

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

**METAL KATKILI ZnO ESASLI NANO FOTOKATALİZÖRLERİN
GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şenay ŞEN TÜRKYILMAZ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR

Şubat 2016

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL KATKILI ZnO ESASLI NANO FOTOKATALİZÖRLERİN
GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şenay ŞEN TÜRKYILMAZ

Enstitü Anabilim Dalı

:

KİMYA

Bu tez 03.02.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR

Jüri Başkanı



Prof. Dr. Sibel ZOR

Üye



Doç. Dr. Mehmet NEBİOĞLU

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Şenay ŞEN TÜRKYILMAZ

03.02.2016

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR 'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Arş. Gör. Nuray GÜY'e ve tez ve makalenin yazılması konusundaki katkıları için Sayın Arş. Gör. Bekir ÇAKIROĞLU'na teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: FBYLTEZ 2015-50-01-007) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
FOTOKATALİZ VE FOTOKATALİZÖRLER.....	5
2.1. Fotokataliz ve Yaygın Fotokatalizörler	5
2.2. Yarı iletkenler	9
2.3. Çinko Oksit.....	11
2.4. Metal Katkılı ZnO Fotokatalizörler	14
2.5. Boyalar.....	16
2.5.1. Azo boyları ve toksisitesi.....	16
2.5.2. Tartrazin.....	17
2.5.3. Boyar madde içeren atık suların çevre üzerine etkileri	18
2.5.3.1. Boyarmaddelerin atıksulardan giderilme yöntemleri.....	18
2.5.3.2. Boyarmaddeleri atıksulardan fotokatalizörlerle giderilmesi...	19
.....	19
BÖLÜM 3.	
DENEYSSEL ÇALIŞMA	20

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	20
3.2. Fotokatalizörlerin Hidrotermal Yöntemle Sentezi	20
3.2.1. ZnO sentezi.....	20
3.2.2. ZnO fotokatalizöre Ag, Ni, Mn ve Fe metallerinin katkılanması	21
3.2.3. Tartrazin çözeltisinin hazırlanması.....	21
3.3. Fotoreaktör.....	21
BÖLÜM 4.	
ARAŞTIRMA BULGULARI.....	23
4.1. Giriş	23
4.2. Fotokatalizörlerin XRD ve FESEM ile Karakterizasyonları.....	23
4.3. Fotokatalizörlerin FTIR ile Karakterizasyonları	28
4.4. Fotokatalizörlerin Yasaklanmış Band Aralıklarının Belirlenmesi	29
4.5. Tartrazin Fotokatalitik Degradasyonu	31
4.6. Degradasyon Reaksiyonunun Kinetiği	34
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE SONUÇ	37
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	46

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

FESEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FK	: Fotokatalitik Aktivite
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
UC-Vis	: UV-Vis Spektrofotometre
XRD	: X-Işınları Kırınımı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Yarı iletkenin ışınlanmasıyla gerçekleşen tepkimeler	7
Şekil 2.2. Çeşitli metal oksitlerin değerlik band boşluklarının enerji değerleri [59]	9
Şekil 2.3. İletkenlik ve valens bantları ile aralarındaki bant boşluğu [9].....	10
Şekil 2.4. İletkenliklere göre bant boşlukları [9].....	11
Şekil 2.5. Çinko Oksit (ZnO) kristal yapısı (Wurtzite). Gri renkli atomlar çinko, sarı renkliler oksijendir [29]	13
Şekil 2.6. ZnO birim hücreninin a) Wurtzite görünüşü b) Kaya tuzu görünüşü (Zn atomları siyah, Oksijen	14
Şekil 2.7. Tartrazinin a) molekül formülü, b) toz halinin görünüşü	18
Şekil 3.1. Fotoreaktör	23
Şekil 4.1. Farklı metal katkılı ZnO (Ag,Ni,Mn,Fe) fotokatalizörlerin XRD paternleri	25
Şekil 4.2. ZnO'in FESEM görüntüsü	27
Şekil 4.3. Ag/ZnO'in FESEM görüntüsü	27
Şekil 4.4. Ni/ZnO'in FESEM görüntüsü	28
Şekil 4.5. Fe/ZnO'in FESEM görüntüsü	28
Şekil 4.6. Mn/ZnO'in FESEM görüntüsü	29
Şekil 4.7. ZnO ve metal katkılı ZnO'lerin FTIR spektrumları	31
Şekil 4.8. Fotokatalizörlerin Kubelka-Munk dönüşümlü reflektans spektrumları.	32
Şekil 4.9. ZnO varlığında UV ışığı altında fotokatalitik degradasyona uğramış sulu tartarazin çözeltisinin	33
Şekil 4.10. Ag/ZnO varlığında UV ışığı altında fotokatalitik degradasyona uğramış sulu tartarazin çözeltisinin	33
Şekil 4.11. Ni/ZnO varlığında UV ışığı altında fotokatalitik degradasyona uğramış sulu tartarazin çözeltisinin	34

Şekil 4.12. Mn/ZnO varlığında UV ışığı altında fotokatalitik degradasyona uğramış sulu tartarazin çözeltisinin	34
Şekil 4.13. ZnO varlığında UV ışığı altında fotokatalitik degradasyona uğramış sulu tartarazin çözeltisinin	35
Şekil 4.14. Tartarazinin fotokatalitik degradasyonu	36
Şekil 4.15. ZnO ve metal katkılı ZnO (Ag, Ni, Mn, Fe) nun fotokatalitik degradasyon kinetiği.....	37

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2. 1. Atıksularda boyarmaddelerin giderilmesinde kullanılan yöntemler [18]	20
Tablo 4. 1. ZnO ve M/ZnO nanoyapılarının parametreleri.....	26
Tablo 4.2. ZnO ve M / ZnO fotokatalizör (M = Mn, Fe, Ni veya Ag) varlığında, tartrazin fotodegradasyon.....	36

ÖZET

Anahtar kelimeler: Çinko oksit, metal katkılama, fotokatalizör, fotokataliz, tartarazin

Çeşitli endüstriyel uygulamalar sonucu açığa çıkan ve sulara bırakılan organik atıklar su kaynaklarını zehirleyerek çevre temizliğini tehdit etmektedir. Suların bu gibi organik atıklardan temizlenmesi için günümüzde birçok farklı yöntem uygulanmaktadır. Ancak bunların uygulanabilirliklerinin güç olması, uygulanan yöntemin çevreye ek bir kirlilik yaratabilmesi ya da ekonomik olmamaları sebebiyle daha üstün ve çevre dostu bir yönteme ihtiyaç duyulmaktadır. Bu faktörler değerlendirildiğinde heterojen fotokatalitik degradasyon oldukça uygun bir yöntemdir. Bir yarıiletken fotokatalizörün UV-A ışığı ile etkileşmesine dayanan bu yöntem ile ortamda bulunan organik kirleticiler mineralizasyona uğrayarak H₂O, CO₂ gibi küçük ve zararsız moleküllere parçalanabilmektedir. Zehirsiz, ucuz, kolay elde edilebilir ve kimyasal açıdan stabil olması gibi sebeplerle yarıiletken fotokatalizör olarak en sık kullanılan madde ZnO'dir.

II –VI gurubu bileşik yarıiletkenlerinden biri olan ZnO; yüksek geçirgenliği, doğada bol bulunması gibi nedenlerle teknolojik öneme sahiptir. Bu malzemeye uygun katkılamaları yaparak yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri iyileştirilebilmektedir. Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması diğer şeffaf iletken oksit malzemelere alternatiftir. Bu özelliğinden dolayı son yıllarda tercih edilen bir malzemedir. Ayrıca çinko oksitin 3.25 eV'luk geniş bir bant aralığına sahip olması, onun uygunkısa dalga boylu optoelektronik uygulamalarda da kullanılmasını sağlamıştır.

Bu tez çalışmasında nano ZnO ve farklı metaller (Ag, Fe, Mn ve Ni) katkılanmış ZnO fotokatalizörler hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Sentezlenen fotokatalizörler XRD, FESEM, FTIR ve UV-Vis spektrofotometre ile karakterize edilmiştir. Katkılanan metallerin ZnO'in yasaklanmış bant aralığında önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür. Sentezlenen katkısız ve metal katkılı ZnO fotokatalizörler kullanılarak tartrazinin fotokatalitik bozunması incelenmiştir. ZnO, Ag/ZnO, Fe/ZnO, Mn/ZnO ve Ni/ZnO fotokatalizörlerin tartarazin degradasyon verimleri sırasıyla Ni/ZnO, Ag/ZnO, ZnO, Fe/ZnO ve Mn/ZnO olarak bulunmuştur. Ag ve Ni katkılamak ZnO'in fotokatalitik etkinliğini artırırken, Fe ve Mn katkılamanın ZnO'in fotokatalitik etkinliğini azalttığı tespit edilmiştir.

DEVELOPMENT OF METAL DOPED ZNO BASED NANOPHOTOCATALYSTS AND THEIR APPLICATIONS

SUMMARY

Keywords: Zinc oxide, metal doping, photocatalyst, photocatalysis, tartrazine

Organic pollutants which are released from various industrial processes, poison the water sources and threaten the environment. There are many different methods applied to rid the water streams from such organic waste. These methods are not sufficient in means of applicability, economical aspects or bringing an extra amount of pollution to the applied environment and therefore there is a need for a superior, environmentally friendly technique. When all these factors are taken into account, heterogenous photocatalytic degradation is quite a suitable method. With this method, which is based on interaction between a semi-conductor and UV-A light, organic pollutants can be mineralized into small and non-toxic molecules such as H₂O and CO₂. ZnO is the most extensively used semi-conductor photocatalyst, because it is a nontoxic, inexpensive, easily attainable and chemically stable compound.

ZnO, one of the II-VI compound semiconductors, has a significant technological importance due to its abundance in nature and high transparency. Its structural, optical and electrical properties can be improved by using appropriate doping materials. It is an alternative material to other transparent materials since it has a high electrical conductivity, a feature that makes it preferred for many applications. Zinc oxide also has a wide band gap of 3.37 eV likely led to its short wavelength suitable for use in applications optoelectronic.

In this study, nanoscale ZnO and different metals (Ag, Fe, Mn and Ni) doped ZnO photocatalysts were synthesized according to hydrothermal method. The as-synthesized photocatalysts were characterized by XRD, FESEM, FTIR and UV-Vis spectrophotometry. It is observed that doping metals did not significantly impact on the forbidden band gap. The photocatalytic degradation of tartrazine was investigated by employing the as-synthesized undoped and metal doped ZnO photocatalysts. The tartrazine degradation efficiency of ZnO, Ag/ZnO, Fe/ZnO, Mn/ZnO and Ni/ZnO photocatalysts was found to be Ni/ZnO, Ag/ZnO, ZnO, Fe/ZnO ve Mn/ZnO respectively. It is demonstrated that Ag and Ni doping enhanced the photocatalytic activity of ZnO, while Fe and Mn doping impaired the photocatalytic activity of ZnO.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Nanoteknoloji yaklaşık 40 yıldan bu yana bilinen bir kavramdır. Bu kavram gerçek dünyada uygulanabilir olan, atom ve molekül seviyesinde gerçekleşen tüm faaliyetleri kapsamaktadır [1]. Nanoteknoloji temelde farklı malzemelerin boyutlarının nanometre ölçeğine indirilmesi sonucunda malzeme özelliklerinin etkileyici bir biçimde değişmesi ile elde edilen teknolojileri içermektedir [2].

Endüstriyel atıklarda bulunan organik maddeler ve ağır metal iyonlarının hemen hepsi kanserojen özellikte olmalarının yanı sıra, son derece kararlı olmaları nedeniyle potansiyel bir tehlike oluşturmaktadırlar. Bu kirliliklerin büyük bir kısmı, özellikle boyarmaddeler, genellikle biyolojik parçalanmaya karşı da son derece dirençlidirler. Bu nedenle bunların, bilinen biyolojik prosesler ile uzaklaştırılmaları da son derece zor olmaktadır. Buna rağmen, klorlama, ozonlama, adsorpsiyon ve mikrofiltrasyon gibi değişik kimyasal, fiziksel ve biyolojik prosesler günümüzde endüstriyel atıkların buldukları ortamların temizlenmesinde hâlâ yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bunlardan bazılarında dozun çok iyi ayarlanmasındaki güçlük, bazılarında maliyetin yüksek olması ve “ikincil bir kirlilik ortamı” oluşturmaları nedeni ile etkin yöntemler olamamaktadırlar. Bu nedenle, endüstriyel atıklardaki, canlılara zarar veren kirliliklerin uzaklaştırılması için etkin metot ve maddelere ihtiyaç bulunduğundan, etkili alternatif çözüm yöntemlerinin ortaya konması ve yeni malzemelerin sentezlenmesi, üzerinde en çok çalışılan konulardan bir tanesi olmuştur [3].

Endüstriyel işlemler sonucu açığa çıkan ve sulara bırakılan organik atıklar su kaynaklarını zehirlenmekte, çevreyi tehdit etmektedir. Suların bunun gibi organik atıklardan temizlenmesi için pek çok yöntem uygulanmaktadır. Ancak bunların uygulanabilirliklerinin güç olması ya da ekonomik olmamaları sebebiyle daha üstün bir yönteme ihtiyaç duyulmaktadır. Bu açılardan heterojen fotokatalitik degradasyon

oldukça uygun bir yöntemdir. Fotokatalizör olarak en sık kullanılan madde olan ZnO zehirsiz, ucuz ve kimyasal açıdan stabil olması gibi sebeplerle tercih edilmektedir.

Fotokataliz, termodinamik olarak mümkün ancak kinetik hızı çok düşük bir tepkimenin fotonlar tarafından sağlanan enerjinin reaktiflere aktarılması yoluyla hızlandırılması işlemi olarak da tanımlanabilmektedir. Fotokatalitik tepkimeler gaz ya da sıvı fazda katalizör tarafından üretilen serbest radikal tepkimeleridir ve birçok redoks tepkimesi fotokatalitik yöntemle gerçekleştirilebilir. Fotokimyasal tepkimeler genellikle oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta gerçekleşebildikleri, şekil seçici olmamaları nedeniyle birçok farklı reaktifin oksitlenme, indirgenme tepkimesini gerçekleştirebilmeleri, dışarıdan ısı enerjisine gerek duymamaları nedeniyle oldukça önemli avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca, sürdürülebilir enerji formlarından biri olan güneş enerjisinin kullanılıyor olması nedeni ile konu ile ilgili çalışmaların sayısı giderek artmaktadır [4]. Fotokatalist olarak yarı iletkenler ve metal karışımlar kullanılabilir. Uygulamada fotokatalizör olarak en çok kullanılan yarı iletken madde TiO_2 olup, GaP, GaAs, CdS, SrTi_3 ve ZnO, Fe_2O_3 , WO_3 gibi diğer yarı iletken maddeler de fotokatalizör olarak kullanılmaktadır [5].

Işığın soğurulması, bir fotokatalitik tepkime sisteminin ilk adımı olup bant aralığı enerjisinden daha yüksek enerjiye sahip, genellikle UV dalga boyundaki fotonların malzeme tarafından soğurulması olarak açıklanabilir. Foton enerjisinin soğurulması sonucunda birer yarı iletken olan metal oksitlerin (MO) Valens bandında bulunan elektronlar, iletim bandına geçerek malzeme yüzeyinde elektron/boşluk (e^-/h^+) çiftlerinin oluşmasına neden olmaktadır [4].

Literatürde titanyum dioksit, TiO_2 , çinko oksit, ZnO, kadmiyum sülfid (CdS) ve tungsten oksit (WO_3) de içlerinde bulunduğu bir çok yarı iletkenin fotokatalizör olarak kullanıldığı görülmüştür [6]. Bu yarıiletkenlerin bir redoks reaksiyonunu başlatabilmesi için değerlik ve iletim bantları arasındaki (band boşluğu) enerjiden daha büyük bir enerjiye sahip ışıkla uyarılmaları gerekmektedir.

ZnO eşsiz fotokatalitik, elektriksel, elektronik, dermatolojik ve antibakteriyel özellikleri nedeni ile çok farklı alanlarda kullanılabilir. Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılmasının sebebi direk elektron bant boşluğunun 3.25 eV olması ve yüksek bağlama enerjisine sahip olmasıdır [6]. Akira Fujishima'nın 1960'ların sonlarında ışığa tepki verecek oksit yarı iletkenlerle su arıtımı üzerine yaptığı bir çalışma ZnO'nun kendi kendini temizleme için kullanıldığı bilinen ilk çalışmadır. ZnO kir moleküllerinin yok edilmesinde, havadaki oksijen moleküllerinin iyonlaşmasını sağlayan elektronları temin ederek bir katalizör olarak görev yapmaktadır. Elektronlar fotoelektrik yardımı ile ZnO'den ayrılmakta ve böylece temizleme işlemi başlatılmaktadır. Bu elektronlar daha sonra kir molekülleri ile tepkimeye girecek olan oksijen atomları ile tepkimeye girmektedirler [6].

Yarı iletken malzemelerin FK etkinliklerinde kristal yapısı, tanecik büyüklüğü, gibi yapısal özelliklerin yanı sıra diğer metaller ve metal iyonlarında olduğu gibi saçsızlıklar ve katkı maddelerinde etkisi çok önemlidir. Metal oksit yarı iletken malzemeler üzerinde çok ince tanecikler halinde yayılmış Au^{3+} , Ag^{+1} , Nb^{3+} , V^{2+} , Pt^{4+} , ve Pd^{2+} v.b. gibi metal iyonları Schottky etkisi ile elektron/boşluk kapanları olarak işlev görmekte, yük çiftlerinin tekrar birleşme olasılığını azaltmakta ve böylece FK verimin artırılmasında önemli rol oynamaktadırlar. Ancak katkılı metallerin yarı iletken malzeme üzerinde küçük tanecikler halinde yeterince yayılmaması durumunda ise mükemmel tutuklanma merkezleri haline gelerek FK etkinliğinin tamamen ortadan kalkmasına neden olabilmektedirler. Bu nedenle, katkı maddesi olarak kullanılacak metal ve metal iyonlarının yarı iletken üzerinde çok iyi yayılması gerekmektedir [4].

Bu çalışmada amaç, ZnO yüzeyini farklı metaller (Ag,Fe,Mn,Ni) ile katkılama yaparak yeni fotokatalizör hazırlamak ve bu yeni fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesini incelemektir. Hazırlanan fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi kirletici madde olarak seçilen tartrazin ile verdiği reaksiyonlardan yararlanarak hesaplanmaya çalışılmıştır. Nano boyuta sahip metal oksit partiküllerinin sentezi için; sol-jel, anorganik tuzların hidrolizi, ultrasonik teknik, mikroemülsiyon ve hidrotermal yöntem gibi, polar ve apolar çözücü sistemlerinin kullanıldığı çok değişik yöntemler

literatürde yer almaktadır. Hidrotermal yöntem hariç diğer sentez yöntemlerinde, kristal formda nano boyuta sahip metal oksit partiküllerinin sentezi oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir (>500 °C). Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, tamamen saf ve kristal yapıda, 3 homojen tanecik boyutunda ve en etkin fotokatalitik aktiviteye sahip nano metal oksit partiküllerinin düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sentezlenmesine olanak sağladığından dolayı bu tez çalışmasında nano boyuta sahip metal oksit partiküllerinin sentezi için “hidrotermal yöntem” seçilmiştir.

BÖLÜM 2. FOTOKATALİZ VE FOTOKATALİZÖRLER

2.1. Fotokataliz ve Yaygın Fotokatalizörler

“Heterojen Fotokatalitik Degradasyon”, 1976 yılında su içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırmak için öne sürülen bir yöntemdir [7]. Bu yöntemin esası; suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığının ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır.

Fotokatalitik degradasyon yarı-iletkenler ve düşük enerjili UV-A ışığının ve yarı iletkenlerin, suda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla bir arada kullanılması ilkesine dayanır. Yeryüzündeki nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde doğal arıtma güneş ışığı tarafından gerçekleştirilir. Güneş ışınları, büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonunda CO₂, H₂O ve diğer bazı moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar [8].

Uygulama sırasında katalizörlerin çözünmemesi nedeniyle yarıiletken fotokataliz iki fazlı haldedir ve “heterojen fotokatalitik” sistemini oluşturur. Bu sistem heterojen kataliz ile bağlantılı olan 5 işlemi içermektedir. Bunlar:

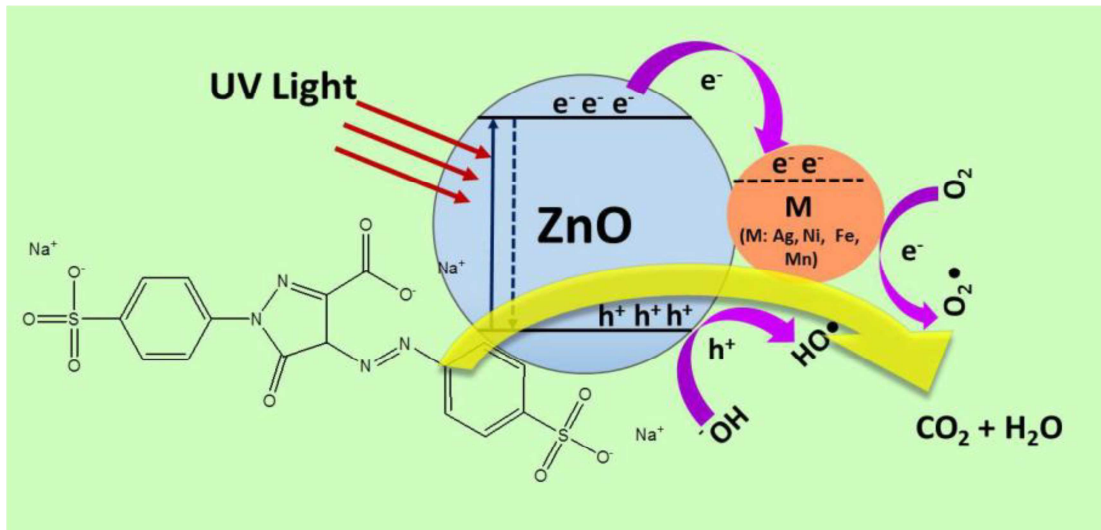
- a) Katalitik yüzeye sıvı veya gaz fazında reaktan transferi,
- b) En az bir reaktanın adsorbsiyonu,
- c) Adsorblanmış fazda meydana gelen reaksiyon,
- d) Ürün ya da ürünlerin geri salınımı,
- e) Ara yüzü bölgesinden ürünlerin giderilmesidir [9].

Heterojen fotokatalitik proses fotonun enerjisi fotokatalizörün band aralık enerjisine eşit ya da daha büyük olduğu zaman başlayıp moleküler uyarılma ile

sonuçlanmaktadır. Bu olay sonucunda, katalizörün yüksek enerjili iletkenlik bandında hareketli elektronların ve düşük enerjili değerlik bandında pozitif boşlukların üretildiği gözlenmektedir [10].



Fotokatalitik tepkime; bir seri kimyasal tepkimeden oluşmakta ve başlangıç adımı elektron-boşluk çiftinin oluşumu olarak verilmektedir (Şekil 2.1). Ancak elektron ve elektron-boşluk yeniden birleşimi gerçekleşirse eşitlik (2.1)'in tersi proste verim azalmakta ve fotonun sağlanan enerji boşuna harcanmaktadır. Bu nedenle elektron - boşluk yeniden birleşmesi fotokatalitik prosesin verimini sınırlayan en önemli faktörlerden birisi olarak bilinmektedir [11].



Şekil 2.1. Yarı iletkenin ışınlanmasıyla gerçekleşen tepkimeler

Yarı iletkenlerde OH• oluşumu iki şekilde gerçekleşir:

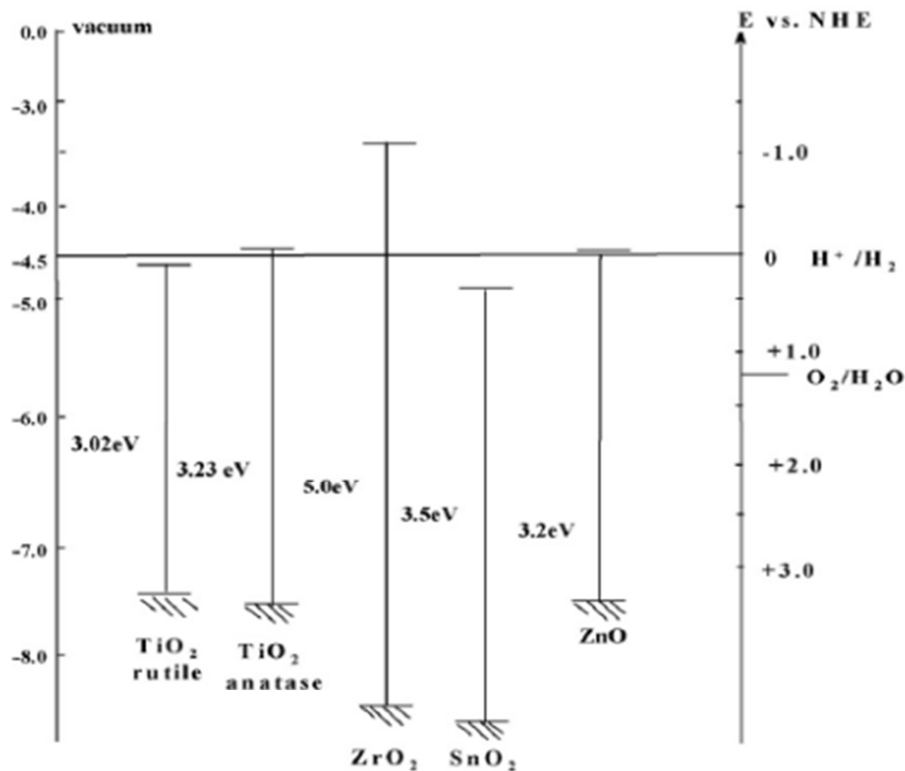
i) Değerlik bandı boşluklarının adsorblanan H₂O ya da yüzey OH⁻ grupları ile reaksiyonu yoluyla;



ii) $O_2^{\bullet-}$ '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.



Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde yarı iletken fotokatalizör olarak genellikle metal oksit bileşikleri kullanılır. Bunun nedeni, Şekil 2.2'den de açıkça görüldüğü gibi, metal oksitlerin değerlik bandlarının diğer yarı iletken maddelere kıyasla daha pozitif olmasıdır.



Şekil 2.2. Çeşitli metal oksitlerin değerlik band boşluklarının enerji değerleri [59]

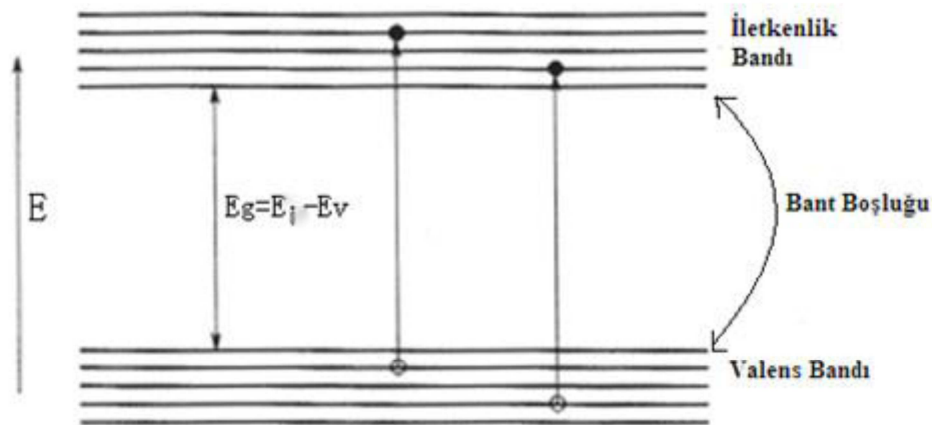
Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Çeşitli oksit yarıiletken fotokatalizörler (TiO₂, ZnO, SnO₂, ZrO₂, CdS, WO₃, SrO₂, FeO, CeO₂) çok çeşitli çevresel kirleticilerin olan; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır [12,13]. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO₂ olduğu belirlenmiştir. TiO₂, geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir [14]. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır. TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve TiO₂'i hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır [15,16]. Ayrıca TiO₂ ve ZnO boyaların, fenollerin, pestisitlerin vs. bozulması için en etkin iki katalizördür [13].

ZnO anahtar teknolojik bir malzemedir. Wurtzide yapıda simetri merkezinin olmaması, geniş orandaki elektromekanik bağlantılarını birleştirebilmesi, güçlü piyoelektrik ve kendiliğinden polarize olma özellikleri sayesinde ZnO mekanik işlerde ve piyoelektrik sensörlerde kullanılmaktadır. Ayrıca geniş bant aralığı

sayesinde ZnO birçok dalga boylu optoelektronik uygulamalar için uygun bir elemandır. ZnO sahip olduğu yüksek uyarma bağ enerjisi (60 meV) sayesinde oda sıcaklığı altında ve oda sıcaklığı altındaki ultraviyole(UV)ışıması altında yüksek uyarım emisyonu sağladığı düzensiz nano yapılarda ve ince film teknolojisinde görülmüştür. ZnO görülebilir ışık altında saydamdır ve katkılamayla yüksek oranda iletkenlik gösterebilir [17].

2.2. Yarı iletkenler

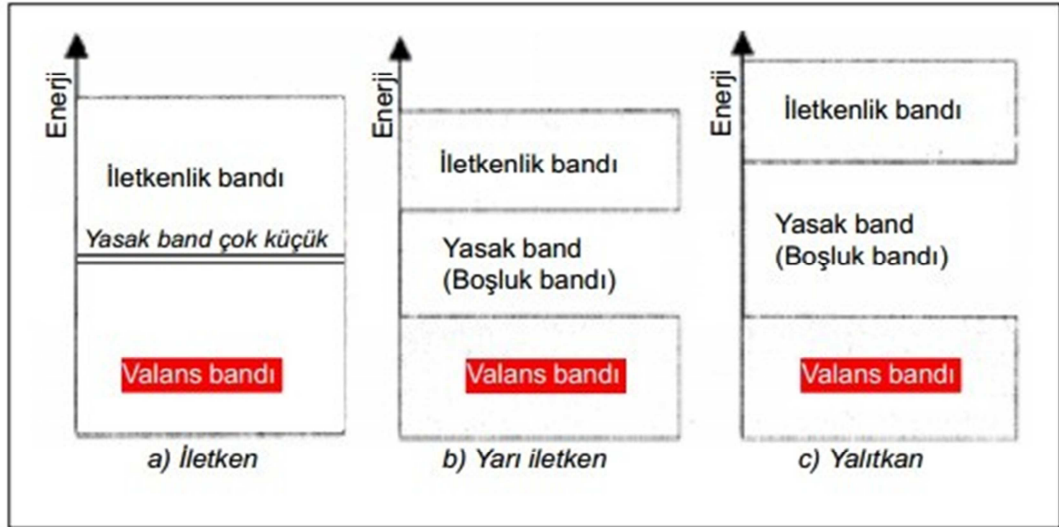
Yarıiletkenler, iletkenliği yalıtkanlardan çok yüksek, iletkenlerden çok düşük olan maddelerdir. Yarıiletkenlerin işleyişini anlamak için öncelikle bant kavramı bilinmelidir. Üç boyutlu katılarda, küçük moleküllerdeki ayrı enerji seviyelerinin yerini benzer enerjili orbitallerin oluşturduğu bantlar alır. Elektronlar bu bantlara yerleşir. Elektron içeren en yüksek enerjili banda değerlik (valens) bandı, bunun üzerindeki yüksek enerjili boş banda ise iletkenlik bandı denir. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan boşluğa bant boşluğu (bant aralığı) adı verilir. Bu aralık “Yasaklanmış Bölge” olarak adlandırılır. Değerlik ve iletkenlik bandı şematik olarak Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. İletkenlik ve valens bantları ile aralarındaki bant boşluğu [9]

Valens bandındaki elektronlar, katı kristalde kimyasal bağları oluşturdukları için serbestçe hareket edemezler. İletkenlik bandındaki elektronlar ise katı içinde sürekli olarak serbest hareket edebilirler.

Katı maddeler elektriksel iletkenliklerine göre yalıtkan, iletken ve yarıiletken olarak üçe ayrılırlar [9]. Yalıtkan, iletken ve yarıiletkenlerin band boşlukları Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4. İletkenliklere göre band boşlukları [9]

Yarıiletkenlerin en önemli özelliği, onların bir yasak enerji aralığına sahip olması ve içlerine katılan uygun atomlarla ve miktarlarla elektriksel iletkenliklerinin önemli ölçüde değiştirilebilmesidir [18].

Si ve Ge elementleri ile (IV grup elementleri) periyodik cetvelin II. ve IV. gruplarındaki atomların oluşturduğu GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb gibi III-IV bileşikleri ve periyodik cetvelin II. ve VI. gruplarındaki atomların oluşturdukları ZnS, CdS vb. II-VI bileşikleri yarıiletken maddelerdir. Bu yarıiletkenlerden diyotlar, transistörler, fotovoltanik hücreler, dedektörler, termistörler ve daha birçok elektronik cihazlar yapılır. Bu cihazlar tek baslarına kullanılabilir gibi entegre devre elemanları olarak kullanılabilirler. Bu devrelerin uygun şekilde bir araya getirilmesi ile radyo, televizyon, bilgisayar, tıp cihazları gibi birçok elektronik alet üretilebilir. Bu nedenle yarıiletkenler teknolojinin geliştirilmesinde vazgeçilmez maddelerdir [19-22].

Silisyum ve germanyum gibi saf yarıiletkenlere öz yarıiletkenler adı verilir. Bu maddeler saf haldeyken valens bandındaki elektronlar kolaylıkla iletkenlik bandına geçerler.

Saf halde yarıiletken olmayan bir elemente yarıiletkenlik özelliği kazandırmak için, enerji seviyeleri kendine yakın olan başka bir elementten az miktar katılır ve yasaklanmış bölgede yeni enerji düzeyleri meydana getirilir. Bu şekilde elde edilmiş bir yarıiletkene de safsızlık yarıiletkeni (katkılı yarıiletken) denir. Bu gruptaki yarıiletkenlerin saf haldeki bant boşluk enerjileri öz yarıiletkenlerden daha fazladır [9].

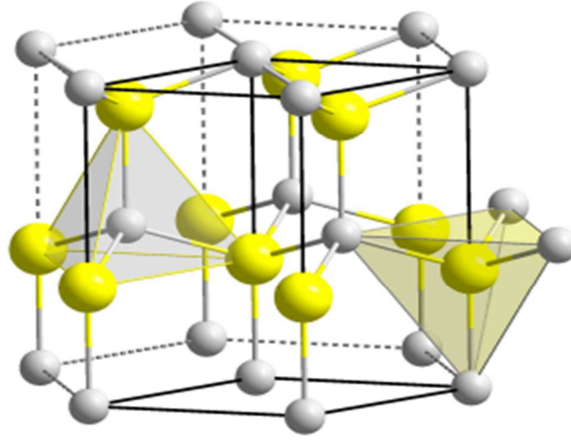
2.3. Çinko Oksit

ZnO, oda sıcaklığında ~3.25 eV yasak enerji aralığına sahip direkt bant aralıklı n-tipiiletkenliğe sahip bir II-VI yarıiletken oksit malzemedir. Serbest eksiton bağlanma enerjisi~60 meV civarındadır. Bu değer oda sıcaklığındaki 25 meV'lik termal enerjiden 2.4 katdaha büyüktür. Bu durum eksiton rekombinasyonuna dayalı olarak oda sıcaklığınınuzerindeki sıcaklıklarda bile UV(ultraviyole) ışık emisyonuna yol açar. Bu özelliklerindendolayı yüksek sıcaklıklarda çalışan UV dedektörleri ve yeşil, mavi ve ultraviyole (UV) ışık yayıcılar gibi optoelektronik uygulamalar için oldukça önemli bir malzemedir [23,24].

Çinko oksit, literatürdeki kimyasal kısaltması ZnO olarak bilinir, II-VI grubuyarıiletkendir. Geniş bant aralığına (3,25 eV) sahip olan ZnO [25], doğada en kararlı olarak altıgen (hegzagonal) şeklinde, teknik terimi wurtzite adı verilen kristal biçiminde, kristalleşir (Şekil 2.5) [26]. Bu kafes yapısına ilaveten, çinko sülfürün oluşturduğu bir yapı olan kübik bir yapı da mevcuttur. Ancak bu yapı, sadece kübik yapılar üzerine yapılan büyütme süreçleriyle elde edilir ve ZnS'in de yapısı olduğu zinc blende yapısında kristalleşmektedir [27].

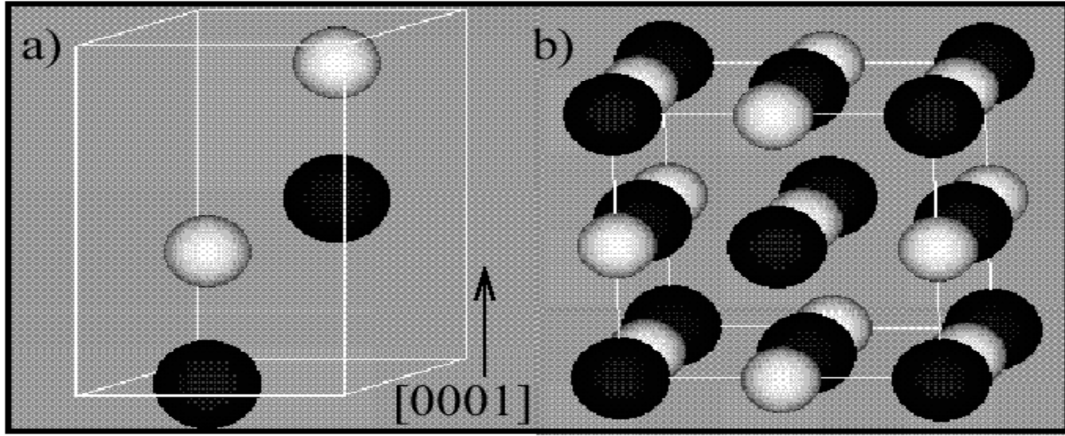
Çinko ile oksijenin birleşmesi ile oluşan yarı iletken özellikteki ZnO kristalleri her bir çinko atomunun etrafını 4 adet oksijen atomunun sarması ile oluşan tetrahedral

görünüşe sahiptir. Bu tetrahedral yapıyı oluşturan bağlar tipik sp^3 kovalent bağlarıdır. ZnO'nun kristal yapısı wurtzite, zinc-blende veya kaya tuzu fazlarında olabilir. Normal şartlar altında termodinamik olarak dayanıklı olan faz wurtzite fazıdır. Zinc blende faz kübik yapıların büyümesi ile dayanıklı hale gelir. Kaya tuzu fazı ise yüksek basınç altında gözlemlenebilmektedir [28]. ZnO'in Wurtzite ve kaya tuzu yapıları Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Çinko Oksit (ZnO) kristal yapısı (Wurtzite). Gri renkli atomlar çinko, sarı renkliler oksijendir [29]

Geniş band aralıklı yarıiletkenlik, yüksek geçirgenlik, oda sıcaklığında ferromanyetizma, kimyasal duyarlı etkiler gibi özelliklerinden dolayı ZnO son yıllarda çok ilgi görmektedir. ZnO büyük eksiton (elektron-boşluk çifti) bağlama enerjisine (60 meV) sahip geniş ve direkt band aralıklı (3,25 eV) bir yarıiletkendir. Yarıiletken fiziğinde, direkt band aralığı momentum alanında iletken bandının minimum enerjisinin değerlik bandının maksimum enerjisinin tam karşısında yer alması anlamına gelmektedir. ZnO'in eksiton bağlama enerjisi oda sıcaklığındaki termal enerjiden daha büyüktür [31]. Diğer bir deyişle ZnO'deki eksitonlar oda sıcaklığında termal olarak kararlıdır. Bu yüzden ZnO optoelektronik uygulamalarda önemli avantaja sahiptir [31].



Şekil 2.6. ZnO birim hücresinin a) Wurtzite görünüşü b) Kaya tuzu görünüşü (Zn atomları siyah, Oksijen atomları ise beyaz renkle gösterilmiştir) [30].

Optik ve elektronik özelliklerinin çok iyi olmasından dolayı ZnO başta güneş pilleri olmak üzere transistörler, ışık yayan diyotlar, UV lazerler, fotokataliz, geçirgen iletken filmlerde, kimyasal sensörlerde, ultraviyole koruyucu filmlerde vb. birçok farklı alanda kullanım alanı bulmaktadır [32-34]. Ayrıca ZnO'in tanecik boyutu değiştirilerek veya başka elementlerle katkılandırılarak, optik ve elektronik özellikleri kullanılacağı alana göre kolaylıkla ayarlanabilmektedir.

ZnO, herhangi bir katkılama prosesi olmadan yani saf halde n-tipi iletkenlik gösterir. Yapılan çalışmalar, bu n-tipi iletkenliğin sığ donörler olarak hareket eden Zn çatlakları (interstitial) gibi Zn zengini kusurlar ve oksijen boşluklarından kaynaklandığını göstermiştir. Ayrıca ZnO'nun büyütme prosesi sırasında hidrojen safsızlıklarının iletkenlik bandının 30-40 meV kadar aşağısında sığ donörler meydana getirdiği ve bu durumda n-tipi iletkenliğe neden olduğu araştırma sonuçları arasında yer alır. [35, 36]. Doğal halde n-tipi iletkenliğe sahip olan ZnO'da n-tipi iletkenliği artırmak için Al, Ga, In gibi III. grup elementleriyle katkılama yapılır [37]. ZnO'ya p-tipi katkılamamanın, düşük katkı çözünürlüğü, yüksek katkı iyonizasyon enerjisi ve beklenmedik donör kusurlarının varlığından dolayı çok zor olduğu araştırmalar sonunda elde edilmiştir. ZnO gibi, doğal halde n-tipi geniş bant aralıklı oksitler termodinamik denge koşulları altında meydana gelen büyütme prosesleri kullanılarak p-tipi katkı elde etmek çok zordur. Thomas ve Cui, düşük sıcaklıkta elektrokimyasal büyütme prosesini kullanarak ZnO'ya Ag katkılamayla p-

tipi iletkenlik elde etmişlerdir. Hwang ve grubu ise magnetosputtering tekniğini kullanarak, ZnO'ya fosfor katkılayarak p-tipi iletkenlik elde etmişlerdir [38,39].

ZnO halihazırda toplumda kullanılır ve boya, plastik, pil, kozmetik, elektrikli ekipmanlar, kauçuk, sabun, tekstil, zemin kaplamaları ve vb gibi birçok endüstriyel üretim işleminde kullanılmaktadır. ZnO nano, epitaksiyel katmanları, tek kristallerin ve nanopartiküllerin büyüme teknolojisindeki gelişmeler sayesinde, şimdi ZnO cihazlar giderek işlevsel hale geleceği bir döneme doğru ilerliyoruz [40].

ZnO, TiO₂'den daha büyük kuantum verimine sahip olmasından dolayı değişik kirletici maddelerin bozunması için fotokatalizör olarak kullanılmaktadır [31]. Fotokatalizör, ışık yolu ile aktifleşen bir katalizördür. Işığı absorbe ederek yüksek enerjili bir hale gelir ve bu enerjiyi reaktif maddelere transfer ederek kimyasal tepkimeyi başlatır.

2.4. Metal Katkılı ZnO Fotokatalizörler

ZnO'in kristal yapısı içerisinde çinko (Zn) ve oksijen (O) atomları vardır. ZnO, hexagonal wurtzide kristal yapıda olup yarıiletkenlik özelliği gösterir. ZnO 'in kafes boşlukları içine yabancı atomlar girdiğinde kristal yapısı içinde değişimler görülür. Katkılanan maddeler ile uyum sağlayan ZnO 'e istenen ve gerekli miktarlarda katkılanma yapılmasıyla elektriksel özellikleri artırılmaktadır. Örneğin ZnO ile alüminyumun uyum sağladığı, kristal yapısının değiştiği ve iletkenliğinin arttığı yapılan çalışmalar sonucunda görülmüştür.

ZnO ile gaz sensörleri, kimyasal ve biyolojik sensörler de yapılmakla birlikte yeni elektriksel ve yarıiletkenlerin üretiminde önemli bir yere sahiptir [41,42]. Bu konuda yapılan çalışmaların hemen hemen tümünde ZnO, saf metaller ile düşük oranlarda ve özel yöntemlerle katkılandırılarak kullanılmıştır. Örneğin, Han ve arkadaşları [43], düşük oranlardaki Mn ve Al katkılarının ZnO 'in elektriksel özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında, yüksek saflıktaki ZnO tozunu alüminyum nitrat hidrat (Al(NO)₃.9H₂O) etanol bazlı çözeltisine katarak metal katkılu çinko oksit

karışımı elde etmişler ve daha sonra bu karışımı presleyip sinterleyerek yeni yarıiletken malzemeler üretmişlerdir. Bu malzemelerin deneysel incelemelerinde; alüminyum katkılarının çinko oksitin iletkenlik özelliklerini iyileştirdiğini ve çinko oksitle birlikte yarıiletken katkısı olarak kullanılabileceğini; manganez katkıları yapılmış ve sinterleme sıcaklıklarından hızla soğutulmuş numunelerin elektrik iletkenliklerinin artan manganez içeriğiyle azalma gösterdiği, ancak numunelerin yine de yarıiletkenlik özelliklerini koruduklarını göstermiştir. Alüminyum katkıları, çinko oksitin yarıiletkenlik özelliğini düzenli olarak değiştirirken, manganez katkıları iletim direncini iyice yükseltmekte ve buna bağlı olarak iletkenliği azaltmaktadır [43].

Hu ve Gong [44], “Fosfor katkılı çinko oksidin özelliklerine, kaplanan malzemenin sıcaklığının beklenmedik etkileri” başlıklı çalışmalarında; fosfor katkılı çinko oksitte elektrik iletkenliğinin ana malzemedeki sıcaklığın dağılımına bağlı olarak değiştiğini belirlemişlerdir. Çalışmada hiç beklenmedik bir şekilde, n tipi iletkenlik 200 °C, 250 °C ve 300 °C’lerde tutulan numunelerde görülürken; p tipi iletkenliğe sadece oda sıcaklığında tutulan numunelerde rastlanılmıştır.

Wang ve arkadaşları [45] yaptıkları, “Zirkonyum katkılı çinko oksidin yapı, optik ve elektrik özelliklerinin teorik incelenmesi” başlıklı çalışmalarında; kafes sisteminde çinko atomlarının yerine tamamen zirkonyum atomlarının geçmesi, bazı çinko atomlarının yerini zirkonyum atomlarının alması ve nihayet zirkonyumun oksijen atomlarının yerine geçmesi şeklinde olmak üzere üç farklı oluşum üzerinde durmuşlardır.

Yukarıda da ifade edildiği gibi ZnO ile yapılan çok sayıda çalışma mevcuttur. Yaygın olarak çalışılan bir malzeme olmasına rağmen, hala farklı metallere katkılama yapılarak ZnO esaslı yeni malzemelerin üretilmesine devam edilmektedir.

2.5. Boyalar

Boyalar, iki ayrı bölümden oluştuğu organik bileşikler şunlardır: kromoforlarının renk ve auxochromes sorumlu molekül parçası, ve bir kromofora bağlı atomlu fonksiyonel grup, emilim dalga boyu veya yoğunluğunu değiştirerek ışığı absorbe kromoforun yeteneğini değiştirir.

Kromoforlar konjuge çift bağ elektron sistemleri ile delokalizedir örneğin, $-C = C-$, $-C = N-$, $-C = O-$, $-N = N-$, $-NO_2-$ olarak ve kinoid halkaları [46]. Kromoforun kimyasal yapısına bağlı olarak, 20 - 30 farklı grup ayırt edilebilir, azo, antrakinon, ftalosiyenin ve triarilmetan boyaların en önemli gruplarından [46].

Boyar maddeler prensip olarak içerdikleri kimyasal gruplara ve uygulamalarına göre gruplara ayrılırlar. Uluslararası genel geçer bir yöntem olarak Boyalar ve Renkler Derneği oluşumu tarafından geliştirilmiş Renk Endeksi sistemi de benimsenmiştir. Bu sınıflandırmada boyalar öncelikle uygulama özelliklerine göretanımlanan jenerik isimler altında toplanır ve kimyasal yapısı biliniyorsa ona göre bir C.I. numarası belirlenir. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosyanin, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulamaya yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak gruplandırılabilir (Şekil 2.7). Bunlardan pazarda en yaygın kullanılanları sağladıkları pek çok avantajlar nedeniyle dispers ve reaktif boyarmadde gruplarıdır [47].

2.5.1. Azo boyaları ve toksisitesi

Azo boyaları kromofor olarak yapı azo $-N = N-$ sahip boyalardır. Bunlar genellikle bir diazotize olan bir çift amin ya da bir fenolden oluşur ve bir ya da daha fazla azo bağı içerir [48].

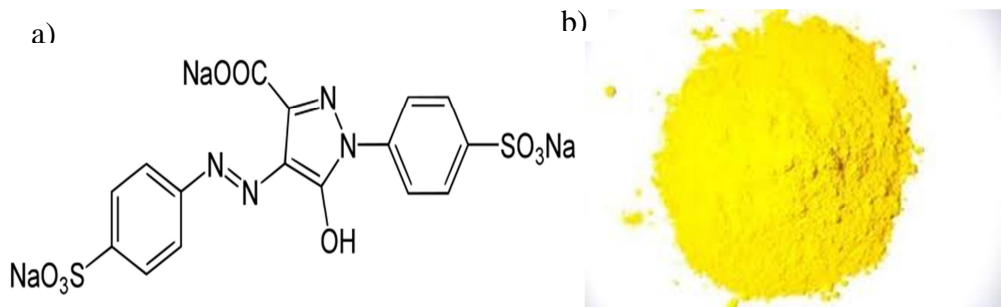
Azo boyaları kullanılan sentetik boyaların en büyük ve en çok yönlü sınıfını teşkil eder ve yaygın olarak bilinen toplam boyaların %60 için gıda, ilaç ve tekstil

sektörleri için imal edilir [49]. Azo boyalarının popülerliği çeşitli faktörlere bağlıdır. İlk olarak onlar renk hızlı ve tüm görünür spektrum kapsamaktadır. İkinci olarak, azo boyalar bunları izin kendilerini en sentetik ve doğal tekstil liflerine bağlamak için yapısal değişikliğe elverişlidir. Üçüncü olarak pekçoğu pahalı olmayan başlangıç malzemelerinden kolayca sentezlenebilir [48].

Azo boyalarının toksisitesi azo boyalarının yan ürünlerinin indirgeyici bölümlerine uygulanmış aromatik aminlerden gelir. Bu aromatik aminlerin bir kısmı insan, köpek, sıçan ve fareler için kanserojen veya mutajen olduğu bildirilmiştir [50,51].

2.5.2. Tartrazin

Tartrazin (E 102) ve (E 102a), yiyecek ve içeceklere sarı renk vermek için yararlanılan bir katkı maddesidir. Alkolsüz içecekler dondurma, şekerlemeler, puding ve spagetti başlıca bulunduğu besinlerdir. Deri döküntüleri ve astım krizlerine yol açarlar. Dünya kuruluşları tarafından hiçbir yan etkisi yoktur ve tüm dini kuruluşlar tarafından kabul görmektedir. Azo boya veya azorenkleri diye tanınmaktadır, Astım, bulanık görme, cilt hastalığı alerjik reaksiyonlara sebep olabilir. Almanya'da 20.07.2010 dan sonra, çocuk aktivitesini ve dikkatini azaltabilir, etkileyebilir yazılması şart koşulmuştur. (E 210) veya Aspirine karşı alerjisi bulunanlara uzak durulması tavsiye edilmektedir. Bitkisel veya hayvansal kökenli olabilir. Tartrazinin molekül formülü ve toz haldeki görünüşü Şekil 2.6 da verilmiştir.



Şekil 2.7. Tartrazinin a) molekül formülü, b) toz halinin görünüşü

2.5.3. Boyar madde içeren atık suların çevre üzerine etkileri

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar madde kaynaklı renk atık sularda tanımlanmış ilk kirleticidir ve nehirlere veya karaya deşarj edilmeden önce atıksudan uzaklaştırılmalıdır. Boyar madde içeren atık sular doğal bir su ortamına karıştıkları zaman ışığın yansımaya neden oldukları için ışığın suya girişini engelleyerek sudaki doğal ekolojik dengeyi bozarlar. Böylece fotosentez solunum dengesi bozulmaktadır. Sonuçta da çözülmüş oksijen seviyesi azalmakta ve aerobik organizmaları olumsuz yönde etkilemektedir. Bunun sonucu anaerobik sürecin başlamasıdır. Boyar maddeler, görünüm, ışık geçirgenliği ve gaz çözünürlüğünü etkilediklerinden dolayı alıcı ortama verilmeden önce mutlaka rengin giderilmesi gereklidir. Boyar maddeler ve tekstil fabrikası atık sularının bir kısmının toksik etkileri de belirtilmiştir [53,54].

Tekstil atık sularındaki en önemli kirleticilerden biri olan sıcaklık ise akuatik canlıların büyüme hızını yükselterek organik maddelerin dekompozisyonunu hızlandırır. Böylece oksijen tüketim hızı artar [55].

Aynı zamanda boyar maddenin liflere fikse etmesine aracılık eden ajanların oluşturduğu kirleticiler ise toksisite değerlerinden dolayı toplu balık ölümleri gibi doğal ortamlarında yaşamakta olan canlılara etki ederler [56].

Memeli hayvanlarda azo boyalarının indirgenmesi bağırsaktaki bazı bakteriler ve karaciğerdeki hepatik enzimler tarafından gerçekleştirilmektedir. İndirgenmesi sonucu ortaya çıkan aromatik yapıdaki moleküller canlıya toksik etkide bulunmaktadır [57].

2.5.3.1. Boyarmaddelerin atıksulardan giderilme yöntemleri

Atıksularından boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden en önemlileri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Atıksularda boyarmaddelerin giderilmesinde kullanılan yöntemler [18]

Fiziksel yöntemler	Kimyasal yöntemler	Biyolojik yöntemler
Adsorbsiyon	Ozonlama	Biyodegradasyon
Membran Sistemleri	Kimyasal Oksidasyon	Biyobirikim
Koagülasyon	Kimyasal İndirgeme	Biyosorpsiyon
Flokülasyon	Elektrokimyasal Yöntem	

2.5.3.2. Boyarmaddeleri atıksulardan fotokatalizörlerle giderilmesi

Doğal güneş ışığından ya da bir UV lambasından sağlanan UV ışınları ile oksijen ve fotokatalizörden oluşan sistemin kimyasal reaksiyonlar sonucunda organik/inorganiklerin parçalanıp yok edilmesine fotokatalitik proses denilmektedir. Bir fotokatalitik reaktör sistemi istenmeyen kirleticileri uzaklaştırmak için bir foton enerji kaynağı içerir. Fotokatalitik proseslerin sudan organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin ve ucuz bir araç olduğu kanıtlanmıştır [58].

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sodyum hidroksit (NaOH, Merck), Tartrazine (C₁₆H₉N₄Na₃O₉S₂):Trisodium (4E)-5-oxo-1-(4-sulfonatophenyl)-4-[(4-sulfonatophenyl)hydrazono]-3-pyrazolecarboxylate (Sağlam Boya Ticaret A.Ş.), Tannic asit (Merck), Çinko asetat (Zn(Ac)₂, Sigma Aldrich), Nikel asetat (Ni(Ac)₂, Sigma Aldrich), Mangan asetat (Mn(Ac)₂, Sigma Aldrich), Demir (II) asetat (Fe(Ac)₂, Sigma Aldrich) ve Gümüş nitrat (AgNO₃, Merck) temin edilmiştir.

3.2. Fotokatalizörlerin Hidrotermal Yöntemle Sentezi

3.2.1. ZnO sentezi

A çözeltisi: 3.357 g Zn(Ac)₂'ın 30 mL suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. B çözeltisi: 4 g (0.1mol) NaOH'in 30 mL suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. Daha sonra A çözeltisi üzerine B çözeltisi karıştırma esnasında damla damla ilave edilmiştir. Damlatma işlemi bittikten sonra 30 dk karıştırılmıştır. Tüm işlemler bittikten sonra hidrotermal sentez için karışım teflon astarlı otoklavlara alınarak 120°C de 20 saat ısıtılmıştır. Hidrotermal sentezi müteakip otoklavlar oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Soğutulan reaksiyon karışımından ZnO santrifüjle ayrılarak 5 kez destile su ile ve 1 kez etil alkol ile yıkanmış ve 70°C'deki etüvde 24 saat kurutulmuştur.

3.2.2. ZnO fotokatalizöre Ag, Ni, Mn ve Fe metallerinin katkılanması

A çözeltisi: 3.357 g $Zn(Ac)_2$ ve katkı yapılacak metallerin belirlenen miktarları 30 mL suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. B çözeltisi: 4 g (0.1mol) NaOH ile 0.1 g Tannic asitin 30 mL suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. Daha sonra A çözeltisi üzerine B çözeltisi karıştırma esnasında damla damla ilave edilmiştir. Damlatma işlemi bittikten sonra 30 dk karıştırılmıştır. Tüm işlemler bittikten sonra hidrotermal sentez için karışım teflon astarlı otoklavlara alınarak $120^{\circ}C$ de 20 saat ısıtılmıştır. Hidrotermal sentezi müteakip otoklavlar oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Soğutulan reaksiyon karışımından ZnO-metal santrifüjle ayrılarak 5 kez destile su ile ve 1 kez etil alkol ile yıkanmış ve $70^{\circ}C$ deki etüvde 24 saat kurutulmuştur.

3.2.3. Tartrazin çözeltisinin hazırlanması

$1,1697 \cdot 10^{-5}$ M tartrazin çözeltisi hazırlamak için 1 litrelik balonjojeye 0,00625 g katı tartrazin (534,3 g/mol) ilave edilmiştir. Sürekli çalkalanarak ve yavaş yavaş distile su ilave edilerek çözünmesi sağlanmış ve bir litreye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin maksimum absorbans verdiği dalgaboyu UV-vis spektrofotometre ile belirlenmiştir.

3.3. Fotoreaktör

Denemelerde kullanılan fotoreaktör, özel olarak yaptırılmış süreksiz tip bir fotoreaktördür. Şekil 3.1'de de görülebileceği gibi fotoreaktörün dış kısmı küp şeklindedir ve sacdan yapılmıştır. Bu silindirin iç kısmına ışık kaynağı olarak, eşit aralıklarla 15 adet 365 nm dalgaboyuna sahip floresan lamba yerleştirilmiştir. Fotoreaktörün merkezinde reaktör kabının lambalardan gelen ışığı tam olarak alabilmesi için bir yükselti vardır. Tüm denemeler sırasında iç hacmi 600 mL olan, pyreks camdan yapılmış bir reaksiyon kabı kullanılmıştır. Bu kabın içerisine 250 ml'lik çözelti konularak denemelere başlanmıştır. Reaksiyon kabı mekanik bir karıştırıcı yardımıyla 30 dakika karanlıkta ve 210 dakika aydınlıkta sürekli

karıştırılarak, süspansiyondaki nano ZnO partiküllerinin homojen dağılımı sağlanmıştır.



Şekil 3.1. Fotoreaktör

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Giriş

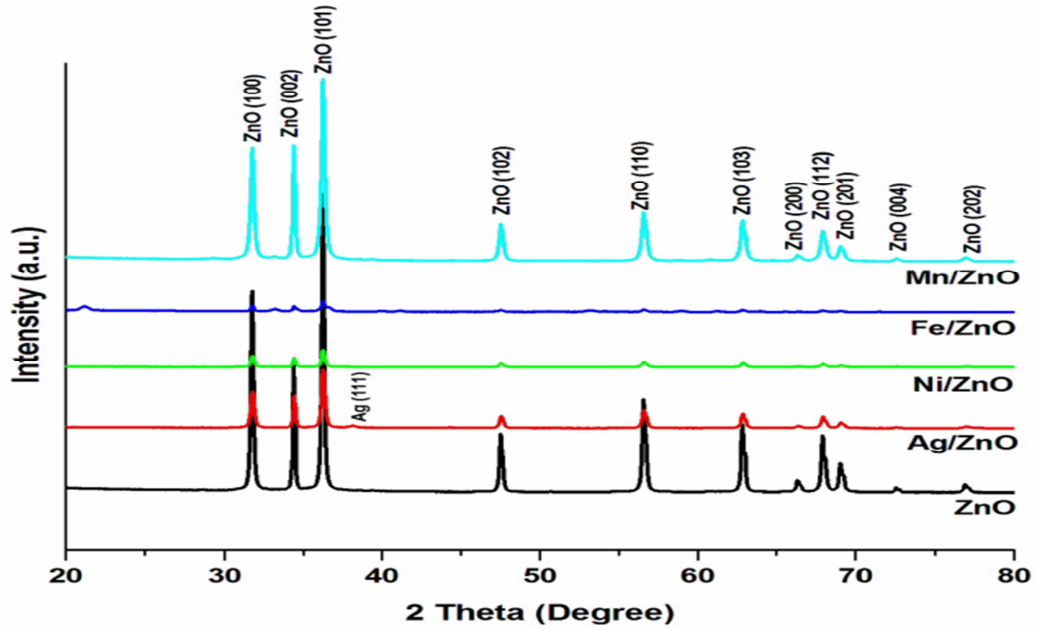
Sentezlenen ZnO ve metal katkılı ZnO fotokatalizörler XRD, FESEM ve FTIR teknikleri ile yapısal olarak karakterize edilmiştir.

ZnO ve metal katkılı ZnO'nin sulu suspansiyonlarındaki heterojen fotokatalitik degradasyon reaksiyonları Bölüm 3.3'te açıklanmış olan fotoreaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Tartarazinin degradasyon reaksiyonları aynı fotoreaktör ile incelenmiş ve degradasyon hız sabitleri bulunmuştur.

4.2. Fotokatalizörlerin XRD ve FESEM ile Karakterizasyonları

Farklı metal katkılı ZnO (Ag,Ni,Mn,Fe) nin XRD örnekleri Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Tüm difraksiyon pikleri tipik ZnO wurtzide yapısı ile pb3mc (JCPDS Card File No 36-1451) uzay grubunun tüm örnekleri ve ZnO-Ag için Ag 'ün kübik merkezli (ICDD No 98-60-4629) örneği standart verileri ile uyumludur. Tüm XRD pikleri ZnO'ye dayanmaktadır ve XRD ışını difraktometresi algılama sınırları içindeki istenmeyen pikler (Ag/ZnO hariç) Mn, MnO_x, α-Fe₂O₃, Fe₃O₄, Zn-Ferrite, Ni, Ni(OH)₂, NiO₂, Ag₂O veya herhangi bir ikili metal kirlilik fazları ikinci fazlardan dolayıdır [60,61]. XRD piklerinin konumlarında farklı metallerin katkılanması ile önemli bir değişiklik olmamıştır.

Bitişik düzlemler arasındaki d alanı Bragg denklemi ile hesaplanabilir [62]. Latis sabitleri ve birim hücre hacimleri unitcellwin yazılım programı kullanılarak hesaplandı [63] ve kafes geometri denklemi aşağıda verilmiştir [62-65]. Hazırlanan numunelerin hesaplanan kafes parametreleri Tablo 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Farklı metal katkılı ZnO (Ag,Ni,Mn,Fe) fotokatalizörlerin XRD paternleri

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} = 0.866a^2c \quad (4.1)$$

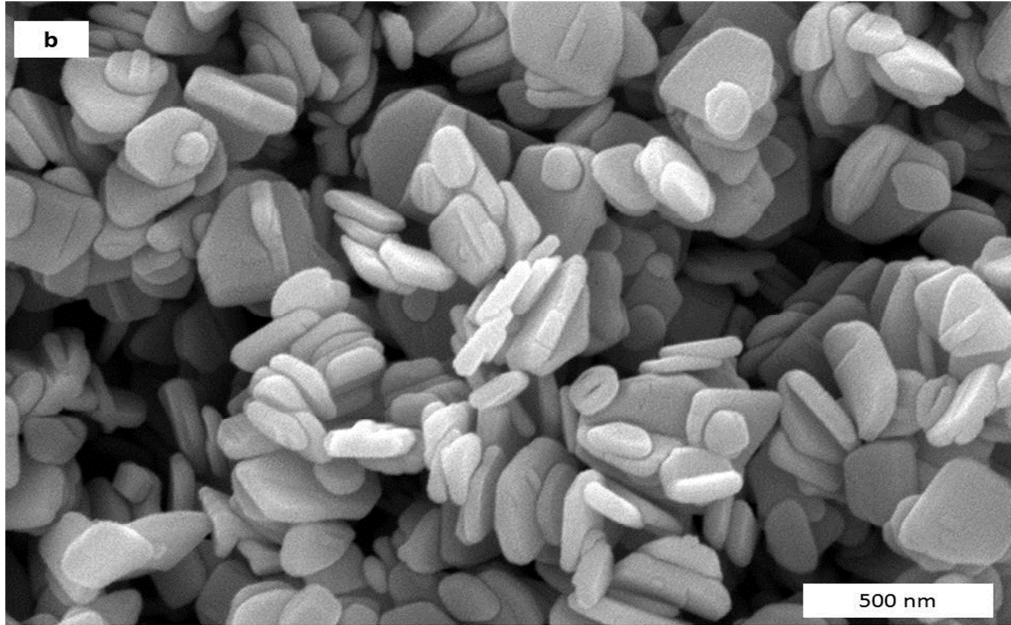
Ayrıca, Scherrer denklemine göre (λ Cu K α radyasyon dalga boyu $D = 0.9\lambda / \beta \cos$, kırınım açısı ve β düzeltilmiş tam genişlikte yarım maksimum dağılıma tepe (FWHM) 'dir), katkısız ZnO, ve M, / ZnO ortalama kristal boyutu Tablo 4.1'de sunulmaktadır

M / ZnO ve katkısız ZnO örneklerin kafes sabitleri Tablo 1'deki değerlerle kıyaslanabilir Bu sonuç destekler katkılı atomların ZnO genel kristal yapısı üzerinde çok az veya hiç etkiye neden olmadan kristal yapı örgülerine dahil olmuştur [60]. Ek olarak; Şekil 4.1'de tüm katkılı örneklerin difraksiyon pikleri tepe noktası yoğunluğu saf ZnO'dan daha zayıf olduğunu gösteriyor ve ZnO nanokristalleri içine farklı metal atomlarının girmesiyle kristallik kademeli olarak azaldığını işaret etmektedir. Bu metal atomlarının ZnO kafesine dahil olmadığını veya 1 dakikalık ZnO sitesinde yer değiştirebildiğini gösterir [66, 67].

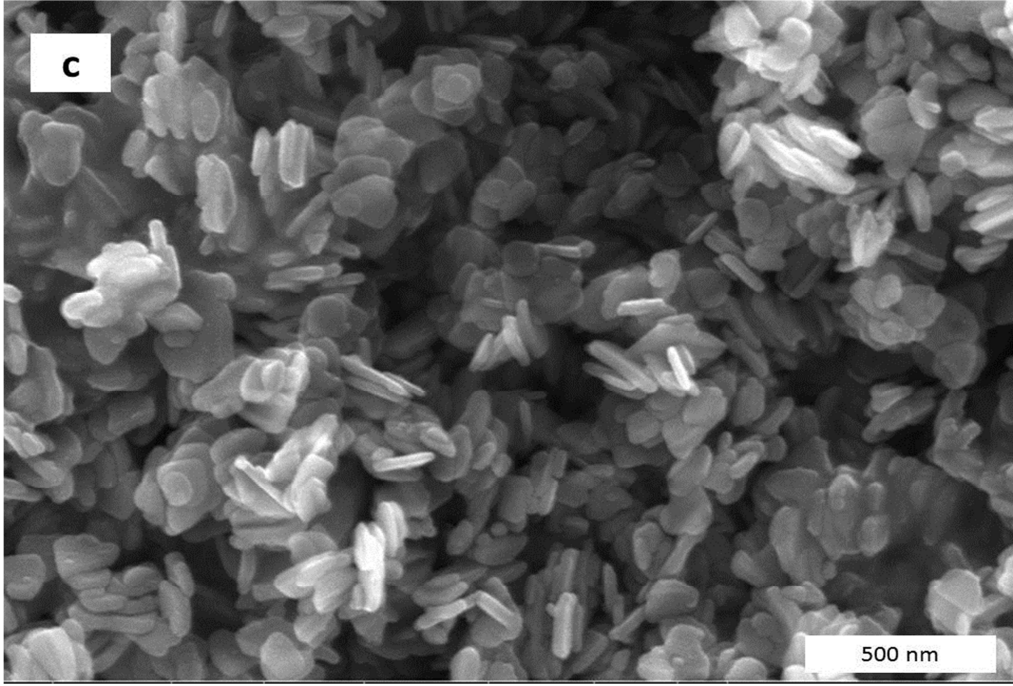
Tablo 4.1. ZnO ve M/ZnO nanoyapılarının parametreleri

Bileşik	$2\theta \pm 0.01$	hkl	d_{hkl} (Å)	Yapı	Unitcellwin		Kafes Geometri denklemi	
					Kafes parametresi (Å)	V (Å) ³	Kafes parameter (Å)	V (Å) ³
ZnO	31.73	(100)	0.2818	Hexagonal	a = 3.250	47.64	a = 3.249	47.74
	34.34	(002)	0.2606		c = 5.208		c = 5.206	
Ni/ZnO	31.76	(100)	0.2816	Hexagonal	a = 3.252	47.68	a = 3.252	47.74
	34.42	(002)	0.2605		c = 5.209		c = 5.210	
Ag/ZnO	31.70	(100)	0.2815	Hexagonal	a = 3.250	47.66	a = 3.251	47.74
	34.42	(002)	0.2603		c = 5.209		c = 5.207	
Fe/ZnO	31.70	(100)	0.2820	Hexagonal	a = 3.253	47.74	a = 3.256	48.17
	34.37	(002)	0.2607		c = 5.207		c = 5.214	
Mn/ZnO	31.72	(100)	0.2818	Hexagonal	a = 3.252	47.72	a = 3.255	48.17
	34.38	(002)	0.2606		c = 5.210		c = 5.218	

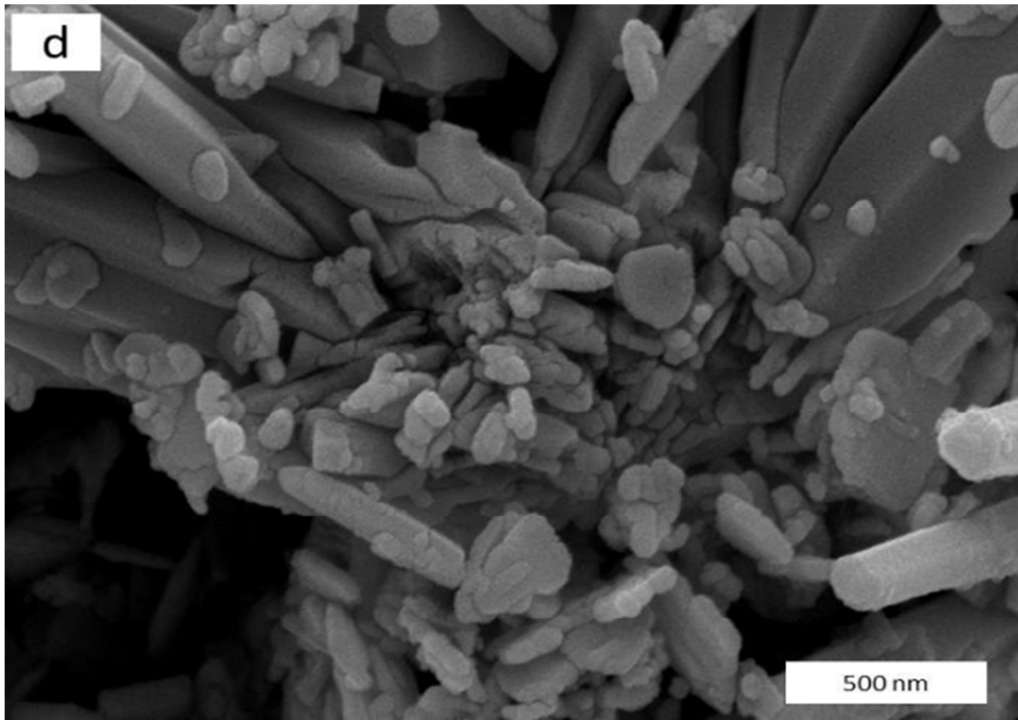
ZnO ve M/ZnO olarak hazırlanan örneklerin morfolojisi FESEM kullanılarak karakterize edilmiş ve Şekil 4.2-4.6'da sunulmuştur. ZnO'in Şekil 4.2'deki FESEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyinin homojen bir yapıya sahip olmadığı, taneciklerin irili ufaklı olduğu gözlemlenmektedir. Yüzeydeki grupların kümeler halinde bulunduğu gözlemlenmektedir. Modifikasyon sonucu ise büyüklüğün yine homojen olarak dağılmadığı, ancak küçük taneciklerin birarada kümeler halinde bulunduğu görülmektedir.



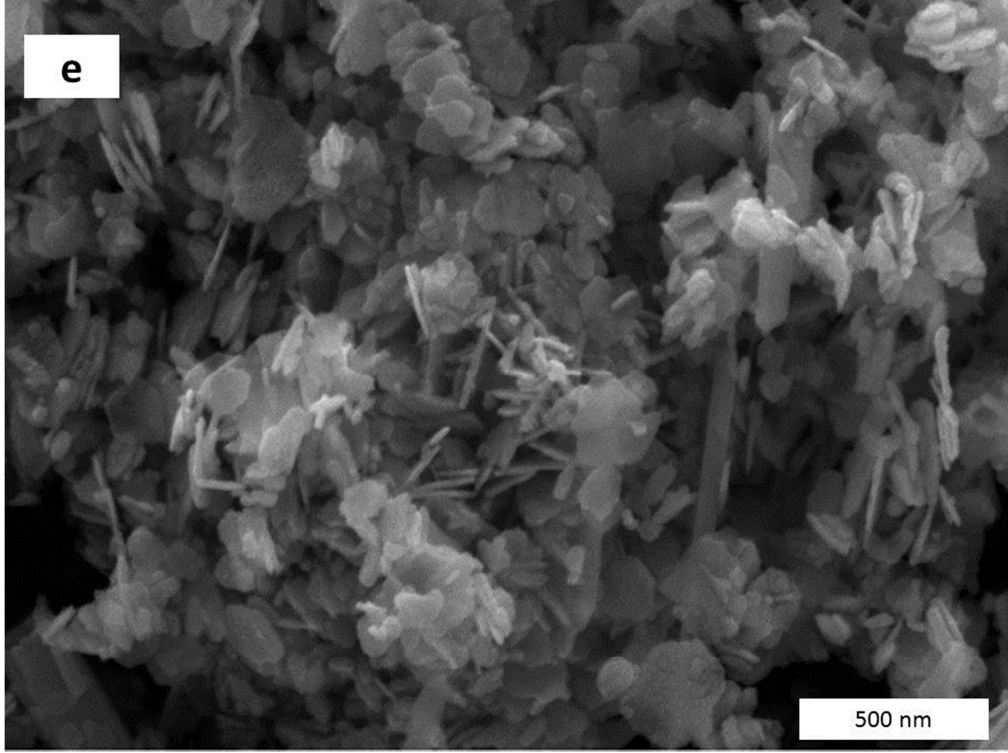
Şekil 4.2. ZnO'in FESEM görüntüsü



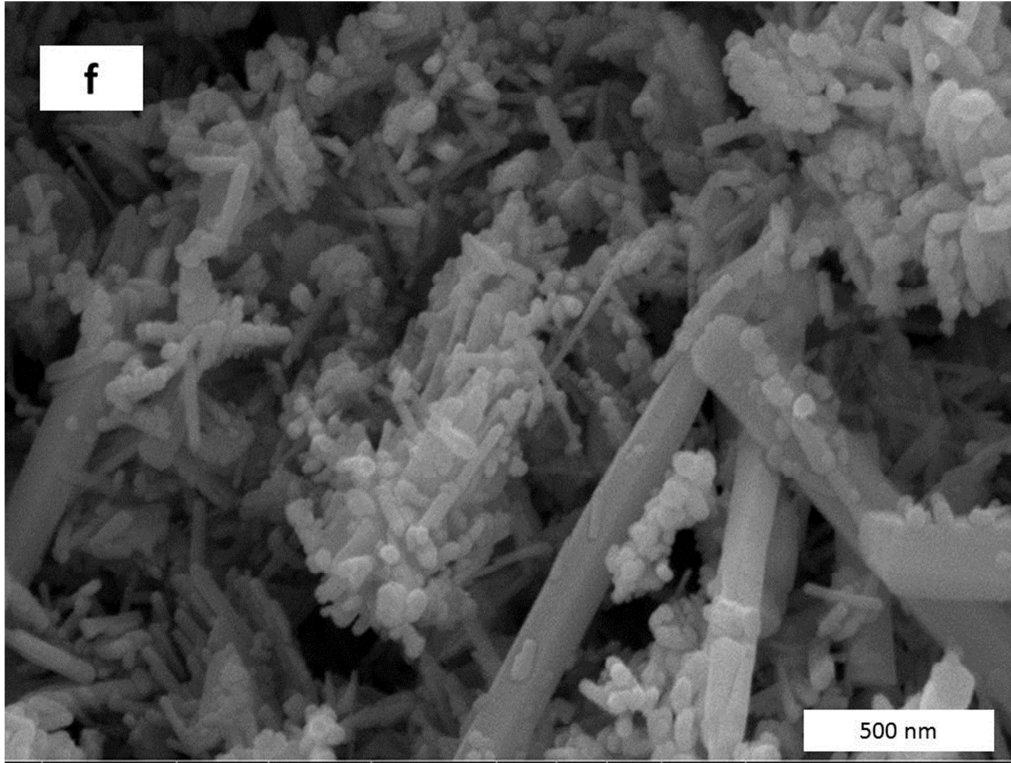
Şekil 4.3. Ag/ZnO'in FESEM görüntüsü



Şekil 4.4. Ni/ZnO'in FESEM görüntüsü



Şekil 4.5. Fe/ZnO'in FESEM görüntüsü



Şekil 4.6. Mn/ZnO'in FESEM görüntüsü

Şekil 4.2 ve 4.3’de görülebileceği gibi katkısız ZnO ve Ag katkılı ZnO morfolojilerindeki düzensiz nanolevhalar ve Ag katkı levha morfolojisini değiştirmedir. Fakat iyi dağılmış küçük Ag nanopartiküller ZnO nanoplate yüzeyinde görünür. ZnO Ni ve Fe (Şekil 4.4 ve 4.5) ile katkılı olduğunda nanoplate yapısı nanoçubuklar şeklinde değişmesi, ZnO Mn (Şekil 4.6) ile katkılı olduğunda nanoplate yapının altıgen nanoçubuk şeklinde değişmesi Ni,Fe,Mn katkılı olduğunda ZnO nanoyapısının mekanizmasında büyüme yönünde etkilendiğini gösterir. Benzer sonuçlar literatürde de görülmüştür [71]. Geçiş metallerinin katkılanması ZnO’nun çekirdeklenme oranını ve altıgen M-Zn-O nanoçubukların büyümesi için yararlı olan hidrotermal süreci değiştirmiş olabilir. Noble ve geçiş metalleri katkılama süreci boyunca metal atomları hem ZnO kafesine dahil olmuştur veya ZnO kafesine bazı Zn atomu yerleşmiştir (Şekil 4.2) hem de ZnO nanoyapısının yüzeyi değişmiştir yada aglomere olmuştur. Şekil 4.2-4.6’da görüldüğü gibi katkılı metaller çoğunlukla nanopartikülleri oluşturdu ve Ni ve Ag metalleri ZnO yüzeyine dağılırken, Mn ve Fe metalleri ZnO yüzeyinde aglomere oldu ve neredeyse ZnO’in yüzeyini kapladı. Benzer sonuçlar literatürde de gözlemlendi [72,73]. Katkılı metallerin herhangi bir fotokatalistin yüzeyini kaplama derecesi o fotokatalizörün ışık emilimini azaltması nedeniyle fotokatalitik etkisini önemli ölçüde etkileyecektir.

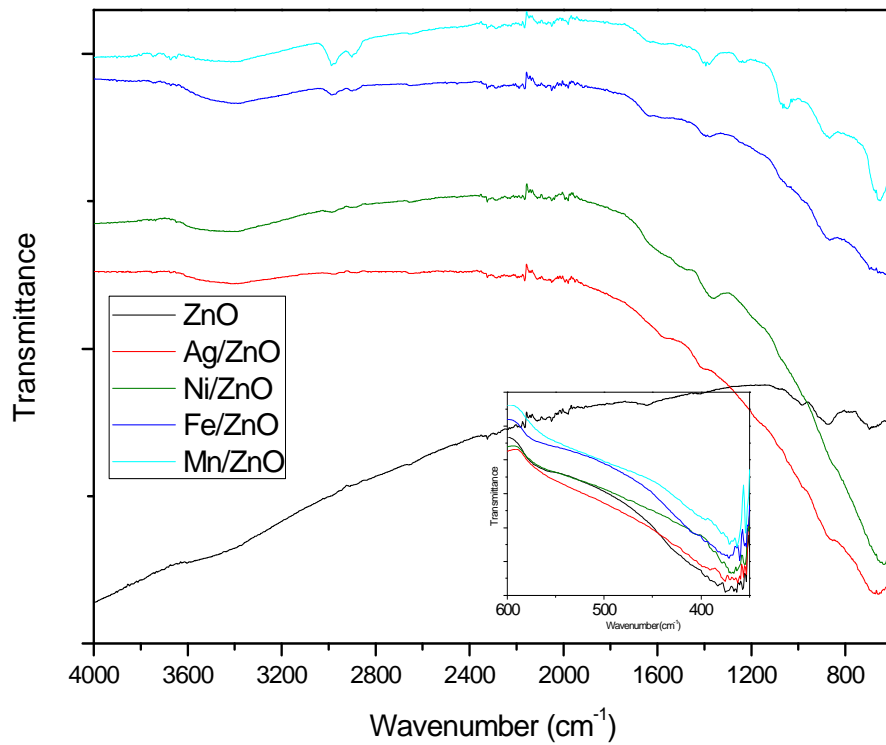
4.3. Fotokatalizörlerin FTIR ile Karakterizasyonları

Şekil 4.7 2000-400 cm^{-1} aralığındaki oda sıcaklığında kaydedilen katkısız ve katkılı M/ZnO FTIR spektrumunu göstermektedir. Hazırlanan malzemenin FTIR spektrumu M/ZnO’nun karakteristik fonksiyonel grupların varlığını açıkça göstermektedir. Nanoörneklerinin spektrumu tam olarak 350-600,650,800,850,1120,1400 ve 1650 cm^{-1} ’deki iyi tanımlanmış FTIR spektrumunda görünen bantlarla aynıdır. 350-600 cm^{-1} aralığında görülen geniş absorpsiyon bandı metal-oksijen gerilme modunu ve ZnO ve M/ZnO oluşumunu doğrulamak için cevap niteliğindedir [68]. 620-850 cm^{-1} arasındaki zayıf absorpsiyon piki bölgedeki M/ZnO örneklerinin karakteristik M-O gerilimine aittir [69].

Bu nedenle biz metal iyonlarının ZnO kristal kafes içerisinde başarılı bir şekilde dahil olduğuna inanıyoruz. 1120 cm^{-1} piki M-ZnO veya ZnO kafes yapısındaki H_2O molekülündeki normal polimerik O-H gerilme titreşimlerine aittir. Yaklaşık 1650 cm^{-1} deki zayıf absorpsiyon piki ZnO veya M/ZnO'daki çok az miktarda bulunan H_2O 'dan kaynaklanan -OH eğim titreşimlerine bağlı olabilir[68-70]. -OH grupları fotojenere edilmiş çukurlara ve reaktif .OH radikallerini transfer etmek için elektron sağladığı için fotokataliz yüzeydeki -OH gruplarının miktarı fotokatalitik aktiviteleri için çok önemlidir [69].

4.4. Fotokatalizörlerin Yasaklanmış Band Aralıklarının Belirlenmesi

Optik bant boşluk bölgesi yakınında örnekleri ve elektronik etkileşimlerin optik özelliklerini araştırmak ve enerji açığını elde etmek için,diffüz reflektans ölçümleri oda-sıcaklığında UV-Vis bölgede numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir.

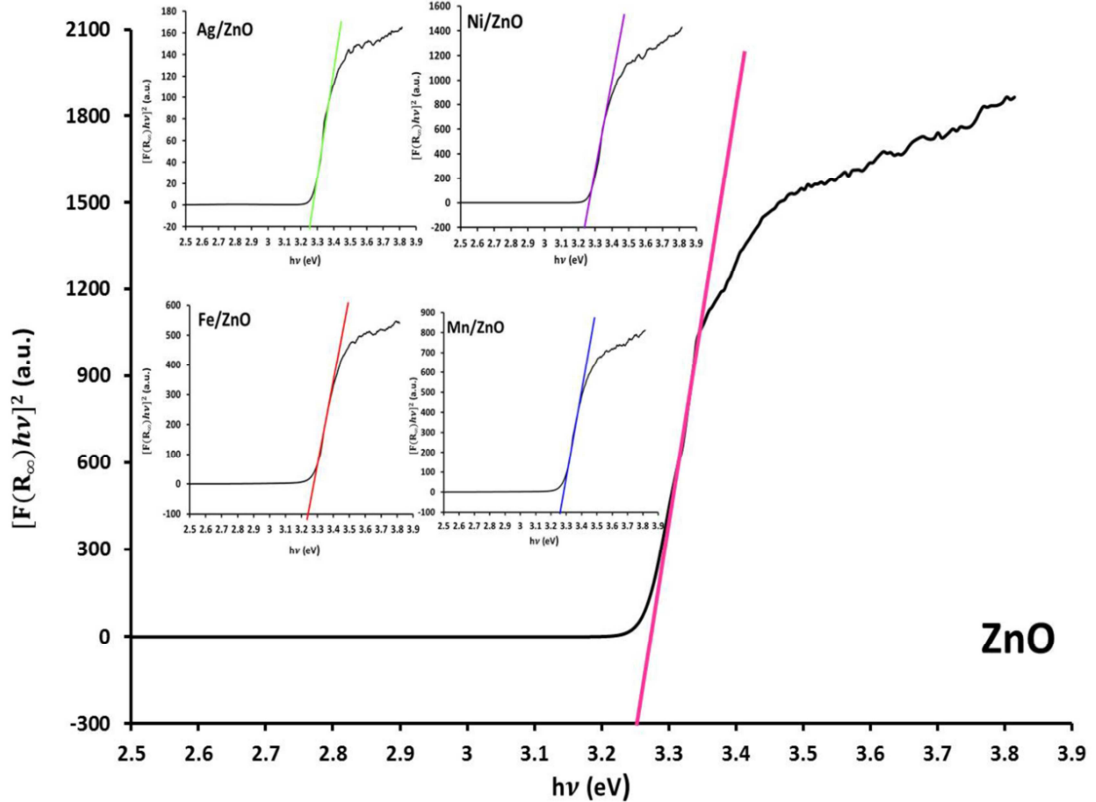


Şekil 4.7. ZnO ve metal katkılı ZnO'lerin FTIR spektrumları

Geçiş metalleri katkı ZnO örneklerinin bant boşluk enerjileri, aşağıdaki denklem kullanılarak bir Kubelka-Munk fonksiyonu gerçekleştirerek diffüz reflektans spektrumları-hesaplandı:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4.2)$$

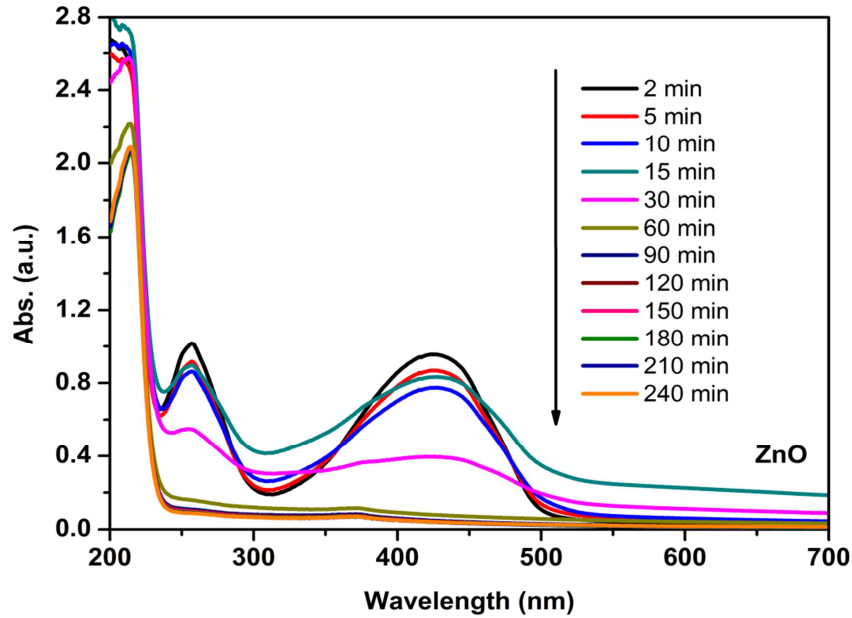
Burada R, gözlemlenen yansıma UV/vis spektrumları, h Planck sabiti ve ν ışığın frekansdır. Grafik $[F(R_{\infty})/h\nu]^2$ ve $h\nu$ arasında çizilir ve elde edilen kesişme bant boşluk enerjisini sunar. Fotokatalizörlerin Kubelka-Munk dönüşümlü reflektans spektrumları Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Bu yöntemi kullanarak olarak, tahmin edilen ZnO bant boşluk ve geçiş metalleri, elektromanyetik spektrumun mor-mavi bölgesine karşılık gelen, katkı ZnO nano fotokatalizörlerin 3,25 eV olduğu bulunmuştur .Deneysel sonuçlar, geçiş metallerinin bir bant boşluk enerjileri katkı ZnO nano fotokatalizörlerin geçiş metalleri ile fazla bir değişiklik göstermemektedir.



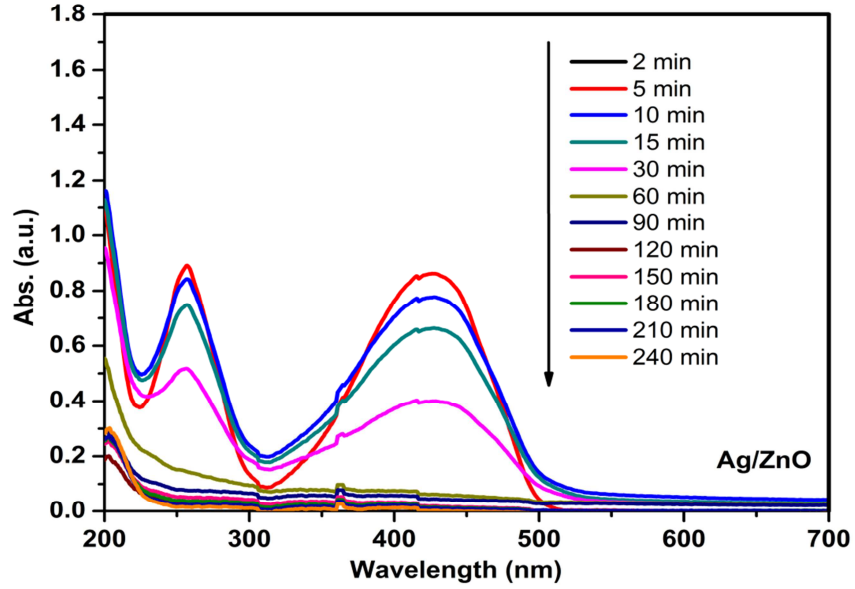
Şekil 4.8. Fotokatalizörlerin Kubelka-Munk dönüşümlü reflektans spektrumları

4.5. Tartrazinin Fotokatalitik Degradasyonu

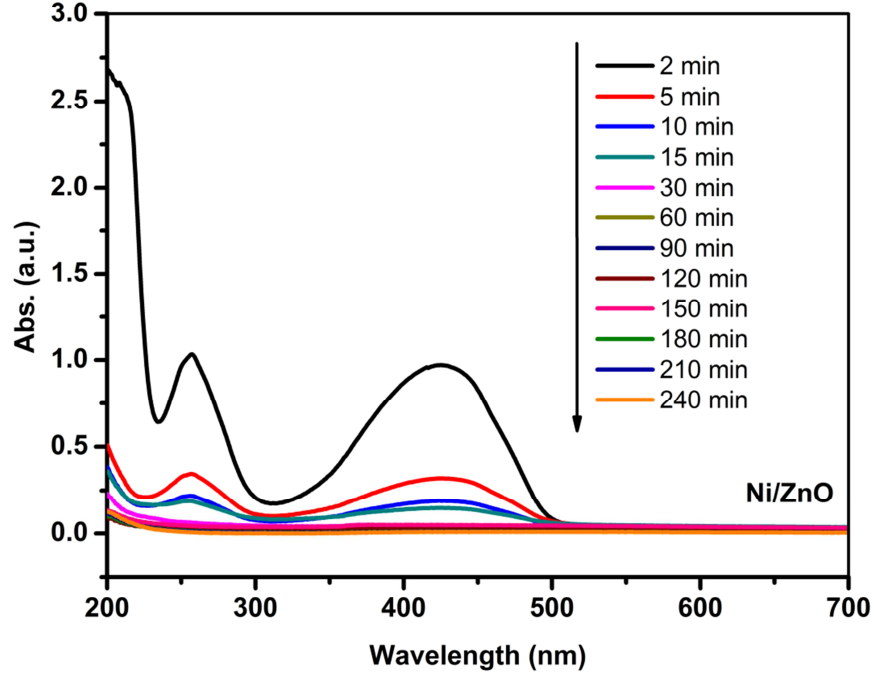
Fotokatalitik süreç reaktif radikal türleri ile katalizör yüzeyine absorplanan türlerin oluşumuna yol açan radyasyon altındaki band aralığı elektron boşluk çiftlerinin jenerasyonuna bağlıdır. Nano fotokatalizörlerin fotokatalitik etkinliği, UV ışınması altında sulu çözeltiler içinde tartrazinin fotokatalitik degradasyonu ile değerlendirilmiştir. Boya çözeltilisinin zamana bağımlı absorbans spektrumu nano ZnO, Mn/ZnO, Fe/ZnO, Ni/ZnO ve Ag/ZnO fotokatalizörlerin varlığında Şekil 4.9-4.13'de gösterilmektedir. Tartrazinin absorpsiyon özellikleri tüm numuneler için zamanla giderek yaklaşık 427 nm de azaldı. Başlangıç tartrazin çözeltisi tamamen Mn / ZnO için 240 dakika aydınlatma süresi sonrasında rengi giderilir edilemez olsa da, tam olarak ZnO 150 dakika içinde, Ag / ZnO için 120 dakika içinde, Ni / ZnO için 60 dakika içinde Fe / ZnO için 210 dakika içinde renksizleştirilebilirler. Şekil 4.11 boya varlığında Ni/ZnO'nun diğer fotokatalizörlerden daha hızlı degrade ettiğini göstermektedir.



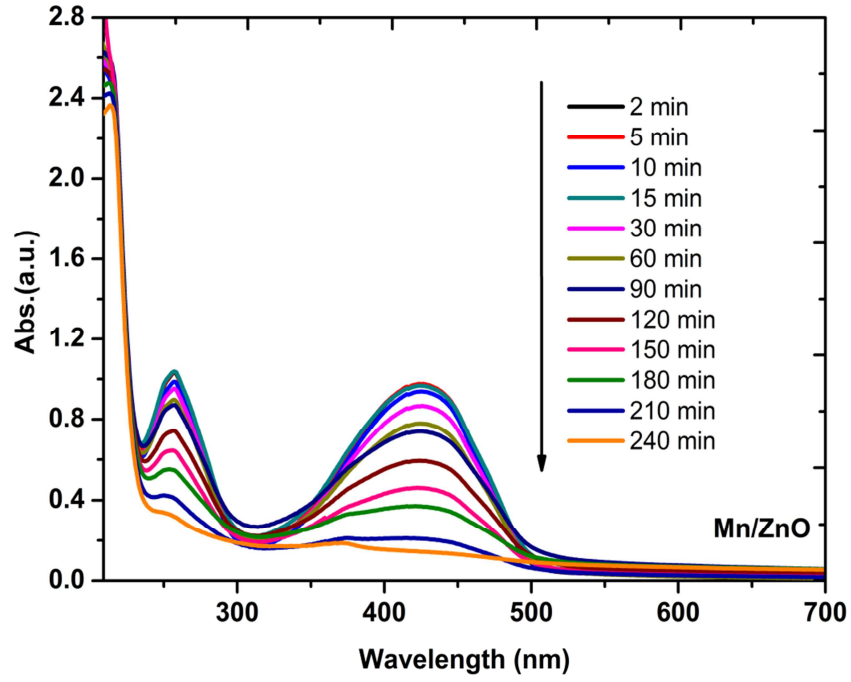
Şekil 4.9. ZnO varlığında UV ışığı altında fotokatalitik degradasyona uğramış sulu tartrazin çözeltisinin absorpsiyon spektrumu



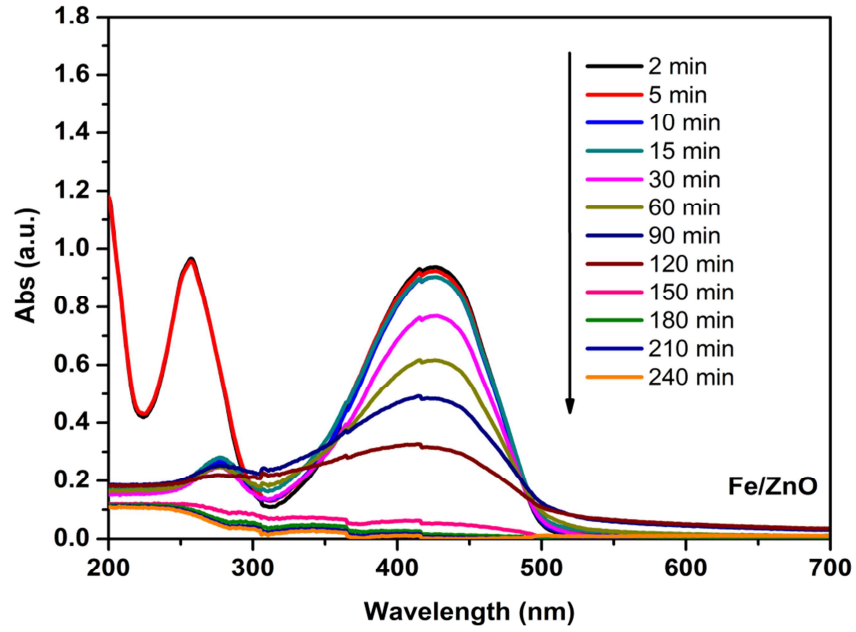
Şekil 4.10. Ag/ZnO varlığında UV ışığı altında fotokatalitik degradasyona uğramış sulu tartarazin çözeltisinin absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.11. Ni/ZnO varlığında UV ışığı altında fotokatalitik degradasyona uğramış sulu tartarazin çözeltisinin absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.12. Mn/ZnO varlığında UV ışığı altında fotokatalitik degradasyona uğramış sulu tartarazin çözeltisinin absorpsiyon spekturumu



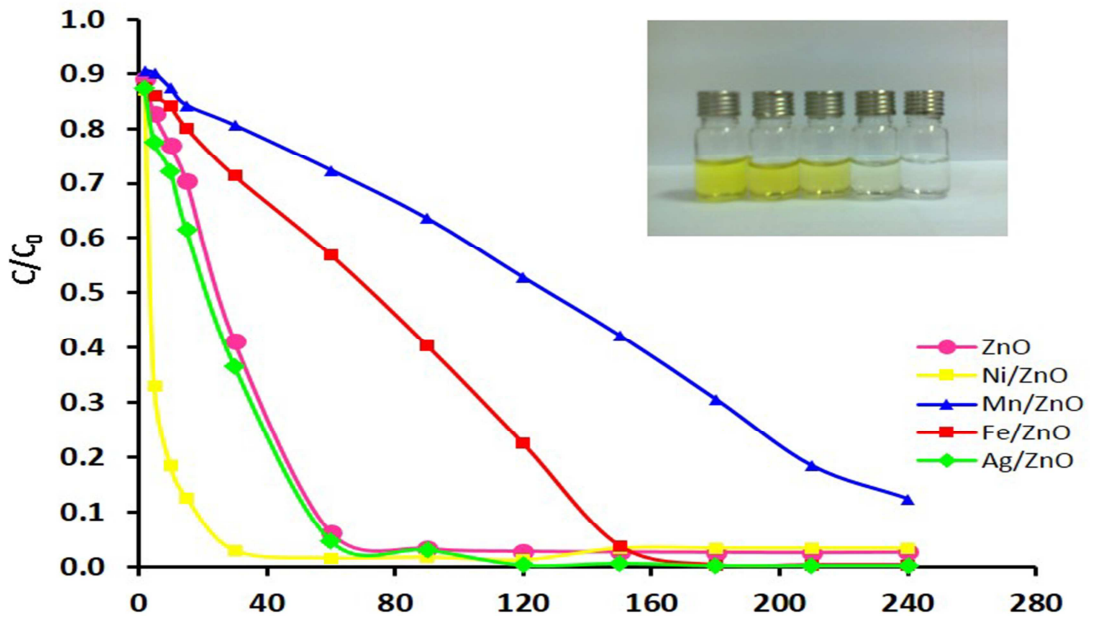
Şekil 4.13. ZnO varlığında UV ışığı altında fotokatalitik degradasyona uğramış sulu tartarazin çözeltisinin absorpsiyon spekturumu

Şekil 4.14'te C/C_0 değerleri zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. C_0 , başlangıç konsantrasyonunu, C ise herhangi t anındaki konsantrasyon değerini göstermektedir. Şekilde de görüldüğü gibi ZnO-Ni katkılı yarıiletkenin ZnO-Ag ten daha kısa sürede boyayı degrade ettiği gözlemlendi.

4.6. Degradasyon Reaksiyonunun Kinetiği

Fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun kinetiğini incelemek amacıyla sabit sıcaklıkta ve doğal pH ortamında denemeler yapılmıştır. Optimum fotokatalizör konsantrasyonu, yapılan çalışmalardaki verilerden faydalanılarak 0,2 g / 100 mL olarak belirlenmiştir. Deneme sonuçları kantitatif olarak UV-Vis spektrofotometre kullanılarak analiz edilmiştir.

Şekil.4.14'de $t=2$ anında tartrazin çözeltisinin absorbans taraması ile tartrazin'in UV/ZnO-metal katkılı ZnO sisteminde 180 dakikalık fotokatalitik oksidasyon esnasında 30'ar dakikalık aralıklarla alınan örneklerin absorbans taramaları verilmektedir. 427 nm'deki absorbans boyar maddenin kromofor gruplarının etkisiyle oluşan renge ait absorbans olarak değerlendirildi.

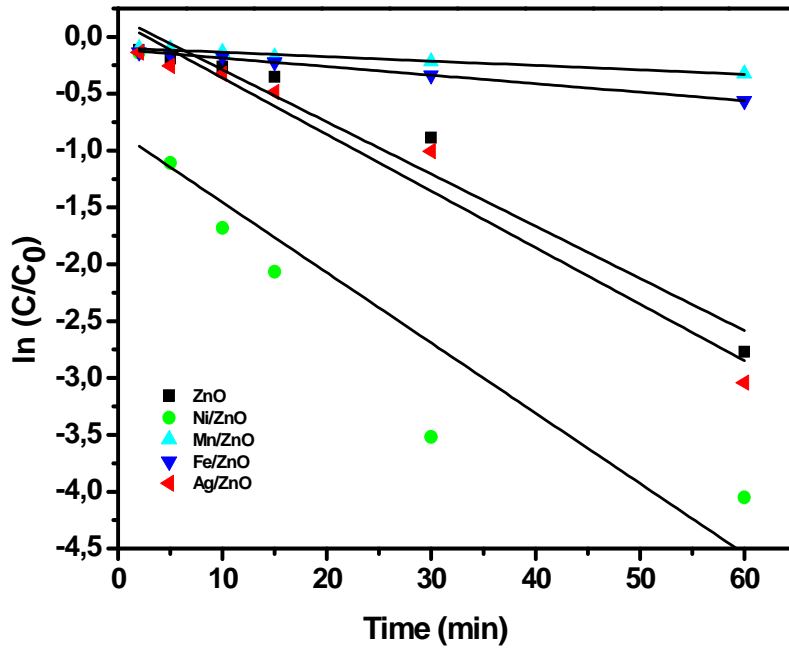


Şekil 4.14. Tartarazin'in fotokatalitik degradasyonu

Yapılan denemelerin sonucu Şekil 4.15’de gösterilmiştir. Şekil 4.15’den görüldüğü gibi Ni-ZnO nun konsantrasyonun logaritması olan $\ln C$ nin zamana göre değişimi diğer katkılı yarıiletkenlere göre düzgün bir doğru vermektedir. Bu sonuca göre Ni-ZnO fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının kinetiği birinci mertebeden reaksiyon kinetiği mekanizmasına uyum sağlamaktadır. Hız eşitliği ise;

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (4.3)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Bu eşitlikte; t zamanı, C kirletici maddenin t zamanındaki konsantrasyonunu, C_0 ise başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir [9].



Şekil 4.15. ZnO ve metal katkılı ZnO (Ag, Ni, Mn, Fe) nun fotokatalitik degradasyon kinetiği

Tablo 4.2. ZnO ve M / ZnO fotokatalizör (M = Mn, Fe, Ni veya Ag) varlığında, tartrazin fotodegradasyon kinetiği verileri

Örnekler	Hız sabitleri, $k(\text{min}^{-1})$	1 saat sonraki % fotodegradasyon oranları
ZnO	0,0459	93,7
Mn/ZnO	0,0039	27,06
Fe/ZnO	0,0075	43
Ni/ZnO	0,0624	98,4
Ag/ZnO	0,0497	95,2

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

ZnO, optik ve elektronik özelliklerinden dolayı geniş uygulama alanına sahip bir anorganik yarıiletken materyalidir. Optik ve elektronik özellikleri ise kullanılan sentez yöntemine ve yöntemin içerdiği koşullara bağlı olarak değişen kristal şekli ile ilişkilidir. Çok fazla çaba gerektirmeden farklı sentez metotları kullanılarak farklı kristal yapılarında sentezlenebilmektedir. Bu çalışmada hidrotermal yöntem kullanılarak otoklavda farklı metaller ile katkılanarak ZnO sentezi yapıldı.

XRD sonuçlarına göre katkılanan metallerin ZnO genel kristal yapısı üzerinde çok az veya hiç etkiye neden olmadan kristal yapı örgülerine dahil olmuştur. ZnO'e farklı metal atomlarının katkılanmasıyla ZnO'in saf kristalik yapısı kademeli olarak azalmıştır ve bu sonuçlar Şekil 4.1'de açıkça görülmektedir.

ZnO ve M/ZnO olarak hazırlanan örneklerin morfolojisi FESEM kullanılarak incelendiğinde oluşan yapının homojen olmadığı saptanmıştır. ZnO'e Ag katkılandığında ZnO'in nanoplate yapısının değişmediği ancak Ni ve Fe katkılandığında nanoplate yapısının yerini nanoçubuk ve Mn katkılandığında nanoplate yerini altıgen nanoçubuk aldığı saptanmıştır. Ayrıca Katkılı metallerin herhangi bir fotokatalistin yüzeyini kaplama derecesi o fotokatalizörün ışık emilimini azaltması nedeniyle fotokatalitik etkisini önemli ölçüde etkileyebilir.

Hazırlanan malzemenin FTIR spektrumunda $350-600\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen geniş absorpsiyon bandı metal-oksijen gerilme modunu, $620-850\text{ cm}^{-1}$ arasındaki zayıf absorpsiyon piki bölgedeki M/ZnO örneklerinin karakteristik M-O gerilimine, 1120 cm^{-1} piki M-ZnO veya ZnO kafes yapısındaki H_2O molekülündeki normal polimerik O-H gerilme titreşimlerine, Yaklaşık 1650 cm^{-1} deki zayıf absorpsiyon piki ZnO

veya M/ZnO'daki çok az miktarda bulunan H₂O'dan kaynaklanan –OH eğim titreşimlerine aittir.

Fotokatalizörlerin yasaklanmış band aralıklarının belirlenmesi için diffüz reflektans ölçümleri oda-sıcaklığında UV-Vis bölgede numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir ve bu aralığın 3,25 olduğu bulunmuştur. ZnO'in katkılanmasıyla bu bant aralığında bir değişme olmadığı saptanmıştır.

Nano fotokatalizörlerin fotokatalitik etkinliği, UV ışması altında sulu çözeltiler içinde tartrazinin fotokatalitik degradasyonu ile değerlendirilmiştir. Tartrazinin absorpsiyon özellikleri tüm numuneler için zamanla giderek yaklaşık 427 nm'de azaldığı belirlendi. Boya varlığında Ni/ZnO'nun diğer fotokatalizörlerden (Ag,ZnO,Mn,Fe) daha hızlı degrade ettiğini göstermektedir. Fotoışınlamadan 30 dakika sonra tartrazinin % 98'inin parçalandığı belirlendi.

Fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun kinetiğini incelemek amacıyla sabit sıcaklıkta ve doğal pH ortamında denemeler yapılmıştır. şekil 4.15 den görüldüğu gibi Ni-ZnO nun konsantrasyonun logaritması olan lnC nin zamana göre değişimi diğer katkılı yarıiletkenlere göre düzgün bir doğru vermektedir. Bu sonuca göre Ni-ZnO fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının kinetiği birinci mertebeden reaksiyon kinetiği mekanizmasına uyum sağlamaktadır.

ZnO'ya farklı metallerin (Ag,Ni,Fe,Mn) katkılanması ile elde edilen yeni fotokatalizörler,degradasyon reaksiyonlarının hızını arttırmıştır. Ancak degradasyon reaksiyonlarının mekanizmasında bir değişiklik olmamıştır. ZnO'nun yüzey özelliklerinde değişimler meydana gelmiştir. Yüzeyde bulunan taneciklerin boyutları büyümüş, yüzeyin homojen yapısı bozulmuş ve gözenekliliği artmıştır.

Sodyum hidroksit, NaOH, miktarı da ZnO ürünlerinin absorpsiyon spektrumunu etkilemektedir. NaOH miktarı arttıkça görünür bölgedeki ışık absorpsiyonu artmaktadır. Bunun nedeninin artan NaOH miktarı ile birlikte yapıdaki safsızlıkların artmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Tüm bu sonuçların analizinde varılan nokta Ni katkılamanın yapıda değişimlere sebebiyet verdiği kanaatidir. Özellikle kristal boyutlarının küçülmesi, yasak enerji aralığının değişmesi, manyetik özelliklerin kazandırılması gibi etkiler pek çok araştırmacı grubun dikkatini çekmiş ve çalışmalara bu yönde ivme verilmiştir. Bu yönü ile katkılı ZnO materyaller optik, elektrik ve optoelektronik ile spin ve spintronik uygulamalarda ayrıca DMS malzemelerin eldesinde oldukça kendine yer edinecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Samal, S. S., Jeyaraman, P., Vishwakarma, V., Sonochemical Coating of Ag TiO₂ Nanoparticles on Textile Fabrics for Stain Repellency and Self-Cleaning-The Indian Scenario: A Review, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 9, 6, 519-525, 2010.
- [2] Qian L., Hinestroza, J., Application Of Nanotechnology For High Performance Textiles, Journal Of Textile And Apparel, Technology And Management, 4, 1, 1-7, 2004.
- [3] Sayılkan, F., Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi. Doktora Tezi. İnönü Üniversitesi, Malatya. 109s., 2007.
- [4] Karakaş, G., Bakır, U., Ersöz, T. İ., Koç, B., Bayram, B., 106M168-Çok İşlevli Cam Ve Seramik Ürünleri İçin Yarı İletken Fotokatalitik İnce Filmlerin Geliştirilmesi, Tübitak Proje Raporu, 2008.
- [5] <http://www.angelfire.com/mt/mehmettamirci/Ftkatliz.pdf>, Erişim Tarihi: 22 Kasım 2015.
- [6] Malik, T., Nogja, S., Goyal, P., Self Cleaning Textile - an Overview, <http://www.fibre2fashion.com/industryarticle/4/389/self-cleaning-textile-an-overview-1.asp>, 2015.
- [7] Ollis D.F., Hsiao C.Y., Budiman L., Lee C.L., Heterogenous Photoassisted Catalysis: Conversion of Perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic Acids and Chlorobenzenes, J.Catal. 88, 89-96, 1984.
- [8] Matthews, R.W., Ollis, D.F., Al-Ekabi, H., Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air:in, Elsevier Science Publishers, 121-138, 1993.
- [9] Metinyurt D., Salisilik Asit İle Yüzey Modifikasyonu Yapılmış TiO₂ Fotokatalizörü Kullanılarak 4-Nitrofenolün Heterojen Fotokatalitik Degradasyonu, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [10] Kaneko M., Okura I., Photocatalysis: Science and Technology, 10, Springer Verlag, 2002.
- [11] de Lasa, H., B. Serrano and M. Salices, *Photocatalytic Reaction Engineering*. Springer Science + Business, 2005.

- [12] Kansal, S.K., Singh, M., Sud, D., Studies on Photodegradation of Two Commercial Dyes in Aqueous Phase Using Different Photocatalysts. *J. Hazard. Mater.* vol. 141, pp. 581–590, 2007.
- [13] Neppolian, H., Choi, C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V., Solar/UV-Induced Photocatalytic Degradation of Three Commercial Textile Dyes. *J. Hazard. Mater.*, vol. 89, pp. 303–317, 2002.
- [14] Mehos, M.S., Turchi, C.S., Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Groundwater. *Environmental Progress*, vol. 12, pp. 194–199, 1993.
- [15] Suri, R.P.S, Liu, J., Hand, D.W. Heterogenous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water, *Wat. Environ. Res.*, vol. 65, pp. 665–673, 1993.
- [16] Tanaka, K., The Effect of Crystal Form of TiO₂ on the Photocatalytic Degradation of Pollutants The First International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Ontario, Canada, pp.8–13 November, 1992.
- [17] Zhou, Z., Kato, K., Komaki, T., Yoshino, M., Yukawa, H., Morinaga, M., Effect of Hydrogen Doping Through Ion Implantation on The Electrical Conductivity of ZnO, *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 323-327, 2004.
- [18] Kahraman, S., ZnO Yarıiletken Yapıların Üretilmesi Ve Karakterizasyonu. Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [19] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, W.B. Saunders Company, New York, 1976.
- [20] C. Kittel, *Katıhal Fizigine Giriş*, Bilgi Tek Yayıncılık, İstanbul, 1996.
- [21] J.R. Hook, H.E. Hal Katıhal Fizigi, Wiley, Literatür yayıncılık, 1999.
- [22] J. Wilson, J.F.B., Hawkes, *Optoelectronics*, Degisim yayınları, Adapazarı, 2000.
- [23] Gao, Y.F., Nagai, M., Masuda, Y., Sato, F., Koumoto, K., Electrochemical Deposition of ZnO Film and its Photoluminescence Properties, *Journal of Crystal Growth*, 286, 445-450, 2006.
- [24] Zhang, Y.J., Zhang, Y., Yang, J.H., Yang, L.L., Effect of Crystallinity on the Ultraviolet Laser Emissions of ZnO Fabricated by Electrochemical Deposition Superlattices and Microstructures, 41, 1-6, 2007.
- [25] Zhang H., Chen G., Bahnemann D. W., Photoelectrocatalytic Materials for Environmental Applications, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (29), 5089-5121, 2009.

- [26] Kisi E. H., Elcombe M. M., u Parameters for the Wurtzite Structure of ZnS and ZnO Using Powder Neutron Diffraction, *Acta Crystallographica Section C.*, 45 (12), 1867-1870, 1989.
- [27] Jagadish C., Pearson S., *Zinc Oxide; Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*, Science Publications, 3 (12), 43-83, 2006.
- [28] Özgür , Ü., Alivov ,I., Liu , C., Teke, A., *Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices Journal of Applied Physics* ,98 ,pp.2-103, 2005.
- [29] Topkaya, E. Boyar Madde, Pestisit Ve Antibiyotik İçeren Suların Fotokatalitik Proseslerle Arıtımında ZnO/TiO₂ Kompozit Plakaların Kullanımı.Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [30] Harloff, J., *Physical Properties of Ceramics, Zinc Oxide Varistors*, Term Paper, MSE 566, 1995.
- [31] Zhang, Y., Mu, J., *One-Pot Synthesis, Photoluminescence, And Photocatalysis Of Ag/Zno Composites*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 309:478-484, 2007.
- [32] Peiró, A. M., Domingo, C., Peral, J., Domènech, X., Vigil, E., Hernández-Fenollosa, M.A., Mollar, M., Mari, B., Ayllón, J.A., *Nanostructured Zinc Oxide Films Grown From Microwave Activated Aqueous Solutions*, *Thin Solid Films* 483:79-83, 2005.
- [33] Wu, L., Wu, Y., Pan, X., Kong, F., *Synthesis Of Zno Nanorod And The Annealing Effect On Its Photoluminescence Property*, *Optical Materials* 28:418-422, 2006.
- [34] Baek, S., Song, J., Lim, S., *Improvement Of The Optical Properties Of Zno Nanorods By Fe Doping*, *Physica B* 399:101-104, 2007.
- [35] Boschloo, G., Edvinsson, T., Hagfeldt, A., *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion*, 309, 157-162, 2006.
- [36] Wellings, J.S., Samantilleke, A.P., Warren, P., Heavens, S.N., and Dharmadas, I.M., *Comparison Of Electrodeposited And Sputtered Intrinsic And Aluminium-Doped Zinc Oxide Thin Films*, *Semicond. Sci. Technol.* 23, 125003 (7pp), 2008.
- [37] Machado, G., Guerra,D.N., Leinen, D.,Ramos-Barrado, J.R., Marotti,R.E., Dalchiele, E.A., *Indium Doped Zinc Oxide Thin Films Obtained By Electrodeposition*, *Thin Solid Films*,490, 124-131, 2005.
- [38] Thomas, M.A. and Cui, J.B., *Electrochemical Route to p-Type Doping of ZnO Nanowires*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 1090-1094, 2010.

- [39] Hwang, D-K., Kang, S-H., Lim, J-H., Yang, E-J., Oh, J-Y., Yang, J-H., Park, S-J., p-ZnO/n-GaN Heterostructure ZnO Light-Emitting Diodes, *Appl. Phys. Lett.* 86, 222101, 2005.
- [40] C. Jagadish, S. Pearton., *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures.* Elsevier, University of Florida, USA, 2006.
- [41] D. R. Clarke, *Varistor ceramics.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 1999.
- [42] J. L. Baptista, and P. Q. Mantas, High Temperature Characterisation Of Electrical Barriers In ZnO Varistors, *J. Electroceram.*, 4, 215–224, 2000.
- [43] J. Han, P.Q. Mantas, and A.M.R. Senos, Effect Of Al And Mn Doping On The Electrical Conductivity Of ZnO, *Journal of European Ceramic Society* 21, 1883-1886, 2001.
- [44] G. Hu, and H., Gong, Unexpected Influence Of Substrate Temperature On The Properties Of P-Doped ZnO, *Acta Materialia* 56, 18, 5066-5070, 2008.
- [45] F. Lv, M. Wang, Z. Pang, T. Yang, Y. Dai, and S. Han, Theoretical Study Of Structural, Optical And Electrical Properties Of Zirconium-Doped Zinc Oxide, *Applied Surface Science* 254, 21, 6983-6986, 2008.
- [46] World Bank Group, *Dye Manufacturing. Pollution Prevention and Abatement Handbook*, 298-301, 1998.
- [47] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., *Advanced Oxidation Processes For Water Purification And Recovery, Catalysis Today*, 53 (1), 51-59, 1999.
- [48] Takemoto, J.H.; Jones, M.M., A Kinetic Study Of The Hydrolysis Of The Hexamminecobalt (III) Ion in Strongly Basic Media. *Journal Of Inorganic And Nuclear Chemistry*, 32, (1), 175-182, 1970.
- [49] Srinivasan, A.; Viraraghavan,T., Decolorization Of Dye Wastewaters By Biosorbents: A Review. *Journal of Environmental Management*, 91, (10), 1915-1929, 2010.
- [50] Houk, J.M.; Doa, A., Evaluation Of Dyes Submitted Under The Toxic Substances Control Act New Chemical Program. In: *Colour Chemistry.* Elsevier Science Publishers Ltd. London, 135-150, 1988.
- [51] Sweeney, E.A.; Chipman, J.K.; Chipman, J.K., Evidence For Direct-Acting Oxidative Genotoxicity By Reduction Products Of Azo Dyes. *Environmental Health Perspectives*, 102, (6), 119-122, 1994.
- [53] Ramchandani S., Das M., Khanna S. K., Effect Of Metanil Yellow, Orange II And Their Blend On Hepatic Xenobiotic Metabolizing Enzymes In Rats, *Food and Chemical Toxicology*, 32 (6), 559-563, 1994.

- [54] Hu T. L., Wu S. C., Assessment Of The Effect Of Dye RP2B On The Growth Of A Nitrogen Fixing Cyanobacterium–Anabaena sp, *Bioresource Technology*, 77 (1), 93-95, 2001.
- [55] Kök K., Endüstriyel Atık Sular ve Uygulanabilecek Kontrol ve Yöntemler, I.Atık Su Sempozyumu, 96-101, Kayseri, Türkiye, 22-24 Haziran, 1998.
- [56] Banat I. M., Nigam P., Singh D., Marchant R., Microbial Decolorization Of Textile – Dye – Containing Effluents: A Review, *Bioresource Technology*, 58 (3), 217- 227, 1996.
- [57] Raffi F., Moore J. D., Ruseler-Van Embden J. G. H., Cernıglıa C. E., Bacterial Reduction Of Azo Dyes Used İn Foods, Drugs And Cosmetics, *Microecology and Therapy*, 25 (1), 147-156, 1995.
- [58] Devipriya S. and Yesodharan S., Photocatalytic Degradation Of Pesticide Contaminants İn Water” *Solar Energy Materials And Solar Cells* 86/3: 309-348, 2004.
- [59] Gaya, U.I. ve Abdullah, A.H., Heterogeneous Photocatalytic Degradation Of Organic Contaminants Over Titanium Dioxide: A Review Of Fundamentals, Progress And Problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9: 1–12, 2008.
- [60] R. Saleh, N.F. Djaja, UV Light Photocatalytic Degradation Of Organic Dyes With Fe-Doped ZnO Nanoparticles, *Superlattices Microstruct*, 74, 217–233, 2014.
- [61] M. Ahmad, E. Ahmed, W. Ahmed, A. Elhissi, Z.L. Hong, N.R. Khalid, Enhancing Visible Light Responsive Photocatalytic Activity By Decorating Mn-Doped ZnO Nanoparticles On Graphene, *Ceram. Int.*, 40, 10085–10097, 2014.
- [62] N. Güy, S. Çakar, M. Özacar, Comparison Of Palladium/Zincoxide Photocatalysts Prepared By Different Palladium Doping Methods For Congored Degradation, *J. Colloid Interf. Sci.*, 466, 128-137, 2016.
- [63] Gh.H. Khorrami, A.K. Zak, A. Kompany, R. Yousefi, Optical and Structural Properties of X-doped (X = Mn, Mg, and Zn) PZT Nanoparticles by Kramers–Kronig and Size Strain Plot Methods, *Ceram. Int.* 38, 5683–5690, 2012.
- [64] B. Senthilkumar, R.K. Selvan, Hydrothermal Synthesis And Electrochemical Performances Of 1.7 V $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{Xh}_2\text{O} \parallel \text{FeMoO}_4$ Aqueous Hybrid Supercapacitor, *J. Colloid Interface Sci.* 426, 280–286, 2014.
- [65] A.K. Zak, R. Yousefi, W.H.Abd. Majid, M.R. Muhamad, Facile Synthesis And X-Ray Peak Broadening Studies of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanoparticles, *Ceram. Int.* 38, 2059–2064, 2012.

- [66] F. Sun, X. Qiao, F. Tan, W. Wang, X. Qiu, One-Step Microwave Synthesis Of Ag/Zno Nanocomposites With Enhanced Photocatalytic Performance, *J. Mater. Sci.* 47, 7262–7268, 2012.
- [67] S. Yi, J. Cui, S. Li, L. Zhang, D. Wang, Y. Lin, Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity Of Fe/Zno For Rhodamine B Degradation And Its Photogenerated Charge Transfer Properties, *Appl. Surf. Sci.* 319, 230–236, 2014.
- [68] H. Mardani, M. Forouzani, M. Ziari, P. Biparva, Visible Lightphoto-Degradation Of Methylene Blue Over Fe Or Cu Promoted Zno Nanoparticles, *Spectrochim. ActaPart A Mol. Biomol. Spectrosc.* 141, 27–33, 2015.
- [69] K. Kumar, M. Chitkara, I.S. Sandhu, D. Mehta, S. Kumar, Photocatalytic, Optical And Magnetic Properties Of Fe-Doped Zno Nanoparticles Preparedby Chemical Route, *J. AlloysComp.* 588, 681–689, 2014.
- [70] R. Saleh, N.F. Djaja, Transition-metal-dopedZnO nanoparticles: Synthesis, Characterization And Photocatalytic Activity Under UV Light, *Spectrochim. ActaPart A Mol. Biomol. Spectrosc.* 130, 581–590, 2014.
- [71] L. Yanmei, W. Tao, S. Xia, F. Qingqing, L. Qingrong, S. Xueping, S. Zaoqi, Structural And Photoluminescent Properties Of Ni Doped Znonanorod Arrays Prepared By Hydrothermal Method, *Appl. Surf. Sci.* 257, 6540–6545, 2011.
- [72] X. Yu, D. Meng, C. Liu, K. Xu, J. Chen, C. Lu, Y. Wang, Enhanced Photocatalytic Activity Of Fe-Doped Zno Nanoparticles Synthesized Via A Two Step Sol–Gel Method, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 25, 3920–3923, 2014.
- [73] T.H. Le, A.T. Bui, T.K. Le, The Effect Of Fe Doping On The Suppression Of Photocatalytic Activity Of Zno Nanopowder For The Application In Sunscreens, *Powder Technol.* 268, 173–176, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Şenay Şen Türkyılmaz, 18.06.1988'de İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2005 yılında Eyüp Otakçılar Lisesi'nden mezun oldu. 2007 yılında başladığı Osmaniye Korkutata Üniversitesi Kimya Teknolojisi Bölümü'nü 2009 yılında bitirdi. 2009 yılında Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. 2010 yılında Kocaeli Üniversitesi'ne yatay geçiş yaparak lisans başladı ve lisans eğitimine devam etti. 2012 yılında yüksek lisans eğitimine Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nde devam etti.