu ortamda kafes yapılarında değişim olmaktadır. Bohmit ortorombik kristal yapıya sahipken  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tetragonal,  $\theta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  monoklinik,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  trigonal yapıya sahiptir.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün sinterlenmesi için önce  $\alpha$ 'ya dönüşümünün gerçekleşmesi gerekir. Sol-jel yönteminde sisteme ilave edilen alfa alumina dolgu maddesi, dönüşüm için gerekli olan çekirdek görevi görmekte ve  $\gamma$ 'dan  $\alpha$ 'ya dönüşümü hızlandırmaktadır. Dönüşüm süre ve sıcaklığını düşürmekte ve dolayısıyla sistemin daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmesine olanak vermektedir. Bunun sonucunda 1200 °C'de tam olarak sinterlenmiş, teorik yoğunluğa çok yaklaşmış malzeme elde edilir.

Sol-Jel yönteminin üstünlükleri:

- Yöntemin kimyasal yönü kontrol edilebilir.
- Hammaddelere kıyasla daha iyi homojenlik sağlanır.
- Toz boyutu mikronun altında elde edilir.
- Üretim için düşük sıcaklıklar yeterlidir.
- Yeni maddeler ve özellikler elde etmek mümkündür.
- İnce filmler gibi özel mamüllere müsaittir.
- Hava kirliliğine neden olmaz

Sol-Jel yönteminin dezavantajları:

- Bu yöntemle elde edilen tozların maliyeti yüksektir.
- Proses esnasında büzülme miktarı büyüktür.
- İnce gözenekler yapıda yer alabilir.
- Yapıda kalıntı hidroksil yer alabilir.
- Organik çözücüler sağlığa zararlıdır.

- İşlem süresi uzundur.

#### **2.7.2.2. Katı Hal Dağıtma (SSD)Yöntemi**

Katı haldeki malzemelerin fiziksel olarak karıştırılmaları esasına dayanmaktadır. Diğer yöntemlerde en az bir faz sıvıdır ve genellikle katalitik olarak aktif olan materyal sıvı fazdan katı faza aktarılır. Katı hal dağıtma reaksiyonları ‘‘katıdan katıya’’ reaksiyonlar şeklindedir. Başlangıç materyali de sonuçta oluşan da bir katıdır. Katı hal dağıtma metodunda moleküler düzeyde karıştırma olması önemlidir.

Katı hal dağıtma yönteminde, belirlenen ağırlıkça oranlarda katı maddeler tartılarak seramik havana alınmıştır. Seramik çubuk yardımıyla birbiri içerisine iyice yedirilerek ve ezilerek karıştırılmıştır. Her iki maddenin tanecikleri birbirlerinden ayırt edilemeyecek duruma gelinceye kadar karıştırma işlemi sürdürülmüştür. İlk karıştırma aşamasından sonra pastör pipeti yardımıyla az miktarda mutlak etanol damla damla ilave edilerek pasta kıvamında bir karışım elde edilmiştir. Bu karışım kıvamlı haldeyken karıştırma ve ezme işlemine devam edilmiştir. Son aşamada mutlak etanol az miktarda, damla damla tekrar katılmaktadır ve karışım üzerinde az miktarda sıvı gözlenene kadar ilave edilmiştir. Mutlak etanolün son katılımı sonrası etüvde belirlenen sıcaklık ve sürede kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Katı hal dağıtma yönteminin en önemli özelliği solvent gerektirmemesi, basit araç gereçler yardımıyla yapılabilmesi, hazırlama süresinin kısalığı nedeniyle iş gücü maliyetinde düşük olacağı dikkate alındığında tüm bu nedenlerle ekonomik oluşudur.

#### **2.7.2.3. Çöktürme Metodu**

Bu yöntemin temel prensibi iki ya da ikiden fazla çözeltinin karıştırılarak çöktürme işleminin gerçekleştirilmesidir. Bu işlemi filtrasyon, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri takip eder. Sulu metal tuzu çözeltisi sulu alkali ile reaksiyona sokulur ve çözünmeyen metal hidroksit ya da karbonat çöktürülür. Metal hidroksitler ya da karbonatlar ısıtıldığında oksitleri ile yer değiştirir. Çökelti çok fazla kristalden oluşmuşsa, kristallerin büyüklükleri, destekli metal katalizörlerin partikül büyüklükleri üzerinde etkili olabilir. Sonuç olarak ince kristaller destekli metal katalizörlerin yüksek yüzey alanlı olmasını sağlar.

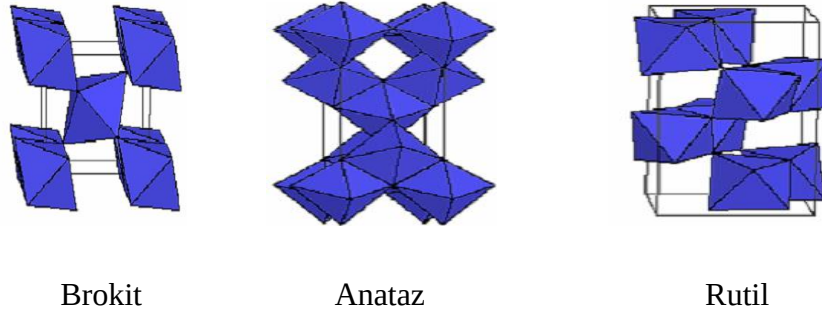
#### 2.7.4. Titanyum Dioksit'in Yapısı ve Fotokatalitik Reaksiyonlar İçin Önemi

TiO<sub>2</sub>, 3,2 eV'luk bant boşluğu enerjisine sahip olan ve 400 nm'den küçük dalga boylarında UV ışınlaması ile aktive edilen bir yarı iletkenidir (Diller, 2010).

TiO<sub>2</sub> ucuz, stabil olması ve sudaki zararlı organik bileşikleri UV ışınlaması altında oksijen, su ve CO<sub>2</sub> gibi zararsız bileşiklere dönüştürmesi nedeniyle literatürde en çok kullanılan yarı iletken madde olup Avrupa ve ABD'inde içme suyunda dezenfeksiyon ve organik madde arıtımı amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Yiğit ve diğ., 2007). En belirgin dezavantajı uygulama sonunda su içinde süspansiyon halde kalan TiO<sub>2</sub>'in sudan ayrılmasının zorluğu ve solar enerjinin maksimum %10' unun TiO<sub>2</sub> yüzeyinde kullanılabilesidir (Zollinger, 1991).

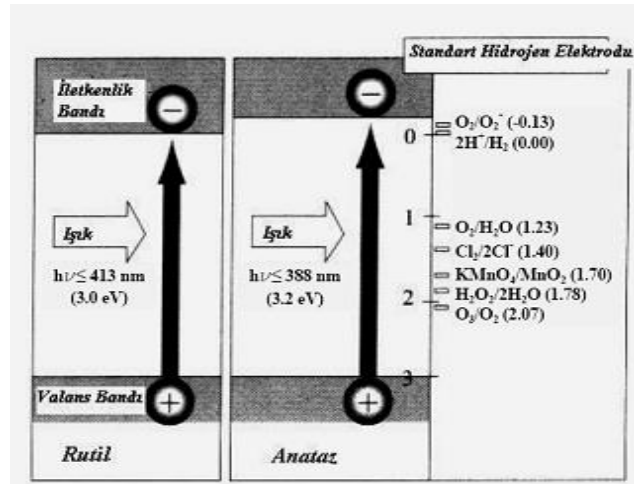
Fotokatalitik bozunma işlemlerinde, TiO<sub>2</sub> iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspanse halde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb). Immobilize TiO<sub>2</sub> kullanımının etkinliği, genellikle süspanse TiO<sub>2</sub>'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş TiO<sub>2</sub> kullanımı süspanse halde TiO<sub>2</sub> kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda süspanse halde TiO<sub>2</sub> kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır (Haarstrick, 1996). Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (örn pH), oksidant kullanımı (örn: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini arttırmak da mümkündür (Manilal, 1992). Bu faktörler, sistemin etkinliğini arttırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır.

Titanyum dioksit su dezenfeksiyonunda ileri oksidasyon süreçlerinde katalizör olarak kullanılmaktadır (Kambur, 2010). TiO<sub>2</sub>'nin tehlikeli organik kimyasalları ve bazı inorganik kirleticileri azaltımı araştırılmıştır. TiO<sub>2</sub> anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır. Optik özellikleri, donukluk, dayanıklılıktan dolayı anataz ve rutil yapıda olanlar fotokatalitik amaçlarda kullanılmaktadırlar (Yiğit ve diğ., 2007).



**Şekil 2.21:**  $\text{TiO}_2$  yarı iletkenine ait kristal formları.

Anatazin bant boşluğu enerjisi 3.2 eV olup 388 nm ve daha düşük dalgalıboylarındaki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Rutilin bant boşluğu enerjisi 3.0 eV olup 413 nm ve daha düşük dalgalıboylarındaki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Eğer  $\text{TiO}_2$  yarı iletkeni bant boşluğu enerjisine eşit veya bant boşluğu enerjisinden daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar. Valans bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur. Daha evvel de bahsedildiği üzere valans bandında oluşan bu boşluklar, fotokatalistin yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek oldukça reaktif olan hidroksil radikalini ( $\bullet\text{OH}$ ) oluşturur. Hem boşluklar hem de hidroksil radikalleri çok güçlü oksidanttırlar ve birçok organik malzemeyi oksitlemek için kullanılabilirler (Fujishima ve diğ., 2000).



**Şekil 2.22:**  $\text{TiO}_2$ 'in enerji diyagramı ve konu ile ilgili redoks potansiyelleri (Şam ve diğ., 2007).

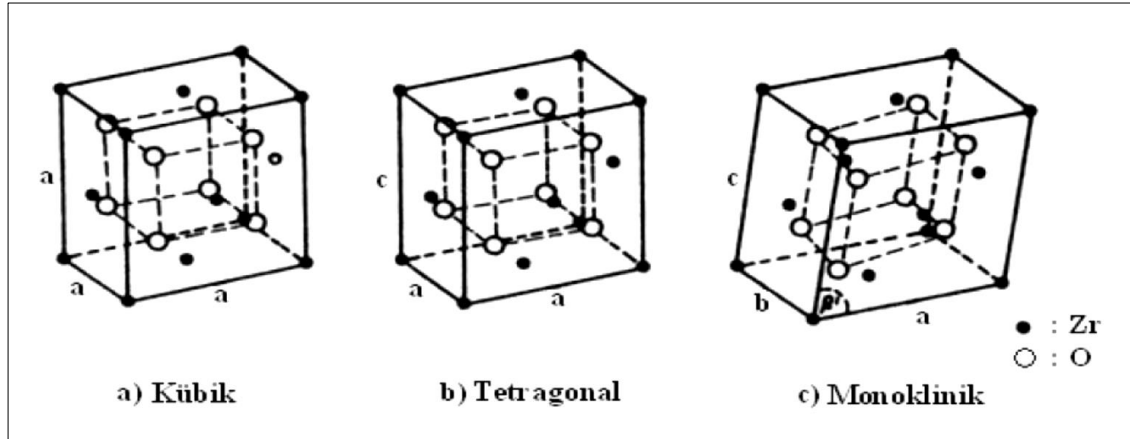
Anataz ve rutilin valans bant enerjileri, Şekil 2.15'de gösterilen enerji diyagramında çok düşük bir seviyededir. Bu durum, hem anatazin hem de rutilin valans bantlarında oluşan boşlukların (ve hidroksil radikallerinin) yüksek oksitleme gücüne sahip olduğu

anlamına gelmektedir. Rutilin iletkenlik bandı enerjisi, suyu elektrolitik olarak hidrojene indirgemek için gerekli olan potansiyele yakındır. Fakat anatazın iletkenlik bandı enerjisi, enerji diyagramında daha yüksektir ve bu da anatazın daha yüksek redüklenme gücüne sahip olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı anataz, çok önemli bir reaksiyon olan moleküler oksijenin ( $O_2$ ) süperoksit ( $O_2^{\bullet-}$ ) elektrolitik redüksiyonunu gerçekleştirebilmektedir (Fujishima vd., 1999).

#### 2.7.5. Zirkonyum Dioksit'in Yapısı ve Fotokatalitik Reaksiyonlar İçin Önemi

Zirkonyum dioksit ( $ZrO_2$ ), termal dayanım, tokluk, kimyasal kararlılık gibi özellikleri nedeniyle günümüz ileri teknolojisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. İyi dielektrik ve optik özellikleri beraberinde, 5,0-5,85 eV'luk bant boşluğu enerjisi ile bir çok reaksiyon için mükemmel bir katalitik özellik gösterir. Ayrıca  $TiO_2$ 'nin özelliklerini geliştirmek amacıyla  $TiO_2$  ile etkileşimi sağlanarak fotokatalitik reaksiyonlarda daha yüksek bir fotokatalitik aktivite elde edilir (Bensaha ve diğ., 2012).

Zirkonyum, monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunur.



Şekil 2.23:  $ZrO_2$  yarı iletkenine ait kristal formları.

Kübik sistemde eksenler dik ve boyları birbirine eşittir. Tetragonal sistemde a eksenleri birbirine eşit boyda fakat c ekseni bunlardan daha uzundur ve tipik şekli kare tabanlı dik prizmadır. Monoklinik sistemde birbirinden farklı boyda üç eksen vardır ve tipik şekli dikdörtgen tabanlı eğik prizmadır (Chiara ve diğ., 2013).

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. MALZEME

##### 3.1.1. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Malzemeler

Bu çalışma kapsamında yapılan benzil alkol'ün fotokatalitik bozunması reaksiyonlarında kullanılmak üzere  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ve  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  ikili oksit katalizörleri hazırlanmıştır. Katalizör hazırlama işlemlerinde kullanılan kimyasal malzemeler şunlardır:

|                                                                                     |                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Amonyak çözeltisi, $\text{NH}_4\text{OH}$                                           | (Lachema, % 25)            |
| Asetik asit, $\text{CH}_3\text{COOH}$                                               | (Sigma-Aldrich, % 100)     |
| Etil Alkol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$                                          | (Sigma-Aldrich, % 100)     |
| n-Hekzan                                                                            | (Merck, %99)               |
| Titanyum tetra klorür, $\text{TiCl}_4$                                              | (Fluka, > % 99)            |
| Zirkonyum (IV) propoksit $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$          | (Aldrich, %70'lik çözelti) |
| Zirkonyum dioksit, $\text{ZrO}_2$                                                   | (BDH)                      |
| Zirkonyum(IV) oksinitrat hidrat, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ | (Fluka, % 27)              |

##### 3.1.2. Benzil alkol'ün Fotokatalitik Oksidasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Malzemeler

Benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonunu gerçekleştirmek üzere yaklaşık 50 ml hacimli 3 boyunlu, kuvarz reaktör kullanılmıştır. UV-B ışınması altındaki reaksiyonları gerçekleştirmek üzere kendinden karıştırma ve havalandırma sistemine sahip, içerisine 8 adet lamba takılabilen, saat ayarlamalı fotoreaktör sistemi kullanılmıştır. Reaksiyonlarda asetonitril ile seyreltilen benzil alkol kullanılmıştır. UV ve görünür ışık altındaki reaksiyonları gerçekleştirmek üzere kendinden karıştırma sistemine sahip manyetik karıştırıcı kullanılmış ve fotoreaktör ışığı doğrudan alabileceği bir noktaya yerleştirilmiştir.

### 3.1.3. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Kalibrasyonu İçin Kullanılan Malzemeler

Oksidasyon reaksiyonları sonucunda meydana gelen benzil alkol dönüşümünü ve oluşan ürünlerin konsantrasyonlarını belirlemek üzere HPLC cihazında benzil alkol, benzaldehit, farklı konsantrasyonlarla analiz edilmiş ve kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Bu amaçla kullanılan kimyasal malzemeler:

Benzil alkol (Merck)

Benzaldehit (Merck)

## 3.2. YÖNTEM

### 3.2.1. TiO<sub>2</sub> Katalizörlerinin Sol-Jel Metoduyla Hazırlanması

Katalizörü hazırlamada titanyum tetra klorür (TiCl<sub>4</sub>) ve etil alkol hacim oranları sırasıyla 1:10 olacak şekilde kullanılmıştır. Gerekli miktarda TiCl<sub>4</sub> etil alkol üzerine manyetik karıştırma altında ve oda sıcaklığında damla damla ilave edilmiştir. Açık sarı bir solüsyon oluşmuştur. Oluşan solüsyon jel oluşturmak üzere birkaç gün bekletilmiş ardından da etüvde kurutulmuştur (Zhu ve diğ., 2000). Kurutulan katalizör 600°C’de 10 °C/dk ısıtma hızıyla 4 saat kalsine edilmiştir.

TiCl<sub>4</sub> ile hazırlanan TiO<sub>2</sub>’nin oluşum mekanizması şu şekilde gösterilebilir:



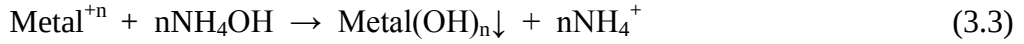
Bazı durumlarda TiCl<sub>4</sub> O<sub>2</sub> ile direkt olarak oksitlenir:



### 3.2.2. Zirkonyum Dioksit (ZrO<sub>2</sub>) Katalizörlerinin Hazırlanması

Fotokatalitik fenol bozunması reaksiyonlarında test edilmek üzere hazırlanan ZrO<sub>2</sub> katalizörü çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır (Lai ve diğ., 2008).

Zirkonyum nitratın 0,6 M'lik çözeltisi destile su kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 50 ml alınarak ultrasonik karıştırıcıda 50 °C'de tamamen çözünme sağlanana kadar karıştırılmıştır. pH değeri 10 olana kadar manyetik karıştırma altında, damla damla amonyak çözeltisi ilave edilmiştir. Amonyak çözeltisi ilavesiyle birlikte zirkonyum hidroksit çökmüştür.



Çöktürme işleminin ardından CEM marka mikrodalga fırında 500 W'da 3dk bırakılmıştır. Mikrodalga fırından çıkarılan karışım süzölmüş ve destile su ile yıkandıktan sonra 100°C'de 20 saat kurutulmuştur. Kurutma işlemiyle nemi uzaklaştırılan malzeme, toz haline gelene kadar bilyalı öğütücüde iyice öğütüldükten sonra 500 °C'de 3 saat kalsine edilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

### 3.2.3. ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> İkili Oksit Karışımlarının Hazırlanması

Ağırlıkça farklı oranlarda TiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> içerikli ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ikili oksit katalizörleri sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu yöntemle hazırlanan ve en yüksek fotokatalitik aktiviteyi gösteren 30ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> katalizörü emdirme ve katı hal dağıtma yöntemleri ile de hazırlanarak katalizör hazırlama yönteminin fotokatalitik aktivite üzerine etkisi incelenmiştir.

#### 3.2.3.1. ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> İkili Oksit Karışımlarının Sol-Jel Yöntemi ile Hazırlanması

Bu tez çalışmasında sol-jel yöntemi ile TiCl<sub>4</sub> kullanılarak hazırlanan TiO<sub>2</sub> katalizörüne hazırlama aşamasında zirkonyum propoksit katılarak ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> katalizörü hazırlanmıştır. Ağırlıkça farklı oranlarda TiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> yüklemelerinin etkisi dikkate alınmıştır.

Katalizörü hazırlamada titanyum tetra klorür (TiCl<sub>4</sub>) ve etil alkol hacim oranları sırasıyla 1:10 olacak şekilde kullanılmıştır. Gerekli miktarda TiCl<sub>4</sub> etil alkol üzerine manyetik karıştırma altında ve oda sıcaklığında damla damla ilave edilmiştir. Açık sarı bir solüsyon oluşmuştur. Bu solüsyon 1 saat manyetik karıştırma altında tutulduktan sonra belirlenen miktarda zirkonyum propoksit eklenmiş ve 48 saat süreyle karıştırmaya devam edilmiştir. Oluşan kıvamlı malzeme 105 °C'de kurutulmuş ve 600 °C'de 4 saat kalsine edilmiştir.

### **3.2.3.2. $ZrO_2$ - $TiO_2$ İkili Oksit Karışımlarının Katı Hal Dağıtma (SSD) Yöntemi ile Hazırlanması**

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan  $TiO_2$  katalizörü ve çöktürme yöntemi ile hazırlanan  $ZrO_2$  katalizörü birlikte kullanılarak katı hal dağıtma metodu ile  $30ZrO_2$ - $TiO_2$  ikili oksit katalizörü hazırlanmıştır.

Hazırlama aşamasında, hesaplanan miktarlarda  $ZrO_2$  ve  $TiO_2$  toz halinde havanda karıştırılıp üzerine bir miktar etanol ilave edilmiş ve etanolün bir kısmı uçana kadar karıştırmaya devam edilmiştir. Etanolün tamamen uçması için etüvde  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat kurutma yapılmasının ardından  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 6 saat kalsine edilmiştir.

### **3.2.3.3. $ZrO_2$ - $TiO_2$ İkili Oksit Karışımlarının Emdirme Yöntemi ile Hazırlanması**

Petkowicz ve diğ. (2010) zeolit desteği üzerine  $TiCl_4$  kullanarak  $TiO_2$ /zeolit katalizör hazırlamıştır. Bu çalışmadaki sadece  $TiO_2$ /zeolit hazırlama yöntemi esas alınarak  $30ZrO_2$ - $TiO_2$  ikili oksit katalizörü hazırlanmıştır.

Öncelikle belirlenen oranda  $TiO_2$  oluşumunu sağlayacak miktarda titanyum kaynağı (TB)'nın  $0.05\text{ M}$ 'lık çözeltisi n-hekzan ile manyetik karıştırma altında hazırlanmıştır. Çöktürme yöntemi ile hazırlanan  $ZrO_2$  katalizörü bir petri kabına belirlenen miktarda yerleştirildikten sonra hazırlanan çözelti yavaş yavaş  $ZrO_2$ 'e emdirilmiştir.  $ZrO_2$ 'in çözeltiyi tamamen emmesi için dikkatli bir şekilde damlatma yapılmıştır. Her emdirmeden sonra  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde kurutma yapılmıştır. Emdirme ve kurutma işlemleri birbirine takip edecek şekilde titanyumlu çözelti bitene kadar bu işlemler tekrar edilmiştir. Çözelti bittikten sonra oluşan malzeme nemin tamamen uzaklaşması için 16 saat  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulmuş, öğütülmüş ve  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat kalsine edilmiştir.

## **3.2.4. Katalizör Karakterizasyonu Teknikleri**

### **3.2.4.1. Braun-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi**

Katalizörlerin yüzey alanlarını ölçmek için uygulanan standart metot, bir gazın katı yüzeyi üzerine adsorplanması esasına dayanır. Genellikle dengede ( $1\text{ atm}$  ve  $0^{\circ}\text{C}$ ) ve normal kaynama noktasında ( $-195.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) yüzeye adsorplanan azot miktarı  $1\text{ atm}$ 'den düşük farklı azot basınçlarda ölçülür. Bu metot Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu olarak bilinir. Dengede adsorplanan azot miktarları  $\text{cm}^3$  cinsine çevrilir ve mm cinsinden basınç değerlerine karşılık gelen grafikleri çizilir. Elde edilen grafiğe

adsorpsiyon izotermi adı verilir. Brunauer ve Emmett, 0.606 silika üzerinde çeşitli gazların adsorpsiyonunu gerçekleştirerek adsorpsiyon izotermi elde etmişlerdir. Klasik prosedürü kolaylaştırmak için helyum (adsorplanamayan gaz) ve azot karışımının katı yüzeye adsorplandığı bir metot geliştirilmiştir. Çalışma basıncı sabit tutulurken adsorplanacak gazın kısmi basıncı, gaz karışımının kompozisyonunun değiştirilmesiyle çeşitlendirilmiştir. Bu metoda göre ortam deneye gelene kadar kompozisyonu bilinen gaz karışımı katı yüzeyine adsorplanmış ve ardından yüzeye adsorplanan azot, ısıtma ve helyum akışı altında yüzeyden desorplanmıştır. Desorplanan azot miktarı termal iletkenlik dedektörü ile belirlenmiştir. Her bir karışım için elde edilen sonuç bir noktayı gösterir. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan bütün gaz karışımları katıya adsorplanarak bütün izoterm tamamlanmıştır. Elde edilen adsorpsiyon izotermine düşük basınçlarda yapılan çalışmalarda doğrusal bir grafik elde edilmiştir. Basınç yükseldikçe doğrusallık bozulmuştur ve sapmalar görülmüştür. İşte bu doğrusal alan tek tabakalı adsorpsiyona karşılık gelmektedir. Yani bu bölgede adsorplanan azot katı yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşturmaktadır. Basınç artışıyla katı yüzeyinde oluşan tabaka sayısı artmakta yani çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşmektedir (Smith, 1981).

Brunauer, Emmett ve Teller, Langmuir izotermine ait denklemi (3.4) genişleterek çok tabakalı adsorpsiyona uyarlamışlardır (Smith, 1981).

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{p}{V_m} \quad (3.4)$$

Bu denklemde  $p$ , gazın kısmi basıncını;  $K$ , adsorpsiyon denge sabitini;  $V$ , katı yüzey üzerine adsorplanan gaz hacmini;  $V_m$  ise katı yüzey üzerinde bütün aktif sitelerin kaplanması yani tek bir tabaka oluşması için adsorplanan gaz hacmini temsil etmektedir. Brunauer, Emmett ve Teller bu denklemi genişleterek, çok tabakalı adsorpsiyon denklemini (3.5) elde etmişlerdir (Smith, 1981).

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)p}{cV_m p_0} \quad (3.5)$$

Genişletilmiş bu denklemde  $p_0$ , doyum basıncı olup  $c$  ise gaz-katı sistemi için belli bir sıcaklıktaki sabit bir sayıdır.  $p/V(p_0 - p)$  ve  $p/p_0$  arasında çizilen grafik lineer bir

doğru verir.  $x$  değeri  $p/p_0$  ve  $y$  değeri  $p/V(p_0 - p)$  olan bu denklemin  $y$  eksenini kesen noktası (3.2) ve doğrunun eğimi (3.1)  $V_m$ 'nin elde edilmesini sağlayan denklemlerdir (Smith, 1981).

$$(p/p_0 = 0) \quad (3.6)$$

$$s = \frac{c-1}{cV_m} \quad (3.7)$$

(3.6) ve (3.7) denklemlerinin ortakçözümüyle  $V_m$  değerini veren (3.8) denklemi elde edilmiştir (Smith, 1981).

$$V_m = \frac{1}{1+s} \quad (3.8)$$

Yüzeye adsorplanan gaz hacmi ( $V_m$ ) kolayca molekül sayısına dönüştürülmüştür. Katı malzemenin yüzeyinde bir tane molekülün kapladığı alan  $\alpha$  ile gösterilmiş ve yüzeyde adsorplanan toplam molekül sayısı ile bir tane molekülün yüzeyde kapladığı alan çarpıldığında katının toplam yüzey alanı (3.9) elde edilmiştir (Smith, 1981).

$$S_g = \left( \frac{V_m N_0}{V} \right) \times \alpha \quad (3.9)$$

(3.6) denkleminde  $N_0$ , Avogadro sayısını ( $6.023 \times 10^{23}$  molekül/mol)  $V$  ise  $V_m$ 'nin ölçüldüğü şartlarda gazın mol başına hacmini göstermektedir.  $V_m$ 'nin standart şartlarda (1 atm basınç ve  $0^\circ\text{C}$  sıcaklık) ölçülmesiyle  $V=22.4 \text{ cm}^3/\text{g mol}$  alınmaktadır.  $(V_m N_0/V)$  adsorplanan molekül sayısını ve  $S_g$  ise katının gramı başına karşılık gelen yüzey alanını göstermektedir (Smith, 1981). Sorptometre cihazında yapılan analizde katalizörlerin yüzey alanları bu teoriye dayanılarak elde edilmiştir.

Brunauer ve Emmett, molekülerin iki boyutlu olması nedeniyle  $\alpha$  değerinin yüzey üzerindeki molekülün izdüşüm alanı olduğunu önermiştir. Adsorplanan molekülün küresel olduğu düşünülürse bu değer daha büyük olacak ve yüzey üzerindeki izdüşüm alanı da dairesel olacaktır.  $\alpha$  değeri (3.10) denklemi ile gösterilmiştir (Smith, 1981).

$$\alpha = 1.09 \times \left( \frac{M}{N_0 \rho} \right)^{2/3} \quad (3.10)$$

Bu denklemde  $M$ , adsorplanan moleküllerin ağırlığını ve  $\rho$  ise adsorplanan moleküllerin yoğunluğunu temsil etmektedir.  $(M/N_0\rho)$  adsorplanan bir molekülün hacmini göstermektedir. Yoğunluk olarak, saf likidin adsorpsiyon sıcaklığındaki yoğunluğu alınmıştır. Azotun  $-195.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki yoğunluğu  $0.808\text{ g/cm}^3$  olup (3.10) denkleminde  $\alpha$  değeri  $16.2 \times 10^{-16}$  bulunmuştur. Bu sonuç (3.9) denkleminde yerine konulduğunda katı malzemenin gram başına yüzey alanı (3.11) elde edilmiştir. Birimi  $\text{cm}^2/\text{g}$ 'dır (Smith, 1981).

$$S_g = 4.35 \times 10^4 V_m \quad (3.11)$$

Hazırlanan katalizörlerin, bu teoriye dayanılarak elde edilen BET yüzey alanı ve por dağılım değerleri, Quantachrome, Autosorb-6 sorptometrede gerçekleştirilen analizler ile elde edilmiştir. Katalizörlerin yüzey alanı por dağılım ölçümleri, örneklerin nemini gidermek amacıyla  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat boyunca ön işleme tabi tutulmasından sonra yapılmıştır.

#### **3.2.4.2. X-Işını Kırınımı (XRD) ile Yapı Tayini**

XRD analizi, UV ışınından daha kuvvetli, gama ışınından daha zayıf bir ışın olan X-ışınının kullanılmasıyla yapılan bir analizdir. Katı maddelerin tanımlanmasında ve kristal yapıların belirlenmesinde kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Katı maddelerdeki atomik ve moleküler düzenlenmelerin ve düzlemler arası uzaklıkların anlaşılmasını sağlar. Cihazın çalışma prensibi, katı numuneye X-ışınının gönderilerek kırılma ve dağılma verilerinin toplanmasına dayanır. Gönderilen ışın, düzenli olarak dizilmiş atomlardan oluşan katı numuneyle karşılaştığı zaman kırınım gerçekleşir. Katıyı oluşturan atomik düzenlenme ya dalgayı dağıtma kapasitesine sahiptir ya da dalga boyunun büyüklüğüne denk gelecek kadar boşluklara ( $d$ ) sahiptir. X-ışınlarının dalga boyu ( $\lambda$ ), katıların sahip oldukları düzlemler arası boşluklara denk gelecek kadar kısadır. Farklı atomik düzenlenmelere sahip katılar ışını farklı açıyla ve şiddetle kırarlar. X-ışınları katıya çarptığı zaman, kırılarak birim hücre içinde düzenli bir biçimde dizilmiş atomlar tarafından "Bragg Bentano" yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlenirler. Katı numuneye çarpan ve yansıyan ışın "Bragg" açısı adı verilen belirli bir  $\theta$  açısına sahiptir. Bragg yasasına ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ) göre, X-ışınlarının sahip olduğu dalga boyu, atomik düzenlenmeler arasındaki boşluklar ve yansıma açısı ile bir ilişki içerisinde dir.

Cihazda gonyometre merkezine yerleştirilmiş, paralel X-ışınları üreten bir kollimatör bulunmaktadır. Cihazın çalışma prensibine göre gonyometrenin döndürülmesiyle belirli yansıma açıları ayarlanır ve istenilen dalga boyundaki X-ışını kristal üzerine düşürülür. Kristal üzerine gelen X-ışınları Bragg yasasına uyarak dalga boylarına göre farklı fakat belirli açılarla yansır. Bir kristalin kırınım diyagramı, belirli Bragg açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepeleri (pikleri) içerir. Elde edilen bu diyagramlardan pik pozisyonlarına göre hangi fazların mevcut olabileceği, pik yüksekliklerinden fazların derişimi ve pik genişliklerinden de kristalit boyutu hesaplanabilir. Kristalit boyut, Scherer denklemi ( $t = C\lambda / B\cos\theta$ ) kullanılarak hesaplanır. Burada  $\lambda$ , X-ışınının dalga boyu olup birimi angström (Å)'dür. B, 100'lük pik için yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği (FWHM);  $\theta$ , Bragg açısı ya da yansıma açısı; C kristalit şekle göre değişen bir faktör ve t ise kristalit boyut olup birimi angström (Å)'dür.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin XRD analizleri, Cu/K $\alpha$  ( $\lambda=1.5405$ ) radyasyonu üreten, Rigaku marka D/Max-2200/PC model cihazda gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 2°/dak. tarama hızıyla 20° ile 80° açıları arasında yapılmıştır.

#### **3.2.4.3. Fourier Infrared Dönüşümü (FTIR) Spektroskopisi Analizi**

FTIR analizleri, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikrodalga bölgesi ve 4000-400 cm<sup>-1</sup> dalga boyları arasında yer alan infrared bölgesinde yapılır. İnfrared ışınlarının enerjisi, moleküllerin içerdiği bağları bozacak kadar kuvvetli değildir. Elektronik uyarma yapamazlar ancak atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşim genliklerini artırır.

FTIR analizi bileşikte bulunan bağların ve gerilmelerin ispatlanması amacıyla yapılır ve dalga boyunun bir fonksiyonu olarak elde edilen sonuçlar infrared spektrumu olarak adlandırılır. Her bileşiğin infrared spektrumu farklıdır. Spektrumların oluşumu, infrared ışınının moleküler vibrasyonel geçişi sırasında absorpsiyon bantlarının üretilmesi esasına dayanır. İnfrared ışınının moleküle absorplanma şiddeti, foton enerjisinin moleküle transferine bağlıdır. Seçme kuralına göre absorpsiyon, moleküler vibrasyonun dipol momentinde değişime neden olduğunda gerçekleşir. Yani dönen molekülün

infrared radyasyonunu absorplaması için sürekli dipol momente sahip olması gerekmektedir.

FTIR spektrometresi ışın kaynağı, monokromatör ve dedektör olmak üzere başlıca üç kısımdan oluşur. Kaynaktan çıkan ışının yarısı örnekten, diğer yarısı da referenstan geçer. Referans olarak infrared ışınlarını absorplamayan ve katı numunelerin ölçümlemlerinde kullanılan potasyum bromür (KBr) tercih edilir. Monokromatörden geçen ışın dalga boylarına ayrılıp dedektör üzerine düşer ve elektrik sinyaline dönüştürülerek sonuçlar infrared spektrumu olarak elde edilir. Hazırlanan katalizörlerin FTIR analizleri Perkin Elmer Precisely Spectrum One markalı cihaz kullanılarak katalizörlerinin spektrumları alınmıştır.

#### **3.2.4.4. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analizleri**

Difüz reflektans spektroskopisi UV bölgeden IR bölgeye kadar uygulanabilir. Katı-toz numunelere kolaylıkla uygulanabilir. İnce filmleri karakterize etmek için de uygundur. DRS’de örnek hazırlamak için herhangi bir standart yöntem yoktur. İyice öğütülmüş standart ya da numune deliğe yerleştirilir ve ölçüm alınır. Bu analiz yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjisinin hesaplanmasında kullanılır. ZnTiO<sub>3</sub> katalizörlerinin bant boşluk enerjilerini belirlemek üzere DRS analizleri Shimadzu UV-3600 markalı cihazda yapılmıştır.

#### **3.2.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

SEM cihazı, çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Elektron ışını örnek yüzeyine odaklanır ve örnek yüzeyini taramaya başlar. Işının örnek yüzeyini taramaya başlamasıyla yüzeyden yansıyan elektronlar örneğe göre birkaç yüz volt pozitif voltajda tutulan anot ile toplanır. Toplayıcı anottaki akım yükseltilir ve katot ışın tüpündeki mikroskop ışını ile eş zamanlı olarak taranan elektron ışınlarını değiştirmek için kullanılır. Bu nedenle katot ışın tüpü örneğin oldukça büyütülmüş olan görüntüsünü alır. Özellikle yüzeyin engebeli yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur. SEM ‘in ayırma gücü 10 nm mertebesinde.

Taramalı elektron mikroskobunda 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 edilir. Bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne aktarılır.

SEM cihazı optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç ana kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır.

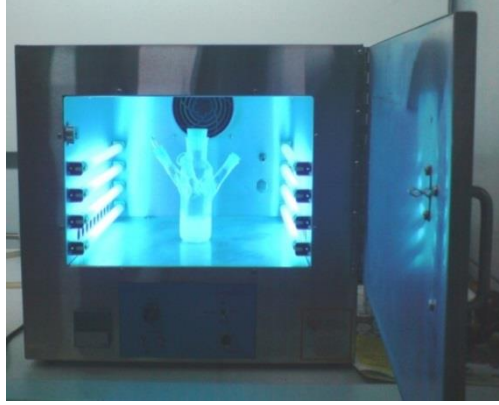
Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune  $10^{-4}$  Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasındaki SEM analizleri FESEM-QUANTA 450 FEG marka cihazda yapılmıştır.

### **3.2.5. Fotokatalitik Reaksiyonların Çalışma Şartları**

Bu çalışma kapsamında yapılan benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonları kuvars malzemeden yapılmış, 50 ml hacimli, üç boyunlu reaktörde gerçekleştirilmiştir. UV-B ışıması altındaki reaksiyonlar Şekil 3.1'de iç görünümü yer alan, içine 8 adet toplam 64 W güce ve  $8 \text{ mW/cm}^2$  ışıma şiddetine sahip UV lamba takılan, kendinden manyetik karıştırmaya sahip Luzchem marka fotoreaktör sistemde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda UV-B, UV-A, UV-C ve görünür lamba kullanılmıştır. Sıcaklık uygulanmamıştır. Çözeltinin nötral pH'ı değiştirilmeden çalışılmıştır. Reaktöre önce benzil alkol çözeltisi ve ardından katalizör konulmuştur. Ürün dağılımının gözlemlenebilmesi için belirli zaman aralıklarında numune alınmış ve alınan numuneler  $0,45 \mu\text{m}$  çapında teflon filtrelerden geçirildikten sonra HPLC cihazında analiz edilmek üzere şişelere yerleştirilmiştir.

Benzil alkol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonları kuvars malzemeden yapılmış, 50 ml hacimli, üç boyunlu reaktörde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörler, reaksiyondan önce farklı karanlıkta bekletme süresi, katalizör miktarı ve benzil alkol konsantrasyonunda test edilmiştir. Optimum reaksiyon koşullarına 1 saat karanlıkta bekletme ile, 25 ppm benzil alkol ve 0,1 g katalizör kullanarak ulaşıldığı görülmüştür. Reaksiyonlar oda sıcaklığında, 5 dakika ultrasonik karıştırmayı takiben 1 saat karanlıkta bekletmenin ardından ışımayla birlikte manyetik karıştırma altında sürdürülmüştür.



**Şekil 3.1:** Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fotoreaktörün reaksiyon esnasında iç görünümü.

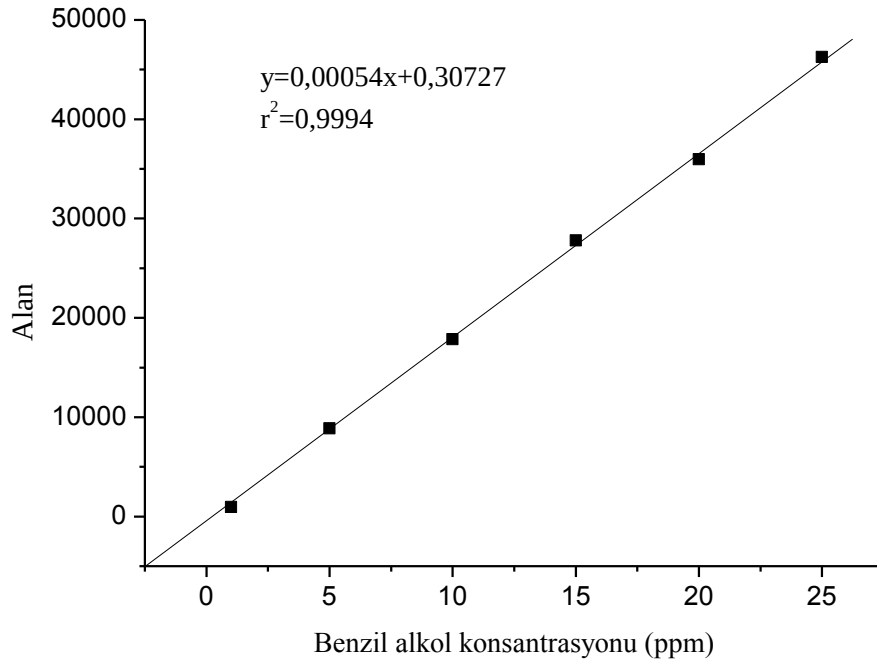
### 3.2.6. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile Analizi

Bu çalışma kapsamında yapılan fotokatalitik reaksiyonların ürün dağılımı analizleri Thermo Scientific markalı yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazında gerçekleştirilmiştir. HPLC’de hareketli faz olarak %30 asetonitril + %70 su karışımı, sabit faz olarak C<sub>18</sub> kolonu kullanılmıştır.

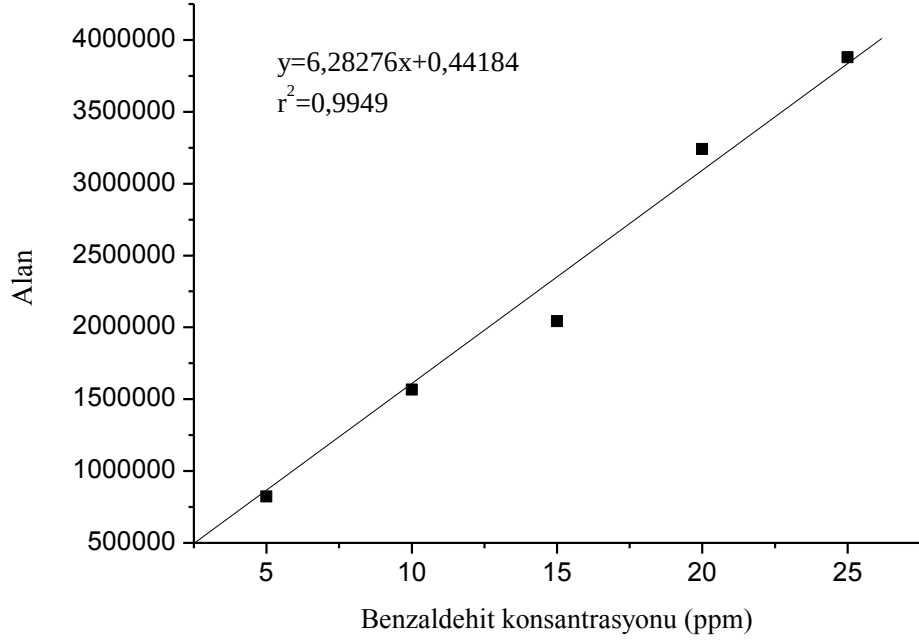
Sıvı kromatografisi yönteminin özel bir uygulaması olan yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yönteminde, sabit faz olarak kullanılan parçacık boyutlarının önemli ölçüde küçültülmesi sonucu hareketli faz ile etkileşen sabit faz yüzey alanı büyür ve böylece kolonun etkinliği artırılmış olur. Çok sıkı olarak doldurulmuş kolondan hareketli fazın belirli bir hızla geçebilmesi için bir basınç uygulanması gerekir. Bu yüksek verimdeki kolonların ve oldukça yüksek basınçların kullanıldığı HPLC, element türlendirilmesinde en yaygın biçimde uygulanan kromatografi türüdür.

Benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonundaki benzil alkol ve benzaldehit bileşenlerinin kolonda alıkonma zamanları sırasıyla 2,4 ve 3,2 dakikadır.

Fotokatalitik oksidasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen benzil alkol dönüşümü ve oluşan benzaldehit miktarını belirlemek için benzil alkol ve benzaldehitin ayrı ayrı kalibrasyon denklemleri oluşturulmuştur. Bu amaçla benzil alkol ve benzaldehitin farklı konsantrasyondaki sulu çözeltileri hazırlanmış, HPLC cihazında analiz edilmiş ve çıkan alanlarla konsantrasyon arasında bir bağlantı kurularak kalibrasyon denklemi elde edilmiştir. Bu denklem kullanılarak reaksiyon boyunca benzil alkol konsantrasyonunda meydana gelen azalma ile birlikte yan ürünlerin konsantrasyonunda meydana gelen değişiklikler takip edilmiş ve reaksiyon hızlarına geçilmiştir. Reaksiyona giren benzil alkol ve reaksiyon sonrası oluşan ürünlerin miktarlarını belirlemede kullanılan kalibrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



**Şekil 3.2:** Benzil alkol için kalibrasyon eğrisi.



**Şekil 3.3:** Benzaldehit için kalibrasyon eğrisi.

Sentezlenen ve yapıları aydınlatılan katalizörlerin benzil alkol'ün oksidasyonlarındaki ürün takibi GC-FID spektroskopik yöntem ile de gerçekleştirilmiştir.

Benzil alkol'ün oksidasyonunda kullanılan GC-FID'nin özellikleri ve çalışma programı sırasıyla aşağıda verilmiştir.

Kolon: TR-WAX (60m x 0.32mm ID x 0.25  $\mu$  m.)

Mod: Split

Taşıyıcı gaz: 1 mL/dk He sabit akış hızında

Kuru hava :150 mL/dk

H<sub>2</sub>:15 mL/dk

Enjeksiyon sıcaklığı: 250 °C

Dedektör sıcaklığı: 250 °C

## 4. BULGULAR

### 4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

#### 4.1.1. Braun –Emmet- Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi Sonuçları

ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ikili oksit ve ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> katalizörlerinin sorptometre cihazında BET yüzey alanları tayin edilmiştir.

Sol-jel, katı hal dağıtma ve emdirme yöntemleri ile hazırlanan ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ikili oksit katalizörlerinin BET yüzey alanları incelenmiş ve Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Sol-jel yöntemiyle hazırlanan ve ağırlıkça farklı oranlarda ZrO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> içeren ikili oksit karışımlarının BET yüzey alanı sonuçları incelendiğinde kendi aralarında ZrO<sub>2</sub> miktarının artışıyla birlikte yüzey alanında bir artış olmuştur. Yapıya ZrO<sub>2</sub> katılmasıyla birlikte TiO<sub>2</sub>’den daha büyük yüzey alanları elde edilmiştir. Yani saf TiO<sub>2</sub> katalizörüne ZrO<sub>2</sub> ilavesinin katalizörün yüzey alanını iyileştirdiği görülmüştür.

**Tablo 4.1:** ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ikili oksit katalizörlerine ait BET yüzey alanı analizi sonuçları.

| Katalizör Kodu |                                         | BET Yüzey Alanı<br>(m <sup>2</sup> /g) |
|----------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| Sol-jel        | TiO <sub>2</sub>                        | 40                                     |
|                | ZrO <sub>2</sub>                        | 96                                     |
|                | 10ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>    | 48                                     |
|                | 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>    | 56                                     |
|                | 50ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>    | 59                                     |
|                | 70ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>    | 63                                     |
|                | 90ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>    | 67                                     |
|                | *E 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> | 42                                     |
| *SSD           | 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>    | 44                                     |

\*E= Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizör

\*SSD= Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan katalizör

Yüzey alanı  $96 \text{ m}^2/\text{g}$  olan  $\text{ZrO}_2$ 'e  $\text{TiO}_2$  katılmasıyla birlikte yüzey alanında düşüş gözlenmiştir.  $\text{TiO}_2$  miktarı arttıkça da yüzey alanındaki düşüşler devam etmiştir. Bu azalma,  $\text{TiO}_2$ 'nin,  $\text{ZrO}_2$ 'in yapısındaki gözeneklerin içine girerek porları doldurmasından kaynaklanmaktadır.

Literatürde yapılan bir çalışmada farklı oranlarda  $\text{ZrO}_2$  içeren  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  katalizörleri varlığında fenol'ün fotokatalitik bozunması incelenmiş ve  $\text{ZrO}_2$  artışıyla örneklerin BET yüzey alanlarının arttığı gözlenmiştir (Kambur ve diğ., 2012). Yapılan başka bir çalışmada molce % 0.5-1-2-3-5 oranlarında  $\text{Zr}^{4+}$  doplu  $\text{TiO}_2$  katalizörleriyle 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunması incelenmiş ve  $\text{ZrO}_2$  mol yüzdesi arttıkça BET yüzey alanının arttığı tespit edilmiştir (Venkatachalam ve diğ., 2007).

Ayrıca, Maria Hernandez Alonso ve diğ. (2006) yaptıkları çalışmada sol-jel yöntemiyle hazırlanmış  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  katalizörlerinde yüksek  $\text{TiO}_2$  içeriklerinde yüzey alanının düşük olmasını  $\text{TiO}_2$ 'nin,  $\text{ZrO}_2$ 'in yapısındaki gözeneklerin içine girerek porları doldurmasından kaynaklandığını açıklamışlardır.

Bu çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Buradan, katalizörün  $\text{ZrO}_2$  içeriği arttıkça yüzey alanının arttığı sonucuna varılmaktadır.

Ağırlıkça % 30 oranında  $\text{ZrO}_2$  içeren  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  ikili karışımlarının farklı yöntemlerle hazırlanmasıyla elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, % 30  $\text{ZrO}_2$  ilavesinin  $\text{TiO}_2$ 'in yüzey alanını iyileştirdiği görülmüştür. Katalizör hazırlama yöntemlerine göre yüzey alanları karşılaştırıldığında sol-jel yöntemi ile  $56 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak en yüksek yüzey alanı, katı hal dağıtma yöntemi ile  $44 \text{ m}^2/\text{g}$  ve emdirme yöntemi ile  $42 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanları elde edilmiştir. Buradan, katalizör hazırlama yönteminin katalizörün yüzey alanını etkilediği sonucuna varılmaktadır.

Fotokatalitik reaksiyonlar karmaşık proseslerdir ve pek çok faktörden etkilenebilirler. Sufen Chen ve diğ. (2009) yaptıkları çalışmada çöktürme ve sol-jel yöntemleriyle hazırladıkları  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ikili oksit katalizörlerinin BET yüzey alanlarının sırasıyla  $181 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $195 \text{ m}^2/\text{g}$  olduğunu tespit etmişlerdir. BET yüzey alanlarındaki bu farklılığın,

$\text{Al}_2\text{O}_3$  porlarına yerleşen  $\text{ZrO}_2$  parçacıklarının farklı partikül büyüklüğünde olmalarından ve sol-jel yöntemiyle hazırlanan  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  karışık oksit katalizörünün çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizöre göre daha homojen bir şekilde yüzeye dağılmış olduğundan kaynaklanabileceğini ifade etmişlerdir.

Farklı katalizör hazırlama yöntemlerinden dolayı nano boyutlu tanecikler, oksit katalizörlerin yapısal özelliğinde önemli bir değişime neden olabilir. Katalizörde gerçekleşen yüksek dispersiyon katalizör yüzeyinde daha fazla aktif site sağlar. Reaksiyonlarda yüzey alanının büyüklüğü ya da küçüklüğünden çok aktif merkezlerin yüzeye dağılımı ve sayısı da önem taşımaktadır.

#### 4.1.2. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin kristal yapılarının belirlenmesinde ve fazlarının tespitinde XRD analizlerinden yararlanılmıştır. Ölçümler  $2^\circ/\text{dak.}$  tarama hızıyla  $20^\circ$  ile  $75^\circ$   $2\theta$  (teta) açıları arasında yapılmıştır. XRD analizi yapılan katalizörlerin kristalit boyutları 100'lük saçılım piki kullanılarak Scherrer denklemi (4.1) ile hesaplanmıştır.

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

D : Ortalama kristalit boyut

C : Kristalin şekline göre 0.8 - 1 arasında değişen faktör (1 alınmıştır)

$\lambda$  : X-ışınının dalga boyu (1.54056'ya eşittir)

$\beta$  : 100'lük pikin radyan cinsinden maksimum yarı yükseklikteki genişliği

$\theta$  : Yansıma açısı (Bragg açısı)

Ölçümler sonucu elde edilen XRD diyagramları peakfit programında yeniden düzenlenerek maksimum yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği ( $\beta$ ) yerine kullanılan ve 100'lük pike karşılık gelen FWHM (full width half maximum- yarı yükseklikteki pik genişliği) değeri hesaplanmıştır. FWHM değeri radyana dönüştürülüp denklemde yerine konulmuş ve böylece katalizörlerin ortalama kristalit boyutları hesaplanmıştır.

ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları Tablo 4.2’de, elde edilen XRD diyagramları ise Şekil 4.1’de ve Şekil 4.2’de görülmektedir.

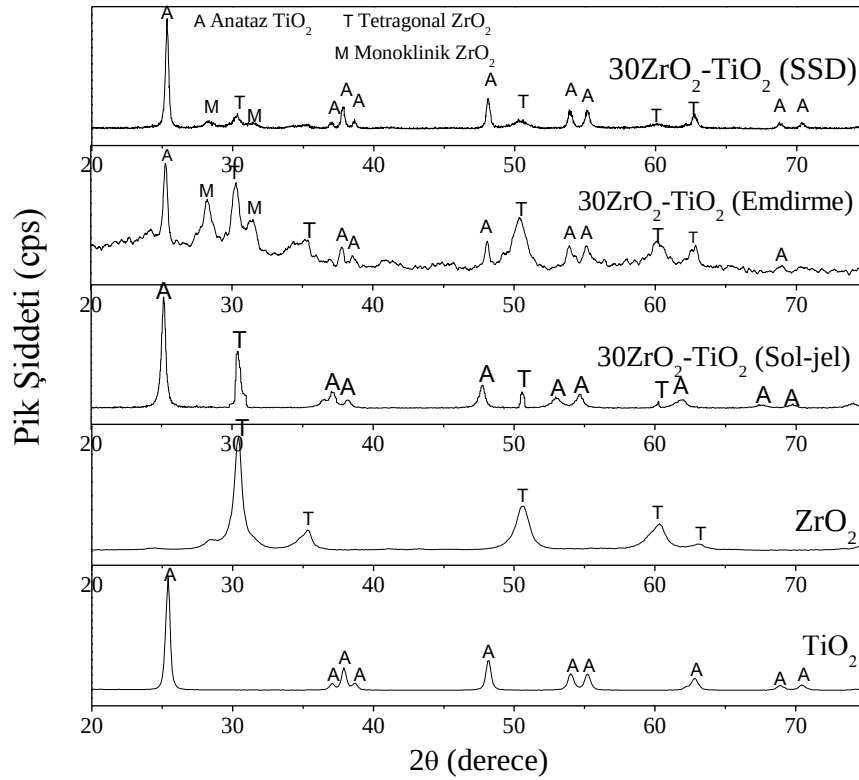
**Tablo 4.2:** ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ikili oksit katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.

|         | Katalizör Kodu                       | Kristalit Boyut (nm) | Kristal Yapı                                                                                       |
|---------|--------------------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
|         | TiO <sub>2</sub>                     | 43                   | %100 Anataz TiO <sub>2</sub>                                                                       |
|         | ZrO <sub>2</sub>                     | 7                    | %100 Tetragonal ZrO <sub>2</sub>                                                                   |
| Sol-jel | 10ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> | 28                   | %86 Anataz TiO <sub>2</sub><br>%14 Tetragonal ZrO <sub>2</sub>                                     |
|         | 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> | 25                   | %68 Anataz TiO <sub>2</sub><br>%32 Tetragonal ZrO <sub>2</sub>                                     |
|         | 50ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> | 22                   | %44 Anataz TiO <sub>2</sub><br>% 38 Tetragonal ZrO <sub>2</sub><br>%18 Monoklinik ZrO <sub>2</sub> |
|         | 70ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> | 16                   | %16 Anataz TiO <sub>2</sub><br>%45 Tetragonal ZrO <sub>2</sub><br>%39 Monoklinik ZrO <sub>2</sub>  |
|         | 90ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> | 15                   | %9 Anataz TiO <sub>2</sub><br>%41 Tetragonal ZrO <sub>2</sub><br>%50 Monoklinik ZrO <sub>2</sub>   |
| *E      | 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> | 32                   | %47 Anataz TiO <sub>2</sub><br>%32 Tetragonal ZrO <sub>2</sub><br>%21 Monoklinik ZrO <sub>2</sub>  |
| *SSD    | 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> | 35                   | %86 Anataz TiO <sub>2</sub><br>%9 Tetragonal ZrO <sub>2</sub><br>%5 Monoklinik ZrO <sub>2</sub>    |

\*E= Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizör

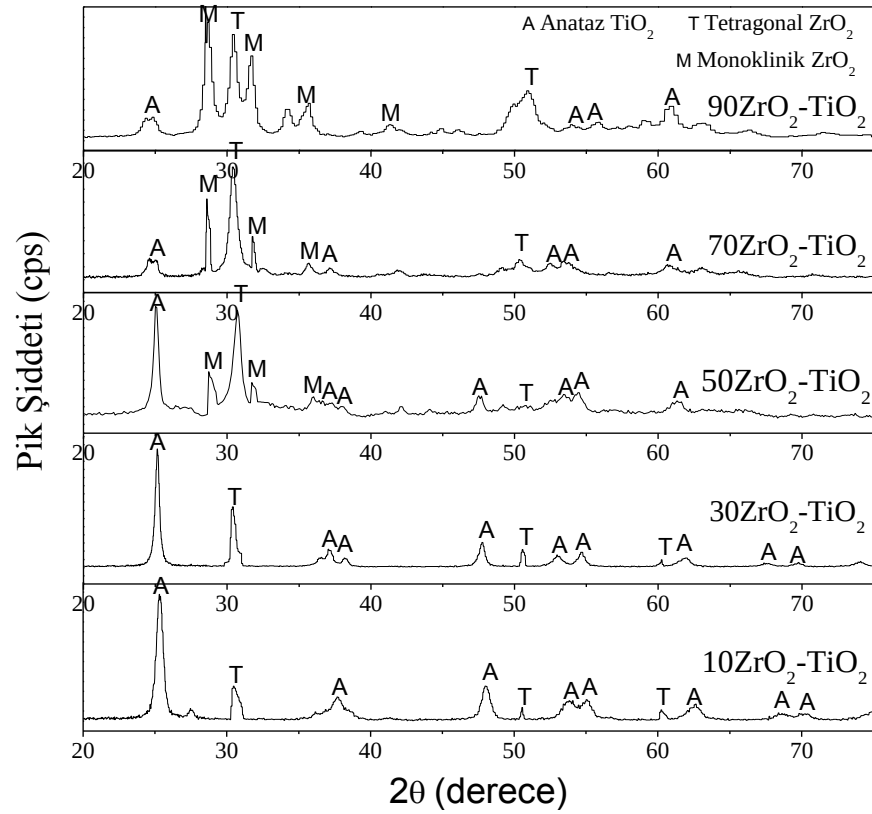
\*SSD=Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan katalizör

Katalizörlerin XRD diyagramlarında 25.4 (1 0 1), 37.0 (1 0 3), 37.9 (0 0 4), 38.6 (1 1 2), 47.9 (0 0 0), 54.0 (1 0 5), 55.2 (2 1 1), 62.9 (2 0 4), 68.9 (1 1 6), 70.4 (2 2 0), 75.2 (2 1 5), 76.2 (3 0 1) ve 83.1 (2 2 4) 2 $\theta$  açılarında ortaya çıkan pikler anataz TiO<sub>2</sub>’ye, 30.02 (1 0 1), 35.0 (0 0 2), 50.41 (1 1 2) ve 60.0 (2 1 1) açılarında ortaya çıkan pikler tetragonal ZrO<sub>2</sub>’ye aittir. 24.4 (1 1 0), 28.52 (-1 1 1), 31.5 (1 1 1), 35.4 (1 0 2), 41, 45 (1 1 2), 50.4 (2 0 0), 55.8 (1 3 0) ve 60.0 (2 1 1) açılarında ortaya çıkan pikler ise monoklinik ZrO<sub>2</sub>’ye aittir. Literatürde ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> katalizörleriyle yapılmış çalışmalar dikkate alındığında pik dağılımının benzer olduğu gözlenmektedir (Wu ve diğ., 2005; Allahkarami ve diğ., 2011).



**Şekil 4.1:** Farklı hazırlama metodları ile hazırlanmış  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  ikili oksit ve saf  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  katalizörlerine ait XRD diyagramları.

Sol-jel, katı hal dağıtma ve emdirme yöntemleri ile hazırlanan  $30\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  katalizörlerinin XRD diyagramları, ortaya çıkan tüm fazlara ait karakteristik pikler Şekil 4.1’de görülmektedir. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan  $30\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  katalizörüne ait XRD diyagramının, tetragonal  $\text{ZrO}_2$  (JCPDS (88-1007)) ve anataz  $\text{TiO}_2$  (JCPDS (21-1272)) kristal düzenine sahip  $\text{ZrO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$ ’den oluştuğu görülmüştür. Bununla birlikte, katı hal dağıtma ve emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde ise tetragonal  $\text{ZrO}_2$  ve anataz  $\text{TiO}_2$  fazlarının yanı sıra monoklinik  $\text{ZrO}_2$  (JCPDS (37-1484)) yapısına ait pikler de ortaya çıkmıştır. Monoklinik ve tetragonal fazların miktarları Toyaras metodu ile hesaplanmıştır (Toyara ve diğ., 1984). Bu katalizörlerin kristal boyutları karşılaştırıldığında  $30\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ (SG) <  $30\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ (E) <  $30\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ (SSD) şeklinde bir sonuç elde edilmiştir.  $30\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  (SG) katalizöründe anataz  $\text{TiO}_2$ ’nin yanında sadece tetragonal  $\text{ZrO}_2$  fazın ortaya çıkması ve bu katalizörün kristal boyutunun katı hal dağıtma ve emdirme yöntemleriyle hazırlanan katalizörlere göre daha düşük olması aktivite açısından olumlu bir etki yaratmıştır.



**Şekil 4.2:** TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ikili oksit katalizörlerine ait XRD diyagramları.

Şekil 4.2’de görüldüğü üzere, sol-jel yöntemiyle ağırlıkça farklı oranlarda hazırlanan ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> katalizörlerinin XRD diyagramlarını incelediğimizde ZrO<sub>2</sub>’e TiO<sub>2</sub> ilavesi ile birlikte TiO<sub>2</sub> anataz yapısına ait pikler oluşmaya başlamıştır. İkili oksit yapısındaki TiO<sub>2</sub> miktarının artışıyla birlikte TiO<sub>2</sub>’e ait pikler keskinleşmeye ve pik şiddetleri artmaya başlarken, ZrO<sub>2</sub>’e ait pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Dolayısıyla TiO<sub>2</sub> katalizörüne ZrO<sub>2</sub> ilavesiyle TiO<sub>2</sub> yapısına ait kristal boyutunda azalma görülmüştür.

ZrO<sub>2</sub> miktarı yüksek olan 90ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ve 70ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ikili oksit katalizörlerinde dispersiyonun iyi gerçekleşmesi nedeniyle TiO<sub>2</sub> kristalizasyonunu engellemektedir. Benzer şekilde, yüksek TiO<sub>2</sub> içeriği de 30ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ve 10ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> katalizörlerinde ZrO<sub>2</sub> kristalizasyonunu engellemektedir. Bu durum Şekil 4.2’de XRD diyagramında görüldüğü üzere pik şiddetlerinden de anlaşılmaktadır. Elde edilen bu sonuçların literatürde yapılan çalışmalar ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır (Kokporka ve diğ., 2013).

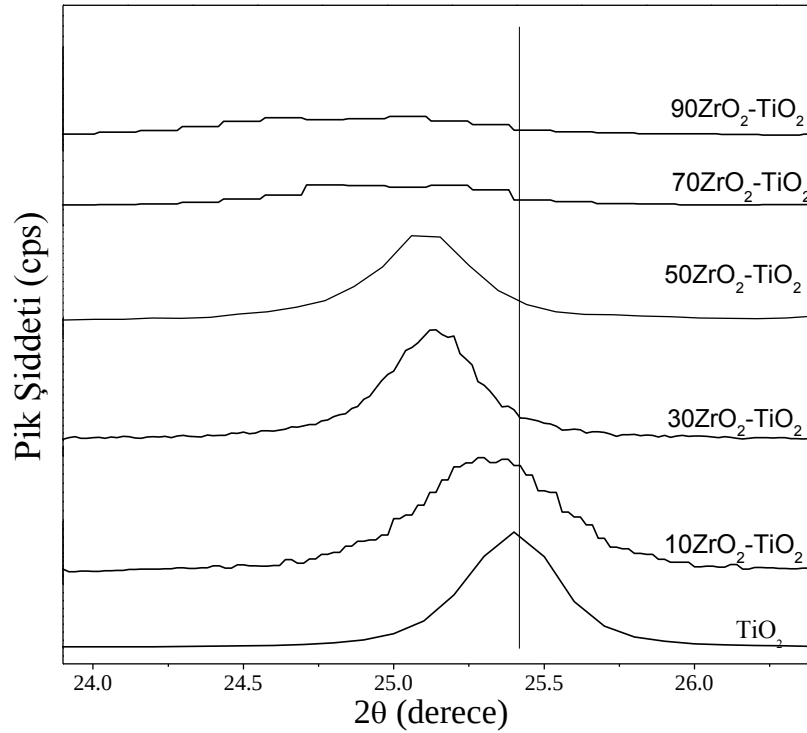
XRD diyagramları ve ortaya çıkan tüm fazlara ait karakteristik pikler incelendiğinde,  $\text{TiO}_2$ 'ye  $\text{ZrO}_2$  ilavesi ile anataz  $\text{TiO}_2$ 'nin kristal morfolojisinin değişmediği anlaşılmıştır. Düşük  $\text{ZrO}_2$  yüklemelerinde (10,30) katalizörlerin anataz kristal düzenine sahip  $\text{TiO}_2$  ve tetragonal  $\text{ZrO}_2$  ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır. Ancak %30'dan yüksek  $\text{ZrO}_2$  yüklemelerinde (50, 70, 90) anataz kristal düzenine sahip  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{ZrO}_2$ 'ye ait tetragonal fazın yanında monoklinik  $\text{ZrO}_2$  fazına ait pikler de ortaya çıkmıştır. Toyaras metodu ile hesaplanan bu farklı kristal yapıların dağılımı da aktive üzerinde değişim yaratmıştır.

$30\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  ve  $10\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  ikili oksit yapılarında bulunan anataz  $\text{TiO}_2$ 'nin yanında tetragonal  $\text{ZrO}_2$  fazın varlığı aktivite açısından, benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyonunu diğer katalizörlere kıyasla olumlu yönde etkilemiştir.  $90\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $70\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $50\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizörlerinde ise anataz  $\text{TiO}_2$ 'nin yanında monoklinik  $\text{ZrO}_2$  fazın varlığı aktivite açısından diğer ikili oksit katalizörlerine göre bir dezavantaj oluşturmıştır. Aktivite sonuçları ilerleyen kısımlarda detaylı olarak ele alınacaktır. Tetragonal  $\text{ZrO}_2$  metastable özelliğe sahiptir yani tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşümü sağlayacak enerji kendisinde mevcuttur.  $\text{TiO}_2$ 'ye düşük  $\text{ZrO}_2$  yüklemelerinde,  $\text{ZrO}_2$  daha kararlı bir tutum sergilerken yüksek  $\text{ZrO}_2$  yüklemelerinde faz değişikliği meydana gelmektedir. Bu faz değişiminin  $\text{ZrO}_2$ 'de %3-5 oranında hacim artışına, internal streslerin ve kırıkların oluşmasına sebep olduğu Piconi ve diğ.(1999)'in  $\text{ZrO}_2$  yapısının faz dönüşümlerini ve kristalizasyonlarını inceledikleri çalışmalarında ifade edilmektedir. (Piconi ve diğ., 1999).

Chiara ve diğ. (2013) sol-jel yöntemiyle hazırladıkları  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  ikili oksit katalizörlerinin faz dönüşümlerini ve kristalizasyonunu inceledikleri bir çalışmada tetragonal  $\text{ZrO}_2$  ve anataz  $\text{TiO}_2$ 'in birlikte bulunduğu ikili oksit katalizörlerinin fotokatalitik proseslerde reaksiyonlar açısından önemli olduğunu ifade etmektedirler.

$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  ikili oksit katalizörlerine ait XRD diyagramları ayrıntılı olarak incelendiğinde  $\text{TiO}_2$  anataz 100'lük pikine ait ( $hkl = 101$ )  $2\theta$  değerlerinde kayma olduğu görülmüştür. Şekil 4.3'te  $\text{TiO}_2$  yapısında rastlanan  $2\theta = 25.4$  değerinin  $\text{ZrO}_2$  ilavesi ile daha düşük  $2\theta$  değerlerine kaydığı dikkati çekmektedir. Ancak, %50  $\text{ZrO}_2$  ilavesinden sonra yüksek  $\text{ZrO}_2$  ilavelerinde kaymanın artık devam etmediği görülmüştür.  $2\theta$

değerlerinin daha düşük açılara kayması Bragg kanununa göre kristal tabakalar arasındaki mesafenin arttığını göstermektedir.  $\text{TiO}_2$ 'nin kafes parametresindeki bu genişleme, Ti'ye (0.065 nm) göre daha yüksek iyonik çapa sahip olan zirkonyum iyonlarının (0.072 nm)  $\text{TiO}_2$  kafes yapısına girmesinden kaynaklanmaktadır. (Paipitak ve diğ., 2013).  $\text{Zr}^{+4}$  iyonlarının  $\text{TiO}_2$  kafes yapısına girmesi ile kristal boyut azalmıştır. Yüksek  $\text{ZrO}_2$  içeriği, ikili oksit katalizöründe  $\text{TiO}_2$  kristallenmesini engelleyerek katalizörün kristal boyutunu azaltmaktadır. Bu da yüzey alanının artmasına neden olmaktadır. Literatürde yapılan bir çalışmada sol-jel yöntemiyle hazırlanmış  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  ikili oksit katalizöründe Zirkonyum içeriği (%5-40) arttıkça 2 $\theta$  değerlerinin daha düşük açılara kaydığı gözlenmiştir (Athapol ve diğ., 2006). Elde edilen bu sonuçların literatürde yapılan çalışmalar ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır (Gao ve diğ., 2010; Athapol ve diğ., 2006).



Şekil 4.3:  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  ikili oksit katalizörlerine ait XRD diyagramlarındaki kayma.

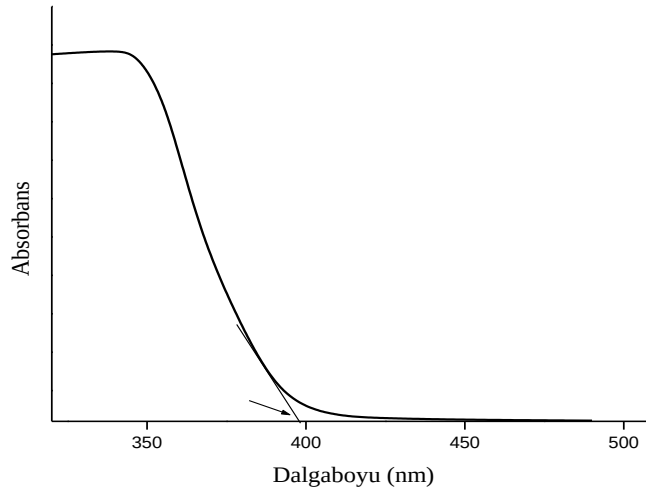
#### 4.1.3. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin bant boşluğu enerjileri difüz reflektans spektroskopisi (DRS) ile aydınlatılmıştır.

Analizler Shimadzu UV-3600 marka cihazda yapılmış olup reflektans spektrumları 200-800 nm arasında alınmıştır. Elde edilen % Reflektans değerlerine 4.2'deki eşitlik uygulanmış ve Kubelka-Munk dönüşümü yapılarak absorptans değerlerine geçilmiştir (Fuller ve Griffiths, 1978).

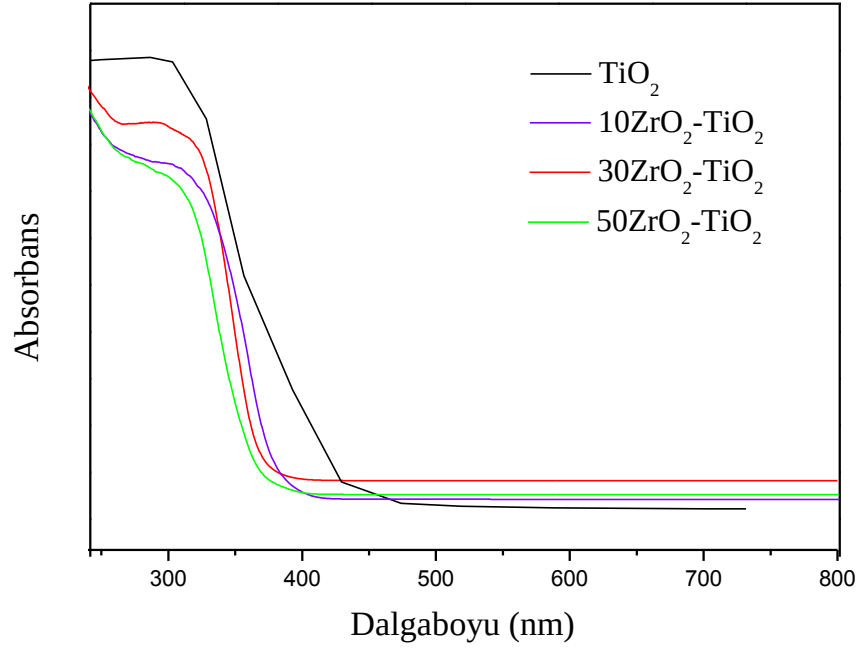
$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad R = \text{Reflektans} \quad (4.2)$$

Şekil 4.4'te görüldüğü üzere absorptans ile dalgaboyu arasında çizilen grafikte oluşan eğriden x eksenine çekilen teğetin x eksenini kestiği noktadaki dalgaboyu değeri okunmuştur. Okunan değer “Bant boşluğu enerjisi= 1240/Dalgaboyu” (Hisieh ve diğ., 2009) eşitliğinde yerine konularak malzemenin bant boşluğu enerjisi hesaplanmıştır.



**Şekil 4.4:** Örnek bir DRS spektrumu.

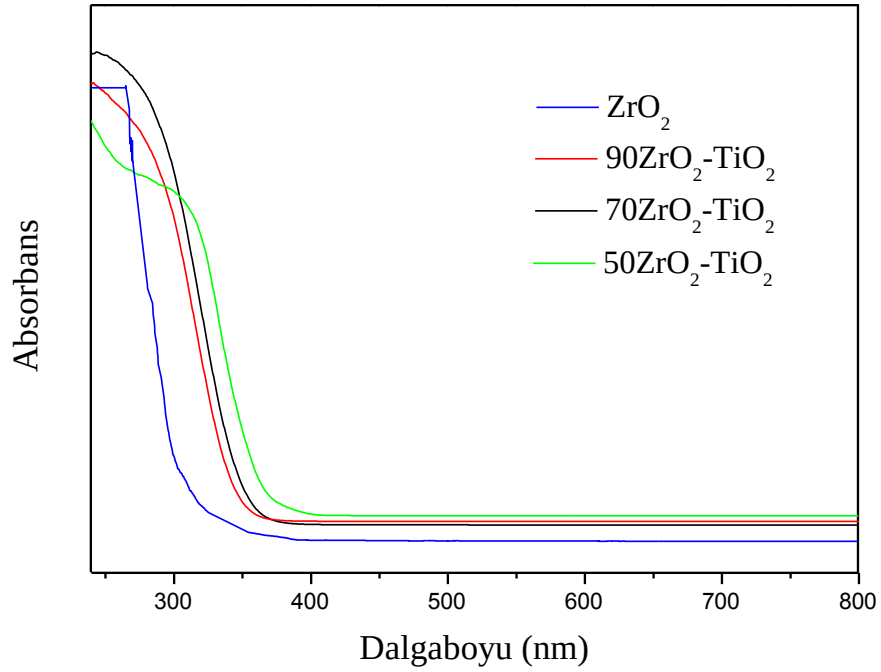
TiO<sub>2</sub> ve farklı oranlarda hazırlanmış ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> katalizörlerine ait spektrumlar Şekil 4.5'de görülmektedir.



**Şekil 4.5:**  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  ikili oksit katalizörlerine ait DRS diyagramları.

$\text{TiO}_2$  katalizörüne  $\text{ZrO}_2$  ilavesinin artması ile daha düşük dalgalıylarına doğru kaymanın gerçekleştiğı görölmektedir. Kaymanın daha düşük dalga boylarına doğru olması ile bant boşluğu enerjilerinde bir artış gözlenmiştir. Bu artışın nedeninin  $\text{ZrO}_2$ 'in yüksek olan bant boşluğu enerjisinden kaynaklandığı düşünölmektedir.

Şekil 4.6'de,  $\text{ZrO}_2$  ve  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  ikili oksit karışımlarına ait DRS diyagramlarından  $\text{ZrO}_2$ 'e  $\text{TiO}_2$  katkısıyla birlikte absorbansın daha yüksek dalga boylarına doğru kaydığı ve dolayısıyla bant boşluğu enerjisinde düşüş olduğı görölmüştür. Yapıya katılan  $\text{TiO}_2$  miktarı arttıkça kayma artmakta ve dolayısıyla bant boşluğu enerjisindeki düşüş de artmaktadır.



**Şekil 4.6:** ZrO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ikili oksit katalizörlerine ait DRS diyagramları.

Gao ve diğ. (2009)'nin bisfenol A'nın fotokatalitik bozunmasını inceledikleri çalışmalarında farklı oranlarda ZrO<sub>2</sub> içeren ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> katalizörlerini sol-jel metoduyla hazırlanmış ve difüz reflektans spektroskopisi ile bant boşluğu enerjisini hesaplamışlardır. TiO<sub>2</sub>'e ZrO<sub>2</sub> katılmasıyla birlikte DRS spektrumlarında daha düşük dalgalınlara doğru kayma meydana gelmiştir. Bu kayma ZrTiO<sub>4</sub> oluşana kadar Zr içeriği arttıkça artmış; ancak ZrTiO<sub>4</sub> oluşumuyla birlikte dalga boyunda artma yerine bir miktar azalma olmuştur. Bu bağlamda hazırlanan katalizörlerdeki ZrO<sub>2</sub> içeriğinin artışıyla birlikte DRS spektrumlarında meydana gelen kayma literatürde yapılan çalışmayla örtüşmektedir.

DRS diyagramlarından elde edilen sonuçlar değerlendirilerek hazırlanan katalizörlerin bant boşluğu enerjileri Tablo 4.3'te gösterilmiştir.

**Tablo 4.3:** TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve ikili oksit katalizörlere ait bant boşluğu enerjileri.

| Katalizör Kodu |                                           | Bant boşluğu enerjisi (eV) |
|----------------|-------------------------------------------|----------------------------|
| Sol-jel        | TiO <sub>2</sub> (Degussa P25)            | 3,12                       |
|                | TiO <sub>2</sub>                          | 3,09                       |
|                | 10ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>      | 3,10                       |
|                | 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>      | 3,12                       |
|                | 50ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>      | 3,15                       |
|                | *E 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>   | 3,14                       |
|                | *SSD 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> | 3,17                       |
|                | ZrO <sub>2</sub>                          | 4,59                       |
|                | 90ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>      | 3,30                       |
|                | 70ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>      | 3,24                       |
|                | 50ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>      | 3,15                       |

\*E= Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizör

\*SSD= Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan katalizör

Neppolian ve diğ. (2007), yaptıkları çalışmada ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ikili oksit karışımlarına bant boşluğu enerjilerini hesaplamış ve TiO<sub>2</sub>'e ZrO<sub>2</sub> katılmasıyla birlikte bant boşluğu enerjisinin arttığı, ZrO<sub>2</sub>'e TiO<sub>2</sub> katılmasıyla birlikte bant boşluğu enerjisinin azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca ticari TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) katalizörü ile hazırladığımız TiO<sub>2</sub>'nin bant boşluğu enerjisinin birbirine yakın olduğu görülmüştür.

Bu bağlamda hazırladığımız katalizörlere ait elde ettiğimiz bant boşluğu enerjileri arasındaki ilişki literatür ile uyum içerisindedir.

#### 4.1.4. Fourier Infrared Dönüşümü (FTIR) Spektroskopisi Sonuçları

FTIR analizi hazırlanan katalizörlerin yapısında bulunan bağların ve gerilmelerin ispatlanması ve fotokatalitik reaksiyonlarda önem taşıyan hidroksil grubunun belirlenmesi amacıyla yapılmış ve dalga boyunun bir fonksiyonu olarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

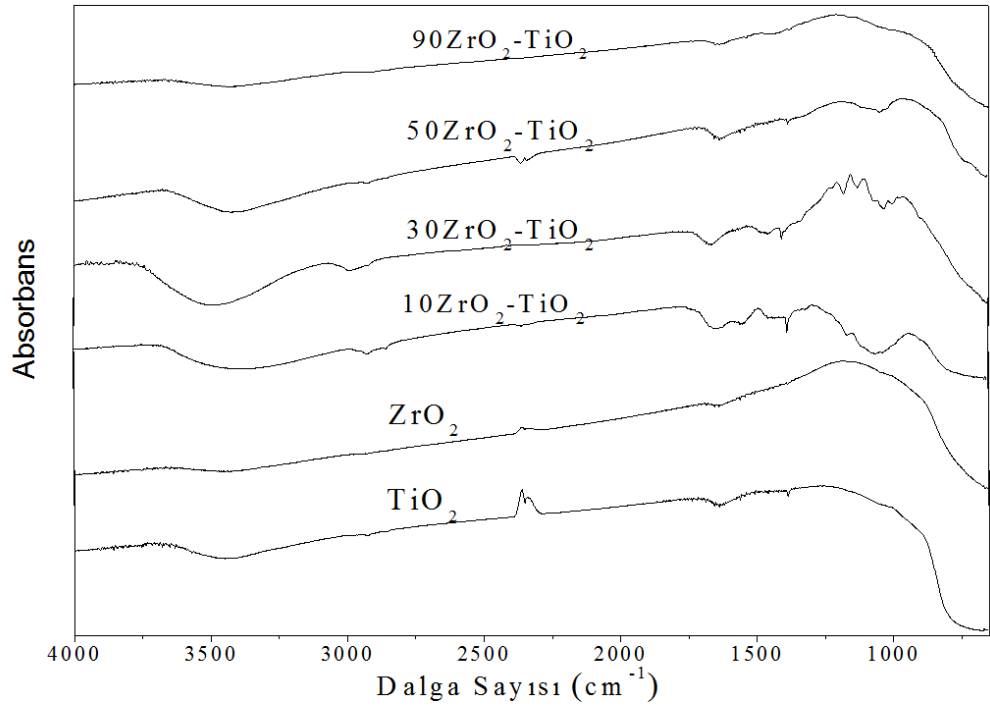
Şekil 4.7'deki sol-jel yöntemiyle hazırlanan ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ikili oksit ve ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> katalizörlerine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde 3400 cm<sup>-1</sup> civarında ortaya çıkan geniş pik ve 1635 cm<sup>-1</sup> civarında ortaya çıkan keskin pik, hidroksil (-OH) grubu

varlığını göstermektedir (Neppolian ve diğ., 2007). Ağırlıkça %30  $ZrO_2$  yüklemesine kadar ikili oksit karışımlarında  $-OH$  konsantrasyonunda artış olmuştur. Bu orandan sonra konsantrasyon değerinde bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Dolayısıyla sentezlenen katalizörler arasında,  $30ZrO_2-TiO_2$  katalizörünün  $OH^-$  grup konsantrasyonunun diğerlerine göre daha yüksek olduğu anlaşılmış ve bu fazla  $OH^-$  miktarı da katalizörün aktivitesini olumlu yönde etkilemiştir. Ancak fotokatalitik aktivite sadece hidroksil grubu varlığı ile ilişkilendirilemez, partikül boyutu, BET yüzey alanı, katalizörün yapısı ve bant boşluk enerjisi gibi parametreler de fotokatalitik aktiviteyi etkilemektedir.

Ağırlıkça farklı oranlarda  $ZrO_2$  ile hazırlanmış  $ZrO_2-TiO_2$  ikili oksit katalizörlerine ait FTIR spektrumları benzer bir görünüm sergilemiştir. Literatürde yapılan çalışmalar dikkate alındığında  $1242\text{ cm}^{-1}$ ,  $1111\text{ cm}^{-1}$  ve  $1035\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan piklerin  $Ti-OH$  titreşim pikleri olduğu anlaşılmıştır (Bensaha ve diğ., 2012).  $1045\text{ cm}^{-1}$  civarında ortaya çıkan küçük pikler ise  $Zr-O$  bandına aittir (Fabiola ve diğ., 2008). Bununla birlikte, FTIR spektrumlarında  $3000\text{ cm}^{-1}$ - $2800\text{ cm}^{-1}$  aralığında ikili oksit katalizörlerin pik verdiği görülmüştür. Bu pikler katalizör  $C-H$  gerilmelerine aittir ve katalizörün yüzeyinde adsorblanmış küçük hidrokarbon safsızlıklarını göstermektedir (Ferguson ve diğ., 2004).

$TiO_2-ZrO_2$  katalizörlerinde saf  $TiO_2$  ve  $ZrO_2$ 'ye göre  $1539$ ,  $1441$ ,  $1363$  ve  $1357\text{ cm}^{-1}$ 'de ek pikler ortaya çıkmıştır. Bu sonuç,  $ZrO_2$ 'nin  $TiO_2$  ile etkileşimi sonucunda ortaya çıkan yeni aktif sitelerin ortaya çıkışını desteklemektedir. Bu farklı yapının ikili oksit katalizörlerinin fotokatalitik aktivitesi üzerinde iyileştirici rol oynadığı düşünülmektedir (Manriquez ve diğ., 2004).

Manriquez ve diğ. (2004)'i, ağırlıkça %10, 50 ve 90  $ZrO_2$  içeren  $TiO_2-ZrO_2$  katalizörlerini sol jel yöntemiyle sentezleyip yapılarını aydınlatmışlardır.  $TiO_2-ZrO_2$  katalizörlerine ait FTIR spektrumlarında saf  $TiO_2$  ve  $ZrO_2$ 'ye göre yeni temel sitelerin ( $1539$ ,  $1441$ ,  $1250$ ,  $1259$ ,  $1363$ ,  $1357$ ,  $1565$ ,  $1612\text{ cm}^{-1}$ ) oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu sonucun  $ZrO_2$ 'nin  $TiO_2$  ile birleşiminden kaynaklandığını açıklamışlardır.



Şekil 4.7:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ve ikili oksit katalizörlere ait FTIR spektrumu.

#### 4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

Emdirme, katı hal dağıtma ve sol-jel yöntemleriyle hazırlanan  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  ikili oksit katalizörlerinin SEM analizleri yapılarak tane boyutları incelenmiştir. Bu katalizörlere ait SEM görüntüleri Şekil 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12’de verilmiştir. Katalizörlere ait ortalama tane boyutları hesaplanarak Tablo 4.4’te gösterilmiştir.

Emdirme yöntemi ile hazırlanan  $30\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizöründe tanelerin yüzeyde aglomere olduğu anlaşılmış ve kesin bir tane boyutu hesaplanamamıştır. Bu katalizörde gözenekler tamamen kapanmış ve gözeneksiz yapı oluşmuştur. Katı hal dağıtma yöntemi ile hazırlanan  $30\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizöründe ise parçacıkların büyük ölçüde aglomerasyona uğradığı ve emdirme yönteminden farklı olarak düzensiz, oldukça iri taneli yapıların söz konusu olduğu görülmüştür. Dolayısıyla yüzeyin tane boyutu açısından homojen olmadığı anlaşılmıştır.

Diğer iki yönteme kıyasla, sol-jel yöntemi ile hazırlanan  $30\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizörüne ait SEM görüntüleri incelendiğinde tane etkileşimleri dikkati çekmektedir. Bu katalizörün emdirme ve katı hal dağıtma yöntemleriyle hazırlanan katalizörlere göre küçük ve belirgin tane yapısına sahip olduğu ve tanelerin karışık oksit yapısı içerisinde iyi bir

dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu sonuç  $ZrO_2$  ve  $TiO_2$  tanelerinin kuvvetli etkileşimini desteklemektedir. Yüzeyde homojen bir dağılım mevcut olup, tane boyutu 28-32 nm civarında ölçülmüştür. Gerek homojen yapının varlığı ve gerekse küçük tane boyutu fotokatalitik aktivite üzerine olumlu bir etki sağlamıştır.

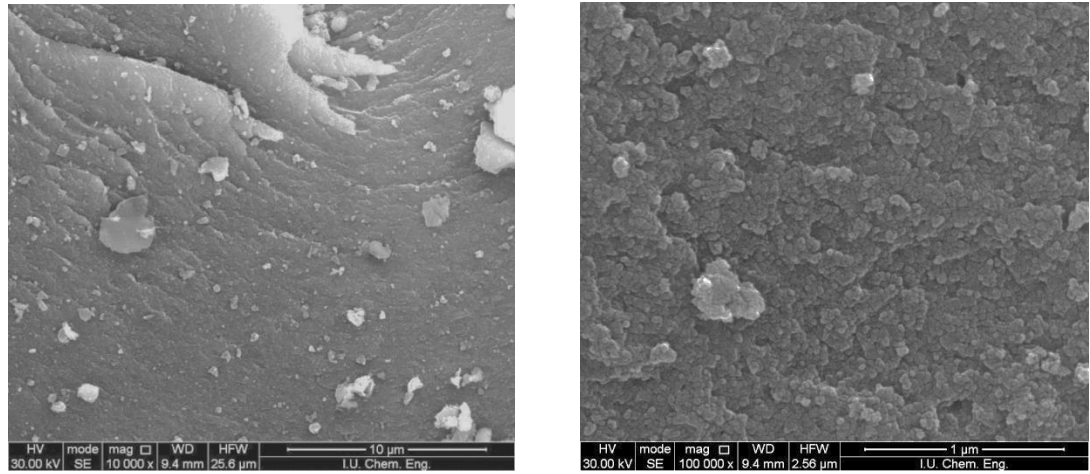
Emdirme ve katı hal dağıtma yöntemleriyle hazırlanan katalizörlerde taneler arası açıklıkların az olması BET yüzey alanının sol-jel yöntemi ile hazırlanmış katalizörden daha düşük olmasını açıklamaktadır. Bu sonuçlar farklı hazırlama yönteminin katalizör tane boyutu, morfolojisi ve dağılımı üzerinde oldukça etkili olduğunu göstermektedir.

Literatürde yapılan bir çalışmada  $ZrO_2$ - $TiO_2$  katalizörleri çöktürme ve hidrotermal yöntemler ile sentezlenmiş ve SEM görüntüleri incelendiğinde katalizör hazırlama yönteminin katalizör morfolojisini etkilediği belirtilmiştir (Tomar ve diğ., 2013). Yapılan başka bir çalışmada  $VO(PO_3)_2$  katalizörünün SEM görüntüleri incelenmiş ve aglomerasyona uğramış bir yapı gözlenmiştir. Aglomerasyona uğramış yapının, katalizör yüzey alanını düşürdüğü belirtilmiştir (Behera ve diğ., 2012).

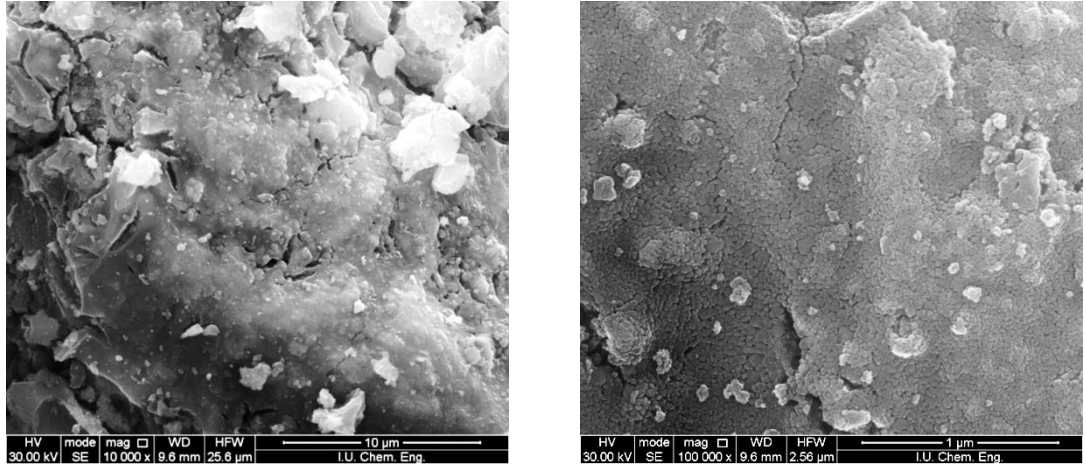
Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10 incelendiğinde sol-jel yöntemiyle hazırlanan  $ZrO_2$ - $TiO_2$  katalizörlerinde ağırlıkça  $ZrO_2$  miktar değişiminin de tane boyutu ve dağılımı üzerinde oldukça etkili olduğu anlaşılmıştır.  $ZrO_2$  içeriğinin artması ile  $90ZrO_2$ - $TiO_2$  katalizöründe küçük tanelerin içiçe olduğu ancak yapının aglomerasyona doğru gittiği görülmektedir.  $10ZrO_2$ - $TiO_2$  ve  $30ZrO_2$ - $TiO_2$  ikili oksitlere ait SEM görüntülerinden, katalizörler arasında tane boyutları açısından önemli bir fark olmadığı anlaşılmıştır. Ancak her iki katalizörde de taneciklerin birbirlerine olan etkileşimleri dikkati çekmektedir.  $30ZrO_2$ - $TiO_2$  katalizöründe  $10ZrO_2$ - $TiO_2$  katalizörüne göre tanelerin birbirine olan etkileşiminin daha fazla olduğu görülmüştür.  $30ZrO_2$ - $TiO_2$  katalizörünün  $10ZrO_2$ - $TiO_2$  ve  $90ZrO_2$ - $TiO_2$  katalizörlerine göre partiküllerinin daha yüksek bir dağılım göstermesi ve homojen yapının varlığı fotokatalitik aktivite üzerine olumlu bir etki sağlamıştır. Katalizörlere ait ortalama tane boyutları hesaplanarak Tablo 4.4'te gösterilmiştir. Tane boyutlarının  $90ZrO_2$ - $TiO_2$  <  $30ZrO_2$ - $TiO_2$  <  $10ZrO_2$ - $TiO_2$  sırasında olduğu anlaşılmıştır. SEM analizi sonuçlarında elde edilen tane boyutlarının XRD analizi sonrası elde edilen kristal boyutlar ile uyum içersinde olduğu görülmüştür.

Literatürde yapılan bir çalışmada hidrotermal yöntemle 10/90%  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , 30/70%  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , 40/60%  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , 60/40%  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , 70/30%  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , 90/10%  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  katalizörleri sentezlenmiş, katalizörlerin yapısal ve optik özellikleri aydınlatılmıştır. Bu katalizörlerin SEM görüntüleri incelendiğinde 70/30%  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  katalizörünün diğerlerine göre daha parçalı bir yapıda olduğu, özellikle yüksek  $\text{ZrO}_2$  içerikli katalizörlerin genelinde aglomerasyonun hakim olduğu belirtilmiştir (Tomar ve diğ., 2013).

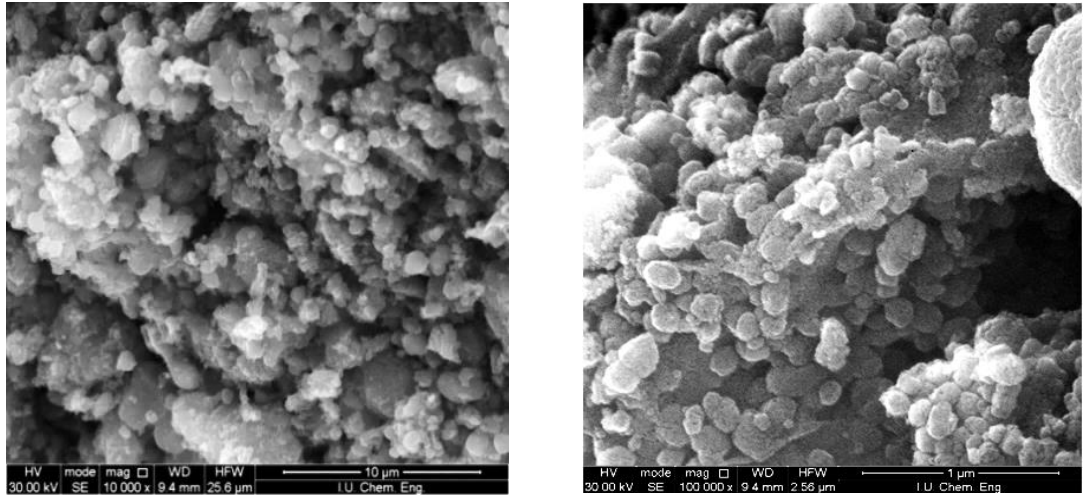
Kim ve diğ. (2009)'nın polimer kompleks çözeltisi ile hazırladıkları  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizörüne  $\text{ZrO}_2$  ilavesinin etkisini araştırmışlardır. Hazırladıkları katalizörlerin TEM görüntüleri incelendiğinde  $\text{ZrO}_2$  miktarı arttıkça katalizör tane boyutunda küçülme olduğunu ve  $\text{ZrO}_2$ 'nin kristal büyümeyi engelleyici bir rol oynadığını belirtmişlerdir (Kim ve diğ., 2010).



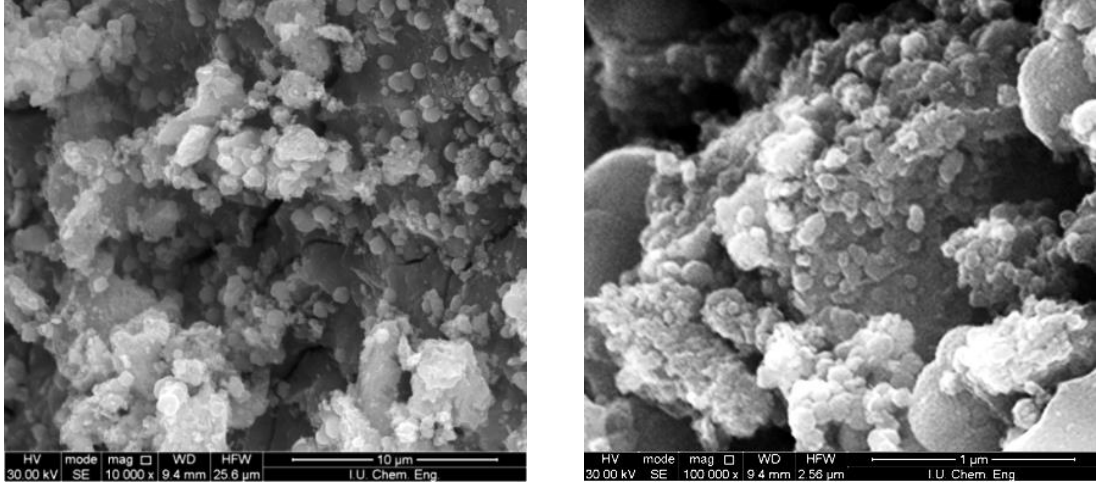
**Şekil 4.8:** Emdirme yöntemiyle hazırlanan 30 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizörüne ait SEM görüntüleri; 10000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).



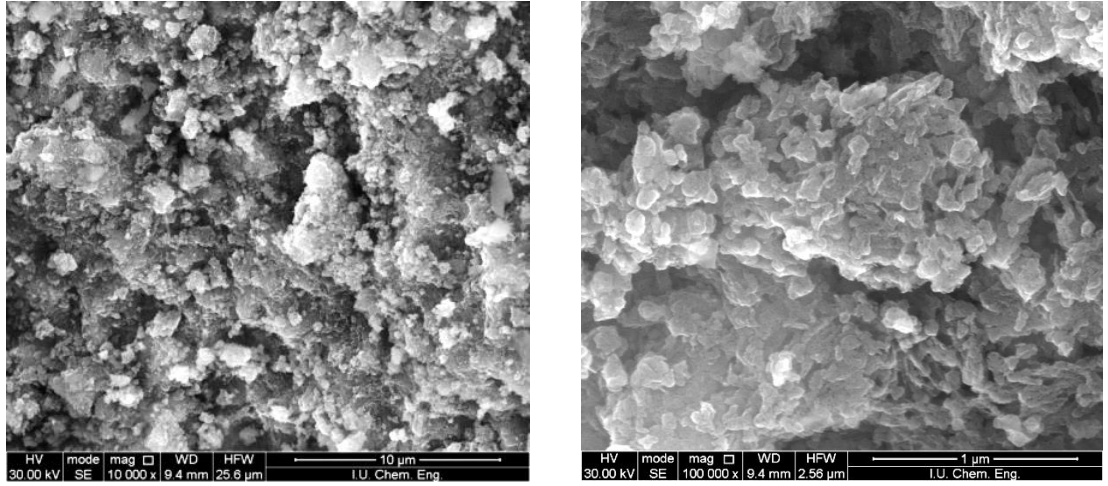
Şekil 4.9: Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan  $30\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizörüne ait SEM görüntüleri; 10000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).



Şekil 4.10: Sol-jel yöntemiyle hazırlanan  $30\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizörüne ait SEM görüntüleri; 10000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).



**Şekil 4.11:** Sol-jel yöntemiyle hazırlanan  $10\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizörüne ait SEM görüntüleri; 10000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).



**Şekil 4.12:** Sol-jel yöntemiyle hazırlanan  $90\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizörüne ait SEM görüntüleri; 10000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).

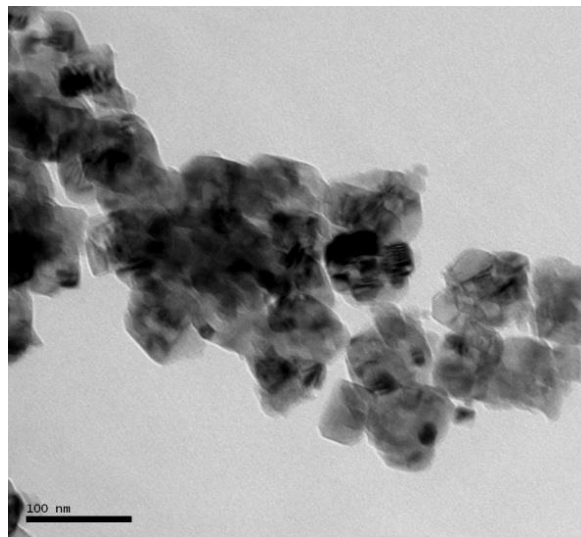
**Tablo 4.4:** SEM görüntülerinden hesaplanan tane boyutları.

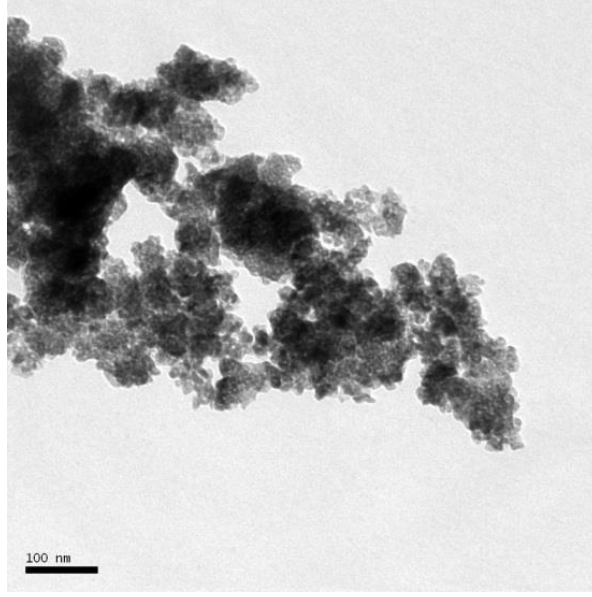
| Katalizör Kodu                               | Ortalama Tane Boyutu (nm) |
|----------------------------------------------|---------------------------|
| 10ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>         | 30-35                     |
| 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>         | 28-32                     |
| 90ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>         | 25-22                     |
| 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> SSD     | -                         |
| 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> Emdirme | -                         |

#### 4.1.6. Transmisyon Elektron Mikroskobu (Tem) Analizi Sonuçları

Hazırlanan katalizörlerden TiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> katalizörlerine ait yüzey morfolojisi ayrıntılı olarak TEM analizi ile aydınlatılmış ve tane boyutları incelenmiştir. Bu katalizörlere ait TEM görüntüleri Şekil 4.13 ve 4.14’te verilmiştir.

Saf TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait TEM görüntüsünde, homojen bir dağılım mevcut olup tanelerin kübik şekilde dizildiği görülmektedir. Ortalama tane boyut 55-65 nm olarak belirlenmiştir. ZrO<sub>2</sub> katalizörüne ait TEM görüntüsünde ise katalizör tanelerinin TiO<sub>2</sub>’ye göre çok daha küçük yapıda olduğu görülmektedir. ZrO<sub>2</sub> katalizörüne ait tane boyutu 6 nm olarak bulunmuştur. TEM analizi sonuçlarında elde edilen tane boyutlarının XRD analizi sonrası elde edilen kristal boyutlar ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

**Şekil 4.13:** TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait TEM görüntüsü.



Şekil 4.14: ZrO<sub>2</sub> katalizörüne ait TEM görüntüsü.

#### 4.2 BENZİL ALKOL'ÜN FOTOKATALİTİK OLARAK OKSİDASYON REAKSİYONLARININ SONUÇLARI

Tez çalışması kapsamında, hazırlanan TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve ağırlıkça farklı oranlarda hazırlanmış TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ikili katalizörleri benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonlarında denenmiştir. Reaksiyon ortamından belirli aralıklarla örnek alınarak, benzil alkol konsantrasyonu ve yan ürünler HPLC ve GC cihazlarında takip edilmiştir.

Benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonunda karanlıkta bekletme süresi, farklı ışık kaynakları, başlangıç benzil alkol konsantrasyonu, katalizör miktarı, başlangıç çözelti pH'ı, çözücü etkisi gibi parametrelerin etkisi incelendikten sonra optimum reaksiyon koşulları belirlenmiş ve hazırlanan tüm katalizörler bu şartlar altında denenmiştir.

TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ikili oksit karışımları farklı yöntemlerle hazırlanarak TiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub>'in fotokatalitik aktiviteleri karşılaştırılmıştır.

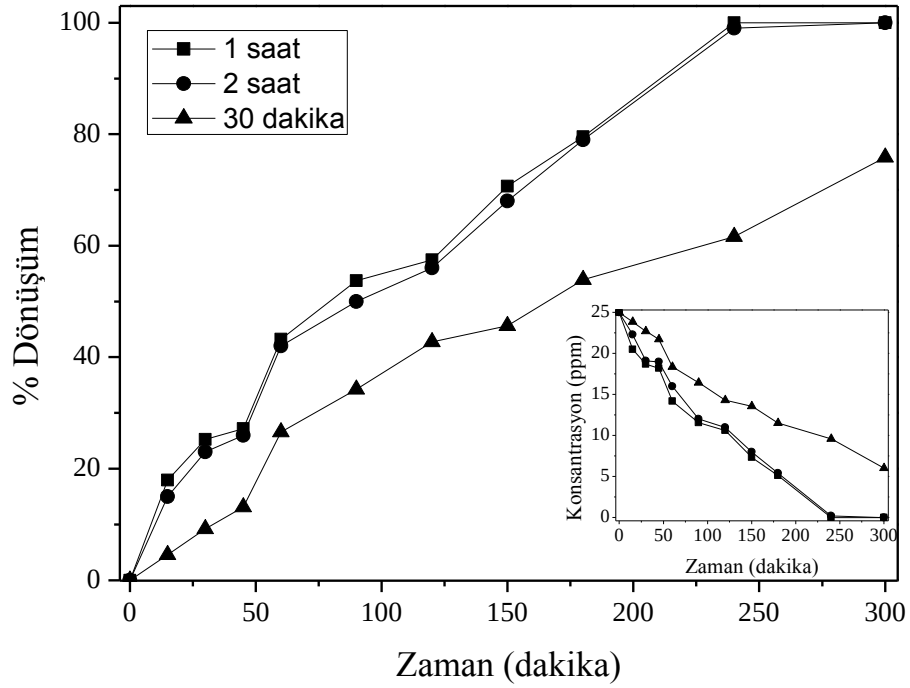
#### 4.2.1. ZrO<sub>2</sub> Katalizörleri ile Yapılan Reaksiyonların Sonuçları

##### 4.2.1.1. *Karanlıkta Bekletme Süresinin Benzil Alkol'ün Fotokatalitik Oksidasyonu Üzerine Etkisi*

Fotokatalitik reaksiyonlarda ışık açılıp reaksiyon başlatılmadan evvel katalizör ile oksidasyonu gerçekleştirilecek malzemenin adsorpsiyonunu sağlayabilmek amacıyla bir süre karanlıkta karıştırma işlemi yapılmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalarda 30 ve 120 dakika aralığında karanlıkta bekletme süreleri uygulanmıştır. Karanlıkta bekletme süresinin fotokatalitik bozunmaya etkisini inceleyip karşılaştıran bir çalışma olmamıştır. Karanlıkta bekletme süresi adsorpsiyon dengesine ulaşıncaya kadar devam eder (Carpio ve diğ., 2005).

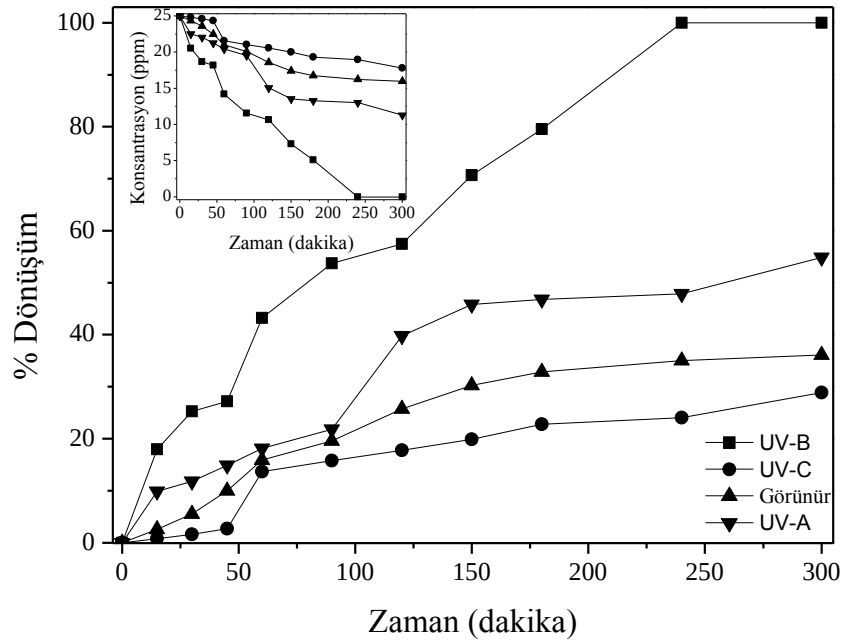
Bu çalışmada optimum reaksiyon koşullarını belirlemek üzere öncelikle karanlıkta bekletme süresi tayini yapılmıştır. Bu amaçla 25 ppm (mg/L)'lik benzil alkol çözeltisini fotokatalitik olarak bozundurmak üzere 0.1 g ZrO<sub>2</sub> katalizörü kullanılmıştır. Aynı reaksiyon şartlarında karanlıkta bekletme süresi 30 dakika, 1 saat ve 2 saat olacak şekilde ayrı ayrı reaksiyon yapılmış ve Şekil 4.15'deki sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 4.15'de görüldüğü üzere 30 dk karanlıkta bekletme süresiyle yapılan denemede adsorpsiyon işlemi tam olarak gerçekleşmediği için diğer iki denemeye göre daha düşük benzil alkol oksidasyonu ile karşılaşmıştır. 1 saat karanlıkta bekletme ve 2 saat karanlıkta bekletmenin ardından ışık verilmesiyle reaksiyon sonunda ise benzil alkol'ün benzaldehite dönüşüm miktarlarının birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuçla, adsorpsiyon işleminin tamamlanabilmesi için minimum 1 saatin yeterli olduğuna karar verilmiş ve yapılan tüm reaksiyonlarda karanlıkta bekletme süresi 1 saat olarak uygulanmıştır.



**Şekil 4.15:** Karanlıkta bekletme süresinin benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonuna etkisi.

#### 4.2.1.2. Farklı Işık Kaynaklarının Benzil Alkol'ün Fotokatalitik Oksidasyon Reaksiyonuna Etkisi

Bu çalışmada 25 ppm benzil alkol çözeltisinin 0,1 g  $ZrO_2$  katalizörü varlığında farklı ışık kaynakları (UV-B, UV-A, UV-C, Görünür ışık) kullanılarak foto-oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.16'da görüldüğü üzere en etkin sonuca UV-B ışıma varlığında ulaşıldığı ve 240 dakikada % 100 dönüşüm gerçekleştiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlar dikkate alınarak bundan sonraki çalışmalar UV-B ışıma varlığında gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.16:** Farklı ışık kaynaklarının benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonuna etkisi.

#### 4.2.1.3. Başlangıç Benzil alkol Konsantrasyonunun Benzil Alkol'ün Fotokatalitik Oksidasyonu Üzerine Etkisi

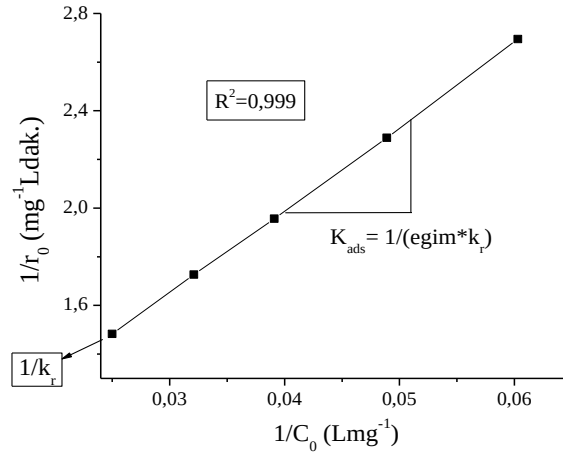
Literatürde yapılan bir çalışmada benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyonu üzerine başlangıç benzil alkol konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. 0,001-0,007 mol/L arasında 4 farklı konsantrasyonda çalışılmıştır. Genel olarak bu tür reaksiyonların yalancı birinci mertebeden (pseudo) kinetik modele uyumlu olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte başlangıç benzil alkol konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hız sabitlerinin azaldığı görülmüştür. Bu nedenle oksidasyon kinetiklerini incelemek üzere eşitlik (4.7)'da gösterilen Langmuir-Hinshelwood modeli tanımlanmıştır (Wenhua ve diğ., 2000).

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r K_{ads} c_0} + \frac{1}{k_r} \quad (4.7)$$

$r_0$ = Başlangıç reaksiyon hızı ( $\text{mg L}^{-1} \text{dk}^{-1}$ )

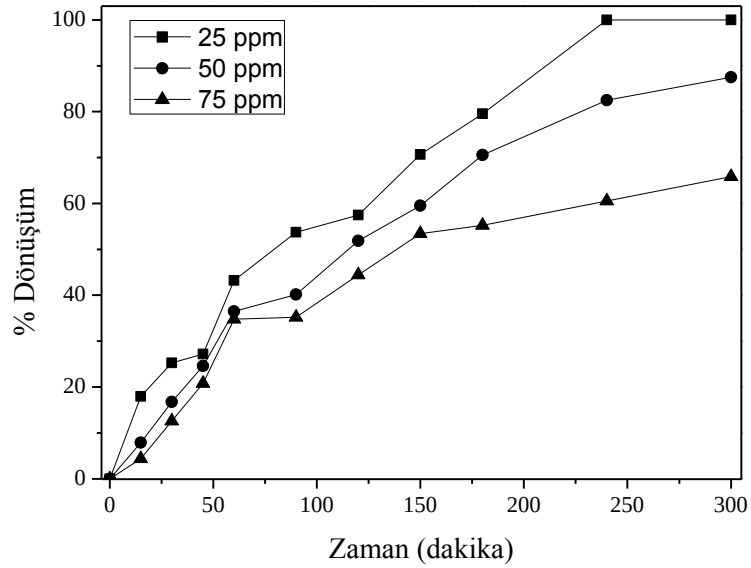
$k_r$ = Langmuir-Hinshelwood reaksiyon hız sabiti ( $\text{mg L}^{-1} \text{dk}^{-1}$ )

$K_{ads}$ = Langmuir adsorpsiyon sabiti ( $\text{L mg}^{-1}$ )



**Şekil 4.17:** Langmuir izotermi.

Bu tez çalışmasında optimum reaksiyon koşullarını belirlemek üzere 0.1 g ZrO<sub>2</sub> katalizörü varlığında, 1 saat karanlıkta karıştırmanın ardından ışığa verilerek 25, 50, 75 ppm'lik üç farklı konsantrasyonda benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonu takip edilmiştir.



**Şekil 4.18:** Başlangıç benzil alkol konsantrasyonunun fotokatalitik benzil alkol oksidasyon reaksiyonuna etkisi.

Şekil 4.18'de gösterilen sonuçlara göre uygulanan koşullar altında başlangıç benzil alkol konsantrasyonu arttıkça oksidasyon hızının azaldığı görülmüştür. Benzil alkol konsantrasyonunun artışıyla benzil alkol molekülleri ışığın önemli bir kısmını

absorplamakta ve bu durumda ışığın katalizör yüzeyine nüfuzunu azaltmaktadır (Shanthi ve diğ., 2013). Bu da, benzil alkol'ün benzaldehite dönüşümünün azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca eşitlik 4.7 kullanılarak hesaplanmış başlangıç reaksiyon hız sabitleri Tablo 4.5'de gösterilmiştir.

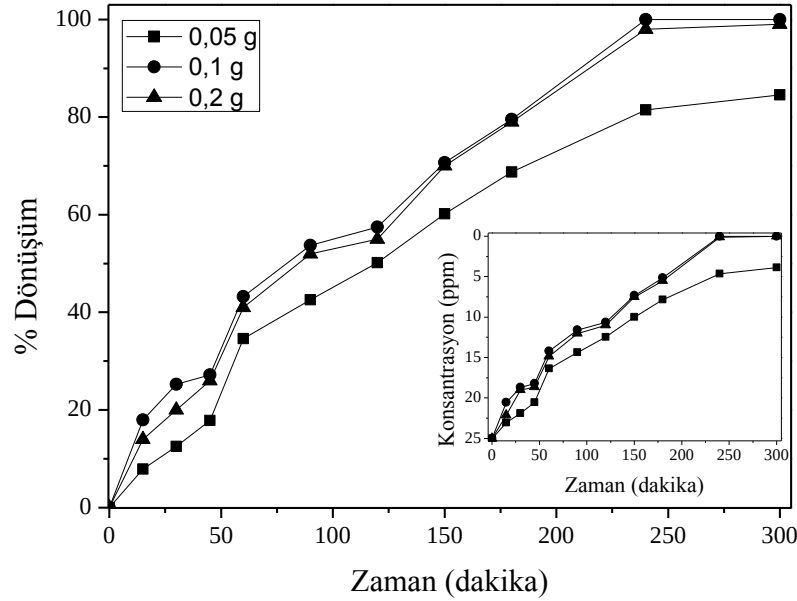
**Tablo 4.5:** Farklı başlangıç benzil alkol konsantrasyonlarında hesaplanan reaksiyon hız sabitleri.

| Başlangıç benzil alkol konsantrasyonu (ppm) | $k_r$ (L mg <sup>-1</sup> dak <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|---------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------|
| 25                                          | 0,64                                          | 0,902          |
| 50                                          | 0,41                                          | 0,915          |
| 75                                          | 0,30                                          | 0,921          |

Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak 25 ppm'lik benzil alkol çözeltisiyle çalışmanın daha uygun olacağına karar verilmiştir. Bundan sonra yapılan reaksiyonlarda 25 ppm'lik benzil alkol çözeltisi kullanılmıştır.

#### 4.2.1.4. Kullanılan Katalizör Miktarının Benzil Alkol'ün Fotokatalitik Oksidasyon Reaksiyonu Üzerine Etkisi

Bu tez çalışmasında optimum reaksiyon koşullarını belirlemek üzere 0.05 g, 0.1 g ve 0.2 g ZrO<sub>2</sub> katalizörü varlığında, 1 saat karanlıkta karıştırmanın ardından ışığa verilerek 25 ppm'lik benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyonu gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.19:** Kullanılan katalizör miktarının benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonuna etkisi.

Şekil 4.19’de görüldüğü üzere katalizör miktarı 0,05 g’dan 0,1g’a çıkarıldığında fotokatalitik etkinlikte bir artış söz konusu olmuştur. Ancak katalizör miktarı 0,1 g’dan 0,2 g’a çıkarıldığı zaman fotokatalitik etkinlikte kaydadeğer bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Yeteri miktarda  $ZrO_2$  yüklemesiyle ışığın tamamı absorplanabilmiş ancak daha fazla katalizör eklendiği zaman reaksiyon daha fazla ilerleyememiştir. Bu davranışa fotokatalizörlerde sıklıkla rastlanmaktadır. 0,05 g katalizör varlığında diğer miktarlara kıyasla daha düşük benzil alkol dönüşümü elde edilmesi katalitik sitelerin azlığından kaynaklanmaktadır.

Yapılan bir çalışmada benzil alkol’ün fotokatalitik oksidasyonunda kullanılan katalizör miktarının etkisi incelenmiştir. Fotokatalitik reaksiyonda, 10-40 mg arası katalizör miktarları denenmiş ve 30 mg’dan fazla olduğunda fotokatalitik reaksiyon hız sabitinde herhangi bir değişim olmadığı gözlenmiştir. 10-20 mg katalizör miktarlarında düşük dönüşümlerin meydana gelmesi katalitik sitelerin azlığından kaynaklandığı belirtilmiş ve çalışmada optimum katalizör miktarı 30 mg olarak belirlenmiştir (Vipin ve diğ., 2010).

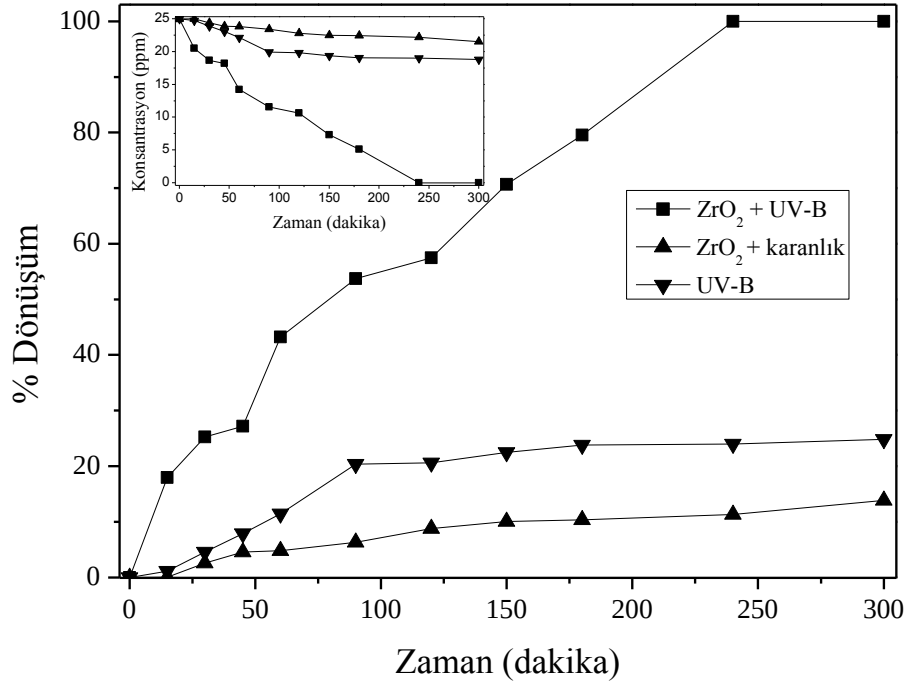
Yapılan diğer bir çalışmada ise,  $VO(PO_3)_2$  katalizörü hazırlanmış ve benzil alkol’ün foto-oksidasyonu incelenmiştir. Fotokatalitik reaksiyonlarda 0,01–0,07 g arası katalizör miktarları denenmiştir. Katalizör miktarı arttıkça, benzil alkol dönüşümü de artmış ancak katalizör miktarı 0,05 g’dan fazla olduğunda oksidasyon reaksiyon hız sabitinde herhangi bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle çalışmada optimum katalizör miktarı 0,05 g olarak belirlenmiştir. Bu durum, katalizör miktarı arttıkça daha fazla aktif sitelerin var olması ile açıklanmaktadır (Gobinda ve diğ., 2012).

Yaptığımız çalışmada 0,1 g katalizör kullanımıyla birlikte maksimum benzil alkol dönüşümü elde ettiğimizden dolayı bundan sonraki denemelerde kullanılan katalizör miktarı 0,1 g olacak şekilde belirlenmiştir.

#### **4.2.1.5. Fotoliz ve Adsorpsiyonun Benzil alkol’ün Fotokatalitik Oksidasyon Reaksiyonu Üzerine Etkisi**

Belirlenen reaksiyon parametreleri kullanılarak,  $ZrO_2$  katalizörü varlığında, katalizör kullanmadan sadece UV-B ışınması altında (fotoliz) ve  $ZrO_2$  katalizörü varlığında

herhangi bir ışık kaynağı olmadan (karanlık) reaksiyonlar ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlara ait aktivite değişimleri Şekil 4.20’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.20:** ZrO<sub>2</sub>+UV-B, ZrO<sub>2</sub>+karanlık, UV-B ortamlarının benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonuna etkisi.

Şekil 4.20 incelendiğinde karanlıkta ZrO<sub>2</sub> katalizörü varlığında benzil alkol'ün neredeyse hiç benzaldehite dönüşmediği görülmektedir. Sadece ışık ile gerçekleştirilen reaksiyonda ise 300 dakika sonunda %23 benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyonu gerçekleşmiştir. Ancak, UV-B ışına varlığında katalizör ilavesi ile hava oksijeni varlığında 240 dakikada tam dönüşüm gerçekleşmiştir.

Katalizör çalışmalarında kullanılan oksidanın ucuz olması, iyi okside edebilmesi, kolay bulunabilir olması, yan ürün oluşumunun az olması, çevreci olması ve katalizör olmadığı durumlarda inert olması gibi özelliklere sahip olması beklenir. Alkolilerin katalitik oksidasyonunda O<sub>2</sub> veya havayı kullanarak gerçekleştirilen reaksiyonlar, ekonomik ve çevresel nedenlerden ötürü önem taşımaktadır (Sheldon ve diğ., 2000). Hava oksijeni de ucuz ve tehlikesizdir. Havanın varlığında meydana gelen reaksiyonlarda atık meydana gelmez.

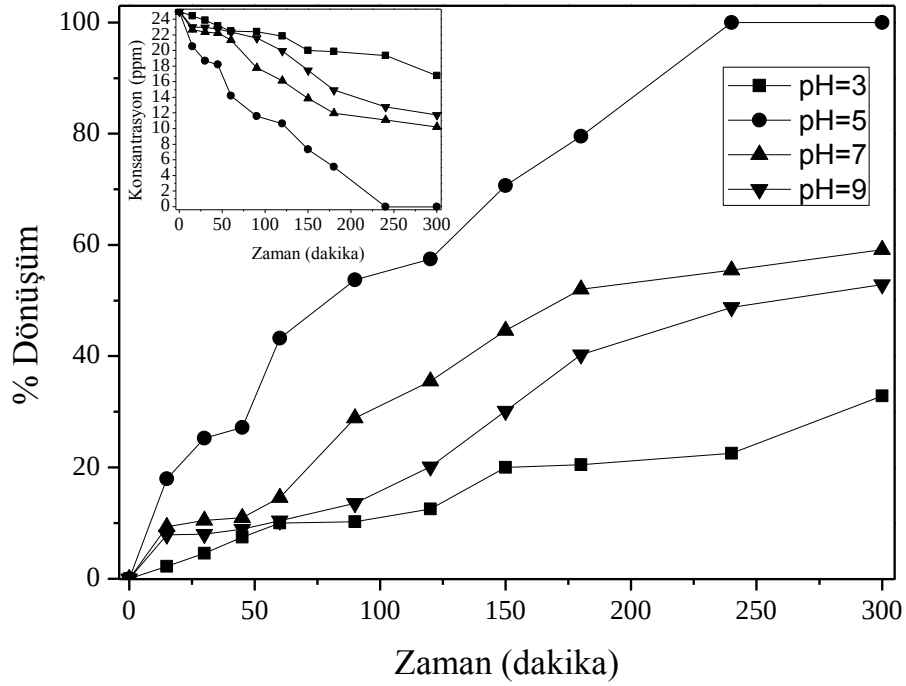
#### **4.2.1.6. Benzil Alkol'ün Fotokatalitik Oksidasyon Reaksiyonu Üzerine pH Etkisi**

Literatürde yapılan bazı çalışmalarda, kullanılan çözelti pH'ının fotokatalitik aktiviteyi etkilediği belirtilmiştir (Gao ve diğ., 2010; Silva ve Faria, 2009).

Fotokatalitik reaksiyonlarda, kullanılan çözeltinin başlangıç pH'ı fotokatalitik aktiviteyi etkileyen önemli parametreler arasındadır. pH'ın değiştirilmesi, katalizörün yüzey özelliklerinin değişmesine ve dolayısıyla hedef malzemenin adsorpsiyonuna etki edebilir ve bazen bozunma mekanizmasını değiştirebilir (Gao ve diğ., 2010).

Bu tez çalışmasında, şimdiye kadar yapılan tüm çalışmalarda çözeltinin pH'ı değiştirilmemiştir. Tüm reaksiyonlarda benzil alkol çözeltisi reaksiyona girmeden evvel ve girdikten sonra pH'ı kontrol edilmiş ve reaksiyon süresince pH=5 olarak ölçülmüştür.

Çözelti pH'ının fotokatalitik aktivite üzerine etkisini inceleyebilmek amacıyla, benzil alkol'ün fotokatalitik bozunmasında referans olarak seçilen  $ZrO_2$  katalizörü kullanılarak benzil alkol'ün farklı pH'larında fotokatalitik oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH'ının yanı sıra asidik pH=3, nötral pH=7 ve bazik pH=9 olan ortamlarda çalışılmıştır. Asidik ortamı sağlamak üzere 0.1 M HCl ve bazik ortamı sağlamak üzere 0.1 M NaOH kullanılmıştır. Elde edilen aktivite sonuçları Şekil 4.21'de görülmektedir.



**Şekil 4.21:** Fotokatalitik benzil alkol oksidasyonu üzerine pH etkilerinin karşılaştırılması.

Reaksiyon sonuçlarına göre pH=3, pH=7 ve pH=9 ortamın fotokatalitik oksidasyon üzerinde iyileştirici bir etkisi olmamıştır. Gerek oksidasyon hızı ve gerekse reaksiyon sonundaki benzaldehit dönüşümleri dikkate alındığında; pH=5 ortamında  $ZrO_2$  katalizörü ile 300 dakika sonunda % 100 oranında benzil alkol'ün benzaldehite dönüştüğü gözlenmiştir.

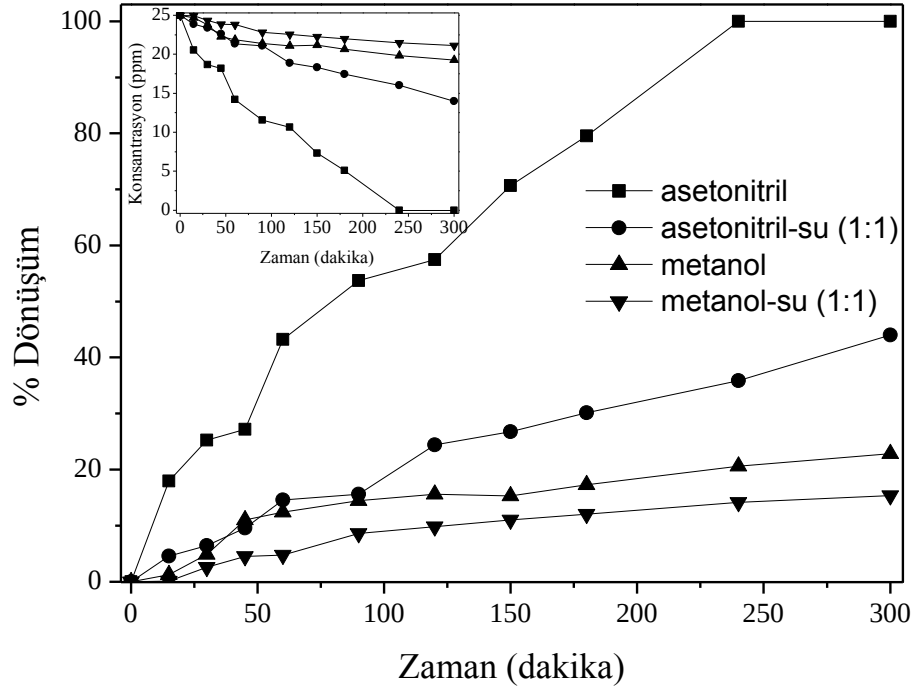
Literatürde yapılan bir çalışmada  $ZrO_2$ - $TiO_2$  katalizörü varlığında bisfenol A'nın fotokatalitik bozunma reaksiyonu çalışılmıştır. Yaptıkları çalışmalarda pH'ın 2'den 9'a doğru yükseltilmesiyle fotokatalitik aktivitede artış görülmüştür. pH=11 olduğunda ise aktivitede düşüş gözlenmiştir. Katalizörün pzc değeri (pzc=6.33)'nin ortam pH'sından düşük olması nedeniyle katalizör negatif yüklenmiştir. Bisfenol A'nın  $pK_a$  (9.6-10.2) değeri pH=11'den az olduğu için bisfenol A da negatif yüklenmiştir. Hem çözeltinin hem katalizörün negatif yüklenmesi ile birlikte itici bir güç meydana gelmiş ve bu da fotokatalitik aktiviteyi düşürmüştür (Gao ve diğ., 2010). Yaptığımız çalışmada ise pH'ın 5'den 10'a yükselmesiyle fotokatalitik aktivitede meydana gelen azalmanın Gao ve diğ. (2010)'nin yaptıkları çalışmada belirtilen etkilerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### **4.2.1.7. Benzil Alkol'ün Fotokatalitik Oksidasyon Reaksiyonu Üzerine Çözücü Etkisi**

Benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonlarında en önemli parametrelerden biri de çözücünün etkisidir. Çözücü seçiminde şu parametreler (Arenson ve diğ., 1990) önemlidir:

- a) fiziksel özellikler,
- b) kimyasal özellikler,
- c) maliyetin düşük olması,
- d) düşük zehirlilik.

Çözücünün fotokatalitik aktiviteye olan etkisini inceleyebilmek için çözücü olarak metanol, asetonitril, metanol-su (1:1) ve asetonitril-su (1:1) olan ortamlarda çalışılmıştır. Şekil 4.22'de elde edilen sonuçlara göre, metanol, metanol-su, asetonitril-su olarak seçilen çözücülerinin benzil alkol oksidasyonu üzerinde iyileştirici bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Ancak asetonitrilin benzil alkol fotokatalitik oksidasyon reaksiyonları için uygun bir çözücü olduğu saptanmıştır. Diğer çözücülerde düşük benzil alkol dönüşümlerinin meydana gelmesi, katalizördeki benzil alkol ve çözücü arasındaki rekabetçi adsorpsiyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu şekilde adsorbe edilen çözücü molekülleri tarafından, katalizörün aktif bölgelerinin bir kısmı işgal edilmektedir.



Şekil 4.22: Fotokatalitik benzil alkol oksidasyonu üzerine çözücü etkilerinin karşılaştırılması.

Yapılan bir çalışmada benzil alkol oksidasyonu farklı çözücüler (asetonitril, toluen, kloroform) içinde gerçekleştirilmiştir. Farklı çözücü kullanımının benzil alkol oksidasyonunda etkili olduğu ve çözücüler arasında asetonitril ile en iyi sonuca ulaşıldığı görülmüştür. Asetonitrilin polar yapıda ve yüksek dielektrik sabitine sahip oluşunun katalizör yüzeyindeki reaksiyonların adsorpsiyonu kolaylaştırdığı ve dönüşüm etkinliğini arttırdığı belirtilmiştir (Gobinda ve diğ., 2012).

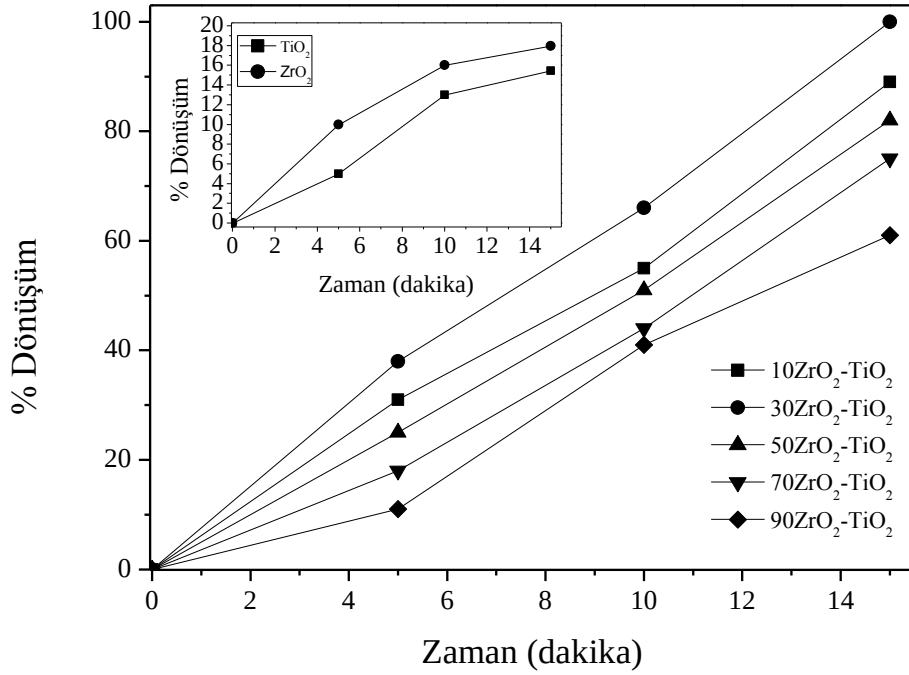
Başka bir çalışmada, benzil alkol oksidasyonu aseton, asetonitril, asetilaseton, klorobenzen, etilasetoasetat ve metanol gibi çözücülerde gerçekleştirilmiştir. Çözücüler arasında asetonitril ve klorobenzen ile en iyi sonuca ulaşılmıştır (Dharmesh ve diğ., 2005).

#### 4.2.2. $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ İkili Oksit ve $\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ Katalizörlerle Yapılan Reaksiyonlara Ait Aktivite Sonuçları

$\text{ZrO}_2$  katalizörünün tek başına fotokatalitik olarak etkin bir katalizör olduğu önceki bölümde bahsedilmiştir. Şekil 4.23'de  $\text{TiO}_2$ 'e  $\text{ZrO}_2$  katkısının fotokatalitik aktivite üzerine etkisi görülmektedir. Saf  $\text{TiO}_2$  katalizörü varlığında UV-B ışması altında 15

dakika sonunda %19 dönüşüm elde edilirken, ikili oksit ( $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ) katalizörünün fotokatalitik oksidasyon yeteneği  $\text{TiO}_2$ 'ye bir miktar  $\text{ZrO}_2$  yüklemesiyle artmıştır. Yüksek  $\text{ZrO}_2$  yüklemelerinde (%90, %70 ve %50) aktivitenin  $10\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  ve  $30\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizörlerinin gösterdiği aktivitelerden daha düşük olduğu anlaşılmıştır.  $30\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizörü en yüksek aktiviteye (%100 dönüşüm, %99 seçimlilik) sahiptir.

Tablo 4.9'da reaksiyon hız sabitleri ve % benzil alkol dönüşümleri değerlendirildiğinde aktivitenin  $\text{TiO}_2$ 'ye %30 oranında  $\text{ZrO}_2$  katıldığında kayda değer bir miktarda arttığı belirlenmiştir.



**Şekil 4.23:**  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{ZrO}_2$  katalizörü ile  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  ikili oksit katalizörlerinin benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.

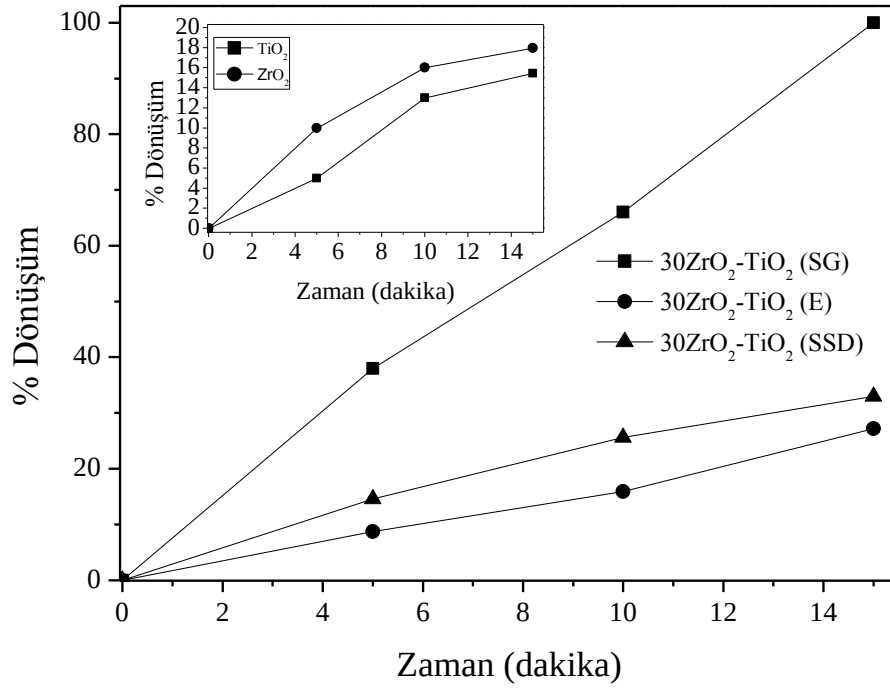
**Tablo 4.6:** TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ikili oksit katalizörlerde reaksiyon hız sabitleri ve benzil alkol oksidasyon etkinlikleri.

| Katalizör Kodu                            |                                         | k <sub>r</sub> (mg/Ldk) | % Benzil alkol<br>Dönüşümü<br>(15 dak) |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------|
| Sol-jel                                   | TiO <sub>2</sub>                        | 0,15                    | 19                                     |
|                                           | ZrO <sub>2</sub>                        | 0,31                    | 27                                     |
|                                           | 10ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>    | 1,45                    | 89                                     |
|                                           | 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>    | 1,76                    | 100                                    |
|                                           | 50ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>    | 1,22                    | 82                                     |
|                                           | 70ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>    | 0,86                    | 75                                     |
|                                           | 90ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>    | 0,45                    | 61                                     |
|                                           | *E 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> | 0,34                    | 28                                     |
| *SSD 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> |                                         | 0,44                    | 33                                     |

\*E= Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizör

\*SSD= Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan katalizör

Reaksiyon aktiviteleri değerlendirildiğinde en yüksek benzil alkol oksidasyonu etkinliğine 30ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> katalizörü varlığında ulaşılmıştır. Katalizör hazırlama yönteminin fotokatalitik aktivite üzerine etkisini de inceleyebilmek amacıyla emdirme ve sol-jel yöntemleri kullanılarak hazırlanan 30ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> katalizörlerinin aktivite değişimleri Şekil 4.24’de görülmektedir. Sol-jel yönteminin katı hal dağıtma ve emdirme yöntemine göre benzil alkol’ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonunda daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Benzil alkol oksidasyon etkinlikleri incelendiğinde sol-jel yönteminde 15 dakikada benzil alkol’ün benzaldehite dönüşümünün tamamlandığı ancak diğer iki yöntemde oksidasyonun devam ettiği anlaşılmaktadır. Tablo 4.6’ya bakıldığında reaksiyon hız sabitlerinin emdirme ve katı hal dağıtma yöntemlerinde sırasıyla 0.34 ve 0.44, ancak sol-jel yöntemi ile reaksiyon hızının sırasıyla 4 ve 5 kat daha fazla olduğu görülmektedir.

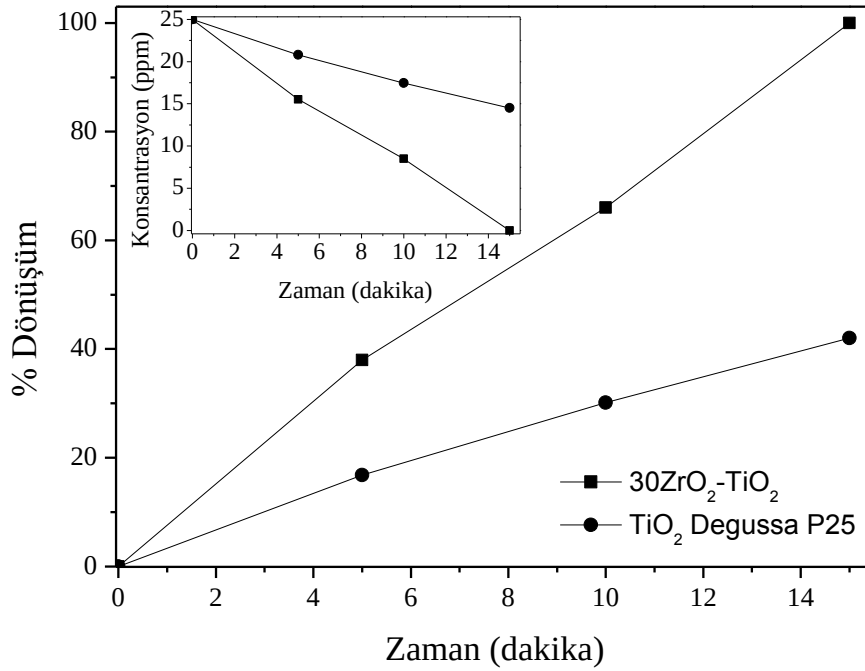


**Şekil 4.24:** Farklı yöntemlerle hazırlanan 30ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ikili oksit katalizörlerinin benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.

Sonuç olarak, benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonunda sol-jel yönteminin emdirme ve katı hal dağıtma yöntemine göre daha etkili olduğu söylenebilir.

Bu yöntemlerin aktivite açısından farklılık göstermesi, TiO<sub>2</sub>'in kuantum etkinliğinin çok kuvvetli bir şekilde kristal yapıya, kristalleşme derecesine, tane büyüklüğüne, por yapısına ve yüzey kimyasına bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle hazırlama metodu aktivite üzerinde çok etkili olmaktadır.

Ayrıca, 30ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> katalizörü varlığında ticari TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) katalizörüne göre çok daha kısa sürede benzil alkol'ün benzaldehite dönüştüğü ve reaksiyon hızının 1.2 kat daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır. 30ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> katalizörünün diğer katalizörlere göre üstünlüğünün nedeni, ZrO<sub>2</sub>'in TiO<sub>2</sub>'ye katılmasıyla TiO<sub>2</sub>'in elektronik özelliklerinin modifikasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. TiO<sub>2</sub>'e yapılan bu katkı ile yüzeydeki adsorpsiyon sitelerinin homojen bir şekilde dağılım gösterdiği karakterizasyon sonuçları ile uyum içerisindedir.



**Şekil 4.25:** 30ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> katalizörü ile ticari TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) katalizörlerinin benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.

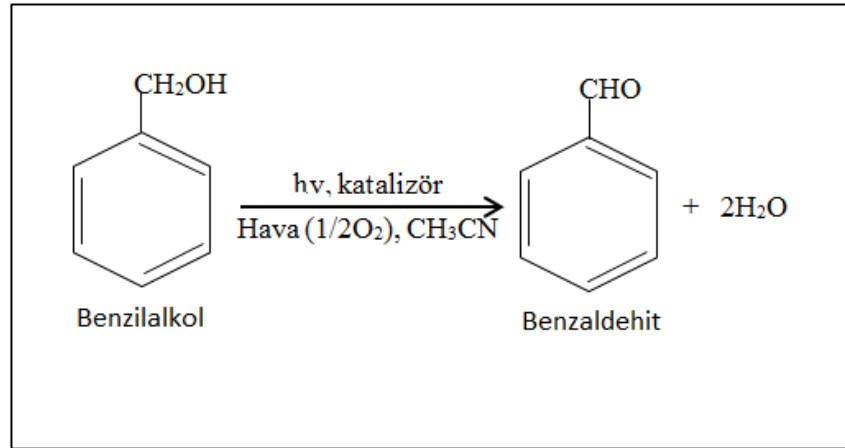
Literatürde yapılan çalışmalarda TiO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik aktivitesini geliştirmek üzere TiO<sub>2</sub>'e çeşitli katkıları yapılmıştır. Tablo 2.1 ve Tablo 2.2'de benzil alkol'ün oksidasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar ve elde edilen benzil alkol dönüşümleri görülmektedir. Tablo 2.1 ve Tablo 2.2'den de anlaşılacağı üzere benzil alkolün direkt oksidasyonu ile benzaldehit üretimi konusunda TiO<sub>2</sub>'e yapılan katkıları ile yapılan çalışmalarda düşük reaksiyon süreleri ve yüksek benzaldehit seçiciliği elde edilememiştir. Bununla birlikte Au, Pd metalleri ile desteklenmiş TiO<sub>2</sub> katalizörlerinde, Au ve Pd'nin pahalı olması bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Benzil alkol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında kullanılan ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ikili oksit karışımlarına rastlanmamıştır. Ancak, 4-klorofenol ve bisfenol A gibi kirleticilerin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanan ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> katalizörlerinin aktiviteleri incelenmiştir. Bisfenol A ile yapılan çalışmada bozunmanın 100 dk sonunda tamamlandığı görülmüştür (Gao ve diğ., 2010).

#### 4.2.3. Reaksiyon Mekanizması ve Ürün Dağılımı

Farklı oksit karışımlarında hazırlanmış  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizörleri ile yapılan reaksiyonların ürün dağılımı analizleri değerlendirilmiştir. Benzaldehit ana oksidasyon ürünü olarak belirlenmiştir.

$\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ve ikili  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizörleri ile yapılan reaksiyonlara ait reaksiyon mekanizmasının şematik görünümü Şekil 4.26'da yer almaktadır. Bu katalizörlerle gerçekleştirilen reaksiyonlarda benzoik asit ve benzilbenzoat gibi yan ürünler oluşmamıştır. Sonuç olarak, yüksek benzaldehit seçiciliği elde edilmiştir. Diğer katalizörlerden farklı olarak  $30\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizörü ile ilk 15 dakikada maksimum benzaldehit konsantrasyonuna (%99 seçicilik) ulaşılmıştır.



**Şekil 4.26:** Fotokatalitik benzil alkol oksidasyonuna ait reaksiyon mekanizması.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde Tablo 2.1 ve Tablo 2.2'den de anlaşılabacağı üzere benzil alkol'ün direkt oksidasyonu ile benzaldehit üretimi konusunda reaksiyonlarının uzun sürelerde gerçekleştiği ve benzaldehit dışında diğer yan ürünlerin oluşması nedeniyle seçiciliğin düşük olduğu görülmektedir. Bu nedenle yapılan çalışmalarda düşük reaksiyon süresi ve yüksek seçicilik önem kazanmaktadır. Bu çalışmalar neticesinde sol jel yöntemiyle hazırlanan  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizörlerinin literatüre ışık tutacağı düşünülmektedir.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, nano boyutlu metal oksit katalizörler varlığında benzil alkol'ün benzaldehite fotokatalitik oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla  $\text{TiCl}_4$  titanyum kaynağı kullanılarak  $\text{TiO}_2$  katalizörü hazırlanmıştır. Bunun yanısıra çöktürme yöntemiyle nano boyutlu  $\text{ZrO}_2$  katalizörü de hazırlanmış ve  $\text{TiO}_2$  katalizörünün aktivitesini geliştirmek amacıyla sol-jel yöntemi kullanılarak farklı  $\text{ZrO}_2$  oranlarında yüklemeler yapılmıştır. Ayrıca alternatif olarak emdirme ve katı hal dağıtma yöntemleri de kullanılarak fotokatalitik aktiviteler karşılaştırılmış ve bu katalizörleri sentezlemek için en iyi sonucu veren hazırlama yöntemi belirlenmiştir.

Hazırlanan  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  ikili oksit karışımlarının XRD diyagramlarında yapıya katılan  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{ZrO}_2$  miktarı arttıkça bu yapılara ait pik şiddetlerinin de arttığı görülmüştür. Dolayısıyla  $\text{TiO}_2$  katalizörüne  $\text{ZrO}_2$  ilavesiyle  $\text{TiO}_2$  yapısına ait kristal boyutunda azalma,  $\text{ZrO}_2$  katalizörüne  $\text{TiO}_2$  ilavesiyle de  $\text{TiO}_2$  yapısına ait kristal boyutunda artma görülmüştür.

Hazırlanan  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  ikili oksit katalizörlerinin XRD diyagramlarında yapısal bazı farklılıklar belirlenmiştir.  $90\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ (sol-jel),  $70\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ (sol-jel),  $50\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ (sol-jel),  $30\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ (emdirme),  $30\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ (SSD) katalizörlerinde anataz  $\text{TiO}_2$ 'nin yanında monoklinik ve tetragonal  $\text{ZrO}_2$  fazlarının varlığı görülmüştür. Sadece  $30\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ (sol-jel) ve  $10\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ (sol-jel) ikili oksit yapılarının anataz  $\text{TiO}_2$  ve tetragonal  $\text{ZrO}_2$  fazlarını içerdikleri görülmüştür. Monoklinik  $\text{ZrO}_2$  fazın varlığının aktivite açısından bir dezavantaj oluşturduğu gözlenmiş ve bu sayede  $30\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ (sol-jel),  $10\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ (sol-jel) katalizörlerinin diğer katalizörlere göre yüksek aktivite gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

$\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  ikili oksit katalizörlerine ait XRD diyagramlarında  $\text{ZrO}_2$  ilavesi arttıkça  $\text{TiO}_2$  anataz 100'lük pikine ait ( $hkl = 101$ )  $2\theta$  değerlerinin daha düşük açılara kaydığı görülmüştür.  $2\theta$  değerlerinin daha düşük açılara kayması kristal tabakalar arasındaki

mesafenin arttığını göstermiştir.  $\text{TiO}_2$ 'un kafes parametresindeki bu genişleme, Ti (0.065 nm) göre daha yüksek iyonik çapa sahip olan zirkonyum iyonlarının (0.072 nm)  $\text{TiO}_2$  kafes yapısına girmesinden kaynaklanmaktadır.

Sol-jel yöntemiyle hazırlanan ve ağırlıkça farklı oranlarda  $\text{ZrO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$  içeren ikili oksit karışımlarının BET yüzey alanı sonuçları incelendiğinde kendi aralarında  $\text{ZrO}_2$  artışıyla birlikte yüzey alanında bir artış söz konusu olmuştur. Yapıya  $\text{ZrO}_2$  katılmasıyla birlikte  $\text{TiO}_2$ 'den daha büyük yüzey alanları elde edilmiştir.  $\text{TiO}_2$  gibi düşük yüzey alanlı, gözenekli bir yapıya %30  $\text{ZrO}_2$  ilavesinin katalizörün yüzey alanını iyileştirdiği sonucuna varılmıştır. Yüzey alanı  $96 \text{ m}^2/\text{g}$  olan  $\text{ZrO}_2$ 'e  $\text{TiO}_2$  katılmasıyla birlikte yüzey alanında düşüş gözlenmiştir. İçerikteki  $\text{TiO}_2$  miktarı arttıkça da yüzey alanındaki düşüşler devam etmiştir. Bu azalma,  $\text{TiO}_2$ 'nin,  $\text{ZrO}_2$ 'in yapısındaki gözeneklerin içine girerek porları doldurmasından kaynaklanmaktadır.

Hazırlanan katalizörlerin bant boşluğu enerjileri difüz reflektans spektrofotometresinde (DRS) tayin edilmiştir.  $\text{TiO}_2$ 'in bant boşluğu enerjisi 3.09,  $\text{ZrO}_2$  ise 4.59 eV olarak hesaplanmıştır.  $\text{TiO}_2$  katalizörüne  $\text{ZrO}_2$  ilavesinin artması ile daha düşük dalga boylarına doğru kaymanın gerçekleştiği görülmüştür. Kaymanın daha düşük dalga boylarına doğru olması ile bant boşluğu enerjilerinde bir artış gözlenmiştir. Bu artışın nedeninin  $\text{ZrO}_2$ 'in yüksek olan bant boşluğu enerjisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

$\text{ZrO}_2$ 'e  $\text{TiO}_2$  katkısıyla birlikte absorbansın daha yüksek dalga boylarına doğru kaydığı ve dolayısıyla bant boşluğu enerjisinde düşüş olduğu görülmüştür. Yapıya katılan  $\text{TiO}_2$  miktarı arttıkça kayma artmakta ve dolayısıyla bant boşluğu enerjisindeki düşüş de artmıştır.

Fotokatalitik aktivite açısından büyük önem taşıyan  $\text{OH}^-$  varlığını ve yapıdaki gerilme/titreşimleri belirlemek amacıyla katalizörlerin FTIR analizleri yapılmış ve spektrumlar karşılaştırılmıştır. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  ikili oksit ve  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  katalizörlerine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde  $3400 \text{ cm}^{-1}$  civarında ortaya çıkan geniş pik ve  $1635 \text{ cm}^{-1}$  civarında ortaya çıkan keskin pik, hidroksil ( $-\text{OH}$ ) grubu varlığını göstermektedir.  $\text{ZrO}_2$  katalizörüne  $\text{TiO}_2$  ilavesinin artması ile ikili oksit karışımlarında  $-\text{OH}$  konsantrasyonunda artış olmuştur. Bu artış yapıya %70 oranında

TiO<sub>2</sub> katılmasıyla devam etmiş ve bu orandan sonra konsantrasyon değerinde bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Dolayısıyla sentezlenen katalizörler arasında, 30ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> katalizörünün OH<sup>-</sup> grup konsantrasyonunun diğerlerine göre daha yüksek olduğu anlaşılmış ve bu fazla OH<sup>-</sup> miktarı da katalizörün aktivitesini olumlu yönde etkilemiştir.

Ağırlıkça farklı oranlarda ZrO<sub>2</sub> ile hazırlanmış ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ikili oksit katalizörlerine ait FTIR spektrumları benzer bir görünüm sergilemiştir. Literatürde yapılan çalışmalar dikkate alındığında 1242 cm<sup>-1</sup>, 1111 cm<sup>-1</sup> ve 1035 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan piklerin Ti-OH titreşim pikleri olduğu anlaşılmıştır. 1045 cm<sup>-1</sup> civarında ortaya çıkan küçük pikler ise Zr-O bandına aittir. Bununla birlikte, FTIR spektrumlarında 3000 cm<sup>-1</sup>-2800 cm<sup>-1</sup> aralığında ikili oksit katalizörlerin pik verdiği görülmüştür. Bu pikler katalizör C-H gerilmelerine aittir ve katalizörün yüzeyinde adsorblanmış küçük hidrokarbon safsızlıklarını göstermektedir.

TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizörlerinde saf TiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub>'ye göre 1539, 1441, 1363 ve 1357 cm<sup>-1</sup>'de ek pikler ortaya çıkmıştır. Bu sonuç, ZrO<sub>2</sub>'nin TiO<sub>2</sub> ile etkileşimi sonucunda ortaya çıkan yeni aktif sitelerin ortaya çıkışını desteklemektedir. Bu farklı yapının ikili oksit katalizörlerinin fotokatalitik aktivitesi üzerinde iyileştirici rol oynadığı düşünülmektedir.

Hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüleri sonucunda 30ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(sol-jel) katalizörünün diğer ikili oksit katalizörlerine göre partiküllerinin gerek daha yüksek bir dağılım göstermesi ve gerekse homojen yapının varlığı fotokatalitik aktivite üzerine olumlu bir etki sağlamıştır.

TiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> katalizörlerine TEM analizi uygulanmıştır. Saf TiO<sub>2</sub> katalizöründe homojen bir dağılım görülmüş olup tanelerin kübik şekilde dizildiği görülmüştür. ZrO<sub>2</sub> katalizörüne ait TEM görüntüsünde ise katalizör tanelerinin TiO<sub>2</sub>'ye göre çok daha küçük yapıda olduğu anlaşılmıştır.

Bu çalışma kapsamında, nano boyutta hazırlanan ve karakterizasyonları yapılan TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve ikili oksit katalizörleri benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyonu reaksiyonlarında test edilmiştir.

Reaksiyonlarda uygulanacak optimum reaksiyon koşullarını belirlemek üzere karanlıkta bekletme süresi, farklı ışık kaynakları, başlangıç benzil alkol konsantrasyonu, katalizör miktarı, başlangıç çözelti pH'ı, çözücü etkisi gibi reaksiyon hızını etkileyecek parametrelerin tayini yapılmıştır. Benzil alkol'ün katalizör yüzeyine adsorplanması için minimum 1 saatlik bir sürenin yeterli olduğu görülmüştür. Başlangıç benzil alkol konsantrasyonu (25, 50 ve 75 ppm) arttıkça reaksiyon hızında azalma meydana gelmiştir. Bu sonuçla 25 ppm'lik benzil alkol çözeltisiyle çalışmanın daha uygun olacağına karar verilmiştir. Katalizör miktarının 0.05 g'dan 0.1g'a çıkarılmasıyla fotokatalitik etkinlikte bir artış söz konusu olmuştur. Ancak katalizör miktarı 0.1g'dan 0.2 g'a çıkarıldığı zaman fotokatalitik etkinlikte değişiklik olmamıştır. Yapılan fotokatalitik bozunma reaksiyonunda 0.1 g katalizörün verilen ışığın tamamını absorplayebilecek nitelikte olduğuna karar verilmiştir. Asidik ve bazik ortamlarda çalışılarak elde edilen sonuçlara göre fotokatalitik aktivitenin  $\text{pH}=3 < \text{pH}=9 < \text{pH}=7 < \text{pH}=5$  (ortam pH'ı) sırasında olduğu anlaşılmıştır. Çözücünün fotokatalitik aktiviteye olan etkisini inceleyebilmek için çözücü olarak metanol, asetonitril, metanol-su, asetonitril-su olan ortamlarda çalışılmıştır ve asetonitrilin benzil alkol fotokatalitik oksidasyon reaksiyonları için uygun bir çözücü olduğu saptanmıştır. Ayrıca reaksiyonlar 4 farklı ışımaya kaynakları (UV-B, UV-A, UV-C ve görünür lamba) kullanılmış ve en etkin sonuca UV-B ışımaya varlığında ulaşıldığı görülmüştür.

Benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonları, hazırlanan katalizörler ve asetonitril çözeltisi varlığında 1 saat karanlıkta bekletme, 25 ppm benzil alkol konsantrasyonu, 0.1 g katalizör ve  $8 \text{ mW/cm}^2$  ışımaya şiddetindeki UV-B lamba şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Benzil alkol'ün fotokatalitik reaksiyonunda  $\text{TiO}_2$  katalizörünün aktivitesini arttırmak amacıyla sol-jel yöntemiyle ağırlıkça farklı miktarlarda  $\text{ZrO}_2$  ilavesi yapılmıştır. Yüksek  $\text{ZrO}_2$  yüklemelerinde (%90, %70 ve %50) aktivitenin  $10\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  ve  $30\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizörlerinin gösterdiği aktivitelerden daha düşük olduğu anlaşılmıştır.  $30\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizörü ile en yüksek aktiviteye (%100 dönüşüm, %99 seçimlilik) ulaşılmıştır. Ayrıca,  $30\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizörü varlığında ticari  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) katalizörüne göre daha kısa sürede benzil alkol'ün benzaldehite oksidasyonunun tamamlandığı ve reaksiyon hızının 1.2 kat daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır.  $30\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$

katalizörünün diğer katalizörlere göre üstünlüğünün nedeni,  $ZrO_2$ 'in  $TiO_2$ 'ye katılmasıyla  $TiO_2$ 'in elektronik özelliklerinin modifikasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.  $TiO_2$ 'e yapılan bu katkı ile yüzeydeki adsorpsiyon sitelerinin homojen bir şekilde dağılım gösterdiği karakterizasyon sonuçları ile uyum içerisinde.

Katalizör hazırlama yöntemleri incelendiğinde, sol-jel yönteminin katı hal dağıtma ve emdirme yöntemine göre benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonunda daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Katalizör hazırlama yöntemlerinin aktivite açısından farklılık göstermesi,  $TiO_2$ 'in kuantum etkinliğinin çok kuvvetli bir şekilde kristal yapıya, kristalleşme derecesine, tane büyüklüğüne, por yapısına ve yüzey kimyasına bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle hazırlama metodu aktivite üzerinde çok etkili olduğu anlaşılmıştır.

Hazırlanan ikili oksit karışımlarında ağırlıkça farklı oranlarda  $TiO_2$  ve  $ZrO_2$ 'in birbirleriyle etkileşiminin aktiviteyi etkilediği görülmüştür. %30 oksit karışımından sonra her iki tip katalizörde de artan  $TiO_2$  ve  $ZrO_2$  oranlarında aktivitede azalma görülmüştür. Bu durum, oksit yapıların birbiri üzerinde yığılma eğilimi gösterme isteğinde olmasından kaynaklanmaktadır.

Benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonlarında kullanılan saf  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  ve  $TiO_2$ - $ZrO_2$  katalizörlerinin 15 dakika sonundaki oksidasyon etkinlikleri, reaksiyon hız sabitleri, kristalit boyutları, BET yüzey alanları ve bant boşluk enerjileri Tablo 5.1'de gösterilmiştir.  $TiO_2$ - $ZrO_2$  karışımlarının ağırlıkça %30 olduğu durumda en yüksek reaksiyon hızına ulaşıldığı ve bu katalizörün diğerlerine oranla daha aktif olduğu ortaya çıkmıştır.

**Tablo 5.1:** ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizörlerinin yapısı ve UV-B ışınması varlığında 15 dk sonundaki benzil alkol oksidasyon etkinlikleri (%).

| Katalizör                                      | Kristalit Boyut (nm) | BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g) | Bant Boşluk Enerjisi (eV) | Kristal Yapı                                                                                       | Oksidasyon Etkinliği (%) |
|------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| TiO <sub>2</sub>                               | 43                   | 40                                  | 3,09                      | %100 Anataz TiO <sub>2</sub>                                                                       | 19                       |
| ZrO <sub>2</sub>                               | 7                    | 96                                  | 4,59                      | %100 Tetragonal ZrO <sub>2</sub>                                                                   | 27                       |
| 10ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (Sol-jel) | 28                   | 48                                  | 3,10                      | %86 Anataz TiO <sub>2</sub><br>%14 Tetragonal ZrO <sub>2</sub>                                     | 89                       |
| 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (Sol-jel) | 25                   | 56                                  | 3,12                      | %68 Anataz TiO <sub>2</sub><br>%32 Tetragonal ZrO <sub>2</sub>                                     | 100                      |
| 50ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (Sol-jel) | 22                   | 59                                  | 3,15                      | %44 Anataz TiO <sub>2</sub><br>% 38 Tetragonal ZrO <sub>2</sub><br>%18 Monoklinik ZrO <sub>2</sub> | 82                       |
| 70ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (Sol-jel) | 16                   | 63                                  | 3,24                      | %16 Anataz TiO <sub>2</sub><br>%45 Tetragonal ZrO <sub>2</sub><br>%39 Monoklinik ZrO <sub>2</sub>  | 75                       |
| 90ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (Sol-jel) | 15                   | 67                                  | 3,30                      | %9 Anataz TiO <sub>2</sub><br>%41 Tetragonal ZrO <sub>2</sub><br>%50 Monoklinik ZrO <sub>2</sub>   | 61                       |
| 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (Emdirme) | 32                   | 42                                  | 3,14                      | %47 Anataz TiO <sub>2</sub><br>%32 Tetragonal ZrO <sub>2</sub><br>%21 Monoklinik ZrO <sub>2</sub>  | 28                       |
| 30ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (SSD)     | 35                   | 44                                  | 3,17                      | %86 Anataz TiO <sub>2</sub><br>%9 Tetragonal ZrO <sub>2</sub><br>%5 Monoklinik ZrO <sub>2</sub>    | 33                       |

30ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(sol-jel) katalizörü varlığında UV-B ışınması varlığında diğer katalizörlerden farklı olarak, daha kısa sürede (15 dakika) %100 benzil alkol oksidasyonu ve %99 benzaldehit seçimliliğine ulaşılmıştır.

Farklı oksit karışımlarında hazırlanmış ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> katalizörleri ile yapılan reaksiyonların ürün dağılımı analizleri değerlendirildiğinde temel ana ürünün benzaldehit olduğu görülmüştür. Gerçekleştirilen reaksiyonlarda benzoik asit ve benzilbenzoat gibi çeşitli yan ürünlerin oluşmadığı HPLC ve GC analizleri sonucunda tespit edilmiştir.

Sonuç olarak;

-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ikili oksit katalizörleri sol-jel, emdirme ve katı hal dağıtma yöntemleriyle hazırlanarak ilk defa benzil alkol'ün benzaldehite fotokatalitik oksidasyonunda test edilmiş ve etkin fotokatalitik oksidasyon sağlanmıştır.

-Düşük fotokatalitik aktivite gösteren TiO<sub>2</sub>'ye ZrO<sub>2</sub> ilavesi aktiviteyi iyileştirmiştir. En yüksek benzil alkol oksidasyonu etkinliğine 30ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(sol-jel) ikili oksit katalizörü ile 15 dakika sonunda ulaşılmıştır.

-Katalizör hazırlama yöntemi fotokatalitik aktiviteyi etkilemiştir. Sol-jel yönteminin emdirme ve katı hal dağıtma yöntemine göre daha etkili olduğu anlaşılmıştır.

-Sol-jel yöntemi ile hazırlanan 30ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> katalizörünün benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyonu reaksiyonunda ticari TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) katalizöründen daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

-Tüm reaksiyonlar ve hazırlanan katalizörler dikkate alındığında UV-B ışık kaynağının güneş ışığı, UV-A, UV-C ve görünür ışıktan daha etkili olduğu anlaşılmıştır.

Bu tez çalışmasının neticesinde, nano yapıda sentezlenmiş ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> karışık katalizörleri benzil alkol'ün benzaldehite oksidasyonunda kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin benzil alkol'ün fotokatalitik oksidasyonu konusunda literatürdeki çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Adam, F., Ooi, W., 2012, Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over Co-metalloporphyrin supported on silica nanoparticles, *Applied catalysis*, 445, 252-260.
- Allahkarami, M., Hanan, J., 2011, Mapping the tetragonal to monoclinic phase transformation in zirconia core dental crowns, *Dental materials*, 27, 1279–1284.
- Arai, H., Yamada, T., Eguchi, K., Seiyama, T., 1986, Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides, *Applied catalysis*, 26, 265.
- Arenson, D. R., Kertes, A. S., King, C. J., 1990, Extraction of ethanol from aqueous solution with phenolic extractants, *Industrial & engineering chemistry research*, 29, 607-613.
- Athapol, K., Singto, S., Yoshikazu, S., Susumu, Y., 2006, Structural and photovoltaic properties of binary  $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$  oxides system prepared by sol–gel method, *Composites science and technology*, 66, 1259–1265.
- Bahnemann, D., Bockelman, D., Goslich, R., 1991, Mechanistic studies of water detoxification in illuminated  $\text{TiO}_2$  suspensions, *Solar energy materials*, 24, 564-583.
- Bansal, V., ,Thankachan, P., Prasad, R., 2010, Oxidation of benzyl alcohol and styrene using  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalyzed bytetraazamacrocyclic complexes of Cu and Ni encapsulated in zeolite-Y, *Applied catalysis*, 381, 8-17.
- Behera, G., Parida, K., 2012, Liquid phase catalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over vanadium phosphate catalyst, *Applied catalysis*, 413, 245–253.
- Bensaha, R., Bensouyad, H., 2012, Synthesis, characterization and properties of zirconium oxide doped titanium oxide thin films obtained via sol-gel process, *Laboratory of ceramics*, 953-978.
- Carpio, E., Zuniga, P., Ponce, S., Solis, J., Rodriguez, J., Estrada, W., Photocatalytic degradation of phenol using  $\text{TiO}_2$  catalysis supported on activated carbon, 2005, *Journal of molecular catalysis*, 228, 293-298.
- Chaudhari, P.M., Sawant, S.B., 2005, Kinetics of heterogeneous oxidation of benzyl alcohol with hydrogen peroxide, *Chemical engineering journal*, 106, 111–118.

- Chen, S., Luo, L., Cheng, X., 2009, Influence of preparation method on the performance of Pd/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for HDS, *Indian journal of chemical technology*, 16, 272-277.
- Chen, Z., Xu, J., Ren, Z., He, Y., Xiao, G., 2013, High efficient photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by solvothermal-synthesized ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> microspheres under visible light irradiation, *Journal of solid state chemistry*, 205, 134-141.
- Chiara, G., Alfio, B., Ettore, V., Maria, P., Elio, G., 2013, Structural and spectroscopic properties of high temperature prepared ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides, *Journal of solid state chemistry*, 201, 222-228.
- Choudhary, R., Dumbre D., 2010, Solvent free selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide over U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> supported nano-gold catalysts, *Applied catalysis*, 375, 252-255.
- Choudhary, R., Chaudhari, P., Narkhede, V., 2003, Solvent-free liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by molecular oxygen using non-noble transition metal containing hydrotalcite-like solid catalysts, *Catalysis communications*, 4, 171-175.
- Coleman, H.M., Vimonses, V., Leslie, G., Amal, R., 2007, Degradation of 1,4-dioxane in water using TiO<sub>2</sub> based photocatalytic and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Uv processes, *Journal of hazardous materials*, 146, 496-501.
- Corcoran, G. B., Ray, S. D., 2014, Benzyl Alcohol, *Encyclopedia of toxicology*, 3, 429.
- Cooper, W., Zika, P. R., 1983, Photochemical formation of hydrogen peroxide insurface and ground waters exposed to sunlight, *Science*, 200 (22), 711-712.
- Dharmesh, K., Bhat, R., Samant, D., Gupta, N., 2005, Uranyl-based heterogeneous catalyst for the selective oxidation of benzylic alcohols to form corresponding carbonyl compounds, *Catalysis communications*, 6, 627-632.
- Diller, E., 2010, *Sulu ortamda bulunan azo boyar maddelerinin fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile parçalanması ve kinetik parametrelerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans, Çukurova Üniversitesi.
- Dimitratos, N., Sanchez, J., Morgan, D., Carley, A., Laura Prati, L., Hutchings, G., 2007, Solvent free liquid phase oxidation of benzyl alcohol using Au supported catalysts prepared using a sol immobilization technique, *Catalysis today*, 122, 317-324.
- Draper, W. M., Crosby, D. G., 1984, Solar photooxidation of pesticides in dilute hydrogen peroxide, *Journal of agricultural and food chemistry*, 32 (2), 231-237.
- Doğan, M., 2004, 21. Yüzyılın Teknolojisi Nanoteknoloji, *Popüler bilim dergisi*, 128 (5), 32-36.

- Erdemir, S., 2007, *Schiff bazları ve polimerlerinin geçiş metal komplekslerinin sentezi karakterizasyonu ve oksidasyon katalizörü olarak etkilerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi.
- Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, Z., Pascual, E., Rodriguez, M., 2002, Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water research*, 36, 1034–1042.
- Fabiola, M., Laura, V., Sabino, H., 2008,  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  generators performances prepared from zirconium molybdate gels, *Journal of the brazilian chemical society*, 19, 380-388.
- Farrauto, R.J., Bartholomew, C.H., 2005, Fundamentals of industrial catalytic processes, *Chemistry*, 8, 561-627.
- Ferguson, J., Yoder, A., Weimer, A., George, S., 2004,  $\text{TiO}_2$  atomic layer deposition on  $\text{ZrO}_2$  particles using alternating exposures of  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , *Applied surface science*, 226, 393-404.
- Ferguson, L. N., 1945, The synthesis of aromatic aldehydes, *Chemical reviews*, 38, 227-254.
- Fox, M. A., Dulay, M. T., 1993, Heterogeneous photocatalysis, *Chemical reviews*, 93, 341-357.
- Fujishima, A., Rao, T. N. , Tryk, D.A., 2000,  $\text{TiO}_2$  photocatalysts and diamond electrodes, *Electrochimica acta*, 45 (28), 4683-4690.
- Fuller, M., Griffiths, P., 1978, Diffuse reflectance measurements by infrared fourier transform spectrometry, *Analytical chemistry*, 50 (13), 1906-1910.
- Gao, B., Lim, T., M., Subagio, D. P., Zr-doped  $\text{TiO}_2$  for enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A, 2010, *Applied catalysis*, 375, 107-115.
- Glaze, W. H., Kenneke, J. F., Ferry, J. L., 1993, Chlorinated by products from the  $\text{TiO}_2$  mediated photodegradation of trichloroethylene and tetra chloroethylene in water, *Environmental science & technology*, 27, 177-184.
- Gobinda, B., Parida, K., 2012, Liquid phase catalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over vanadium phosphate catalyst, *Applied catalysis*, 413, 245–253.
- Gürel, Z., 2001, *Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları*, Yüksek Lisans, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Ha, H.Y., Anderson, M.A., 1996, Photocatalytic degradation of formic acid via metal-supported titania, *Journal of environmental engineering*, 122, 217-221.

- Haarstrick, A., Kut, O.M., Heinzle, E., 1996, TiO<sub>2</sub>-assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor, *Environmental science technology*, 30 (3), 817-824.
- Higashimoto, S., Kitao, N., Yoshida, N., Sakura, T., Azuma, M., Ohue, H., Sakata, Y., 2009, Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol and its derivatives into corresponding aldehydes by molecular oxygen on titanium dioxide under visible light irradiation, *Journal of catalysis*, 266, 279–285.
- Hisieh, C. T., Fan, W. S., Chen, W. Y., Lin, J. Y., 2009, Adsorption and visible-light-derived photocatalytic kinetics of organic dye on Co-doped titania nanotubes prepared by hydrothermal synthesis, *Separation and purification technology*, 67, 312–318.
- Imamura, K., Tsukahara, H., Hamamichi, K., Seto, N., Hashimoto, K., Kominami, H., 2013, Simultaneous production of aromatic aldehydes and dihydrogen by photocatalytic dehydrogenation of liquid alcohols over metal-loaded titanium(IV) oxide under oxidant- and solvent-free conditions, *Applied catalysis*, 450, 28– 33.
- Kambur, A., 2010, *Nano boyutlu Metal Oksit Katalizörlerinin Hazırlanması ve Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kambur, A., Pozan, G., Boz, İ., 2012, Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> binary oxide nanoparticles, *Applied catalysis*, 115, 149–158.
- Kamonsatikul, C., Khamnaen, T., Phiriyawirut, P., Charoenchaidet, S., Somsook, E., 2012, Synergistic activities of magnetic iron-oxide nanoparticles and stabilizing ligands containing ferrocene moieties in selective oxidation of benzyl alcohol, *Catalysis communications*, 26, 1-5.
- Karunakaran, C., Senthilvelan, S., 2005, Photocatalysis with ZrO<sub>2</sub> oxidation of aniline, *Journal of molecular catalysis*, 233, 1-8.
- Kato, H., Kudo, A., 2002, Visible light response and photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts Co-doped with antimony and chromium, *Journal of physical chemistry*, 106, 5029-5034.
- Kerkez, Ö., 2008, *Nano Boyutlu Epoksidasyon Katalizörünün Sentezi ve Tanımlanması*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi.
- Kim, Y., Kim, C., Chang, H., Kim, T., 2010, Effects of ZrO<sub>2</sub> addition on phase stability and photocatalytic activity of ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Advanced powder technology*, 21, 141–144.
- Kochany, J., Bolton, J. R., 1992, Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. measurement of primary rate constants for reaction of OH<sup>•</sup> radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Environmental science & technology*, 26 (2), 262-265.

- Kokporka, L., Onsuratoom, S., Puangpetch, T., Chavadej, S., 2013, Sol–gel-synthesized mesoporous-assembled  $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$  mixed oxide nanocrystals and their photocatalytic sensitized  $\text{H}_2$  production activity under visible light irradiation, *Materials science in semiconductor processing*, 16, 667–678.
- Köse, D., 2013, *Manyetik nanopartikül destekli katalizör sentezi*, Yüksek Lisans, Çukurova Üniversitesi.
- Lai, T., Lai, Y., Lee, C., Shu, Y., Wang, C., 2008, Microwave-assisted rapid fabrication of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods and application to the degradation of phenol, *Catalysis today*, 131, 105–110.
- Lubkin, G. B., 1996, Power applications of high temperature superconductors, *Physics today*, 49, 48–51.
- Luo, J., Peng, F., Yu, H., Wang, H., 2012, Selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol catalyzed by carbon nanotubes, *Chemical engineering journal*, 204, 98–106.
- Ma, C., Dou, B., Li, J., Cheng, J., Hu, Q., Hao, Z., Qiao, S., 2009, Catalytic oxidation of benzyl alcohol on Au or Au–Pd nanoparticles confined in mesoporous silica, *Applied catalysis*, 92, 202–208.
- Ma, C., Cheng, J., Wang, H., Hu, Q., Tian, H., He, C., Hao, Z., 2010, Characteristics of Au/HMS catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde, *Catalysis today*, 158, 246–251.
- Malati, M.A., 1995, The photocatalysed removal of pollutants from water, *Environmental technology*, 15, 1093–1099.
- Manilal, V.B., Haridas, A., Alexander, R., 1992, Photocatalytic treatment of toxic organics in wastewater: Toxicity of photodegradation products, *Water research.*, 26 (8), 1035–1038.
- Manriquez, M., Lopez, T., Gomez, R., Navarrete, J., 2004, Preparation of  $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$  mixed oxides with controlled acid–basic properties, *Journal of molecular catalysis*, 220, 229–237.
- Maria, H., Isabel, T., Juan, C., Javier S., MARC A., 2006, Sol–gel preparation of  $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$  thin films supported on glass rings Influence of phase composition on photocatalytic activity , *Thin solid films*, 502, 125–131.
- Mehos, M.S., Turchi, C.S., 1993, Field testing solar photocatalytic detoxification on TCE-contaminated groundwater, *Environmental progress*, 12 (3), 194–199.
- Meng, X., Lin, K., Yang, X., Sun, Z., Jiang, D., Xiao, F.S., 2003, Catalytic Oxidation of Olefins and Alcohols by Molecular Oxygen under Air Pressure over  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  and  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$  Catalysts, *Journal of catalysis*, 218, 460–464.

- Mo, S. D., Ching, W. Y., 1995, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Physical*, 51 (9), 13-23.
- Mylonas, A., Papaconstantinou, E., 1994, Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO<sub>2</sub> and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution, *Journal of molecular catalysis*, 92, 261-267.
- Nahmoodi, N.M., Arami, M., Limaee, N.Y., Tabrizi, N.S., 2006, Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactor, *Journal of colloid and interface science*, 295, 159-164.
- Neppolian, B., Wang, Q., Yamashita, H., Choi, H., 2007, Synthesis and characterization of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> binary oxide semiconductor nanoparticles: Application and interparticle electron transfer process, *Applied catalysis*, 333, 264-271.
- Öztürk, Ö., Karan, B., Karabulut, S., 2008, Solvent-free oxidation of benzyl alcohol over chromium orthoborate, *Catalysis communications*, 9, 1644-1648.
- Pan, X., Zhang, N., Fu, X., Xu, Y.J., 2013, Selective oxidation of benzyl alcohol over TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed {001} facets: Catalyst deactivation and regeneration, *Applied catalysis*, 453, 181-187.
- Pathan, S., Patel, A., 2013, Solvent free clean selective oxidation of alcohols catalyzed by mono transition metal (Co, Mn, Ni) substituted keggins phosphomolybdates using hydrogen peroxide, *Applied catalysis*, 459, 59-64.
- Pina, C.D., Falletta, E., Rossi M., 2008, Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by bimetallic gold-copper catalyst, *Journal of catalysis*, 260, 384-386.
- Pelizetti, E., Pramuro, E., Minero, C., 1990, Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems, *Waste management*, 10, 65-71.
- Petkowicz, D., Pergher, S., Silva, C., Santos, Z., 2010, Catalytic photodegradation of dyes by in situ zeolite supported titania, *Chemical engineering*, 158, 505-512.
- Piconi, C., Maccauro, G., 1999, Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials*, 20, 1-25.
- Prat, C., Vicente, M., Esplugas, S., 1988, Treatment of bleaching waters in the paper industry by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Water research*, 22, 663-668.
- Qi, L., Qi, X., Wang, J., Zheng, L., 2011, A synergistic effect in the combination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, FeAPO-5 and NaBr for selective oxidation of benzyl alcohols, *Catalysis communications*, 16, 225-228.
- Rajenshwar, K., 1996, Photochemical strategies for abating environmental pollution, *Chemistry & industry*, 45, 454-458.

- Reis, M., Barros, S., Lachter, E., San R., Flores, J., Silva, M., Thomas Onfroy, T., 2012, Synthesis, characterization and catalytic activity of meso-niobium phosphate in the oxidation of benzyl alcohols, *Catalysis today*, 192, 117–122.
- Reutergardh, L. B., M. Langphasuk, M., 1997, Photocatalytic decolourization of reactive azo dye a comparison between  $\text{TiO}_2$  and CdS photocatalysis, *Chemosphere*, 35 (3), 585-596.
- Sayılkan, F., 2007, *Nano  $\text{TiO}_2$  fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi*, Doktora, İnönü Üniversitesi.
- Sedlak, D. L., Andren, A. W., 1991, Aqueous phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals, *Environmental science & technology*, 25, 1419-1427.
- Sharma, R.V., Soni, K.K., Dalai, A.K., 2012, Preparation, characterization and application of sulfated Ti-Sba-15 catalyst for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde, *Catalysis communications*, 29, 87–91.
- Sheldon, R., Arends, I., Dijkman, A., 2000, Photocatalytic oxidation of primary and secondary benzylic alcohols to carbonyl compounds catalyzed by  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  under an  $\text{O}_2$  atmosphere, *Catalysis today*, 35, 774–781.
- Shi, X.Y., Wei, J., 2005, Oxidation of alcohols with  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidation of benzyl alcohol and styrene using  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalyzed by tetraazamacrocyclic complexes of Cu(II) and Ni(II) encapsulated in zeolite-Y catalyzed by bisquaternary phosphonium peroxotungstates (or peroxomolybdates) under halide and organic solvent-free condition, *Journal of molecular catalysis*, 229, 13–17.
- Silva, C., Faria, J. L., 2009, Effect of key operational parameters on the photocatalytic oxidation of phenol by nanocrystalline sol-gel  $\text{TiO}_2$  under UV irradiation, *Journal of molecular catalysis*, 305, 147-154.
- Shanthi, M., Ginish, E., Rajamanickam, D., 2013, Photocatalytic degradation of an organic pollutant, benzyl alcohol using an enhanced solar photo-fenton process, *International journal of chemtech research*, 5 (5), 2521-2533.
- Sun, Y., Pignatello, J. J., 1993, Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , *Environmental science & technology*, 27 (2), 304-310.
- Şam, E. D., Ürgen, M., Tepehan, F. Z., 2007,  $\text{TiO}_2$  fotokatalistleri, *İtü mühendislik dergisi*, 5 (6), 81-92.
- Tang, Q., Wu, C., Qiao, R., Chen, Y., Yang, Y., 2011, Catalytic performances of Mn–Ni mixed hydroxide catalysts in liquid-phase benzyl alcohol oxidation using molecular oxygen, *Applied Catalysis A: General*, 403, 136-141.

- Tomar, L., Chakrabarty, B., 2013, Synthesis, structural and optical properties of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite by hydrothermal method, *Advanced materials letters*, 4, 64-67.
- Topudurti, K.V., Lewis, N.M., Hirs, S.H., 1993, The applicability of UV/oxidation technologies treat contaminated groundwater, *Environmental progress*, 12 (1), 54-60.
- Toyara, H., Yoshimura, M., Shigeyuki, S., 1984, Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic – tetragonal ZrO<sub>2</sub> system by x-ray diffraction, *Journal of the american ceramic society*, 67, 119-121.
- Tseng, J.M., Huang, C.P., 1991, Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation, *Water science technology*, 23, 377-387.
- Turchi, C.S., Ollis, D.F., 1990, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanism involving hydroxyl radical attack, *Journal catalysis*, 122, 178-192.
- Tzirakis, M., Lykakis, I., Panagiotou, G., Bourikas, K., Lycourghiotis, A., Kordulis, C., Orfanopoulos, M., 2007, Decatungstate catalyst supported on silica and  $\gamma$  - alumina: Efficient photocatalytic oxidation of benzyl alcohols, *Journal of catalysis*, 252, 178–189.
- Venkatachalam, N., Palanichamy, M., Banumathi, A., Murugesan, V., 2007, Enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by Zr<sup>4+</sup> doped nano TiO<sub>2</sub>, *Journal of molecular catalysis*, 266, 158–165.
- Vipin, B., Pompozhi, T., Rajendra, P., 2010, Oxidation of benzyl alcohol and styrene using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by tetraazamacrocyclic complexes of Cu(II) and Ni(II) encapsulated in zeolite-Y, *Applied catalysis*, 381, 8–17.
- Wenhua, L., Hong, L., Saoan, C., Jianqing, Z., 2000, Benzyl alcohol using an enhanced solar photo-fenton process photocatalytic degradation of an organic pollutant, benzyl alcohol using an enhanced solar photo-fenton process, *Journal of photochemistry and photobiology*, 131, 125-132.
- Wen, C., Zhu, Y., Kanbara, T., Zhu, T., Xiau, C., 2009, Effects of I and F codoped TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of methylene blue, *Desalination*, 249, 621-625.
- Wiley, J., 1997, Series in photoscience and photoengineering, *Homogeneous photocatalysis*, 2, 1-13.
- Wu, C., Zhao, X., Ren, Y., Yue, Y., Hua, W., Cao, Y., Tang, Y., Gao, Z., 2005, Gas-phase photo-oxidations of organic compounds over different forms of zirconia, *Journal of molecular catalysis*, 229, 233–239.
- Xiao, X., Jiang, J., Zhang, L., 2013, Selective oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde over semiconductors under visible light: The case of Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub> nanobelts, *Applied catalysis*, 142, 487– 493.

- Zepp, R. G., Hoigne, J., Bader, H., 1987, Nitrate induced photooxidation of trace organic chemicals in water, *Environmental science & technology*, 21, 443-450.
- Zhou, C., Chen, H., Yan, Y., Jia, X., Liu, C., Yang, Y., 2013, Argon plasma reduced Pt nanocatalysts supported on carbon nanotube for aqueous phase benzyl alcohol oxidation, *Catalysis today*, 211, 104– 108.
- Zhu, Y., Fu, H., Yao, W., Zhang, L., 2008, The enhanced photoactivity of nanosized  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  catalyst for the degradation of 4-chlorophenol, *Materials research bulletin*, 43, 2617–2625.
- Zhu, Y., Zhang, L., Yao, W., Cao, L., 2000, The chemical states and properties of doped  $\text{TiO}_2$  film photocatalyst prepared using the sol–gel method with  $\text{TiCl}_4$  as Precursor, *Applied surface science*, 158, 32–37.
- Zollinger, H., 1991, *Properties and applications of organic dyes and pigments*, Color Chemistry, In: Langhals H. (ed.), Chapter 4, VCH Verlag, Weinheim, Germany, 5291-5292.

## ÖZGEÇMİŞ



### Kişisel Bilgiler

|                    |                         |
|--------------------|-------------------------|
| Adı Soyadı         | Eda SINIRTAŞ            |
| Uyruğu             | T.C.                    |
| Doğum tarihi, Yeri | 1989, İSTANBUL          |
| Telefon            | 0538 541 10 18          |
| E-mail             | edasinirtasiu@gmail.com |

### Eğitim

| Derece        | Kurum/Anabilim Dalı/Programı                                                                         | Yılı |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Yüksek Lisans | İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı / Proses ve Reaktör Tasarımı Programı | 2014 |
| Lisans        | İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü                                                     | 2012 |
| Lise          | Yenibosna Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi ( <i>Süper Lise</i> )                                         | 2007 |

### Makaleler / Bildiriler

|                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sınırtaş, E., Pozan Soylu, G.S., 2014, Benzil alkol'ün bazı metal oksit katalizörler varlığında fotokatalitik oksidasyonunun incelenmesi, <i>11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi</i> , 2-5 Eylül 2014 Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.                                |
| Sınırtaş, E., Pozan Soylu, G.S., 2013, Advances in the environmental applications: The photocatalytic removal of organic contaminant from wastewater, <i>14th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment</i> , 25-28 Haziran 2013 Barcelona, Spain. |
| Sınırtaş, E., Pozan Soylu, G.S., 2013, The significant improvement in the                                                                                                                                                                                                  |

environmental technology : The removal of 2,4-Dichlorophenol in wastewater, *The international Conference on Environmental Science and Technology*, 18-21 Haziran 2013 Ürgüp, Nevşehir.

Sınırtaş, E., İşleyen, M., Pozan Soylu, G.S., 2013, İlaç endüstrisinde sülfosalisilik asit ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi, *1. İlaç Kimyası, Üretimi, Teknolojisi ve Standardizasyonu Kongresi*, 29-31 Mart 2013 Akka Antedon, Antalya.

Şişmanoğlu, S., İşleyen, M., Sınırtaş, E., Pozan Soylu, G.S., 2013, İmidazol'ün nanotanecik yapıda çeşitli katalizörler üzerinde fotokimyasal değişimi, *1. İlaç Kimyası, Üretimi, Teknolojisi ve Standardizasyonu Kongresi*, 29-31 Mart 2013 Akka Antedon, Antalya.

Sınırtaş, E., Nallar, M., 2011, Biyobutanol üretim teknolojisinin incelenmesi, biyobutanolün diğer biyoyakıtlarla rekabet gücünün değerlendirilmesi, *1.Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi*, 12-14 Mayıs 2011, Hitit Üniversitesi, Çorum.

Nallar, M., Sınırtaş, E., 2011, Fermantasyonla (*Clostridium acetobutylicum*) butanol üretimi ve biyoyakıt olarak kullanımının incelenmesi, *1.Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi*, 12-14 Mayıs 2011, Hitit Üniversitesi, Çorum.