

**Nadir Toprak Ve Geçiş Elementleri Katkılı Titan
Kompozitlerinin Nanotasarımı Ve Yapay Fotosenteze
Yönelik Kullanımlarının Araştırılması**

Program Kodu: 1001

Proje No: 110M739

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Muhsin ÇİFTÇİOĞLU

Araştırmacı:
Dr. Özlem DUVARCI

Danıřman:
Prof.Dr. Serdar ÖZÇELİK

Bursiyer:
Hüsnü Arda YURTSEVER

HAZİRAN 2014

İZMİR

ÖNSÖZ

1 Mayıs 2011 tarihinde başlayan telif bedeli hariç 161.172 TL'lik bütçe ile İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümünde yürütölmek üzereTÜBİTAK tarafından desteklenen 110M739 Nolu ve **“Nadir Toprak ve Geçiş Elementleri Katkılı Titan Kompozitlerinin Nanotasarımı ve Yapay Fotosenteze Yönelik Kullanımlarının Araştırılması”** başlıklı projemizüç yıllık bir sürecin ardından tamamlanmıştır. Bu üç yıllık süreçte proje konusu kapsamında araştırma çalışmaları yapılmış, bu çalışmaların sonuçları 2011, 2012, ve 2013 senelerinde farklı konferanslarda sözlü olarak sunulmuştur. Ağustos 2014'te Antalya'da düzenlenen “ECOSS 30 European Conference on Surface Science” konferansında daaraştırmalarımızla ilgili bir sunum yapılacaktır.

Çalışma kapsamında ağırlıklı olarak sol-jel temelli teknikler kullanılarak 11 değişik nadir toprak elementinin (ve bunlara ek olarak Zr, Y, Cu) katkı düzeyleri ve ısıl işlem sıcaklığının titan tozlarının mikroyapısal evrimi ve gelişimineetkileri araştırılmıştır. Hazırlanan katkısız ve katkılı tozların karakterizasyonları XRD, SEM, TEM, UV-Vis Spektroskopi v.b teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tozların yapay fotosenteze yönelik aktiviteleri proje kapsamında satın alınan/oluşturulan GC ve fotoreaktör sistemi kullanılarak saptanmıştır. Proje kapsamında elde edilen bulgular en yaygın olarak kullanılan ve gelecekte de böyle olması muhtemel titan bazlı fotokatalizörlerin aktiviteleri/bant genişliğini iyileştirmeye yönelik küresel bilimsel çabalara katkılar koyacaktır inancındayız. Proje çıktıları ile hazırlamakta olduğumuz dört bilimsel makale ile yakın gelecekte küresel bazda bu önemli konuda çalışan bilim insanları ile araştırma bulgularımız paylaşılacaktır.

TÜBİTAK MAG110M739 nolu proje dahilinde yaptığımız çalışmaların sonuçları ve gelecekçalışmalar için önerilerimiz bu raporda sunulacaktır.

Prof. Dr. Muhsin Çiftçioğlu, Dr. Özlem Çaęlar Duvarcı, Arş.Gör. ve Doktora Öğrencisi Hüsnü Arda Yurtsever ve Prof.Dr. Serdar Özçelik proje çalışmalarına birlikte katkı koymuşlardır.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	xv
ABSTRACT	xvi
1 GİRİŞ	1
2 GENEL BİLGİLER	3
2.1 Küresel Isınma Teorisi	3
2.2 Güneş Enerjisi	4
2.3 Doğal Fotosentez ve Yapay Fotosentez	5
2.3.1 Fotokatalitik CO ₂ İndirgeme Mekanizması	7
2.4 Fotokatalitik Malzemeler	8
2.5 Titanyum Dioksit (Titan, TiO ₂)	10
2.6 Titan Fotokatalizörü ile Yapay Fotosentez	11
3 GEREÇ ve YÖNTEM	16
3.1 Kimyasal Malzemeler	16
3.2 Katkılı/Katkısız Titan Tozlarının Hazırlanması	17
3.2.1 Sülfat Kimyasal Çöktürme ile LaTi Piroklorların (Pyrochlore) Hazırlanması	17
3.2.2 Nitrat Kimyasal Çöktürme ile LaTi Piroklorların (Pyrochlore) Hazırlanması	18
3.2.3 Sol-Jel ile NTE Katkılı Titan Tozlarının Hazırlanması	19
3.2.4 Sülfat Kimyasal Çöktürme ile NTE katkılı Titan Tozlarının Hazırlanması	20
3.2.5 Alkol-Su Ortamında Kimyasal Çöktürme ile NTE Katkılı Titan Tozlarının Hazırlanması	20
3.2.6 NTE katkılı/katkısız Titan Tozlara Kokatalizörlerin Yüklmesi	20
3.3 Hazırlanan Tozların Karakterizasyonu	21
3.4 Fotokatalitik Su Parçalama ve CO ₂ İndirgeme Deney Düzeneği ve Ürün Analizleri	22
4 BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1 Hazırlanan Tozların Faz Yapısı Karakterizasyonları	25
4.1.1 Sülfat Kimyasal Çöktürme ile Hazırlanmış Lantanyum-Titanyum Piroklor Tozları	25
4.1.2 Nitrat Kimyasal Çöktürme ile Hazırlanmış Lantanyum-Titanyum Piroklor Tozları	29
4.1.3 Sol-jel ile Hazırlanmış NTE Katkılı TiO ₂ Tozları	32

4.1.4 Sülfat Kimyasal Çöktürme ile Hazırlanmış NTE katkılı TiO ₂ Tozları	72
4.2 Hazırlanan Tozların Optik Karakterizasyonları	77
4.2.1 Sülfat Kimyasal Çöktürme ile Hazırlanmış Lantanyum-Titanyum Piroklor Tozları	77
4.2.3. Sol-jel ile Hazırlanmış NTE Katkılı TiO ₂ Tozları	78
4.3. Hazırlanan Tozların Yüzey Alanı Analizleri	83
4.4. Hazırlanan Tozların Fotoluminesans (PL) Analizleri	87
4.5. Hazırlanan Tozların Yüzey Yükü Analizleri (Zeta Potansiyel)	89
4.6. Hazırlanan Tozların TEM Analizleri	92
4.7. Hazırlanan Tozların XPS Analizleri	95
4.8. Hazırlanan Tozların CO ₂ Fotoindirgeme ve Fotokatalitik Su Parçalama Aktivite Belirleme Çalışmaları	97
4.8.1. Su Parçalama Çalışmaları	98
4.8.1.1. NTE Katkılı Tozların Su parçalama Aktiviteleri	98
4.8.1.2. NTE-Cu Birlikte Katkılı Tozların Su Parçalama Aktiviteleri	102
4.8.1.2. Cu veya Pt Yüklü NTE Katkılı Tozların Su Parçalama Aktiviteleri	108
4.8.2. CO ₂ Fotoindirgeme Çalışmaları	117
5 SONUÇLAR	125
KAYNAKLAR	129

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1. Anataz ve Rutinin kafes parametreleri, bağ uzunlukları ve açıları (Labouriau vd., 1997).....	11
Tablo 2.2. CO ₂ fotoindirgeme araştırmaları.....	13
Tablo 4.1. %0,1-5 Nd ₂ O ₃ katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kafes parametreleri değerleri.....	39
Tablo 4.2. % 0,25-0,5 Ce katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kafes parametreleri değerleri.....	44
Tablo 4.3. NTE'lerinin iyonik büyüklükleri.....	62
Tablo 4.4. Katkılı TiO ₂ tozlarının sıcaklık-kompozisyon düzlemindeki faz dağılımı.....	66
Tablo 4.5. Sol-jel ile hazırlanmış Cu ve Cu-Sm birlikte katkılı TiO ₂ tozlarının kristalit büyüklükleri.....	72
Tablo 4.6. Seçilmiş fotokatalizörlerin yüzey alanları.....	87
Tablo 4.7. Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıl işlem görmüş % 0,5 Cu-Nd birlikte katkılı TiO ₂ tozunun farklı kurban reaktifler ile su parçalama reaksiyonları sonucunda 1 saat sonunda ortaya çıkan yan ürünler.....	106

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. (A) Dünya yüzey sıcaklığının son 140 yılda 1961-1990 ortalama sıcaklığından sapmasının değişimi. (B) Antartika'da Vostok buz çekirdeğinden türetilen son 160.000 yıldaki atmosferik CO ₂ konsantrasyonları ve kutup sıcaklık değişimleri (Houghton, 2004).....	3
Şekil 2.2. Güneş ışınımının spektral dağılımı.....	5
Şekil 2.3. Türkiye'nin güneş atlası.....	5
Şekil 2.4. Karbon döngüsü.....	6
Şekil 2.5. (A) Fotokatalitik su parçalanması (Zhu ve Zach, 2009) ve , (B) CO ₂ fotoindirgeme genel mekanizması, (C) Fotokatalizör yüzeyinde meydana gelen ara tepkime basamakları (Koci vd., 2009).....	7
Şekil 2.6. Yarıiletken bir malzemenin ışık ile etkileşimi (Linsebigler vd., 1995).....	8
Şekil 2.7. Sudaki redoks çiftleri ve yarıiletken malzeme arasındaki enerji korelasyonunun temsili gösterimi. (Inoue vd., 1979).....	9
Şekil 2.8. Yarıiletken malzemelerin kullanıldığı uygulamalar.....	10
Şekil 2.9. Anataz ve rutilin tetragonal kafes yapıları.....	11
Şekil 2.10. TiO ₂ ile fotokataliz mekanizması: $h\nu_1$: saf TiO ₂ ; $h\nu_2$: metal katkılı TiO ₂ ve $h\nu_3$: ametal katkılı TiO ₂ (Zaleska, 2008).....	12
Şekil 2.11. Literatürde kullanılan fotoreaktör sistemleri A) (Cuiying vd., 2006), B) (Romero vd., 2010), C) (Zhao vd., 2007), D) (Wu vd., 2005).....	16
Şekil 3.1. Kimyasal çöktürme işlemi akış şeması.....	18
Şekil 3.2. Sol-jel işlemi akış şeması.....	19
Şekil 3.3. Fotoçöktürme işleminin mekanizması. VB: Değerlik bandı, CB: İletkenlik bandı, Red-Ox: Yükseltgenme-İndirgenme.....	21
Şekil 3.4. CO ₂ fotoindirgenme ve su parçalama deney düzeneği.....	22
Şekil 3.5. A) H ₂ ve B) CO miktar tayinleri için oluşturulan kalibrasyon grafikleri.....	23
Şekil 3.6. Örnek GC kromatogramları (A) Agilent gaz karışımı, (B) Sol-jel 025Er700 ile su parçalama ürünleri, (C) Sol-jel 01Nd700 ile CO ₂ fotoindirgenme ürünleri. Pikler: 1: H ₂ , 2: O ₂ , 3:N ₂ , 4:CH ₄ , 5:CO.....	23
Şekil 3.7. Formik asit miktar tesbiti için oluşturulan kalibrasyon grafiği.....	24
Şekil 3.8. 100 ppm'lik formik asit standardına ve 01Nd700 tozuna ait HPLC kromatogramları.....	24
Şekil 4.1. Sülfat kimyasal çöktürme ile üretilmiş ve 70-1200°C aralığında ısıtılma işleme tabi tutulmuş saf TiO ₂ tozlarının (A) XRD desenleri (B) XRD desenlerinden hesaplanmış kristalit büyüklükleri ve (C) anataz-rutil ağırlık yüzdeleri.....	25

Şekil 4.2. Sülfat kimyasal çöktürme ile üretilmiş ve 70-1200°C aralığında ısıtılma tabi tutulmuş (A) 227 (B) 4924 (C) 239 tozlarının XRD desenleri.....	27
Şekil 4.3. Sülfat kimyasal çöktürme ile üretilmiş ve 70-1200°C aralığında ısıtılma tabi tutulmuş (A)215 (B) 4312 tozlarının XRD desenleri.....	28
Şekil 4.4. Nitrat kimyasal çöktürme ile üretilmiş ve 70-1000°C aralığında ısıtılma tabi tutulmuş saf TiO ₂ tozlarının (A) XRD desenleri (B) XRD desenlerinden hesaplanmış kristalit büyüklükleri ve (C) anataz-rutil ağırlık yüzdeleri.....	29
Şekil 4.5. Nitrat kimyasal çöktürme ile üretilmiş ve 70-1000°C aralığında ısıtılma tabi tutulmuş (A) 215 (B) 227 (C) 4312 tozlarının XRD desenleri.....	31
Şekil 4.6. (A) % 5 Nd katkılı (B) % 10 Nd-Ce birlikte TiO ₂ sollarının parçacık büyüklük evrimi.....	32
Şekil 4.7. Nd-Ce birlikte katkılı TiO ₂ sollarının 0. günde hacimce büyüklükleri.....	33
Şekil 4.8. Nd-Ce birlikte katkılı TiO ₂ sollarının hacimce büyüklük evrimleri.....	33
Şekil 4.9. Sol-jel ile üretilmiş ve 400-1000°C aralığında ısıtılma tabi tutulmuş saf TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	34
Şekil 4.10. Sol-jel ile üretilmiş ve (A) 400 (B) 500 (C) 600°C'de ısıtılma işlem görmüş Nd katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	36
Şekil 4.11. Sol-jel ile üretilmiş ve (A) 700 (B) 800°C'de ısıtılma işlem görmüş Nd katkılı (C) 800°C'de ısıtılma işlem görmüş % 10 Nd katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	37
Şekil 4.12. Sol-jel ile üretilmiş ve 400-800°C aralığında ısıtılma işlem görmüş Nd katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış anataz kristalit büyüklükleri.....	38
Şekil 4.13. % 0,5 Nd ₂ O ₃ katkılı ve saf TiO ₂ tozlarının XRD desenlerinden W-H metodu kullanılarak hesaplanmış kafes yapıdaki gerilme değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....	39
Şekil 4.14. % 0,1-0,4 Nd katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenlerinden W-H metodu kullanılarak hesaplanmış kafes yapıdaki gerilme değerlerinin sıcaklık ve katkı miktarı ile değişimi.....	40
Şekil 4.15. Sol-jel ile üretilmiş ve (A) 400 (B) 500 (C) 600°C'de ısıtılma işlem görmüş Ce katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	41
Şekil 4.16. Sol-jel ile üretilmiş ve (A) 700 (B) 800°C'de ısıtılma işlem görmüş (C) 800°C'de ısıtılma işlem görmüş % 3, 4, 5 ve 10 Nd katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	42

Şekil 4.32. Sol-jel ile üretilmiş ve 600-800°C aralığında ısıtılmış görmüş Sm katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış anataz kristalit büyüklükleri.....	55
Şekil 4.33. Sol-jel ile üretilmiş ve (A) 600 (B) 700°C'de ısıtılmış görmüş Er katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	56
Şekil 4.34. Sol-jel ile üretilmiş ve 800°C'de ısıtılmış görmüş Er katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	57
Şekil 4.35. Sol-jel ile üretilmiş ve 800°C'de ısıtılmış görmüş Er katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	57
Şekil 4.36. Sol-jel ile üretilmiş ve 900°C'de ısıtılmış görmüş Er katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	58
Şekil 4.37. Sol-jel ile üretilmiş ve 900°C'de ısıtılmış görmüş Er katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	58
Şekil 4.38. Sol-jel ile üretilmiş ve 1000°C'de ısıtılmış görmüş Er katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	59
Şekil 4.39. Sol-jel ile üretilmiş ve 1000°C'de ısıtılmış görmüş Er katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	59
Şekil 4.40. Sol-jel ile üretilmiş ve 600-1000°C aralığında ısıtılmış görmüş Er katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış anataz kristalit büyüklükleri.....	60
Şekil 4.41. Sol-jel ile üretilmiş ve 900 ve 1000°C aralığında ısıtılmış görmüş Er katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış (A) Rutil ve (B) Er ₂ Ti ₂ O ₇ kristalit büyüklükleri.....	61
Şekil 4.42. Sol-jel ile üretilmiş ve 600-800°C aralığında ısıtılmış görmüş Er katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kafes parametreleri (A) a ve (B) c.....	62
Şekil 4.43. Sol-jel ile üretilmiş ve 800°C'de ısıtılmış görmüş % 5 NTE katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	63
Şekil 4.44. Sol-jel ile üretilmiş ve 700°C'de ısıtılmış görmüş % 0,1 NTE katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	64
Şekil 4.45. Sol-jel ile üretilmiş ve 700°C'de ısıtılmış görmüş % 0,1 NTE katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış anataz kristalit büyüklüklerinin (A) Katkı tipine ve (B) katkı iyonik çapına göre değişimi.....	65
Şekil 4.46. Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıtılmış görmüş Cu-NTE birlikte katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	68

Şekil 4.47. Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıtılmış Cu-NTE-NTE birlikte katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	69
Şekil 4.48. Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıtılmış % 0,5 Cu-NTE birlikte katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış anataz kristalit büyüklükleri.....	69
Şekil 4.49. Sol-jel ile üretilmiş ve 400-700°C aralığında ısıtılmış Cu katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	70
Şekil 4.50. Sol-jel ile üretilmiş ve 400-700°C aralığında ısıtılmış Sm-Cu birlikte katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	71
Şekil 4.51. Sol-jel ile üretilmiş ve (A) 500°C ısıtılmış Cu katkılı TiO ₂ (B) 550°C ısıtılmış Sm-Cu birlikte katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	71
Şekil 4.52. Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış (A) 600 (B) 700 (C) 800°C'de ısıtılmış Nd katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	73
Şekil 4.53. Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış 600-800°C aralığında ısıtılmış Nd katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kristalit büyüklükleri.....	74
Şekil 4.54. Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış (A) 600 (B) 700 (C) 800°C'de ısıtılmış Ce katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	75
Şekil 4.55. Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış 800°C'de ısıtılmış Ce katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenleri.....	76
Şekil 4.56. Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış 600-800°C aralığında ısıtılmış Ce katkılı TiO ₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kristalit büyüklükleri.....	76
Şekil 4.57. Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış belirtilen sıcaklıklarda ısıtılmış La-Ti piroklor tozların UV-VIS DRS davranışları (a) saf TiO ₂ (b) La ₂ Ti ₂ O ₇ (c) La ₄ Ti ₉ O ₂₄	77
Şekil 4.58. Sol-jel ile hazırlanmış saf TiO ₂ tozlarının UV-VIS DRS davranışları.....	78
Şekil 4.59. Sol-jel ile hazırlanmış belirtilen sıcaklıklarda ısıtılmış Nd katkılı TiO ₂ tozların UV-VIS DRS davranışları (A) 500°C (B) 600°C (C) 700°C (D) 800°C.....	79
Şekil 4.60. Sol-jel ile hazırlanmış belirtilen sıcaklıklarda ısıtılmış Ce katkılı TiO ₂ tozların UV-VIS DRS davranışları (A) 500°C (B) 600°C (C) 700°C (D) 800°C.....	80
Şekil 4.61. Sol-jel ile hazırlanmış belirtilen sıcaklıklarda ısıtılmış Nd-Ce birlikte katkılı TiO ₂ tozların UV-VIS DRS davranışları (A) 600°C (B) 700°C (C) 800°C.....	81

Şekil 4.62. Sol-jel ile hazırlanmış 600°C'de ısıtılmış (A) Dy, (B) Er, (C) Pr ve (D) Sm katkılı TiO ₂ tozların UV-VIS DRS davranışları.....	82
Şekil 4.63. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış Nd katkılı TiO ₂ tozlarının N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerinin katkı düzeyine göre değişimi (A) Saf (B) % 0,1 (C) % 0,25 (D) % 0,5 (E) % 1 (F) % 5.....	84
Şekil 4.64. Sol-jel ile hazırlanmış 700°C'de ısıtılmış Er katkılı TiO ₂ tozlarının N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerinin katkı düzeyine göre değişimi (A) Saf (B) % 0,25 (C) % 2 (D) % 4 (E) % 5.....	85
Şekil 4.65. Sol-jel ile hazırlanmış 700°C'de ısıtılmış (A) Nd (B) Er katkılı sol-jel TiO ₂ tozlarının BET yüzey alanları.....	86
Şekil 4.66. Sol-jel ile hazırlanmış 700°C'de ısıtılmış Nd ve Er katkılı TiO ₂ tozlarının (A) BJH desorpsiyon kümülatif gözenek hacmi (B) BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapı.....	86
Şekil 4.67. Seçilmiş NTE katkılı tozların PL eğrileri.....	88
Şekil 4.68. Sol-jel ile hazırlanmış ve 600-800°C aralığında ısıtılmış Er ve Pr katkılı TiO ₂ tozlarının PL grafiklerinden hesaplanmış Şiddet ₄₁₉ /Şiddet ₃₉₄ oranları.....	89
Şekil 4.69. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 0,1 Nd katkılı TiO ₂ tozunun 0,1M NaOH, CO ₂ beslenmiş 0,1M NaOH çözeltisi ve tepkime sonrasındaki ortam içerisindeki zeta potansiyel değerleri.....	90
Şekil 4.70. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış Nd katkılı TiO ₂ tozlarının 0,1M NaOH ve CO ₂ beslenmiş 0,1M NaOH içerisinde gerçekleştirilen tepkimeler sonrası zeta potansiyel değerleri.....	90
Şekil 4.71. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 0,1 NTE katkılı TiO ₂ tozlarının 0,1M NaOH çözeltisi içerisindeki zeta potansiyel değerleri.....	91
Şekil 4.72. Seçilmiş TiO ₂ tozlarının 0,1M NaOH ve CO ₂ beslenmiş 0,1M NaOH içerisinde gerçekleştirilen tepkimeler sonrası zeta potansiyel değerleri.....	91
Şekil 4.73. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış saf TiO ₂ tozunun TEM görüntüleri.....	92
Şekil 4.74. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 0,1 Nd katkılı TiO ₂ tozunun TEM görüntüleri.....	92
Şekil 4.75. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 0,25 Nd katkılı TiO ₂ tozunun TEM görüntüleri.....	93
Şekil 4.76. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 0,5 Nd katkılı TiO ₂ tozunun TEM görüntüleri.....	93

Şekil 4.77. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 1 Nd katkılı TiO ₂ tozunun TEM görüntüleri.....	93
Şekil 4.78. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 3 Nd katkılı TiO ₂ tozunun TEM görüntüleri.....	94
Şekil 4.79. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 5 Nd katkılı TiO ₂ tozunun TEM görüntüleri.....	94
Şekil 4.80. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 0,5 Nd katkılı TiO ₂ tozunun TEM-EDX görüntüsü.....	95
Şekil 4.81. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 5 Nd katkılı TiO ₂ tozunun TEM-EDX görüntüsü.....	95
Şekil 4.82. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 0,1-5 aralığında Nd katkılı TiO ₂ tozlarının Ti2p eğrileri.....	96
Şekil 4.83. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 0,1-5 aralığında Nd katkılı TiO ₂ tozlarının O1s eğrileri.....	96
Şekil 4.84. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 0,1-5 aralığında Nd katkılı TiO ₂ tozlarının Nd3d eğrileri.....	97
Şekil 4.85. Sol-jel ile hazırlanmış (A) Nd ve (B) Ce katkılı tozların 2 saat sonundaki su parçalama aktiviteleri.....	98
Şekil 4.86. Sol-jel ile hazırlanmış NTE katkılı TiO ₂ tozlarının fotokatalitik su parçalama aktiviteleri (A) Ce (B) Dy (C) Er (D) Nd (E) Pr (F) Sm.....	100
Şekil 4.87. Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış (A) Ce ve (B) Nd katkılı TiO ₂ tozlarının fotokatalitik su parçalama.....	101
Şekil 4.88. Ultrasonik kimyasal çöktürme TiO ₂ tozlarının fotokatalitik su parçalama aktiviteleri.....	101
Şekil 4.89. Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıtılmış yalnız % 0,25 ve % 0,5 Cu ve % 0,5 NTE-Cu birlikte katkılı TiO ₂ tozlarının zamana bağlı hidrojen üretim aktiviteleri.....	102
Şekil 4.90. Sol-jel ile hazırlanmış 400°C'de ısıtılmış saf ve % 0,5 NTE-Cu birlikte katkılı TiO ₂ tozlarının 3 saat sonunda üretilen hidrojen miktarları.....	103
Şekil 4.91. Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıtılmış %0,3 bakır-NTE-NTE elementi birlikte katkılı TiO ₂ tozlarının zamana bağlı hidrojen üretme aktiviteleri.....	103
Şekil 4.92. (A) Bakır katkılı (B) Bakır-samaryum birlikte katkılı sol-jel TiO ₂ tozlarının fotokatalitik su parçalama aktiviteleri.....	104
Şekil 4.93. Bakır katkılı ve bakır-samaryum birlikte katkılı sol-jel TiO ₂ tozları ile 1 saatte üretilen hidrojen miktarları.....	105

Şekil 4.106. Alkol çöktürme ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış işlem görmüş Er katkılı TiO ₂ tozlarına yerinde fotoçöktürme ile Cu yüklenmesi ile elde edilen tozlarla 2 saat sonunda elde edilen H ₂ miktarları ve CO/H ₂ oranları.....	115
Şekil 4.107. Bakır impregne edilmiş sol-jel TiO ₂ tozlarının fotokatalitik su parçalama aktiviteleri: (A) zaman bağımlı hidrojen üretim miktarları (B) 1 saatte üretilen toplam hidrojen miktarları.....	116
Şekil 4.108. (A) % 0,1 (w/w) platin impregne edilmiş sol-jel TiO ₂ tozlarının fotokatalitik su parçalama aktiviteleri (B) Aktivitelerin yüzey alanına göre normalize edilmiş eğrileri.....	117
Şekil 4.109. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış işlem tabi tutulmuş Nd katkılı TiO ₂ tozlarının zamana bağımlı CO üretim miktarları.....	118
Şekil 4.110. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış işlem tabi tutulmuş Nd katkılı TiO ₂ tozlarıyla 6 saat sonunda elde edilen CO miktarları.....	118
Şekil 4.111. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış işlem tabi tutulmuş Nd katkılı TiO ₂ tozlarıyla 6 saat sonunda elde edilen HCOOH miktarları.....	118
Şekil 4.112. Sol-jel ile üretilmiş ve 600-800°C aralığında ısıtılmış işlem görmüş % 0,25 Nd katkılı TiO ₂ tozlarının zamana bağımlı CO üretim miktarları.....	119
Şekil 4.113. Sol-jel ile üretilmiş ve 600-800°C aralığında ısıtılmış işlem görmüş % 0,25 Nd katkılı TiO ₂ tozlarının zamana bağımlı CO üretim miktarları.....	119
Şekil 4.114. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış işlem tabi tutulmuş % 0,1 NTE katkılı TiO ₂ tozlarının zamana bağımlı CO üretim miktarları.....	120
Şekil 4.115. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış işlem tabi tutulmuş % 0,1 NTE katkılı TiO ₂ tozlarıyla 6 saat sonunda elde edilen CO miktarları.....	120
Şekil 4.116. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış işlem tabi tutulmuş % 0,1 NTE katkılı TiO ₂ tozlarıyla 6 saat sonunda elde edilen HCOOH miktarları.....	121
Şekil 4.117. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış işlem tabi tutulmuş % 0,25 NTE katkılı TiO ₂ tozlarıyla 6 saat sonunda elde edilen HCOOH miktarları.....	121
Şekil 4.118. Sülfat kimyasal çöktürme (SÇ) ve sol-jel (SJ) ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış işlem tabi tutulmuş Nd katkılı TiO ₂ tozlarıyla 6 saat sonunda elde edilen CO miktarları.....	122
Şekil 4.119. Sülfat kimyasal çöktürme (SÇ) ve sol-jel (SJ) ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış işlem tabi tutulmuş Nd katkılı TiO ₂ tozlarıyla 6 saat sonunda elde edilen HCOOH miktarları.....	122
Şekil 4.120. Alkol çöktürme ile hazırlanmış katkılı/katkısız TiO ₂ tozlarının zamana bağımlı CO üretim miktarları.....	123

Şekil 4.121. Sol-jel veya alkol çöktürme ile hazırlanmış impregnasyon yöntemi ile ağırlıkça % 0,1 Cu yüklenmiş % 0,1 Nd katkılı TiO₂ tozlarının CO₂ fotoindirgeme aktiviteleri (A) Üretilen CO (B) Üretilen H₂ miktarları..... 124

ÖZET

Günümüzde ağırlıklı olarak sürdürülebilir olmayan fosil yakıtlara (petrol, doğal gaz ve kömür) dayanan ve sürekli bir şekilde artan enerji ihtiyacının neden olduğu olumsuz etkiler ve bunların yarattığı kaygılar insanlığı er ya da geç sürdürülebilir temiz enerji kaynaklarına yöneltecektir. Hem küresel CO₂ miktarını azaltan ve hem de metanol, hidrojen vb. yenilenebilir ve sürdürülebilir yakıt üretimini sağlayan yapay fotosentez (su parçalama/CO₂ fotoindirgeme) önemli bir seçenek oluşturmaktadır. Fotokatalitik süreçler çevresel sorunların çözümüne ve yenilenebilir enerji üretimine önemli katkılar yapacaktır.

Güneş enerjisini kullanarak çevre sorunlarını çözme ve enerji gereksinimini karşılamaya yönelik yapay fotosentez uygulamalarında kimyasal ve optik özelliklerinden ötürü titan bazlı fotokatalitik malzemeler en yaygın kullanılan malzemelerdendir. Son yıllardaki araştırmalar lantanit katkılarının titan fazlarını güneş ışınlarını görünür bölgede daha verimli kullanır hale getirebileceği yönünde önemli bulgular içermektedir. Etkin malzeme nanotasarımlarının başarısı katkı iyonlarının kafes/kompozit yapıdaki konumlarının, ana fazlardaki çözünürlüklerinin ve var olan çok fazlı sistemlerdeki fazlar arası etkileşimlerin daha iyi anlaşılmasıyla olasıdır.

Bu projede ağırlıklı olarak sol-jel temelli teknikler kullanılarak nadir toprak elementlerinin katkı düzeyleri ve ısı işlem sıcaklığının titan tozlarının mikroyapısal evrimine, optik özelliklerine ve fotokatalitik su parçalama/CO₂ indirgeme aktivitelerine etkisi araştırılmıştır. NTE iyonlarının Ti⁺⁴ iyonundan görece büyük olmaları bu iyonların TiO₂ kafes yapısı içerisinde ancak arayer içerisinde veya ayrı bir oksit fazı olarak yer alması beklenmektedir. Görece düşük iyonik çaplara sahip NTElerinin titanyum ile birlikte Ln₂Ti₂O₇ fazını oluşturduğu gözlenmiştir. Projenin sonuçları NTE iyonlarının TiO₂ kafes yapısı içerisinde arayerde (interstitial) yer bulabildiklerini işaret etmektedir. Fotokatalitik süreçlerde yüzey alanı, kristalinite, ışık soğurma, oksijen boşlukları ve yapısal hataların aktivitede önemli rol oynadığı bu proje kapsamında yapılan deneylerle ortaya çıkmıştır. NTE katkısının TiO₂'nin yapay fotosentez aktivitesini olumlu yönde etkilediği saptanmıştır. Düşük katkı düzeyleri (özellikle Nd, Er, Zr, La ve Ce katkılarında) ve 700°C dolayında ısı işleme tabi tutulan tozların H₂ üretimini onlarca kez ve CO/HCOOH üretimini birkaç kat artırdığını projenin sonuçları göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Titan, yapay fotosentez, nanokompozit, sol jel, nadir toprak elementleri

ABSTRACT

Growing environmental concerns related to the extensive use of non-sustainable fossil fuels (oil, natural gas and coal) and a constantly increasing energy demand will force mankind, sooner or later, to tap into clean and sustainable sources of energy and artificial photosynthesis is being considered as a promising prospect for this concern. Photocatalysis is expected to make a great contribution to environmental problems and renewable energy generation.

Titania based photocatalytic materials are one of the widely used materials in artificial photosynthesis research due to their unique chemical and optical properties. Recent research have shown that lanthanide doping improves the activity of TiO_2 phases in the visible region. Effective materials nanodesign necessitates a better understanding of the probable sites of the dopant ions in the lattice, solubilities in the main phases and phase interactions.

The effect of RE element doping level and heat treatment temperature on the microstructure evolution, optical properties and the photocatalytic water splitting/ CO_2 photoreduction activities of mostly sol-gel derived titania powders were investigated in this project. The RE ions are mainly expected to be located in the interstitials of TiO_2 lattice structure or as a separate oxide/titanate phase due to their relatively higher ionic size compared to Ti^{4+} . The results of this project indicated the presence of the RE ions in the interstitial sites and mainly the formation of $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ phases for elements with relatively smaller ionic sizes. The experimental work conducted indicates important roles of surface area, crystallinity light absorption, oxygen vacancies and structural defects in photocatalytic processes.

Results have shown that RE doping improves the artificial photosynthesis activity of TiO_2 and low doping levels (especially Nd, Er, Zr, La and Ce) and about 700°C heat treated powders increased H_2 production an order of magnitude and CO/HCOOH production rates a couple of times compared to undoped TiO_2 .

Keywords: Titania, artificial photosynthesis, nanocomposite, sol gel, rare earth elements

1. GİRİŞ

Güneş enerjisinin insanlığın artarak büyüyen enerji gereksinimini karşılamaya yönelik kullanımı ve güneş enerjisi çeviricileri/hücreleri konusunda yoğun araştırmalar sürmektedir. Yeşil yapraklı bitkiler yeryüzündeki karbon döngüsü ve yaşamın sürekliliğini fotosentez adı verilen güneş ışığının pigmentlerle soğurularak organik bileşiklere dönüştürüldüğü süreçlerle sağlarlar. Son on yıl içerisinde ilk bulguları 1970'li yıllarda yayınlanan biyomimetik yapay fotosentezle hidrojen ve organik bileşiklerin eldesine yönelik nanoyapılı fotokatalitik malzemelerin kullanıldığı araştırmalar yoğunlaşmıştır. Bu araştırmalarda anataz ve rutil olarak bilinen titan fazları yeterli UV soğurma davranışları, korozyon dirençleri ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle en çok kullanılan malzemeler arasında bulunmaktadır. Bu fazların en önemli dezavantajı yüksek bant genişlikleri nedeniyle ancak UV bölgesinde güneş ışığını soğurabilmeleri ve dolayısıyla yeryüzüne ulaşan güneş enerjisinin ancak %10'nundan yararlanabilmeleridir.

Son yıllarda ağırlıklı olarak boya ve organiklerin fotokatalitik olarak bozundurulmasını amaçlayan yayınlarda titan fazlarına değişik oranlarda lantanit katkılarının bant genişliğini düşürerek görünür ışık bölgesinde de soğurmaya yol açtığını gösteren sonuçlar elde edilmiştir. Bu olayın nedenleri ve zaman zaman düşen ve artan fotokatalitik aktivitelerle kafes/faz yapılarındaki ve katkı iyonlarının çözünürlük/dağılımı ile ilgili görüş birliği bulunmamaktadır. Bir grup araştırmacı katkının düzeyine bakmaksızın lantanit +3 değerli iyonlarının Ti^{+4} 'e göre oldukça büyük olduğundan hareketle katkı fazı nanoparçacıkları ile matriks fazı ara yüzeyinde oluşan elektronik yapıyı fotokatalitik süreçlerin mekanizmalarını açıklamak için irdelemektedir. Bunun yanı sıra katkılara yönelik ana fazlar ve yeni bileşiklerin düşük katkı oranlarında görülmediği çok sayıda yayın mevcuttur. Mevcut lantanit-titan faz diyagramları yüksek sıcaklıklarda çözünürlüğün olmadığına işaret etse de çok sayıda yayındaki bulgular sol-jel teknikleriyle hazırlanmış nanoyapılı titan bazlı bu fotokatalitik malzemelerde lantanit iyonlarının kendilerine yer bulabildiklerini göstermektedir.

Projenin kapsamında sol-jel ve kimyasal çöktürme/birlikte çöktürme yöntemleriyle lantanit katkılı/katkısız TiO_2 nanoparçacıkların sentezi gerçekleştirilmiştir. XRD, elektron spektroskopisi ve optik soğurma davranışlarının karakterizasyonları ile faz yapısı/katkı iyonu konumu/elektronik yapıya yansımaları konusunda bilgiler üretilmiş ve bu malzemelerin yapay fotosentez süreçlerindeki aktivitelerinin belirlenmesi ile birlikte geriye dönük bu bilgi dağarcığı istenen nanoyapının tasarımı üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Projenin ilk aylarında kimyasal çöktürme ile model bir lantanit olan lantanyum ile % 47-80 ağırlık bazında La_2O_3 içeren La-Ti piroklorları hazırlanmıştır. Bu tozların XRD ile faz karakterizasyonları ile sülfat kimyasal çöktürme ile elde edilen tozlarda yapıda sülfat iyonlarının bulunduğu ve bu iyonların faz evrimi üzerinde önemli etkiye sahip olduğu bulunmuştur. $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ fazının kararlı bir şekilde 800°C 'den itibaren oluştuğu elde edilen bulgular arasındadır.

Daha sonraki dönemlerde projenin de ağırlıklı olarak konusu olan sol-jel temelli NTE katkılı titan fotokatalizörler hazırlanmıştır. NTE tipi, katkı düzeyi ve ısıl işlem sıcaklığının bu tozların faz evrimine, optik özelliklerine ve su parçalama/ CO_2 fotoindirgeme aktiviteleri üzerine etkileri araştırılmıştır. La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Ce, Yb'a ek olarak Zr ve Y TiO_2 'e katkılar olarak kullanılmıştır. Bunun yanı sıra hazırlanan katkılı/katkısız tozlara bakır ve platin yüklenerek aktivite tayinleri yapılmıştır. Hazırlanan tozların ağırlıklı olarak XRD (faz yapısı evrimi), UV-VIS optik soğurma özellikleri, yüzey morfolojisi/alani/kimyasal hal analizleri TEM ve XPS ile gerçekleştirilmiştir.

Tüm sol-jel tozlarında anataz ana fazken 700°C 'den itibaren düşük katkı miktarlarında rutil fazının da bulunduğu, 800°C 'de yüksek katkı düzeylerinde (3-5 %) düşük boyutlarda iyonik çapa sahip NTE'leri (Eu-Yb arasındaki NTE'ler) katkılı TiO_2 tozlarında $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ fazları oluşmuştur.

NTEleri katkılı sol-jel TiO_2 tozlarının ışığın görünür bölgesindeki belirli dalga boylarında soğurma yapabildiği UV-DRS çalışmaları ile gösterilmiştir. Güneş ışığının geniş bir spektrumda kullanılabilmesinin NTElerinin TiO_2 katkılanması ile mümkün olduğu bu çalışmalarla ortaya çıkmıştır.

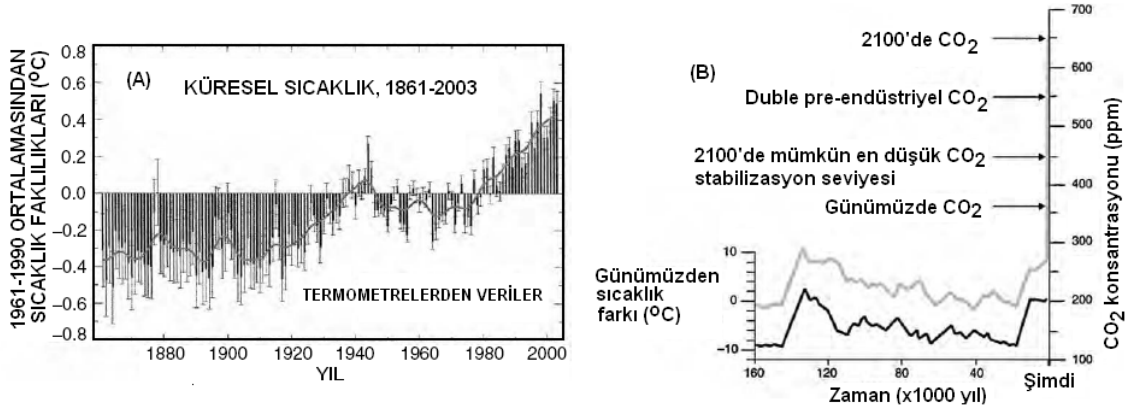
Özellikle Nd ve Er katkısı ile saatlik üretilen hidrojen miktarında 25-30 kat artış gözlenmiştir. Katkılı tozlarda aktivitenin 700°C 'de en fazla olduğu görülmüştür. Fotokatalitik süreçlerde aktivitenin yüzey alanı, kristalinite, ışık soğurma, oksijen boşlukları ve yapısal hataların aktivitede önemli rol oynadığı bu bulgularla ortaya çıkmıştır. CO_2 fotoindirgeme deneyleri, kullanılan fotokatalizörün katkı miktarı ve tipinin CO veya HCOOH seçiciliği üzerinde etkin olduğunu göstermiştir. NTE katkılı sol-jel TiO_2 tozlarında katkı miktarı ile birlikte CO ve HCOOH üretim miktarlarında önemli artış görülmüştür. Bu tozlarla ayrıca metan (CH_4) üretimi de gözlenmiştir.

2 GENEL BİLGİLER

2.1 Küresel Isınma Teorisi

1824'te bir Fransız matematikçi olan Jean Baptiste Fourier dünyanın sıcaklığının yavaş yavaş arttığını keşfetti. Atmosferin güneş ışınlarını hapsedip dünya yüzeyine geri göndermesi ile ilgili bu buluş küresel ısınma ile ilgili ilk teorinin temelini oluşturmuştur. 1990'lı yıllardan itibaren bu teori "Sera Etkisi" olarak anılmaya başlandı. Sürdürülen bilimsel çalışmalar fosil yakıtların enerji gereksinimini karşılamaya yönelik kullanımı sonucu artan CO₂ salımının küresel ısınmada bir patlamayı tetikleyeceğini öngörmeye başladı. Küresel ısınmayla savaşa yönelik en önemli uluslararası anlaşma 1997 yılında Japonya'da "Kyoto Protokolü" adıyla kabul edildi. 125 ülke tarafından imzalanan anlaşma uyarınca sera gazları salımlarının bu ülkelerce 2005'ten itibaren azaltılması öngörüldü (Collings vd., 2005).

Bilim adamları 20. yüzyıl boyunca küresel sıcaklığın 0,6°C ve deniz seviyesinin 20 cm yükseldiğini söylemektedir. Şekil 4.1.A dünya yüzey sıcaklığının son 140 yılda 1961-1990 ortalama sıcaklığından sapmasının değişimini göstermektedir. Burada, 2000'li yıllara gelindiğinde ortalama sıcaklık farkının 0,6°C' ye ulaştığı görülmektedir. Şekil 4.1.B ise 160.000 yıllık bir dönem içerisinde sıcaklıkların günümüz sıcaklığından farkı ve atmosferdeki CO₂ konsantrasyonunun değişimlerini vermektedir. Günümüzdeki insan faaliyetleri aynı hızıyla devam ederse 2100 yılında küresel CO₂ konsantrasyonunun günümüzdeki değeri olan 369 ppmv'den 650 ppmv ye çıkacağı görülmektedir (Houghton, 2004).



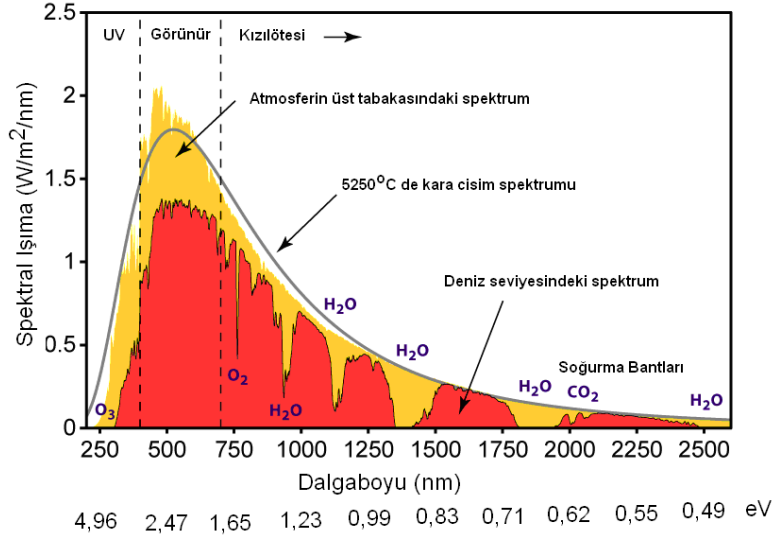
Şekil 2.1. (A) Dünya yüzey sıcaklığının son 140 yılda 1961-1990 ortalama sıcaklığından sapmasının değişimi. (B) Antartika'da Vostok buz çekirdeğinden türetilen son 160.000 yıldaki atmosferik CO₂ konsantrasyonları ve kutup sıcaklık değişimleri (Houghton, 2004).

İnsanlığın enerji ihtiyacını karşılayabilmek için kullanabileceği seçenekler fosil yakıtlar (petrol, doğal gaz ve kömür), nükleer enerji ve yenilenebilir enerji (güneş, rüzgar, jeotermal ve biyokütle) olarak sıralanabilir. Günümüze dek enerji ihtiyacının karşılanması için fosil yakıtların ağırlıklı seçimi yukarıda belirtilen küresel ısınma ve kirlenme sorununu yaratmıştır. Fosil yakıtların tükenme tehlikesi de gözönüne alındığında insanlık gelecekte enerji ihtiyacını karşılamaya yönelik olarak yenilenebilir kaynaklara ve özellikle güneş enerjisine odaklanmak zorundadır.

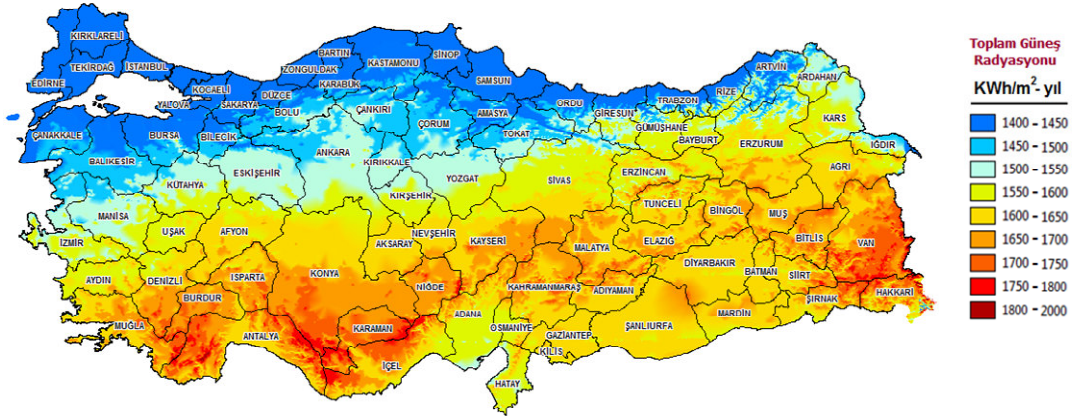
2.2 Güneş Enerjisi

Güneş ışınımının yaklaşık %30'u atmosferde soğurularak saçıldıktan sonra dünyanın yüzeyine 1369 W/m^2 kadarlık enerji ulaşmaktadır. Atmosferdeki bu kayıp H_2O , O_3 , CO_2 gibi gazların soğurumundan ve bulutlar ile aerosollardan saçınımdan kaynaklanmaktadır. 300 nm'den düşük dalga boyuna sahip ışımaya ozon, azot ve oksijen tarafından filtrelenir. Atmosferin üst tabakasındaki ve deniz seviyesindeki güneş ışınımının spektral dağılımı Şekil 2.2'de verilmiştir. Kızılötesi bölgesindeki girintiler su ve CO_2 soğurmasından kaynaklanmaktadır. 300 nm den 2500 nm ye kadar dalga boyunda olan ışımaya temel olarak üç ana bölgede gerçekleşir. Dünyanın yüzeyine ulaşabilen bu ışımaya akısı %5 UV, %40 görünür ve %55 kızılötesi ışımaya bölgesinde oluşmaktadır.

Ülkemiz yenilenebilir enerji kaynakları (Hidro, Güneş, Rüzgar, Biyokütle ve Jeotermal) potansiyeli açısından oldukça zengin olmasına karşın bu potansiyel enerji üretim sistemimizde istenen düzeyde değerlendirilememektedir. Enerji gereksinimimiz kömür ve ağırlıklı olarak ithal edilen petrol/doğalgaza dayalı olarak karşılanmaktadır. Bu bağımlılıktan kurtulmanın en önemli yolu ülkemizin güneş enerjisi potansiyelinden yararlanmaktır. Ülkemiz bu potansiyel açısından oldukça şanslı olup Şekil 2.3'de görüldüğü gibi Karadeniz ve Marmara Bölgeleri dışında $1500 \text{ kWh/m}^2\text{-yıl}$ üzerinde güneş radyasyonu almaktadır.



Şekil 2.2. Güneş ışınımının spektral dağılımı.

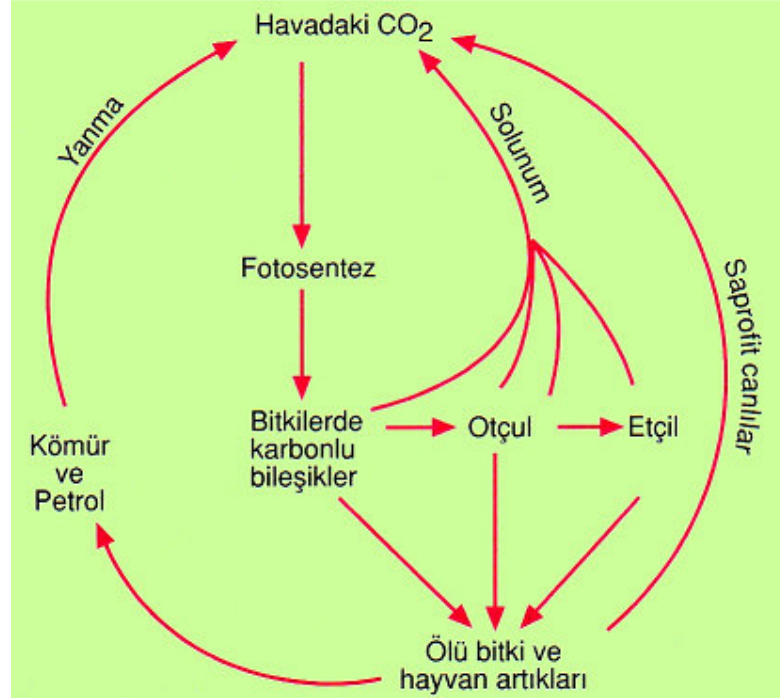


Şekil 2.3. Türkiye'nin güneş atlası.

2.3 Doğal ve Yapay Fotosentez

Bitkiler ve siyanobakteriler fotoototropiktirler ve CO₂, nitrat, sülfat gibi inorganik maddelerden kendi hücresel yapı maddelerini güneş ışığını yakalayıp enerjisini kullanarak sentezlerler. Fotosentezde foton enerjisi suyu oksijen ve hidrojene parçalar ve hidrojen NADPH'de (nikotinamid adenin dinükleotit fosfat) bağlanır. Aydınlik reaksiyon diye adlandırılan bu süreç hücre zarlarında gömülü fotosentez reaksiyon merkezlerinde sürdürülür ve ATP (adenozin trifosfat) senteziyle bağlantılı elektron taşınımını içerir. Karanlık reaksiyonda NADPH, ATP ve CO₂ tüketilerek karbohidratlar sentezlenir. Dünya yüzeyindeki fosil yakıtlar da dahil

biyokütleyi ve oksijeni bitkiler ve siyanobakterilerin fotosentezi yaratmıştır. Fotosenteze dayalı dünyamızdaki yaşamın bir karbon (CO_2) döngüsü içerdiği şematik olarak Şekil 2.4'te gösterilmektedir. Hayvanlar heterotropiktir ve gıdasal olarak karbohidratlar ve diğer organik maddelerin tedarikine bağımlıdır. Hayvanlar kendi yaşam süreçleri için gerekli enerjiyi bitkiler tarafından üretilen biyokütleyi oksitleyerek elde ederler. Oksijen (O_2) tüketildiğinde CO_2 oluşturulur. Özet olarak bitkiler tarafından yakalanan ışık enerjisi hayvanlar ve insanlar ilintili yaşam süreçlerinin de kaynağıdır (Heldt, 2005).



Şekil 2.4. Karbon döngüsü.

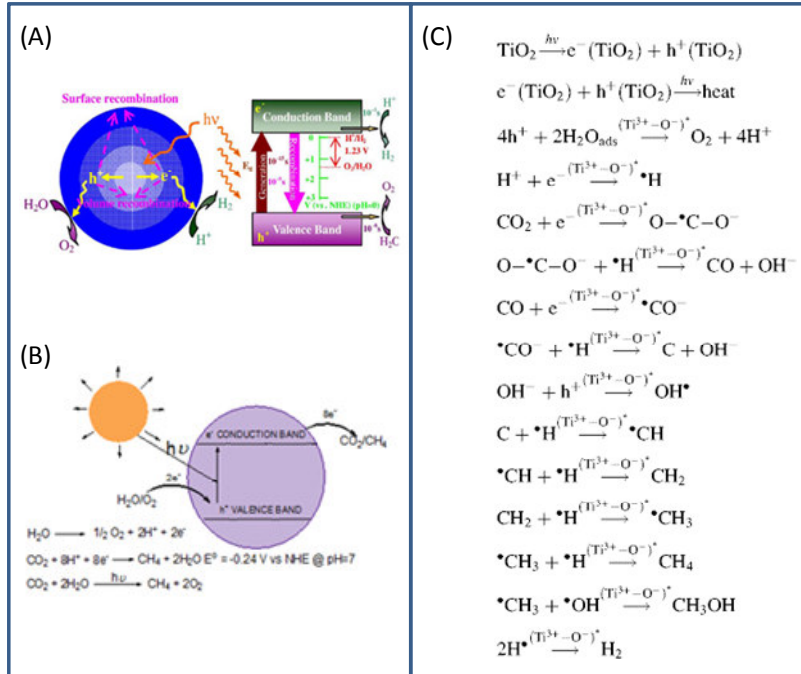
Yapay fotosentezde ise fotokatalizörlerin sayesinde ilk aşamada suyun parçalanmasıyla serbest radikaller ve H_2 oluşmakta ve oluşan bu radikaller ve H_2 ile suda çözülmüş haldeki (veya gaz fazındaki) CO_2 tepkimeye girerek genellikle tek karbonlu CO , CH_4 , HCOOH , HCOH , CH_3OH gibi bileşikler oluşmaktadır.

Yapay fotosentezin araştırılması ve hayata geçirilebilmesi amacı ile Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü bünyesinde 120 milyon dolar bütçeyle oluşturulmuş "Yapay Fotosentez Merkezi" dünya genelinde birçok enstitü, ulusal laboratuvar ve üniversite ile bir ağ oluşturmaktadır. (Subbaraman, 2010).

2.3.1 Fotokatalitik CO₂ İndirgeme Mekanizması

Fotokatalitik CO₂ indirgeme mekanizmasının suyun parçalanmasını ve bu parçalanma ile ortaya çıkan hidrojen ve radikallerin CO₂ ile tepkimeye girmesini içeren bir dizi basamaktan oluştuğu düşünülmektedir. Bu basamaklar Şekil 2.5'te görülmektedir.

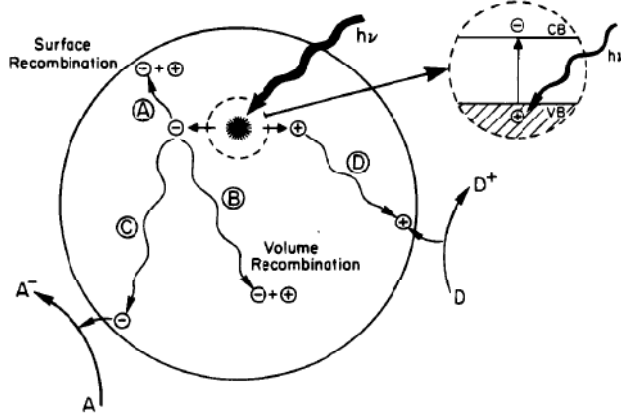
Yakalanan deşikler ilk olarak yarıiletken malzeme yüzeyine adzorplanmış su ile O₂ (O radikalleri) ve H⁺ oluşturmak üzere tepkimeye girer. H⁺ iyonlarının uyarılmış elektronlar ile etkileşmesi sonucu H· radikalleri oluşur. İki tane H· radikalinin birleşmesi ile de H₂ oluşur. Bu iki basamak fotokatalitik su parçalanmasını açıklamaktadır. CO₂ molekülünün bulunduğu durumda ise CO₂ moleküllerinin elektronlar ile etkileşmesi ile ·CO⁻ radikalleri oluşur (Koci vd., 2009). Yeni oluşan H· ve ·CO radikalleri birbiri ile etkileşerek CO'i oluştururlar. Ardıl tepkimeler ile CO'ten ·CH₃ radikalleri oluşur. Bu radikallerin H· radikalleri ile etkileşiminden metan, OH· radikalleri ile etkileşiminden metanol oluşur. İlk iki basamakla birlikte diğer basamaklar ise karbondioksitin su ile fotokatalitik olarak indirgenme mekanizmasını açıklamaktadır. Elektron ve deşik çiftinin tekrar birleşmesi kimyasal işe dönüşmeden ısı açığa çıkmasına neden olur.



Şekil 2.5. (A) Fotokatalitik su parçalanması (Zhu ve Zach, 2009) ve , (B) CO₂ fotoindirgeme genel mekanizması, (C) Fotokatalizör yüzeyinde meydana gelen ara tepkime basamakları (Koci vd., 2009).

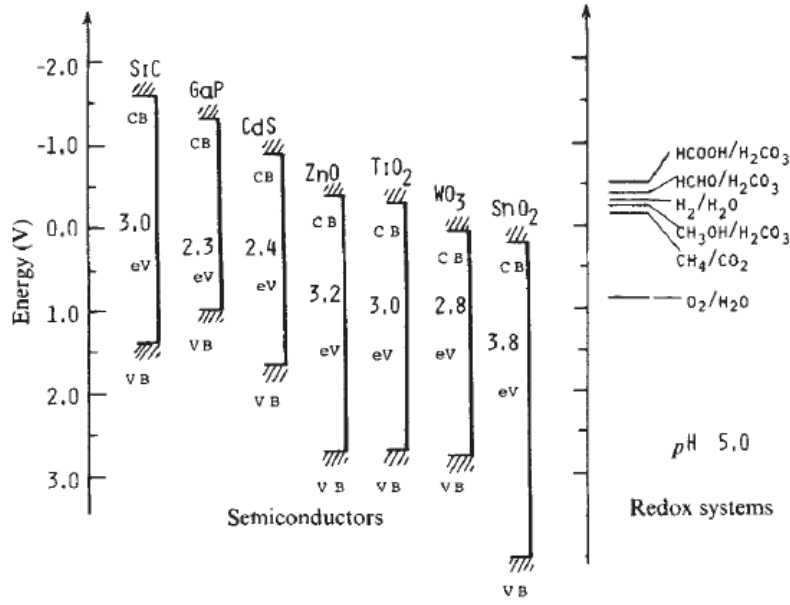
2.4 Fotokatalitik Malzemeler

Doğanın korunması ve yenilenebilir enerji kaynaklarının efektif kullanımı küresel anlamda insanoğlunu ilgilendiren başlıca sorunlar haline gelmiştir. Fotokatalizin her iki sorunun çözümünde önemli bir rol üstleneceği yaygın olarak düşünülmektedir. Fotokatalizörler sudaki, havadaki, bazı yüzeylerdeki kirliliklerin giderilmesinde ve aynı zamanda önemli bileşiklerin ılımlı koşullarda sentezlenmesini sağlayan yarı iletken malzemelerdir. Genellikle oksit malzemelerden oluşan fotokatalizörlerde belirli enerjilere sahip değerlik ve iletkenlik bandı arasında bant genişliği (E_g) olarak tanımlanan elektronların bulunmadığı bir bölge vardır. Bir yarıiletken yüzeyi bu bant genişliği enerjisi ile eşit veya daha fazla enerjiye sahip bir foton ile etkileştiğinde aktifleşmektedir. Değerlik bandında bulunan bir elektron (e^-) iletkenlik bandına sıçrayarak geride deşik (h^+) denen ve pozitif bir elektron gibi davranan bir atom altı parçacık bırakmaktadır. Oluşan bu çift (elektron-deşik çifti) indirgenme-yükseltgenme (redoks) tepkimelerinin başlamasını sağlamaktadır (Şekil 2.6) (Linsebigler vd., 1995).



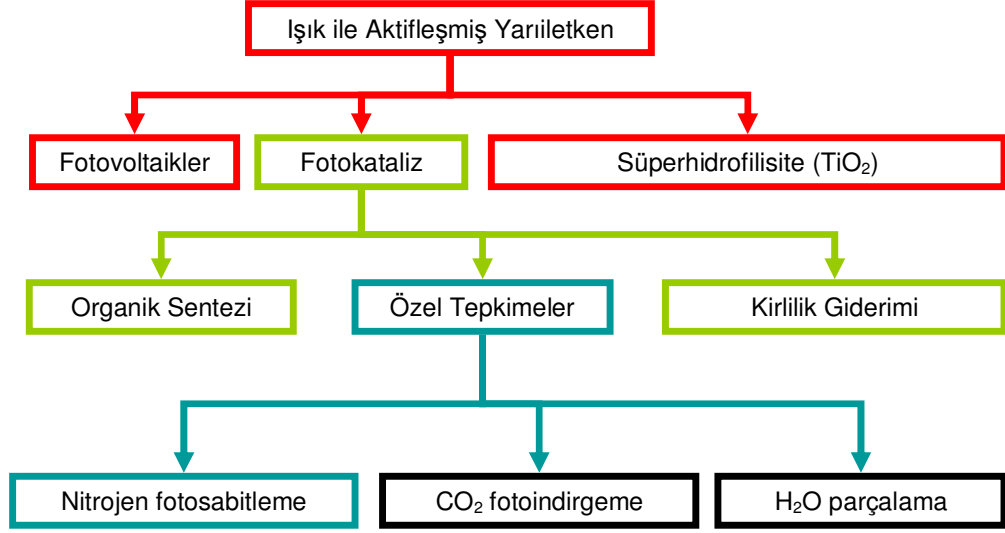
Şekil 2.6. Yarıiletken bir malzemenin ışık ile etkileşimi (Linsebigler vd., 1995).

Elektron-deşik çifti malzemenin uygun kısımlarında birbirinden ayrılırlar veya birleşirler (A, yüzeyde birleşme veya B, hacimde birleşme). Deşikler yükseltgenme (D), elektronlar ise indirgenme (C) tepkimelerini başlatırlar. Tepkimeye girecek moleküller ışıkla etkileşim başlamadan önceden yüzeye adsorplanmışsa elektron aktarım süreçleri daha hızlı gerçekleşmektedir. Yarıiletken malzemenin bant pozisyonları ve tepkiyen moleküllerin redoks potansiyelleri (Şekil 2.7) yük aktarımı hızını ve Şekil 2.5'te belirtilen etkileşim seçenekleri üzerinde büyük etkiye sahiptir (Linsebigler vd., 1995).



Şekil 2.7. Sudaki redoks çiftleri ve yarıiletken malzeme arasındaki enerji korelasyonunun temsili gösterimi. (Inoue vd., 1979).

Güneş enerjisini kullanarak fotokatalitik süreçlerle sürdürülebilir enerji eldesine yönelik ilk araştırmalar 1970'li yıllarda Fujishima ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir (Fujishima vd., 1972, Inoue vd., 1979). Yapay fotosentez olarak adlandırılan bu süreçler son on yılda yoğun olarak araştırılmakta olup insanoğlunun gelecekte sürdürülebilir enerji ihtiyacını karşılamada, küresel ısınma ve kirlenmeyi engellemede çok önemli olacağı yaygın bir biçimde kabul edilmektedir. O zamandan günümüze fotokatalitik malzemeler ve süreçler üzerine birçok araştırma yapılmış ve çok çeşitli fotokatalitik malzemeler üretilmiştir. Oksit, sülfid ve nitrit temelli malzemeler bant genişlikleri uygun olduklarından dolayı sıkça kullanılmaktadır. Bu malzemelerden bant genişlikleri parantez içerisinde verilen TiO_2 (3,2 eV), WO_3 (2,8 eV), SrTiO_3 (3,2 eV), Fe_2O_3 (3,1 eV), ZnO (3,2 eV), CuO (1,2 eV), ZnS (3,6 eV), CdS (2,4 eV), CdSe (1,7 eV) ve GaN (3,4 eV) en yaygın olarak kullanılan yarıiletkenlerdir. (Hoffmann, 1995). Bu malzemeler Şekil 2.8'de görüldüğü gibi fotokatalizi de içeren birçok uygulamada kullanılmaktadır.

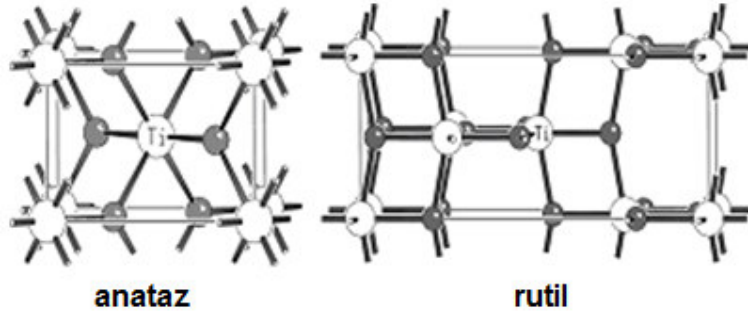


Şekil 2.8. Yarıiletken malzemelerin kullanıldığı uygulamalar.

2.5 Titanyum Dioksit (Titan, TiO_2)

Kararlılığı, düşük maliyeti, güneş ışığını UV bölgede soğurması ve inörtlüğü titanın (TiO_2) fotokatalitik süreçleri içeren araştırmalarda ve uygulamalarda yoğun kullanımının nedenlerini oluşturur. Ancak TiO_2 'in bant genişliği enerjisi (E_g) 3,0-3,2 eV aralığında olup iletkenlik bandındaki elektronların sayısını artırmak için koyu mor ve mor ötesi fotonların soğurulması gerekmektedir. Bununla birlikte güneş ışığının % 10 undan daha az bir kısmı UV ışımaya bölgesindedir. Etkin bir şekilde çalışacak bir fotokatalizör nanotasarımı güneş tayfında mevcut fotonları en verimli biçimde soğurmayı hedeflemelidir. Çevresel uygulamalar ve yapay fotosentez araştırmalarında arzulanan bu durumun aksine boya ve benzeri uygulamalarda organik bileşenlerin bozunumunu artırdığından soğurma ve fotokatalitik aktivitenin azaltılması doğrultusunda bir tasarım yapılması gerekir.

TiO_2 'in en çok bilinen ve fotokatalitik uygulamalarda kullanılan anataz, rutil ve brukit olmak üzere 3 adet yarı kararlı/kararlı fazı vardır. Kafes yapıları, parametreleri ve bağ uzunlukları/açıları Şekil 2.9 ve Tablo 2.1'de verilmektedir.



Şekil 2.9. Anataz ve rutilin tetragonal kafes yapıları.

Tablo 1.1. Anataz ve Rutinin kafes parametreleri, bağ uzunlukları ve açıları (Labouriau vd., 1997).

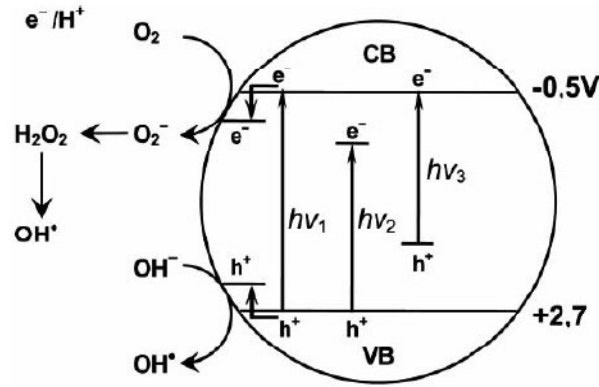
	Ti-O bağ sayısı - uzunluğu (nm)	O-Ti-O bağ sayısı – açısı (°)	Kafes parametreleri (Å)		
			a	b	c
Anataz	4-0,1934	4-92,4	3,7523	3,7523	10,0664
	2-0,1980	4-78,1 4-101,9			
Rutil	4-0,1949 2-0,1980	2-98,8 2-81,2 8-90,0	4,593		2,958

2.7 Titan Fotokatalizörü ile Yapay Fotosentez

Fujishima ve Honda 1971'de ilk kez TiO_2 ile fotoelektrokimyasal su parçalamayı göstererek fotokataliz alanında öncü olmuşlardır (Fusijhima vd., 1972). 1979 da ise Inoue vd. (1979) ilk kez sulu ortamda CO_2 'in fotokatalitik indirgenmesi ile ilgili bir çalışma yayınlamışlardır. TiO_2 , ZnO, CdS, GaP, WO_3 ve SiC gibi çeşitli fotokatalizörler kullanarak HCOOH, CH_3OH , CH_4 ve HCOH elde etmişlerdir (Uner vd., 2011). Bu öncü çalışmaların arkasından konuda birçok çalışma yayınlanmıştır.

CO_2 'in fotokatalitik indirgenmesi ile ilgili ilk çalışmalarda 1979-1997 tarihleri arasında SiC, GaP, $SrTiO_3$, WO_3 , $BaTiO_3$, $LiNbO_3$, $CaFe_2O_4$, Cu_2OxH_2O , ZnS, CdS fotokatalizörleri kullanılmıştır (Yoneyama, 1997). Bu dönemden günümüze CO_2 'in fotokatalitik indirgenmesi ile ilgili çalışmalarda üstün özelliklerinden dolayı yoğun olarak TiO_2 fotokatalizör kullanılmıştır.

TiO₂'in güneş ışığını soğurma özellikleri çeşitli anyon/kasyon (metal veya ametal) katkıları ile geliştirilebilmektedir (Şekil 2.10). Bunun dışında TiO₂'i daha düşük bant genişliğine sahip başka bir yarıiletken ile birlikte kullanma, yüzey modifikasyonu veya farklı sentez yöntemleri kullanma gibi alternatifler de TiO₂'in güneş ışığını soğurma ve fotokatalitik özelliklerine katkı sağlayabilmektedir. Bu yöntemler arasında TiO₂'in katkılandırılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu katkılar ile TiO₂'in oksijen 2p'de bulunan değerlik bandının ve titanyum 3d&4s'de bulunan iletkenlik bandının enerji seviyeleri birbirlerine yaklaştırılmakta ve bant genişliği enerji seviyesi düşürülmektedir.



Şekil 2.10. TiO₂ ile fotokataliz mekanizması: hv_1 : saf TiO₂; hv_2 : metal katkılı TiO₂ ve hv_3 : ametal katkılı TiO₂ (Zaleska, 2008).

Fotokatalizdeki mekanizmaların içerdiği fotonların soğurulması, yük ayrımı ve göçü, yüzey adsorpsiyonu/tepkimleri vb. önemli basamaklarının özelliklerini temel olarak yarıiletken fotokatalizörlerin yapısal ve elektronik özellikleri belirler. Katkılar malzemenin bu özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilmektedir.

İyon bombardımanı, iyon implantasyonu, kimyasal buhar çökeltme, sol-jel ve çöktürmeyi de içeren kimyasal yöntemler ile bu katkılar yapılabilmektedir. Kimyasal yöntemler, modifikasyonun daha kolay olması, daha ucuz olmaları ve karmaşık ekipmanlara gereksinim duymaması dolayısıyla en çok tercih edilen yöntemlerdir. Geçiş metalleri (V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu vs.) ve ametallerle (N, S, C, B, F, P, I vs.) katkılandırılmış TiO₂ tozları çeşitli yöntemlerle birçok araştırmada hazırlanmış ve katkılarının bant genişliğini azalttığı veya artırdığı ile ilgili gelişikili bulgular rapor edilmiştir. Her iki durumda da TiO₂'in fotokatalitik aktivitesi genellikle artmıştır. Sonuç olarak çeşitli araştırmalar göstermiştir ki fotokatalitik aktivite sadece ışık soğurma özelliklerine bağlı değildir (Zaleska, 2008; Mageş vd., 2009).

Son 10 yılda bu alanda birçok makale yayınlanmış ancak bu makalelerde daha çok bakır, platin ve paladyum gibi metal katkılarının fotokatalitik su parçalama ve CO₂ fotoindirgeme süreçlerine etkisi incelenmiştir. Ana TiO₂ fazının farklı elementlerle katkılı olduğu araştırmalarda da bu yukarıdaki üç metalden biri mutlaka ko-katalizör olarak kullanılmıştır. Ana katkı ile ışık soğurma, elektron-deşik çifti oluşturma özellikleri ve yüzey alanı/morfolojisi değiştirilen TiO₂'e bu ko-katalizörlerin ayrıca katkılanması ile çok daha yüksek fotokatalitik aktiviteler saptanmıştır (Jeffrey vd., 2005; Zhang vd., 2009; Raja vd., 2011; Tan vd., 2012).

TiO₂'e bu metaller ile birlikte bunların dışında birçok metal ve boya da yüzeye adsorplandırılarak CO₂ fotoindirgeme süreçleri incelenmiştir (Ozcan vd., 2007; Zhao vd., 2007; Wu vd., 2005; Slamet vd., 2005; Tseng vd., 2002; Sasirekha vd., 2006; Saladin vd., 1997). Çinko ftalosiyanın, rutenyum bazlı boyalar, paladyum, altın ve rodyum bu boya ve metallere örneklerdir (Dey vd., 2007).

Katalizörün formu (film, toz) ve çeşitli tepkime koşulları (farklı ışık kaynağı, indirgeme ajanı vs.) bu süreçlerde araştırılmıştır. Uner vd. (2011), Richter vd. (2013), Liu vd. (2012) yayınlanan çalışmalarında kullanılan TiO₂ bazlı fotokatalizörleri, tepkime koşullarını ve oluşan ürünleri özetlemişlerdir. Kullanılan fotokatalizörün, ürünler, araştırma grubu ve yayın tarihinin yer aldığı bu çalışmalar Tablo 2.2'de özetlenmiştir.

Tablo 2.2. CO₂ fotoindirgeme araştırmaları.

Fotokatalizör	Ürünler	Araştırma grubu	Yıl
CeO ₂ -TiO ₂	H ₂ , CH ₄	Ogura vd.	1992
TiO ₂	CH ₄ , CH ₃ OH, CO	Anpo vd.	1995
TiO ₂	CH ₄	Kaneco vd.	1998
Cu/TiO ₂	CH ₃ OH	Tseng vd.	2002
Cu/TiO ₂	CH ₃ OH	Wu vd.	2005
Cr/TiO ₂	CO, CH ₄ , C ₂ H ₆	Nishimura vd.	2010
CdSe/Pt/TiO ₂	CH ₄ , CH ₃ OH, CO, H ₂	Wang vd.	2010
Ag/TiO ₂	CH ₄ , CH ₃ OH	Koci vd.	2011
Ce-TiO ₂	CO, H ₂	Zhao vd.	2012
Ce-TiO ₂	CH ₄ , H ₂	Matejova vd.	2014

Küresel ısınma, enerji kaynaklarının azalması gibi problemlerin her gün önemini artırmasından dolayı bu çalışmalar son yıllarda ivme kazanmıştır. Bu konu ile ilgili sadece

TiO₂ bazlı malzemeleri içeren birçok yayın yapılmasına ve bu çalışmalarda kullanılan TiO₂'in genellikle katkılı olmasına karşın ilki 1992 yılında yayınlanan 2012 ve 2014 tarihli yayınlarda olduğu gibi nadir toprak elementi katkısının incelendiği çalışmalar oldukça sınırlı düzeydedir.

Son 10 yıl içerisinde La, Nd, Eu ve Ce gibi nadir toprak elementlerinin (lantanidler) katkılılandırılması ile TiO₂ bazlı malzemelerin görünür ışık bölgesinde aktivitesinin olduğunu gösteren çalışmalar yayınlanmıştır (Cuiying vd., 2006; Chiou vd., 2007). Bu çalışmaların hemen hemen tamamı ağırlıklı olarak atık boyaların fotokatalitik bozundurulması benzeri çevresel uygulamalarla ilgilidir. Lantanitlerin değerlik elektronları 4f orbitalinde bulunmaktadır. Nadir toprak elementleri (lantanidler) ile katkılılandırılmış TiO₂ de oluşan ara-bant durumları sayesinde soğurma spektrumunun kırmızıya kaydığı (red shift) gözlenmiştir (Xie vd., 2004). Ayrıca nadir toprak elementleri sayesinde elektron-deşik çiftinin TiO₂ yüzeyinde tutulması ve hareketlerinin hızlandırılması ile yeniden birleşmelerinin engellendiği rapor edilmiştir (Xie vd., 2004, 2005; Li vd., 2005).

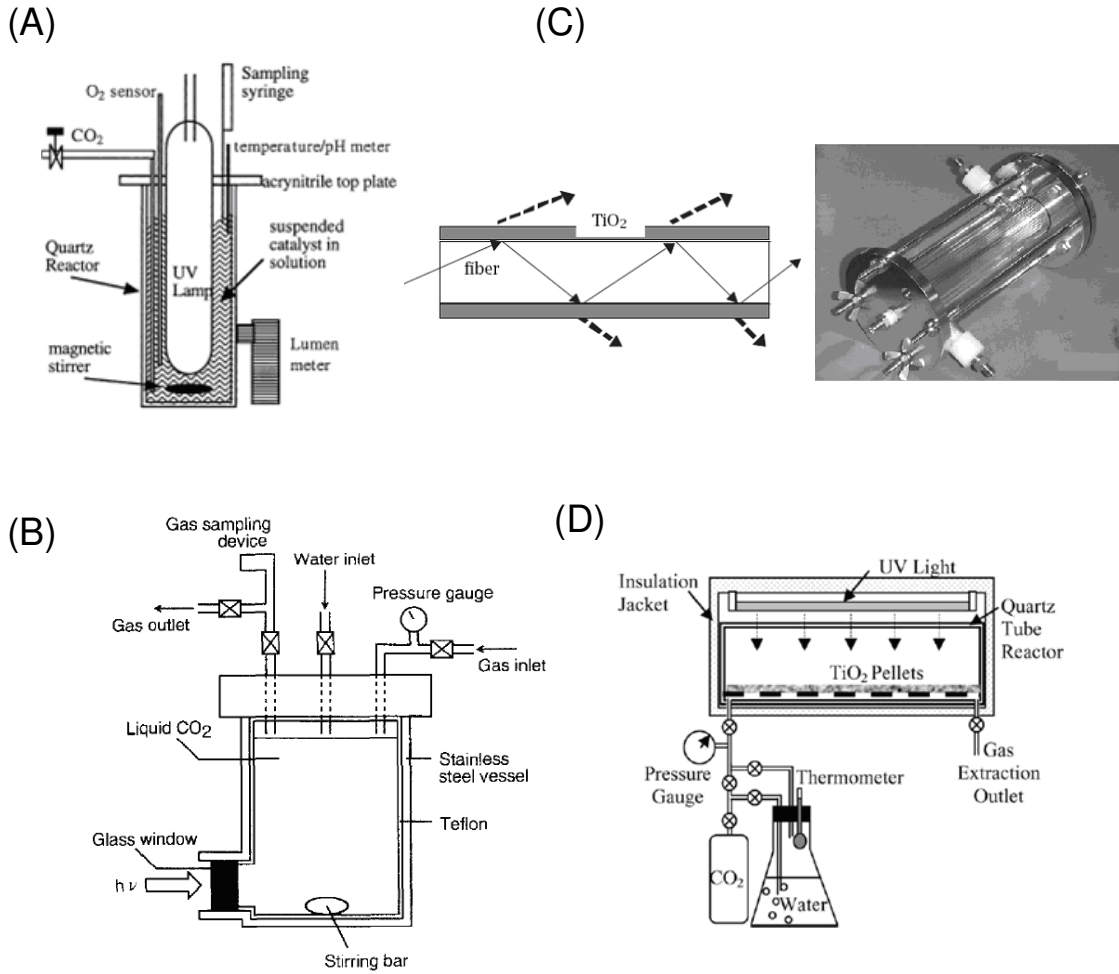
Nadir toprak elementleri arasında, Ce'nin TiO₂ ile katkılılandırılması ile görünür bölgede aktivite gösterdiği çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir (Liu vd., 2005; Tong vd., 2007). Ce en çok bulunan 4 nadir toprak elementinden biridir (lantanyum, seryum, praseodmiyum, neodmiyum). Seryum oksit (CeO₂), katalitik aktivitesi, oksijen noksanlığı ve redoks davranışı sayesinde yakıt hücrelerinde ve kirlilik kontrolü uygulamalarında çokça kullanılmaktadır. CeO₂'in katalitik özellikleri Ce³⁺ defektlili bölgelerinden ve takip eden oksijen boşluklarından kaynaklanmaktadır. CeO₂, hazırlama yöntemlerine göre bant genişliği 2,7-3,4 eV arasında değişen n-tipi bir yarıiletkenidir.

Ce katkılı TiO₂ fotokatalizörlerinin görünür ışık bölgesindeki aktiviteleri konusunda birçok çalışma olmasına rağmen mekanizma ile ilgili çalışmalar sınırlıdır. Görünür ışık bölgesinde yüksek aktiviteye sahip katalizörler üretmek açısından Ce katkılı TiO₂ katalizörlerin bu bölgedeki aktivelerinin mekanizmasının incelenmesi büyük önem taşımaktadır. Bazı çalışmalara göre Ce, TiO₂ kafes yapısı içerisine girdiği zaman ara bantlar oluşturarak TiO₂ in ışık enerjisi soğurma aralığını görünür ışık bölgesine çekmektedir. Ancak Ce ve Ti atomlarının büyüklük farklılığı (Ce⁴⁺: 0,093 nm, Ce³⁺: 0,103 nm, Ti⁴⁺: 0,068 nm) nedeniyle Ce iyonu TiO₂ kafesi içerisine yerleşmemektedir. Ce⁴⁺/ Ce³⁺ çiftinin redoks davranışı yük taşıyıcıların birleşmesini engellediği ve bu durumda UV ışık altında, Ce iyonu katkılı TiO₂'nin katkısız TiO₂'den daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir (Magesh vd., 2009).

Metilen mavisinin fotokatalitik bozunmasının araştırıldığı bir çalışmada ağırlıkça % 0-9 CeO₂ katkılanmış titanda katkı oranı arttıkça anataz fazının kararlı hale geldiği bulunmuştur (Magesh vd., 2009). Çalışmada Ce'nin titan kafes yapısına hiç girmediği ve CeO₂ olarak titan parçacıklarının yüzeyinde olduğu yorumu yapılmıştır. Çalışmada titan yüzeyinde yer alan CeO₂'nin görünür ışığı soğurarak elektronları titanın iletkenlik bandına aktardığı birleşik yarıiletken mekanizmasıyla fotokatalitik bozunmayı artırdığı açıklanmıştır. Gene titan'a CeO₂ katkılanan (0-100 mol % CeO₂) bir diğer çalışmada % 5 seviyesinde anataz fazı bulunmasına rağmen % 25 ve üstü sistemlerde kübik CeO₂ ve anataz fazları bulunmuş ve kristalinitenin düştüğü gözlemlenmiştir (Pavasupree vd., 2005).

Sol-jel yöntemiyle dört lantanit (Ce, Nd, La, Pr) iyonu katkılı TiO₂ tozlarının karakterizasyonu ve fenol bozundurma aktiviteleri üzerine bir 2010 yılı çalışmasında (Romero vd., 2010) katkılanmış (% 0,1-0,5) tozların katkısız göre bant genişlikleri daha yüksek bulunmuş, faz analizinde sadece titan fazları saptanmış ve aktiviteleri bazı lantanitler düşürürken bazıları artırmıştır.

Literatürde yer alan fotokatalizörler toz ve film olmak üzere genellikle iki formda bulunabilmektedir. Ancak süspanse edilmiş tozlar filme göre çok daha sık kullanılmaktadır. Şekil 2.11'de toz ve filmlerin kullanıldığı fotoreaktör sistemleri görülmektedir. Fotokatalizör Şekil 2.11A, Şekil 2.11B, Şekil 2.11D'de toz, Şekil 2.11C'de ise film şeklinde kullanılabilir. Filmlerin kullanımı daha kolay olmasına rağmen düşük yüzey alanlarına sahip olmalarından dolayı yüksek yüzey alanlı toz fotokatalizörlerden daha nadir kullanılmaktadır. Şekil 2.11A'daki fotoreaktör sistemleri literatürde en sık kullanılan sistemlerdir. Bu sistemde ortada bir ışık kaynağı bulunmaktadır ve fotokatalizör parçacıkları ışık kaynağına eşit mesafede bulunabilmektedir. CO₂ gazı süspanسیون içerisinde beslenerek CO₂'in suda çözünmesi sağlanmaktadır. Bu projede Şekil 2.11A ve B karışımı olan ve sıvı CO₂'in yerine CO₂ gazının su içerisinde beslendiği ve dışarıdan bir ışık kaynağının kullanıldığı bir sistem tasarlanarak fotokatalitik aktivite belirleme çalışmalarında kullanılmıştır.



Şekil 2.11. Literatürde kullanılan fotoreaktör sistemleri A) (Cuiying vd., 2006), B) (Romero vd., 2010), C) (Zhao vd., 2007), D) (Wu vd., 2005).

3 GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Kimyasal Malzemeler

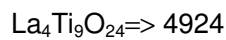
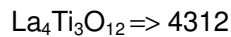
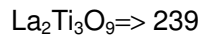
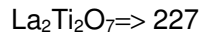
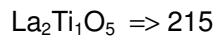
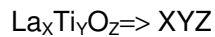
Tüm sentezlerde titanyum kaynağı olarak Titanyum tetra izopropoksit (TTIP) (Aldrich %97), çözücü olarak deiyonize su, sülfürik asit (Merck %95-97), nitrik asit (HNO₃) (Merck 65%), amonyum hidroksit (Merck %28-30), etanol (Merck absolute) ve metanol (Merck absolute) kullanılmıştır. Katkı iyonu kaynağı (nadir toprak elementi veya bakır vb.) olarak lantanyum oksit (Aldrich La₂O₃ %99.99 eser metal bazında), seryum(III) nitrat (Ce(NO₃)₃.6H₂O Aldrich 99.99% eser metal bazında), neodmiyum(III) nitrat (Nd(NO₃)₃.6H₂O Aldrich 99.9% eser metal bazında), lantanyum(III) nitrat (La(NO₃)₃.6H₂O Aldrich 99.9% eser metal bazında), zirkonyum(IV) propoksit (Aldrich 70%), praseodmiyum(III) nitrat (Pr(NO₃)₃.6H₂O Aldrich

99.9% eser metal bazında), erbiyum(III) nitrat ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Aldrich 99.9% eser metal bazında), disporsiyum(III) nitrat ($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Alfa aesar 99.9% eser metal bazında), samaryum(III) nitrat ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Alfa aesar 99.9% eser metal bazında), gadolinyum(III) nitrat ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Aldrich 99.9% eser metal bazında), terbiyum(III) nitrat ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Aldrich 99.9% eser metal bazında), ytterbiyum (III) nitrat ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Aldrich 99.9% eser metal bazında), evropiyum(III) nitrat ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Aldrich 99.9% eser metal bazında), itriyum(III) nitrat ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Alfa aesar 99.9% eser metal bazında), bakır(II) nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ Aldrich 99.9% eser metal bazında), heksakloroplatinik asit (Merck %40 Pt) kullanılmıştır.

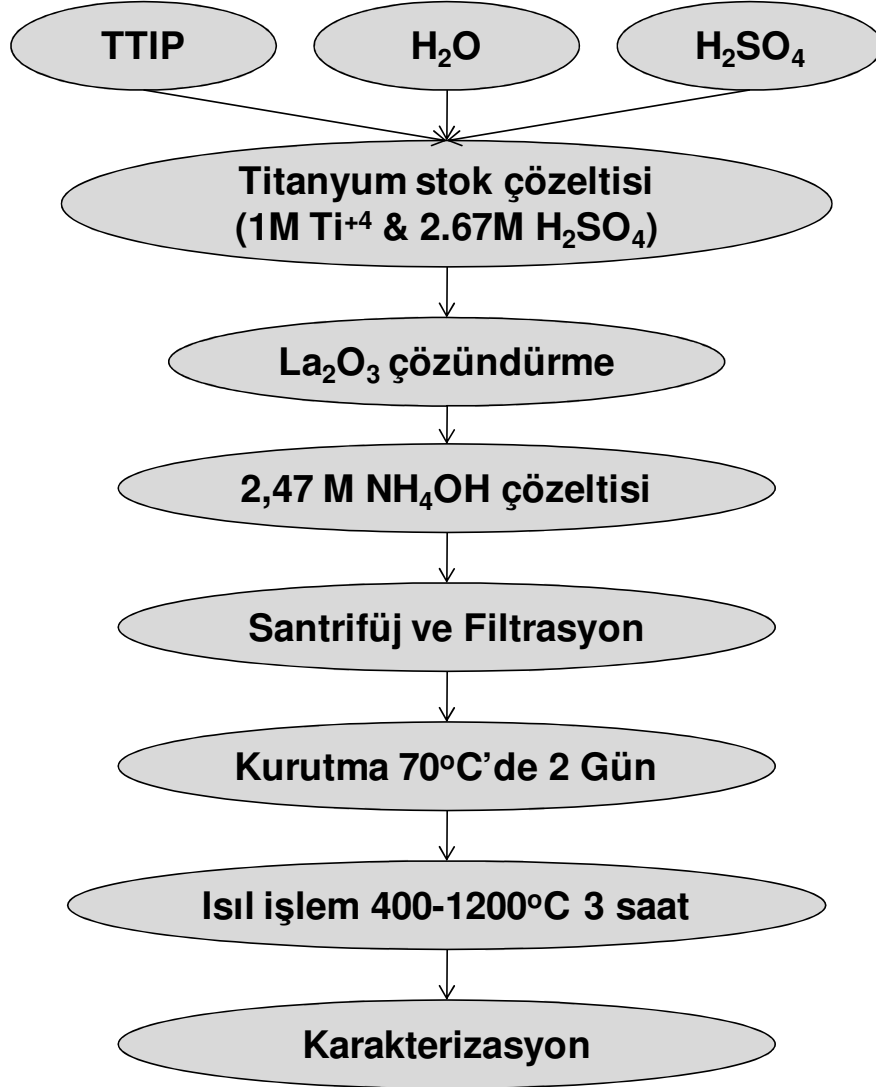
3.2 Katkılı/katkısız Titan Tozlarının Hazırlanması

3.2.1 Sülfat Kimyasal Çöktürme ile LaTi Piroklorların (Pyrochlore) Hazırlanması

Tüm toz hazırlama süreçlerinde kullanılmak üzere öncelikle asidik 1M Ti^{+4} stok çözeltisi sülfürik asit kullanılarak hazırlandı. Belirlenen miktarda TTIP'in suya eklenmesi ile oluşan titan çökeltisinin sülfürik asit ekleyerek çözülmesi ile stok çözeltisi hazırlandı. Daha sonra hazırlanması planlanan toz kompozisyonları için son oksit miktarı 25 g olacak şekilde gerekli miktarlarda La_2O_3 belirlenen miktardaki stok çözelti içinde çözüldü. Hazırlanan Ti-La metal iyon çözeltisi damla damla amonyum hidroksit çözeltisine eklenerek çökeltme işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen çökelekler birbirini takip eden santrifüj/yıkama işlemlerinden sonra 70°C de 2 gün kurutuldu. Her kompozisyon son oksit ağırlığı 25 gr olacak şekilde hazırlandı ve 8 eşit parçaya bölünüp $400-1200^\circ\text{C}$ aralığındaki sıcaklıklara $5^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızıyla çıkılarak ve bu hedef sıcaklıklarda 3 saat tutularak ısıtma işlemi tabii tutuldu. Bu nanokompozit toz hazırlama süreci her bir La-Ti formülasyonu için tekrarlandı. Çalışma bütününde hazırlanan La-Ti oksit nanokompozit tozları aşağıda belirtilen bileşiklere uygun kompozisyonlarda hazırlanarak kodlandı.



Yukarıda özetlenen toz hazırlama süreçleriyle % 18-50 mol La_2O_3 (% 47-80 ağırlık bazında La_2O_3) kompozisyon aralığı taranmış oldu. Toz hazırlama süreci Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmektedir.



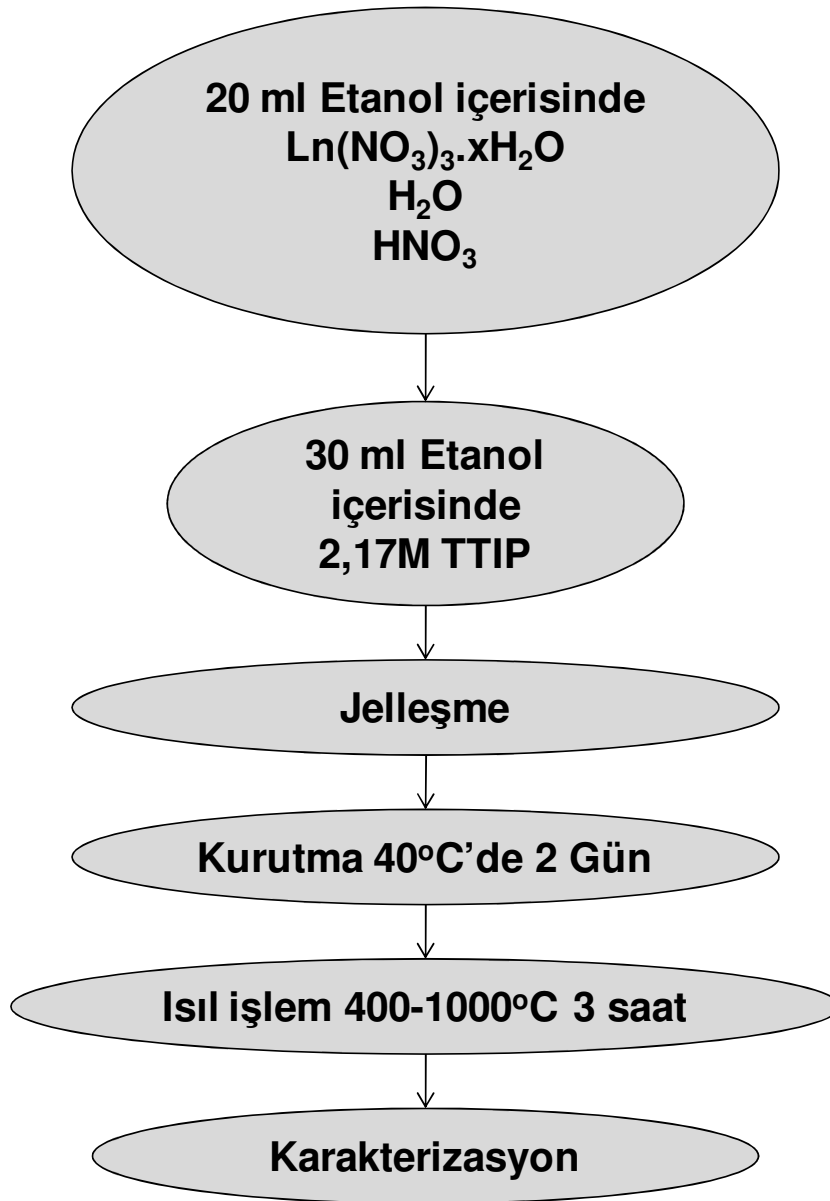
Şekil 3.1. Kimyasal çöktürme işlemi akış şeması.

3.2.2 Nitrat Kimyasal Çöktürme ile LaTi Piroklorların (Pyrochlore) Hazırlanması

Bu kısımda hazırlanan tozlar sülfat kimyasal çöktürme yönteminden farklı olarak sülfürik asit yerine nitrik asit kullanılarak benzer bir akış şeması ile hazırlanmıştır.

3.2.3 Sol-jel ile NTE Katkılı Titan Tozlarının Hazırlanması

Bu kısımda molce % 0-5 (katkı iyonu oksiti bazında) aralığında NTE katkılı tozlar hazırlanmıştır. TTIP-etanol çözeltisine etanol, su ve nitrik asit içerisinde gerekli miktarlarda çözülmüş NTE nitrati içeren çözelti damla damla eklenmiş ve jelleşme için gerekli süre beklendikten sonra jeller kurutulmuştur. Jelleşme süreleri katkısız TiO_2 için 3 dakika iken bu sürenin katkı miktarı arttıkça 24 saatin üzerine çıktığı gözlenmiştir. Sol-jel toz hazırlama süreci Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Sol-jel işlemi akış şeması.

3.2.4 Sülfat Kimyasal Çöktürme ile NTE Katkılı Titan Tozlarının Hazırlanması

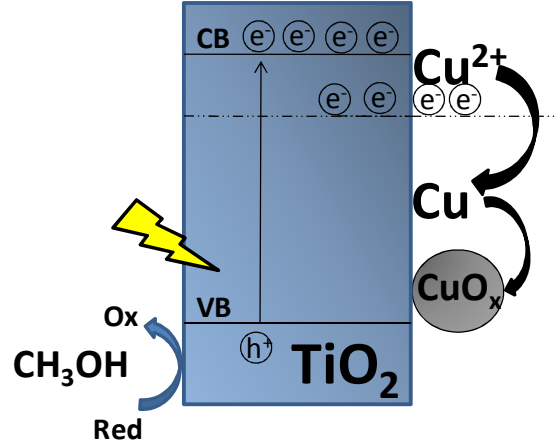
Bu kısımda molce % 0-5 (katkı iyonu oksiti bazında) aralığında Nd ve Ce katkı tozlar hazırlanmıştır. Toz hazırlanma süreci La-Ti piroklorlarının sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanma süreçleri ile aynıdır.

3.2.5 Alkol-Su Ortamında Kimyasal Çöktürme ile NTE Katkılı Titan Tozlarının Hazırlanması

Bu kısımda molce % 0,1 (katkı iyonu oksiti bazında) katkıli/katkısız tozlar hazırlanmıştır. Bu amaçla etanol içerisinde çözünmüş TTIP ve neodmiyum nitrat/erbiyum nitrat çözeltisi amonyum hidroksit/etanol karışımına damla damla eklenmiştir. Bu işlemden sonraki süreç 3.2.1'de ayrıntıları verilen kimyasal çöktürme süreçleri ile aynıdır.

3.2.6 NTE Katkılı/katkısız Titan Tozlara Kokatalizörlerin Yüklenmesi

Kokatalizör olarak seçilen bakır veya platin katkıli-katkısız TiO_2 tozlara impregnasyon veya yerinde fotoçöktürme ile yüklenmiştir. İmpregnasyon yönteminde belirlenen miktarlarda platin veya bakır tuzları deiyonize suda çözülmüştür ve bu çözeltide katkıli/katkısız TiO_2 tozları dağıtılmıştır. Çözeltinin çözgen içeriği önce $90^\circ C$ 'de manyetik balık yardımı karıştırılarak ve daha sonra $70^\circ C$ 'de 1 gün süreyle kurutularak tamamen giderilip elde edilen toz $400^\circ C$ 'de 3 saat ısıtılıp tabii tutulmuştur. Yerinde fotoçöktürme yönteminde ise öncelikle $1,5 \times 10^{-4}$ g Cu/ml (2,4 mM Cu iyonu) miktarında bakır içeren bir stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözeltisinden belirlenen miktarda stok çözeltisi tepkime ortamına eklenerek tepkime başlatılmıştır. Fotoçöktürme işleminin mekanizması Şekil 3.3'te gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Fotoçöktürme işleminin mekanizması. VB: Değerlik bandı, CB: İletkenlik bandı, Red-Ox: Yükseltgenme-İndirgenme.

3.3 Hazırlanan Tozların Karakterizasyonu

Hazırlanan tüm tozların faz karakterizasyonu Philips X'pert Pro XRD cihazı ile 5-80 2 θ aralığında 0,033 $^{\circ}$ basamak, 2,5 $^{\circ}$ /dak (25 $^{\circ}$ /dak Ni-Fe için), CuK α ($\lambda=1,54\text{\AA}$) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada yaklaşık 1-2 g toz kaset içine doldurularak karakterize edilmiştir. XRD desenlerinin alt kısımlarında verilen desenler Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) kartları kullanılarak oluşturulmuştur.

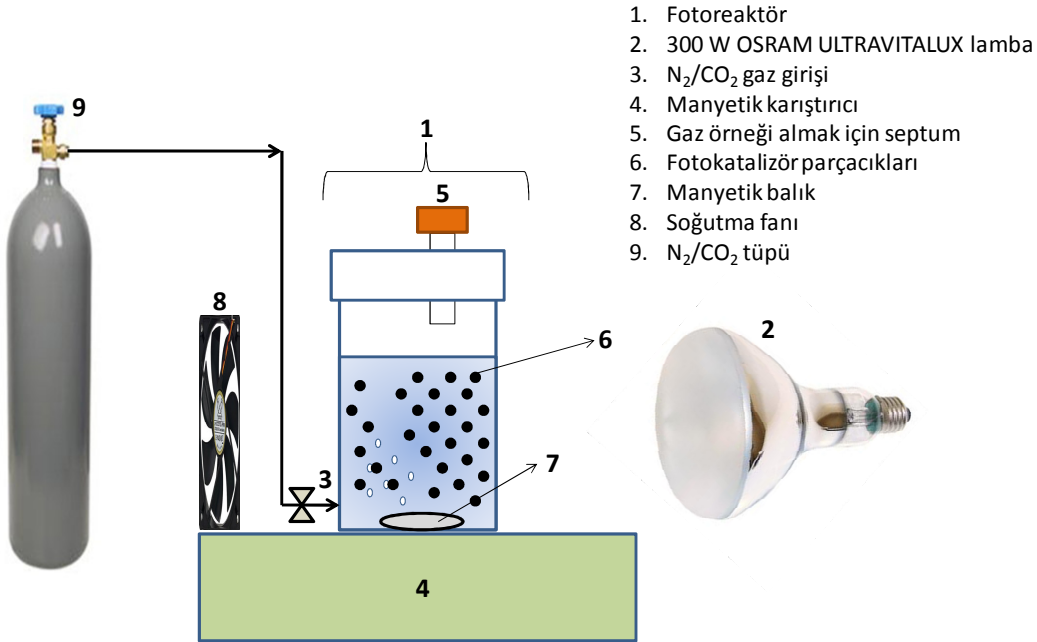
Nanokompozit tozların optik soğurma davranışları UV-VIS Spektrofotometre (Perkin Elmer Lamda25 ve Lamda45) ve DRS (diffuse reflectance spectrometer) aksesuarı ve BaSO $_4$ tozu referans olarak kullanılarak belirlenmiştir. Optik karakterizasyonda 1,5 cm çapında ve 2-3 mm kalınlığında peletler tek eksenli presle hazırlanarak kullanılmıştır. Nanokompozit tozların optik emisyon davranışları UV-VIS Spektrofotometre (Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer) kullanılarak belirlenmiştir.

Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon davranışları ve yüzey alanı Micromeritics Gemini V cihazı ile belirlenmiştir. Malvern Zetasizer 3000HS cihazı DLS tane boyut dağılımları ve zeta-potansiyel ölçümleri için kullanılmıştır. Piroklor tozlarının elementel analizleri için XRF Ametek Spectro IQ II kullanılmıştır.

Yüzey kimyasal hal (state) ve morfoloji analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarlarında hizmet alımı ile XPSSPECS EA 300 ve Jem Jeol 2100F 200kV HRTEM cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.4 Fotokatalitik Su Parçalama ve CO₂ İndirgeme DeneY Düzeneği ve Ürün Analizleri

Fotokatalitik deneyler Şekil 3.4'te görölen düzenek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu düzenekte kullanılan fotoreaktörde CO₂ veya N₂ gazı beslemesi için bir adet giriş, gaz örneği alınması için bir adet septum ile kapalı çıkış bulunmaktadır. Işık kaynağı olarak güneş spektrumuna benzer bir spektral dağılıma sahip 300 W'lık tungsten filament ve civa içeren OSRAM marka lamba kullanılmıştır. Lambanın deneyler boyunca ısınmasından ve katalizörlerin ışığı absorplaması ile oluşan elektron-deşik çiftinin birleşerek ısıya dönüşmesinden kaynaklanan sıcaklık artışı fan kullanılarak 40°C'de sabit tutulmuştur.

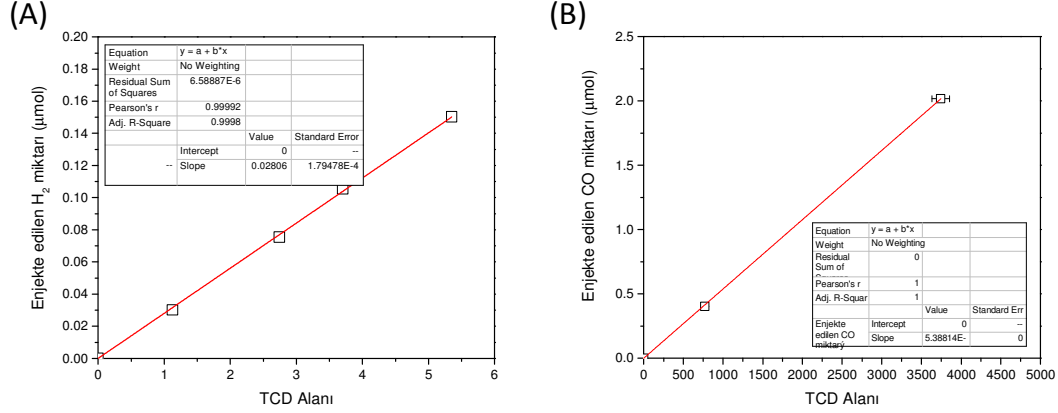


Şekil 3.4. CO₂ fotoindirgenme ve su parçalama deney düzeneği.

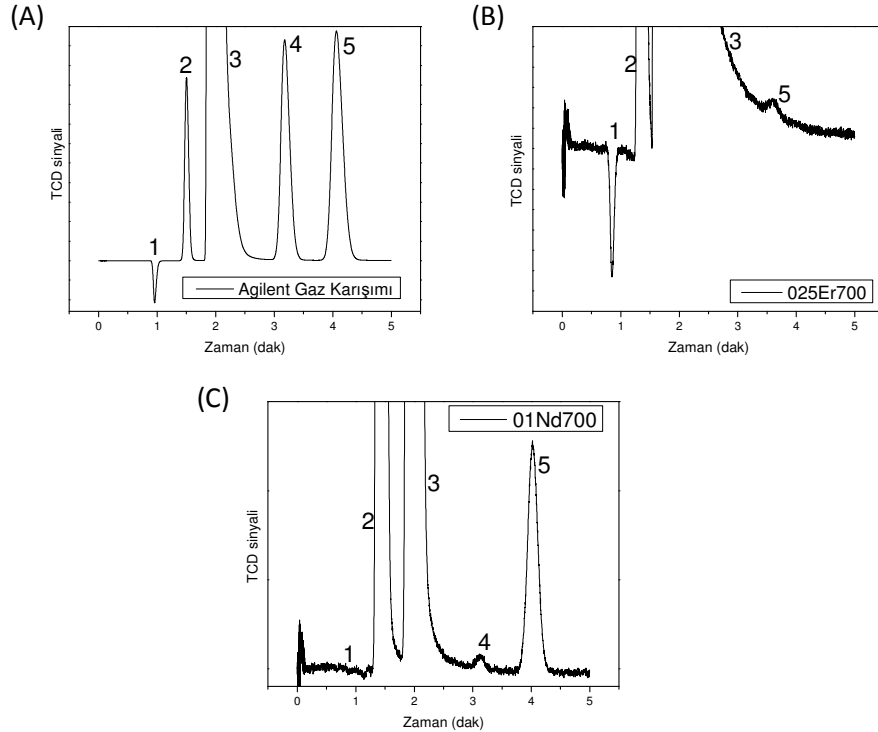
Su parçalama çalışmaları öncelikle 100 ml (hacimce % 25 metanol-su karışımı) içerisinde 0,1 gram katalizör dağıtılmış edilmiş ve reaktöre (sıvı kısma) örnek septum açıkken 15 dakika süreyle N₂ beslenmiştir ve 15 dakika (CO₂ için 30 dakika) sonunda lamba açılmış ve septum kapatılmıştır. CO₂ fotoindirgenme çalışmaları ise metanol-su karışımı yerine 0,1 M NaOH (CO₂ çözünürlüğüne artırmak ve yük taşınımını hızlandırmak amacı ile NaOH kullanılmaktadır) çözeltisi kullanılmıştır. Yukarıdaki düzenekte 100 ml sıvı hacmi ile birlikte 33 ml gaz hacmi vardır (250ml kodlu fotoreaktörde 250 ml sıvı ve 60 ml gaz) ve hesaplamalar bu değerler üzerinden gerçekleştirilmiştir.

CO₂ fotoindirgenme ve su parçalama ürünlerinin analizi ise proje kapsamında satın alınan Agilent GC 7820A ile yapılmıştır. GC analizleri 20 ml/dak helyum akış hızında Molecular

Sieve 5A kolonu ve TCD detektörü ile ve analizler: Giriş: 200°C, Fırın: 105°C, Dedektör: 250°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Üretilen H₂ ve CO miktarlarının belirlenmesi için Şekil 3.5'te verilen kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. H₂ kalibrasyon grafiği farklı derişimlerde gaz karışımlarının enjeksiyonu ile, CO ise bilinen derişimdeki bir gaz karışımının (REFINERY GAS TEST SAMPLE AGILENT P/N 5080-8755) 4 tekrarlı enjeksiyonu ile elde edilmiştir.

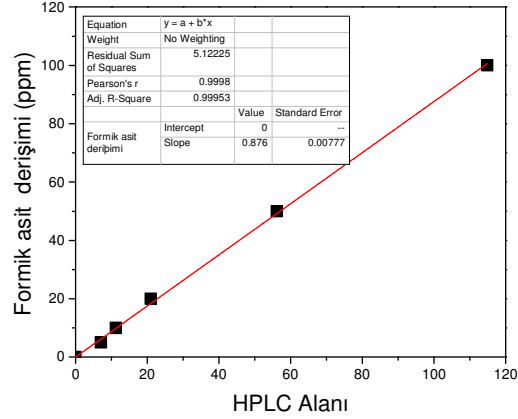


Şekil 3.5. A) H₂ ve B) CO miktar tayinleri için oluşturulan kalibrasyon grafikleri.



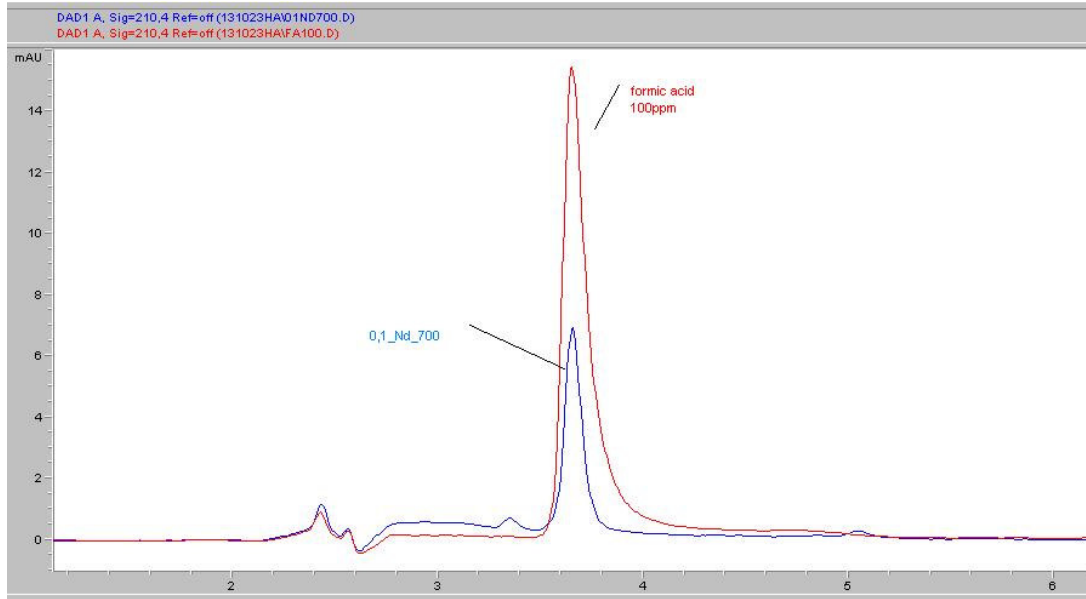
Şekil 3.6. Örnek GC kromatogramları (A) Agilent gaz karışımı, (B) Sol-jel 025Er700 ile su parçalama ürünleri, (C) Sol-jel 01Nd700 ile CO₂ fotoindirgeme ürünleri. Pikler: 1: H₂, 2: O₂, 3: N₂, 4: CH₄, 5: CO.

Fomik asit analizleri Inertsil ODS-3 C-18 ters faz kolonu ile Agilent 1100 HPLC cihazı ve % 0,1(v/v) fosforik asit mobil fazı kullanılarak 40°C fırın sıcaklığında ve 0,8 ml/dak akış hızıyla gerçekleştirilmiştir. 1, 5, 10, 20, 50 ve 100 ppm'lik formik asit standartları ile kalibrasyon eğrisi çizilmiştir ve hazırlanan tozlarla üretilen formik asit miktarları bu eğri yardımı ile hesaplanmıştır. Şekil 3.7'de bu grafik verilmektedir.



Şekil 3.7. Formik asit miktar tesbiti için oluşturulan kalibrasyon grafiği.

HPLC analizleri sonucu elde edilen kromatogramlardan örnek olarak 100 ppm'lik formik asit standartına ve % 0,1 Nd katkı ve 700°C'de ısıtılmış sol-jel TiO₂ (01Nd700) tozuna ait olanlar Şekil 3.8'de verilmektedir.



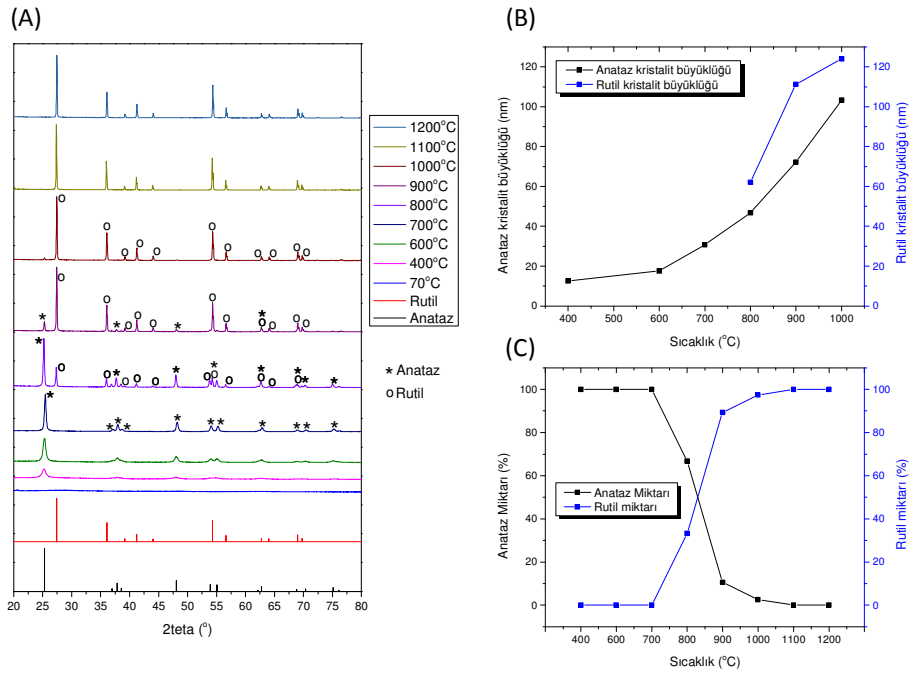
Şekil 3.8. 100 ppm'lik formik asit standartına ve 01Nd700 tozuna ait HPLC kromatogramları.

4 BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Hazırlanan Tozların Faz Yapısı Karakterizasyonları

4.1.1 Sülfat Kimyasal Çöktürme ile Hazırlanmış Lantanyum-Titanyum Piroklor Tozları

Sülfat kimyasal çöktürme ile üretilmiş ve 70-1200°C aralığında ısıl işleme tabi tutulmuş saf TiO₂ tozlarının XRD desenleri ve bu desenlerden hesaplanmış kristalit büyüklükleri ve anataz-rutil ağırlık yüzdeleri sırasıyla Şekil 4.1'de verilmektedir. 800°C üzerindeki sıcaklıklarda anataz fazı rutil fazına dönüşmüştür. Kurutma sonrası çökeltinin büyük oranda amorf karakter göstermesine karşın 400°C'deki tozlarda anataz fazının piklerinin varlığı görülmektedir. Her iki faza ait kristalit boyutları Şekil 4.1B'de görülmektedir. Anataz fazı kristalit boyutları 400-600°C aralığında 15-20 nm iken 600°C üzerinde ciddi bir artış göstermektedir. Rutil fazı ise 800°C'de oluşmaya başlayıp kristalit boyutları 800-900°C'de 60-100 nm olarak hesaplanmıştır. Anataz-rutil faz dönüşümünün literatürde bilinen sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasının sebebi kimyasal çöktürme yönteminden kaynaklanan sülfat iyonlarının çökelekteki varlığının olduğu muhtemeldir. Sülfat iyonlarının varlığı özellikle düşük sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan tozlarda XRF analizlerinden de saptanmıştır.

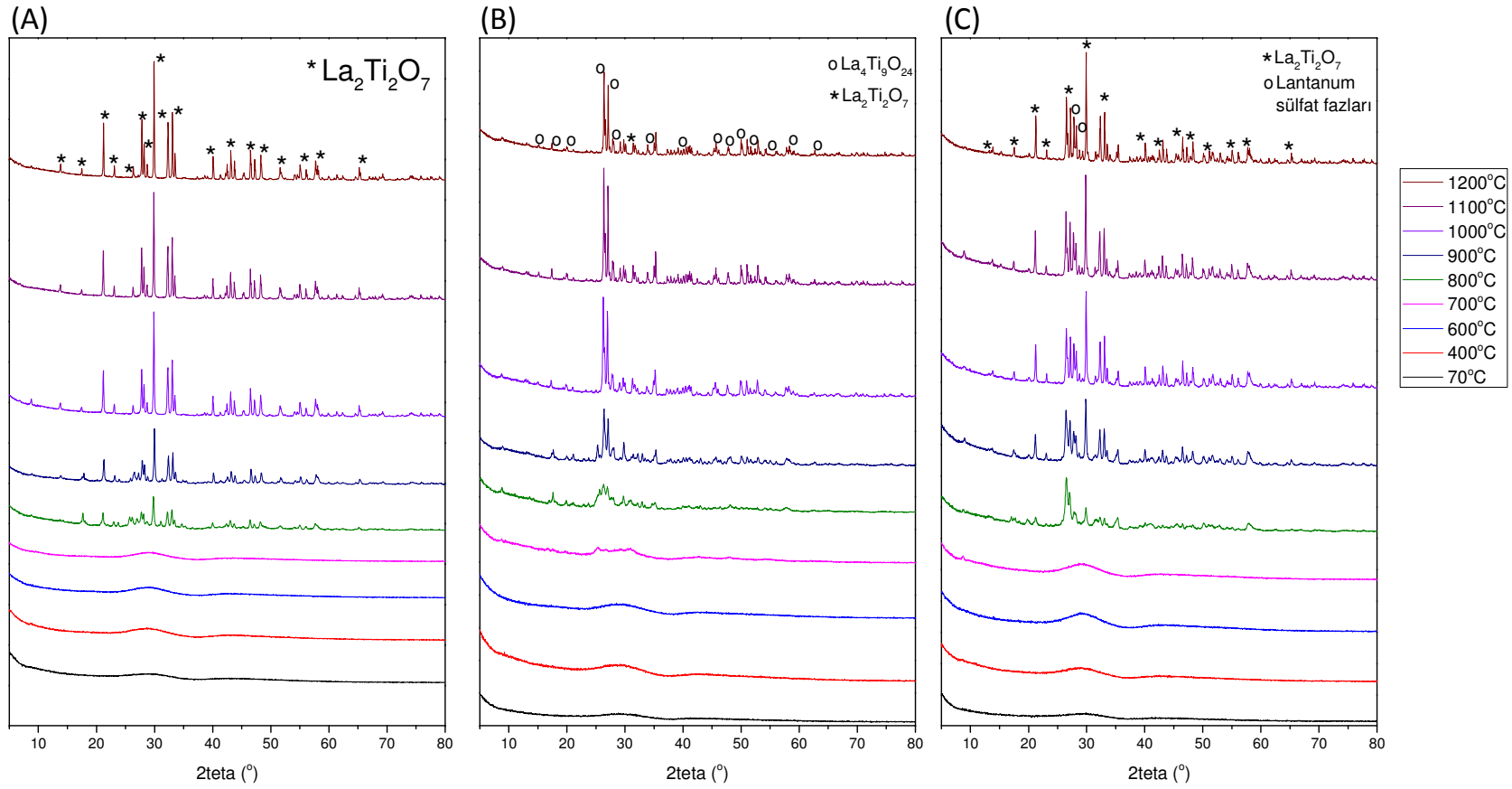


Şekil 4.1. Sülfat kimyasal çöktürme ile üretilmiş ve 70-1200°C aralığında ısıl işleme tabi tutulmuş saf TiO₂ tozlarının (A) XRD desenleri (B) XRD desenlerinden hesaplanmış kristalit büyüklükleri ve (C) anataz-rutil ağırlık yüzdeleri.

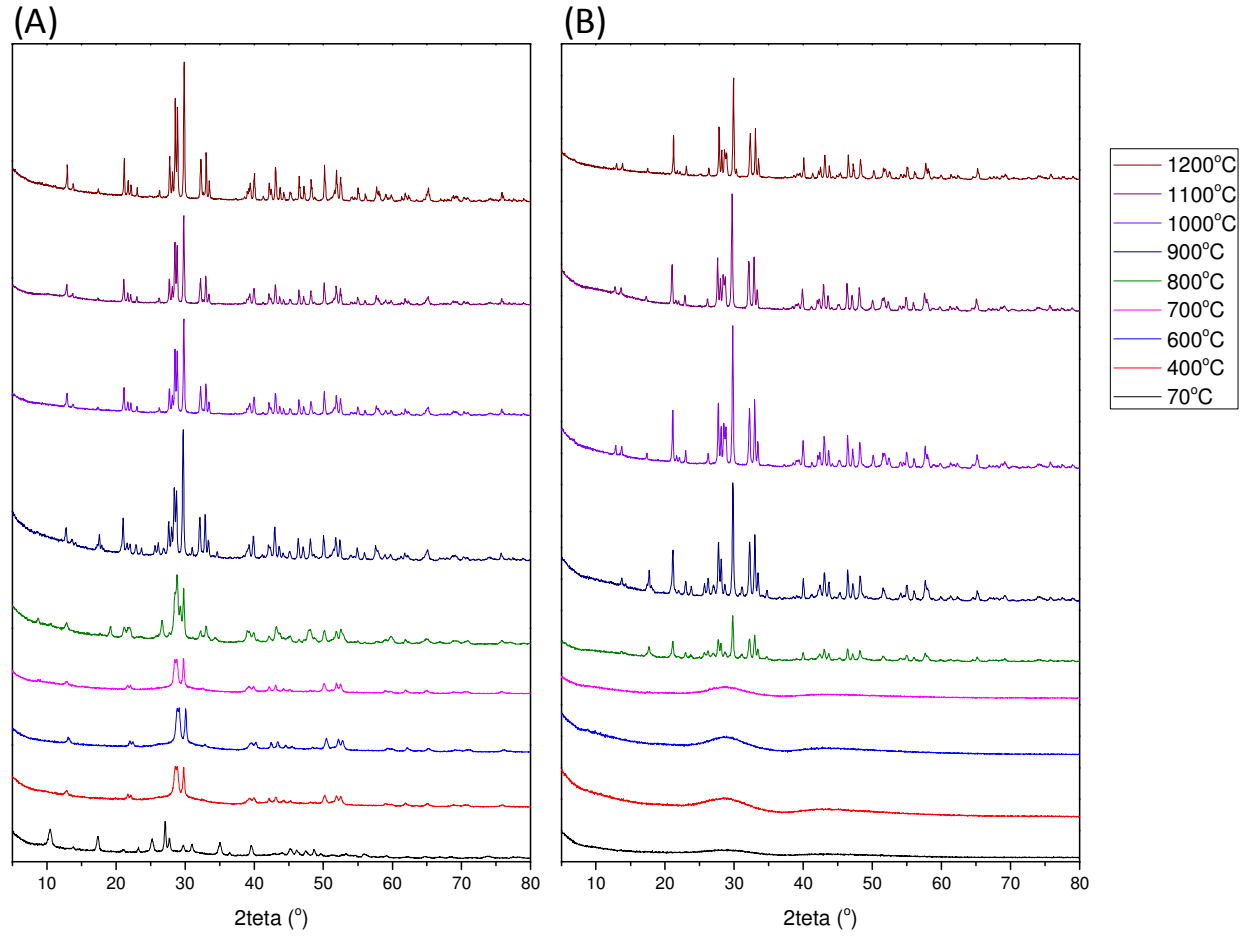
Hedeflenen 227, 4924 ve 239 kompozisyonuyla sentezlenen tozların 70-1200°C aralığındaki XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.2A, Şekil 4.2B ve Şekil 4.2C'de verilmektedir. Bu kompozisyonlarda faz evrimini görmek amacıyla JCPDS Data Base'den yararlanılmıştır. Özellikle 227 tozunun XRD desenlerinde $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ bileşiğinin kararlı bir şekilde 800°C'den itibaren oluştuğu görülmektedir.

Şekil 4.2B'deki XRD deseni ise hedeflenen $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ bileşiğinin yanı sıra $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ve az miktarda lantanyum sülfat bileşiklerinin oluştuğunu göstermektedir. Hedeflenen 239 kompozisyonuna ait desenlerde $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ bileşiğine rastlanmamıştır, bu kompozisyonda düşük sıcaklıklarda baskın olarak $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ bileşiğine, yüksek sıcaklıklarda ise $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ bileşiğine rastlanmıştır.

Hedeflenen 215 ve 4312 kompozisyonuyla sentezlenen tozların 70-1200°C aralığındaki XRD desenleri Şekil 4.3A ve 4.3B'de sırasıyla verilmektedir. Bu hedef kompozisyon ortamlarında da gene ağırlıklı olarak $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ fazının oluştuğu ve bunun yanı sıra düşük miktarlarda hedef bileşiklerin (La_2TiO_5 , $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) ve sülfat içeren fazların oluştuğu gözlenmiştir. 800°C'nin altında hazırlanan tozların hemen hemen tamamının (215 tozları hariç) amorf olduğu gözlenmiştir. XRF sonuçlarına göre toz kompozisyonundaki lantanyum içeriğinin artışı ile sülfat içeriğinde de artış gözlenmiştir. 1000°C üzerinde ısıl işlem gören tozlarda sülfata rastlanmamıştır. **900°C'de ısıl işlem görmüş saf TiO_2 ve La-Ti piroklorlarından 4924, 239, 227, 4312, 215 bileşikleri için yapıdaki % sülfür miktarları sırasıyla 0,00617, 0,4776, 0,2069, 0,456, 0,74061 ve 1,044 olarak bulunmuştur. Bu bileşiklerin hazırlanmasında aynı sıralamada ağırlık bazında % 0'dan % 80'e değişen lantan içeriği hedeflenmişti. Saf TiO_2 tozlarında sıcaklıkla sülfür miktarlarında düşüş gözlenmiştir. 400°C ısıl işlem görmüş saf TiO_2 tozunda sülfür miktarı % 0,95 iken bu değer 700, 900, 1000, 1100 ve 1200°C ısıl işlem sıcaklıkları için sırasıyla % 0,08598, 0,00617, 0,00303, 0,00363 ve 0,00319'dur. 800°C'de ısıl işlem görmüş sülfat çöktürme ile hazırlanmış 215 tozunda sülfür miktarı % 1,2 iken bu değer nitrat çöktürme ile aynı sıcaklıkta hazırlanmış 215 tozunda % 0,00072'dir.**



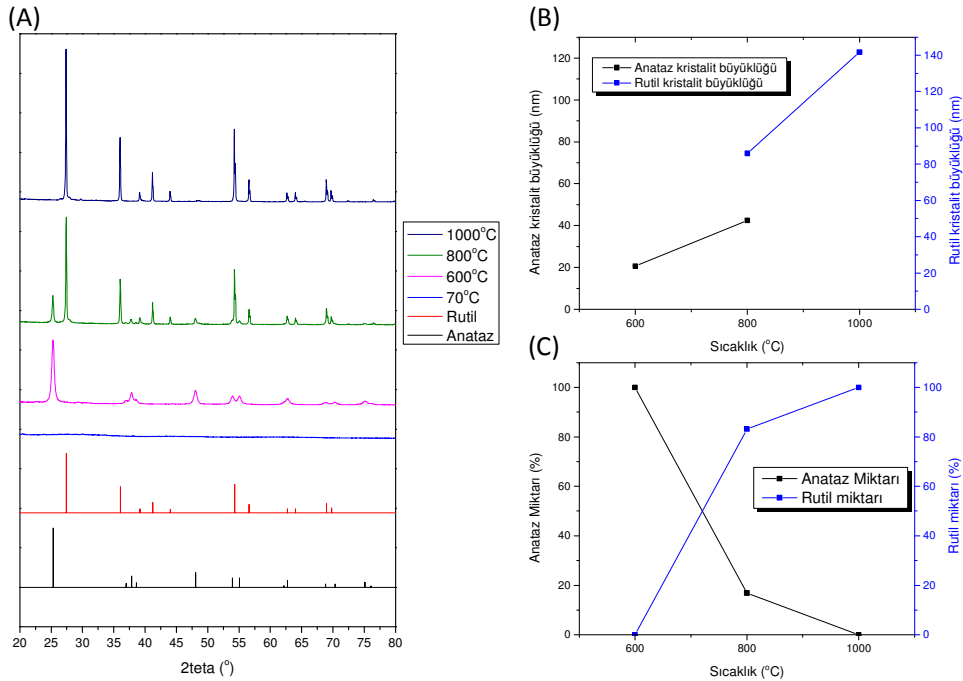
Şekil 4.2. Sülfat kimyasal çöktürme ile üretilmiş ve 70-1200°C aralığında ısıl işleme tabi tutulmuş (A) 227 (B) 4924 (C) 239 tozlarının XRD desenleri.



Şekil 4.3. Sülfat kimyasal çöktürme ile üretilmiş ve 70-1200°C aralığında ısıl işleme tabi tutulmuş (A)215 (B) 4312 tozlarının XRD desenleri.

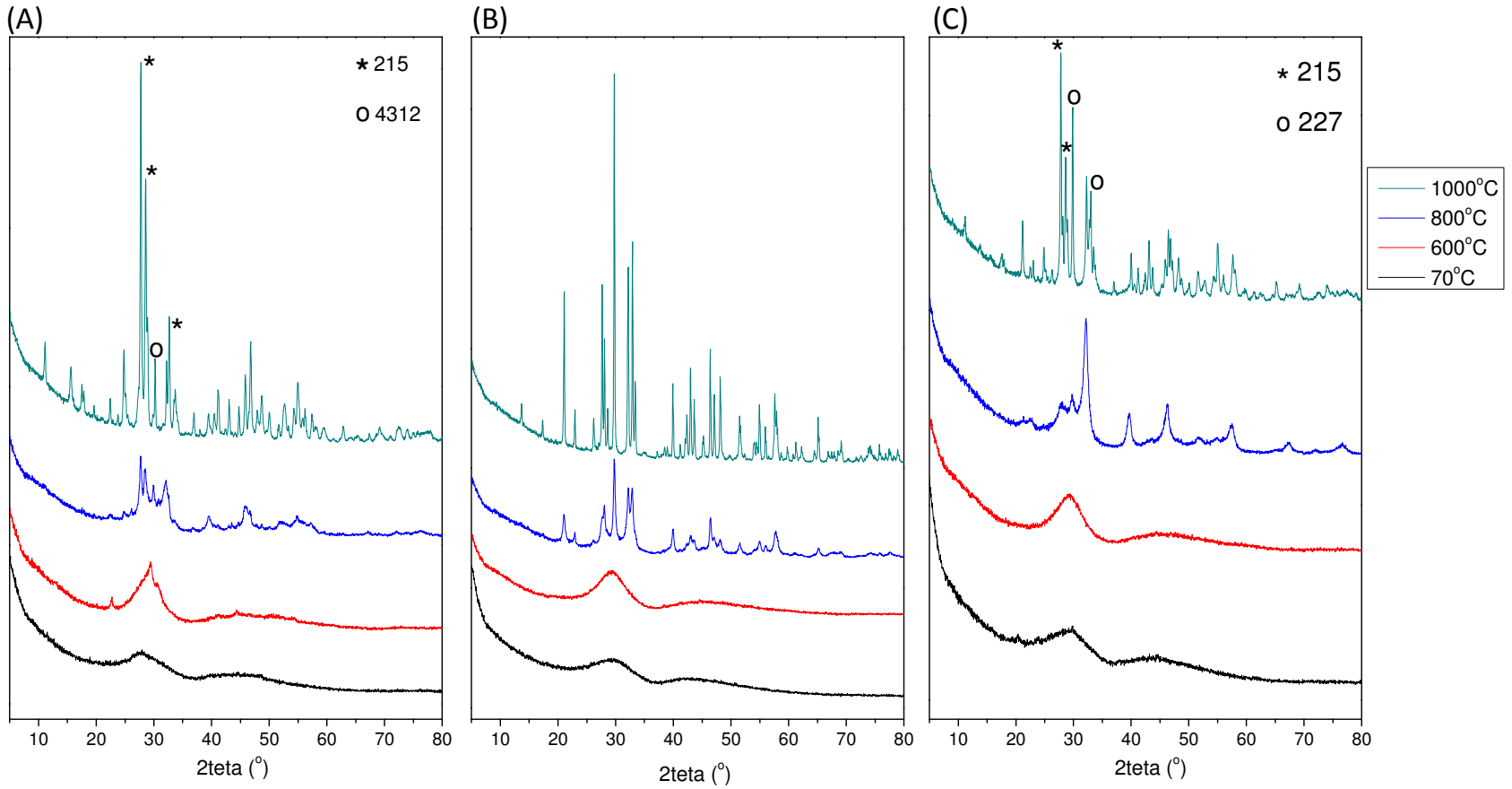
4.1.2 Nitrat Kimyasal Çöktürme ile Hazırlanmış Lantanyum-Titanyum Piroklor Tozları

Nitrat kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanmış ve 4 farklı sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulmuş saf TiO_2 tozlarına ait XRD desenleri, bu desenlerden hesaplanmış kristalit büyüklükleri ve anataz-rutil ağırlık yüzdeleri sırasıyla Şekil 4.4A, Şekil 4.4B ve Şekil 4.4C'de verilmektedir. 70°C'de kurutulan tozların amorf yapıda olduğu gözlenirken 600, 800 ve 1000°C'de ısıl işleme tabi tutulmuş tozlar sırasıyla saf anataz, anataz-rutil ve saf rutil yapısındadır. Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanan tozlara göre 600 ve 1000°C'de ısıl işlem görmüş tozlar benzer yapıdayken 800°C de ısıl işlem görmüş tozlardan sülfat içereninde anataz ana fazken nitrik asitle hazırlananda rutil ana fazdır. Sülfat içeren tozda anataz oranı % 66,7 iken nitrat içeren tozda % 16,9 dur. Çökeleklerdeki kalıntı sülfat iyonlarının faz dönüşümlerinde etkili olduğu bu bulgularla da desteklenmiştir. **Bu davranışın temel nedeni yapıda bulunan kalıntı iyonlarla oluşan nitrat ve sülfat içeren yüzey/yığın bileşiklerinin ısıl kararlılığındaki farklılıktır. Yaygın olarak bilindiği haliyle nitrat içeren titan öncülleri sülfat içerenlere göre çok daha düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 300-400°C) gravimetrik olarak kararlı bir hale gelirler. Isıl davranıştaki bu farklılık sülfat içeren tozlarda anataz-rutil dönüşümünü yavaşlatıp geçiktirmektedir.**



Şekil 4.4. Nitrat kimyasal çöktürme ile üretilmiş ve 70-1000°C aralığında ısıl işleme tabi tutulmuş saf TiO_2 tozlarının (A) XRD desenleri (B) XRD desenlerinden hesaplanmış kristalit büyüklükleri ve (C) anataz-rutil ağırlık yüzdeleri.

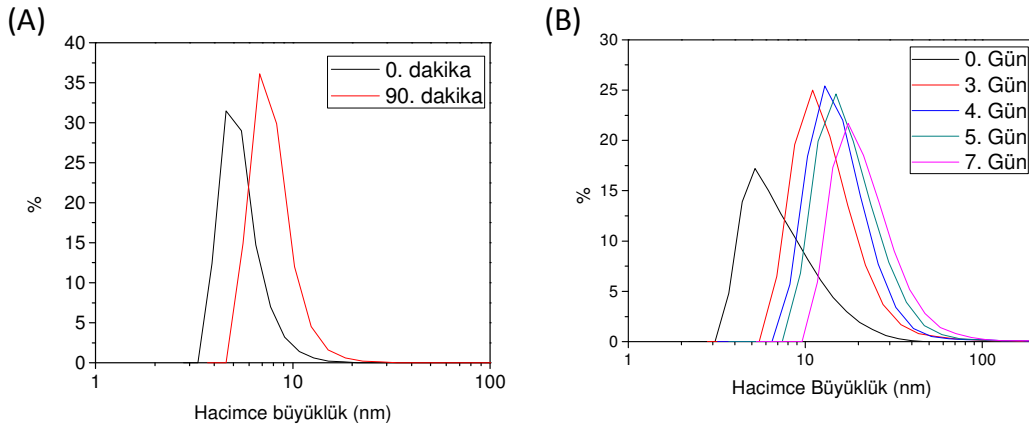
Nitrat kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanmış ve 4 farklı sıcaklıkta ısı işleme tabi tutulmuş 215 tozlarına ait XRD desenleri Şekil 4.5A'da görülmektedir. 70 ve 600°C'de amorf olan yapı 800°C'de kristallenmeye başlamış ve 1000°C'de tamamı ile kristalin bir yapı oluşturmuştur. Hedeflenen 215 fazının ana faz olduğu ve az miktarda 4312 fazının da mikro yapıda bulunduğu düşünülmektedir. Sülfat içeren çözeltiler kullanılarak hazırlanan tozlarda gözlemlenmeyen 215 fazı nitrik asit bazlı hazırlamayla elde edilebilmiştir. Şekil 4.5B'de nitrat kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanmış ve 4 farklı sıcaklıkta ısı işleme tabi tutulmuş 227 tozlarına ait XRD desenleri görülmektedir. Sülfat içeren çözeltiler kullanılarak hazırlanan tozlarda da görüldüğü gibi nitrik asit bazlı hazırlamayla elde edilen 227 tozları da 800°C'den itibaren belirgin olarak gözlemlenmiştir ve saf olarak elde edilebilmiştir. Şekil 4.5C'de ise nitrat kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanmış ve 4 farklı sıcaklıkta ısı işleme tabi tutulmuş 4312 tozlarına ait XRD desenleri görülmektedir. Bu tozlarda ana faz olarak 215 görülürken 227 fazının da mikro yapıda olduğu tespit edilmiştir fakat 4312 fazına rastlanmamıştır.



Şekil 4.5. Nitrat kimyasal çöktürme ile üretilmiş ve 70-1000°C aralığında ısıl işleme tabi tutulmuş (A) 215 (B) 227 (C) 4312 tozlarının XRD desenleri.

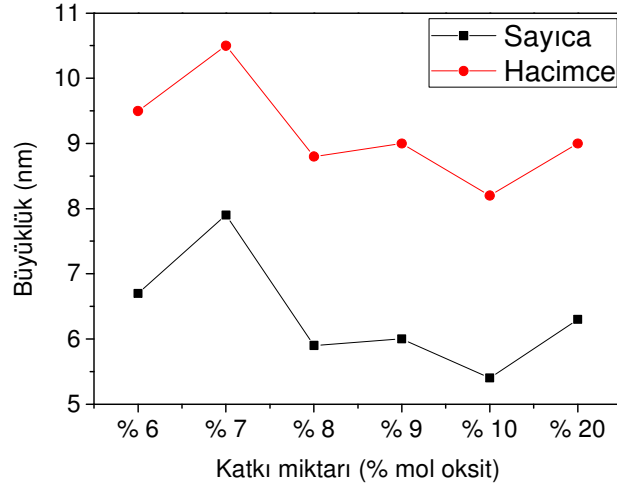
4.1.3 Sol-jel ile Hazırlanmış NTE Katkılı TiO₂ Tozları

% 5 Nd katkı ve % 10 Nd-Ce birlikte katkı TiO₂ sollarinin jelleşme öncesi parçacık büyüklük evrimi sırasıyla Şekil 4.6'da görülmektedir. Seçilmiş fotokatalizörlerin, jelleşme süresinde parçacık büyüklük değişiminin incelenmesi projenin ilk evrelerinde gerçekleştirilmiştir. % 5 Nd katkı ve % 10 Nd-Ce birlikte katkı sollarin ilk oluştuğu anda yaklaşık 5 nm boyutunda polimerik parçacıklarından meydana geldiği saptanmıştır. Şekil 4.6A'da verilen sol parçacıkları 90 dakika yaşlanma sonunda 8 nm büyüklüğü ulaşmışlardır. Şekil 4.6B'de parçacık boyut dağılımları verilen % 10 Nd-Ce sol parçacıklarının boyutları 3. günde 10,5 nm'den 7. günde 17,3 nm'ye ulaşmıştır. Genel olarak solun ilk oluştuğu anda katkı düzeyinin artmasıyla sol parçacık boyutu düşmüş jelleşme süreleri uzamıştır. Bunun yanı sıra sol parçacık boyutu katkı düzeyiyle yaşlanma zamanı ile artmıştır. Bu sol davranışının temel nedeninin katkıların nitrat tuzları olarak eklenmesi nedeniyle sol içindeki nitrat konantrasyonunun artmasının olduğu düşünülmektedir. Bu durumun yarattığı artan elektriksel itim güçleri nedeniyle yaşlanma zamanının yükselmesiyle boyutlarda artışlar olmaktadır.

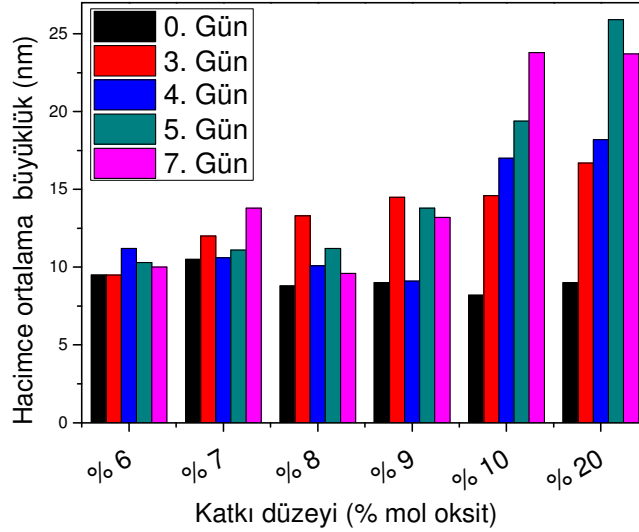


Şekil 4.6. (A) % 5 Nd katkı (B) % 10 Nd-Ce birlikte TiO₂ sollarinin parçacık büyüklük evrimi.

% 6 ve daha fazla Nd-Ce içeren TiO₂ sollarinin DLS sonuçları Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de görülmektedir. Bu sonuçlar sollardeki parçacık boyutlarının zamanla arttığını göstermektedir. 7. gün değerlerinde % 7 ve % 10 sollar hariç parçacık büyüklüklerinde azalma görülmektedir. Bu günde yapılan boyut ölçümlerinin solde büyük oranda jelleşme görüldüğü için yanıltıcı olabileceği düşünülmektedir. Genel olarak katkı miktarı arttıkça sol parçacık boyutlarında artma görülmektedir.



Şekil 4.7. Nd-Ce birlikte katkılı TiO₂ sollarının 0. günde hacimce büyüklükleri.

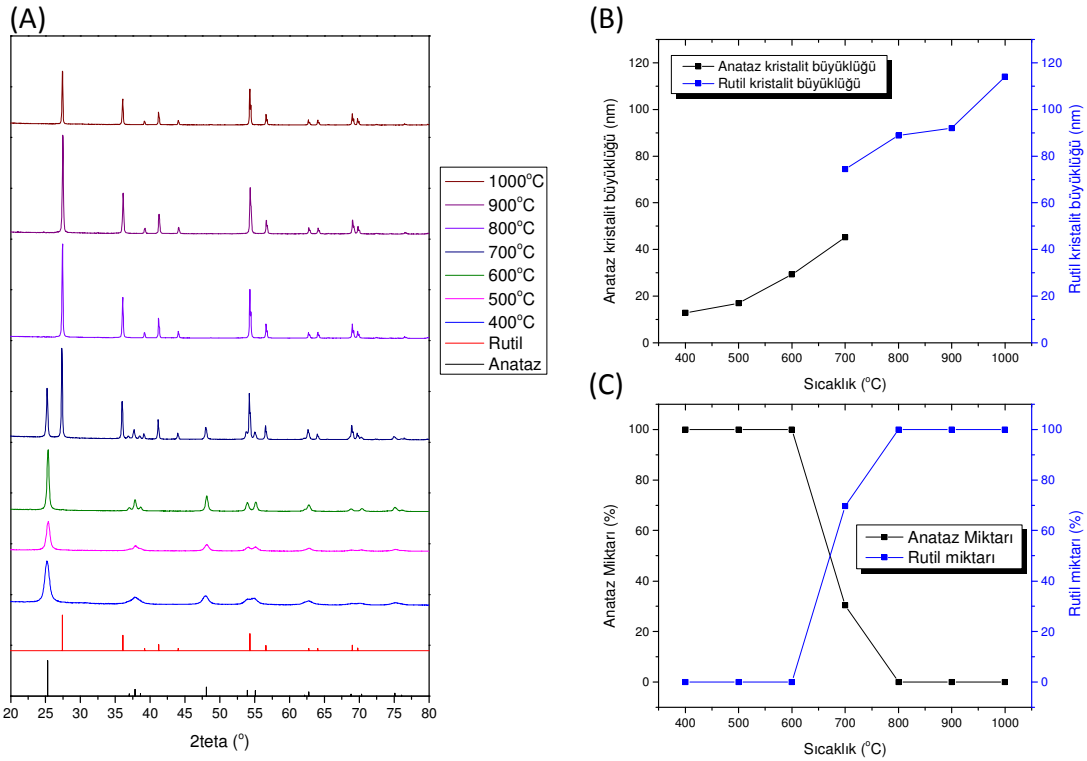


Şekil 4.8. Nd-Ce birlikte katkılı TiO₂ sollarının hacimce büyüklük evrimleri.

Bu kısımda temel olarak sol-jel ile hazırlanan NTE katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri, kristalit büyüklükleri, kafes gerilme değerleri ve kafes parametreleri (a, c) verilmiştir. Kafes gerilme değerleri Williamson-Hall (W-H) metodu kullanılarak hesaplanmıştır (Maurya ve Chauhan, 2011) Kafes gerilme değerleri ve kafes parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan pik pozisyonları (anatazin (101), (200), (105), (211) düzlemleri) ve yarı yükseklik genişlikleri (FWHM) MgO veya alüminyumun dahili standart olarak kullanılmasıyla tespit edilmiştir.

Sol-jel ile üretilmiş ve 400-1000°C aralığında ısı işleme tabi tutulmuş saf TiO₂ tozlarının XRD desenleri, bu desenlerden hesaplanmış kristalit büyüklükleri ve anataz-rutil ağırlık yüzdeleri

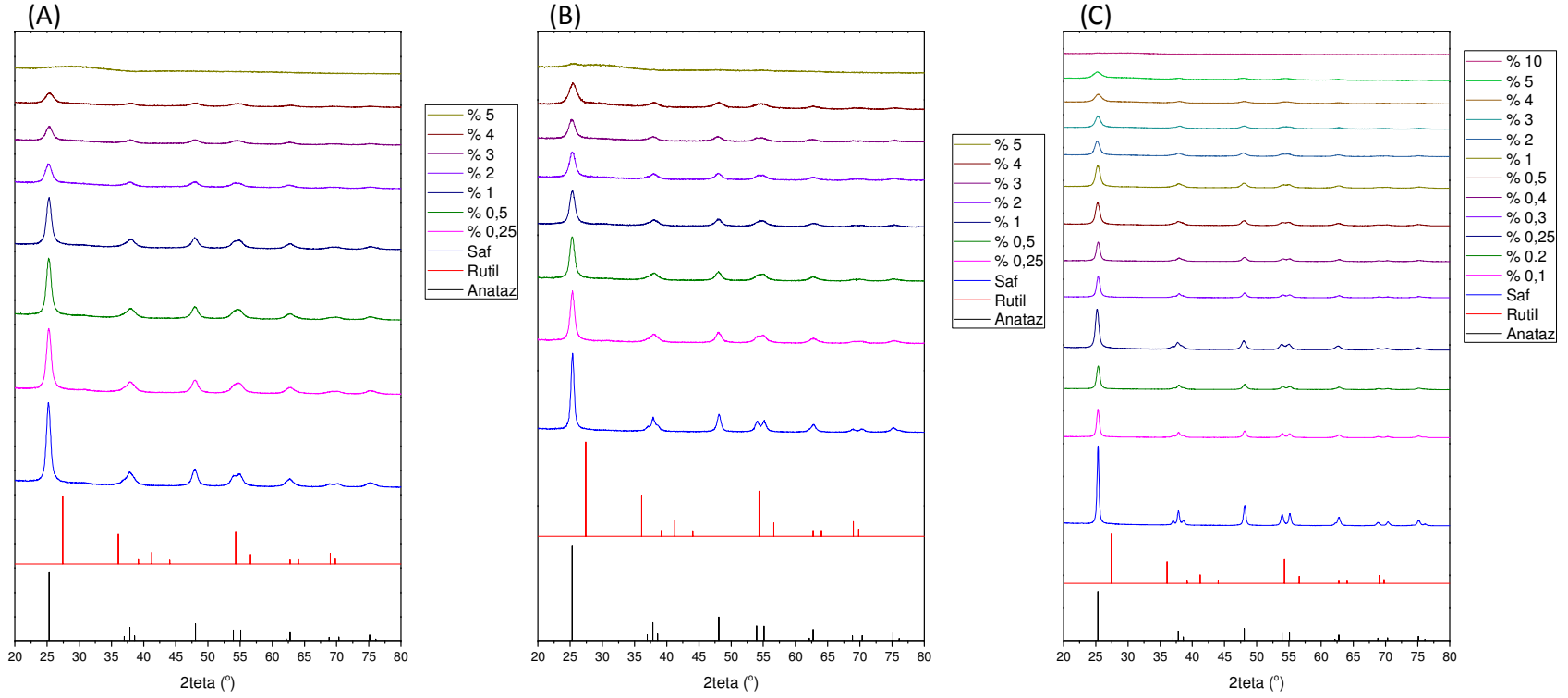
sırasıyla Şekil 4.9A, Şekil 4.9B ve Şekil 4.9C'de verilmektedir. Düşük ısı işlem sıcaklıklarında (400, 500, 600°C) anataz tek faz olarak bulunmuştur. 700°C'de ısı işlem gören tozlarda anataz ve rutil fazı birlikte bulunurken 800°C ve üzeri sıcaklıklarda yalnız rutil fazına rastlanmaktadır. Bu sıcaklıklarda TiO₂ kristalit büyüklükleri 15 nm'den 115 nm'ye kadar çıkmıştır. 800°C ısı işlem görmüş tozlarda anataz oranları sülfat içeren tozda % 66,7, nitrat içeren tozda % 16,9 iken sol-jel tozunda anataz fazı saptanmamıştır (%100 rutil). Bu bilgiler ışığında anataz-rutil faz geçişinin kimyasal çöktürme tozlarına göre sol-jel tozlarında daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği saptanmıştır. **Sülfat ve nitrat kimyasal çöktürme tozlarının sıcaklığa bağlı faz dönüşüm farklılıklarının nedenleri sayfa 29'da Şekil 4.4'ün açıklamasında belirtildiği gibi yapıdaki kalıntı iyonlar ve bunların ısı kararlılıklarına bağlanmıştır. Anataz-rutil faz dönüşümünün nitrat kimyasal çöktürme tozlarına göre sol-jel tozlarında daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesinin nedenlerinin ise ortamdaki nitrat iyonu konsantrasyonunun sol-jel tozlarında daha düşük olması ve sol-jel tozlarında daha düşük olması muhtemel parçacık boyutu nedeniyle katı hal yayınımları ve faz dönüşümlerinin kinetiklerindeki farklılıklar olması muhtemeldir.**



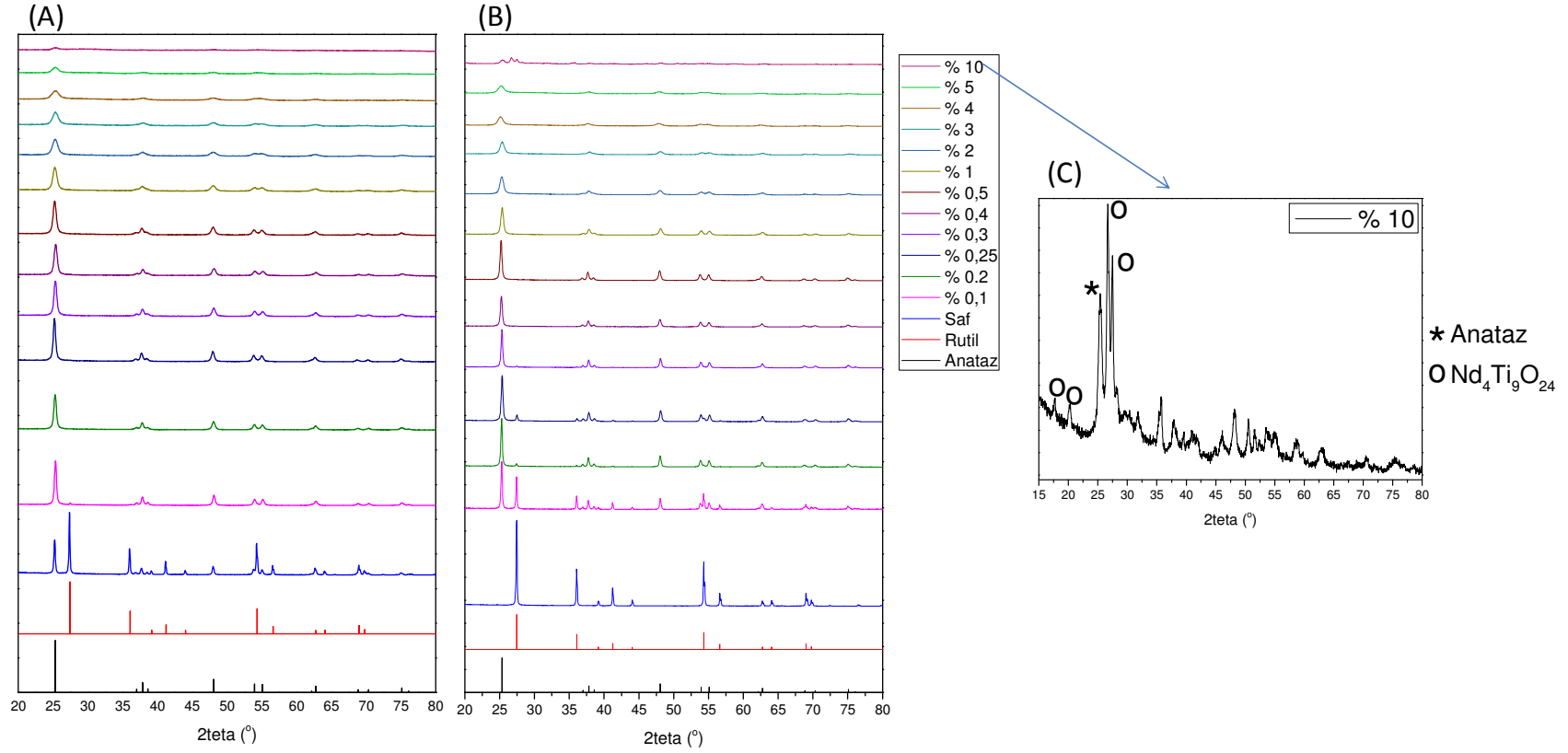
Şekil 4.9. Sol-jel ile üretilmiş ve 400-1000°C aralığında ısı işleme tabi tutulmuş saf TiO₂ tozlarının XRD desenleri.

Sol-jel ile hazırlanmış 400, 500, 600, 700 ve 800°C'de ısıtılmış Nd katkı TiO₂ tozlarının XRD desenleri Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de görülmektedir. Bu tozlarda ana faz anatazdır. 700°C'de ısıtılmış katkısız TiO₂ tozunda rutil fazına rastlanırken katkı tozların hiçbirinde bu faza rastlanmamaktadır. Katkı miktarının artması ile anataz-rutil faz dönüşümünün kinetiğinin önemli ölçüde etkilendiği görülmekte ve bu sıcaklıklarda belirtilen katkılarda anataz dışında bir fazın oluşmadığı görülmektedir. 800°C'de ısıtılmış tozlarda anataz ana faz olmak üzere rutil fazı da mevcuttur. % 0,1-0,5 katkı düzeyine kadar az miktarda rutil fazına rastlanmaktadır. Katkı miktarının artması ile anatazın tek faz olduğu bir faz yapısı oluşmaktadır. Bu bilgiler anataz-rutil faz dönüşümünün kinetiğinde Nd'nin etkin olduğunu göstermektedir. Ayrıca %10 Nd katkı toz dışında hiçbir tozda ayrı bir neodimyum oksit fazına rastlanmamaktadır. Bu katkı düzeyinde anataz fazının yanı sıra Nd₄Ti₉O₂₄ fazının da belirgin şekilde oluştuğu tespit edilmiştir.

Artan Nd katkısıyla 400-800°C sıcaklık aralığında oluşan anataz fazının kristalit büyüklüklerinin ve kristalinitenin düşmesi ve 800°C'ye kadar Nd içeren herhangi bir fazın XRD ile saptanamaması nedeniyle Nd'nin titan ana fazında konumlandığı sonucuna varılmıştır. Literatürde ağırlıklı olarak yer aldığı haliyle Nd⁺³ iyonunun boyutunun (Nd⁺³: 112 pm) Ti⁺⁴ iyonunun boyutuna göre (Ti⁺⁴: 68 pm) oldukça büyük olması nedeniyle Ti⁺⁴ kafes noktalarında yer alamayarak arayerlerde (interstitial) bulunmasının muhtemel olduğu düşünülmektedir. Bu durum iyonik denge açısından var olması muhtemel oksijen boşlukları yanı sıra yapıda katyon (Ti⁺⁴) boşlukları oluşturacaktır. Yapıda oluşan Nd-O-Ti bağlarının Nd katkısı artışıyla artan sayıları nedeniyle bu durum daralma gerektiren anataz-rutil faz dönüşümünde engeller oluşturacaktır. Sıcaklığın artışıyla hızlanan iyonik yayılım nedeniyle 800°C'de % 10 düzeyinde Nd₄Ti₉O₂₄ fazı XRD görünür hale gelmektedir. Bu fazın XRD görünür olmasa da daha düşük Nd katkı düzeylerinde ve sıcaklıklarda yapıda bulunduğunu ve anataz-rutil dönüşümünü engellediğini düşünmekteyiz. NTE iyon boyutunun göreceli olarak yüksek olduğu Nd'da 600°C'den itibaren oluşması termodinamik olarak mümkün gözükse de Nd₄Ti₉O₂₄ fazı iken daha ufak iyonik boyuta ve düşük O⁻² koordinasyon numaralarına sahip NTE'lerin (Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb) katkılanması durumunda raporun ilerleyen kısımlarında aktarıldığı üzere Ln₂Ti₂O₇ fazı benzer bir oluşumla ana faz içerisinde anataz-rutil faz dönüşümünü geciktirdiğini bu çalışmanın sonuçları göstermektedir.

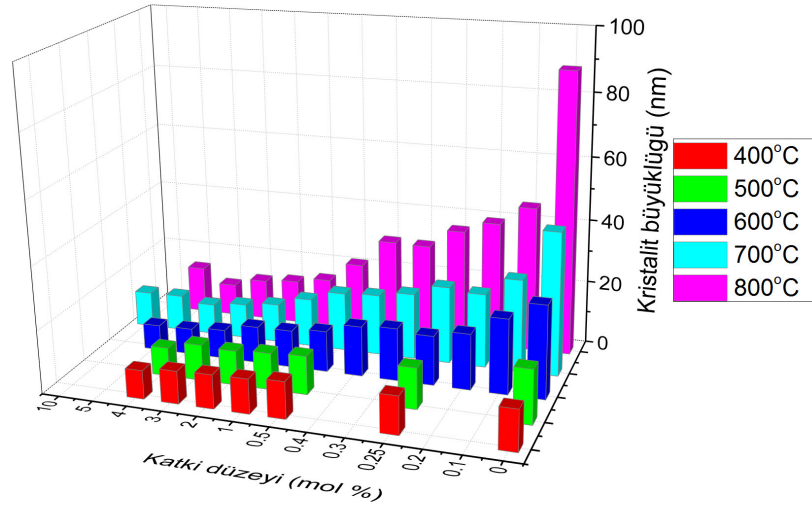


Şekil 4.10. Sol-jel ile üretilmiş ve (A) 400 (B) 500 (C) 600°C'de ısıl işlem görmüş Nd katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.



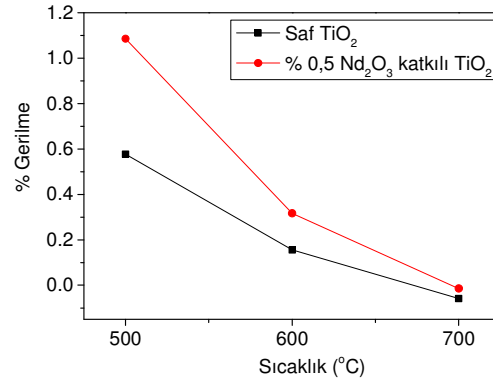
Şekil 4.11. Sol-jel ile üretilmiş ve (A) 700 (B) 800°C'de ısıtılmış ve (C) 800°C'de ısıtılmış % 10 Nd katkılı TiO_2 tozlarının XRD desenleri.

Sol-jel ile üretilmiş ve 400-800°C aralığında ısıl işlem görmüş Nd katkılı TiO₂ tozunun XRD desenlerinden hesaplanmış kristalit büyüklükleri Şekil 4.12'de verilmektedir. Katkı düzeyinin fazların mikro yapısı üzerindeki etkisini verilen kristalit büyüklükleri açıkça göstermektedir. Kristalit büyüklüklerinin katkı miktarıyla azaldığı, sıcaklık ile arttığı görülmektedir. Özellikle % 1 katkı seviyesine kadar kristalit büyüklüklerinde farklılıklar gözlenebilmektedir, ancak bu seviyeden sonra her ısıl işlem sıcaklığı için de kristalit büyüklüklerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12. Sol-jel ile üretilmiş ve 400-800°C aralığında ısıl işlem görmüş Nd katkılı TiO₂tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış anataz kristalit büyüklükleri.

% 0,5 Nd₂O₃ katkılı ve saf TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden W-H metodu kullanılarak hesaplanmış kafes yapıdaki gerilme değerlerinin sıcaklık ile değişimi Şekil 4.13'de verilmektedir. Sıcaklığın artması ile kafes yapıda gerilmenin azaldığı, belirtilen üç sıcaklıkta da katkı ile gerilmenin arttığı görülmektedir. Tablo 4.1'de ise % 0,1-5 Nd katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kafes parametreleri değerleri verilmektedir. a değerinin belirtilen sıcaklık değerlerinde sabit kaldığı görülmektedir. c değerleri ise katkı düzeyine bağlı olarak önemli değişimler göstermekte ve özellikle 700°C'de katkı miktarıyla belirli bir düşüş görülmektedir.

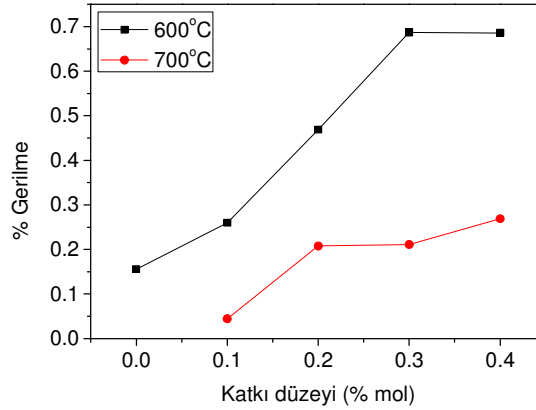


Şekil 4.13. % 0,5 Nd₂O₃ katkılı ve saf TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden W-H metodu kullanılarak hesaplanmış kafes yapıdaki gerilme değerlerinin sıcaklık ile değişimi.

Tablo 4.1. %0,1-5 Nd₂O₃ katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kafes parametreleri değerleri.

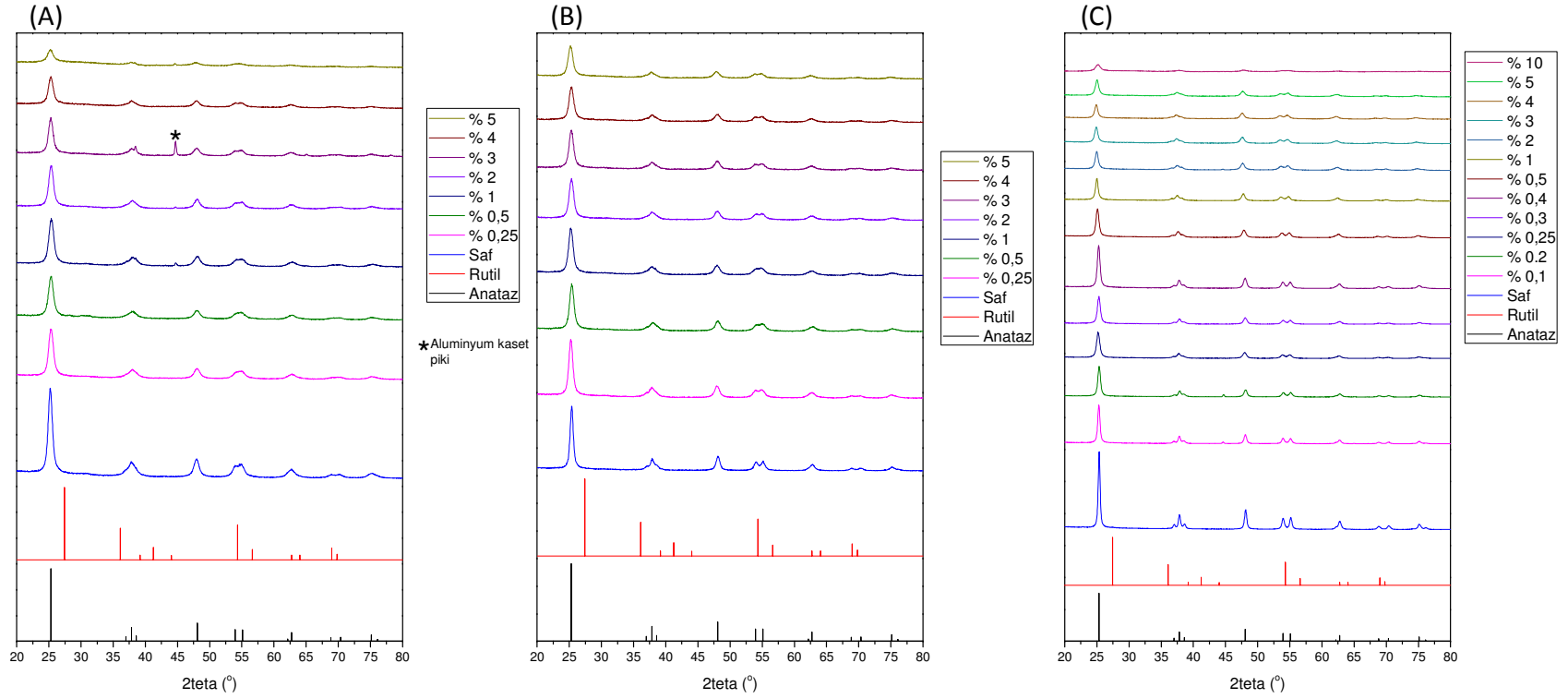
Katkı miktarı/Sıcaklık	400°C		500°C		600°C		700°C	
	a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)
0	0,3786	0,8994	0,3780	0,8893	0,3767	0,9235	0,3788	0,9451
0,1	-	-	-	-	0,3780	0,8980	-	-
0,2	-	-	-	-	0,3779	0,8862	0,3785	0,9195
0,25	0,3791	0,8524	0,3785	0,8847	0,3769	0,9262	0,3792	0,9493
0,3	-	-	-	-	0,3779	0,8828	0,3782	0,9068
0,4	-	-	-	-	0,3781	0,8843	0,3780	0,8928
0,5	0,3791	0,9101	0,3788	0,8898	0,3770	0,9202	0,3790	0,9371
1	0,3792	0,8962	0,3787	0,8812	0,3772	0,9201	0,3789	0,9220
2	0,3795	0,9203	0,3787	0,8812	0,3778	0,9043	0,3788	0,9065
3	0,3790	0,8856	0,3793	0,8996	0,3801	0,8734	0,3786	0,8908
4	0,3788	0,8582	0,3785	0,8413	0,3767	0,9025	0,3789	0,8866
5	-	-	-	-	0,3779	0,8954	0,3790	0,8888

% 0,1-0,4 Nd katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden W-H metodu kullanılarak hesaplanmış kafes yapıdaki gerilme değerlerinin sıcaklık ve katkı miktarı ile değişimi Şekil 4.14'de verilmektedir. Katkı miktarıyla gerilme değerlerinde artış görülmekte, sıcaklıkla ise gerilme değerlerinde düşüş görülmektedir. **Nanoboyutlu tozlarda parçacık boyutlarının küçülmesiyle yüzey geriliminin artmasından dolayı kafes parametreleri a ve c nin azalması literatürde çokça rastlanan bir durumdur. Nd katkısı ile düşen kristalit büyüklükleri ile c değerlerinin düşmesi bu durumun bir göstergesidir. Kafes gerilmelerinin artması ise büyüklüğünden dolayı kafes noktalarına yerleşemeyip ancak arayerlerde veya kristalit yüzey bölgelerinde konuşlanabilen Nd iyonları yapıda pozitif bir gerilmeye (tensile strain) neden olmaktadır. Katkı miktarı ile yığın ve yüzeyde oluşan bu tür yapı hatalarının artışı ile bu gerilmelerde artışın olduğu düşünülmektedir. Sıcaklıkla katı hal iyon yayılım kinetiğindeki artış ile Nd iyonlarının anataz fazı arayerlerinden kristalit yüzey bölgelerine çıkmasıyla kafes gerilmelerinde düşmeler olasıdır.**

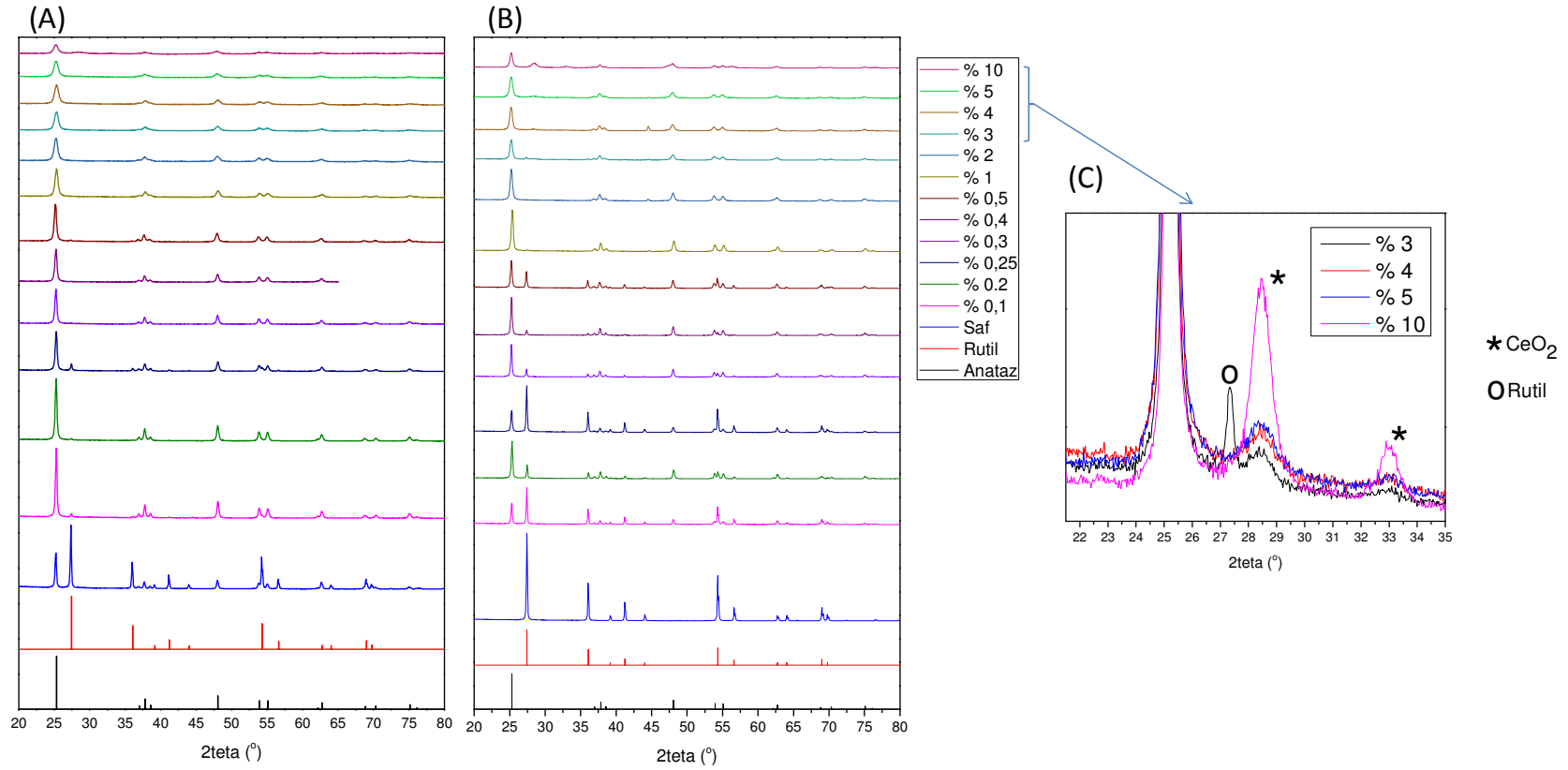


Şekil 4.14. % 0,1-0,4 Nd katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden W-H metodu kullanılarak hesaplanmış kafes yapıdaki gerilme değerlerinin sıcaklık ve katkı miktarı ile değişimi.

400, 500, 600, 700 ve 800°C'de ısıtılma tabii tutulmuş Ce katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da görülmektedir. Bu tozlarda tüm katkı düzeylerinde ve ısıtılma sıcaklığında anataz ana fazdır. 700°C'de ısıtılma görmüş katkısız TiO₂ tozunda Nd katkısından farklı olarak rutil fazına % 0,5 katkı düzeyine kadar rastlanırken diğer katkı düzeylerinde bu faza rastlanmamaktadır. 800°C'de ısıtılma görmüş tozlarda anataz ana faz olmak üzere rutil fazı da mevcuttur. Katkısız TiO₂ tozunda yalnız rutil fazına rastlanırken katkı miktarının artması ile anataz-rutil faz dönüşümünün kinetiğinin önemli ölçüde etkilendiği ve yavaşladığı görülmekte ve anatazın ana faz haline geldiği görülmektedir. % 0,1 ve 0,25 katkı düzeyinde rutilin ana faz olduğu görülmektedir. %3, 4, 5 ve 10 katkı düzeylerinde ise kubik seryum oksit fazı belirgin olarak ortaya çıkmaktadır.

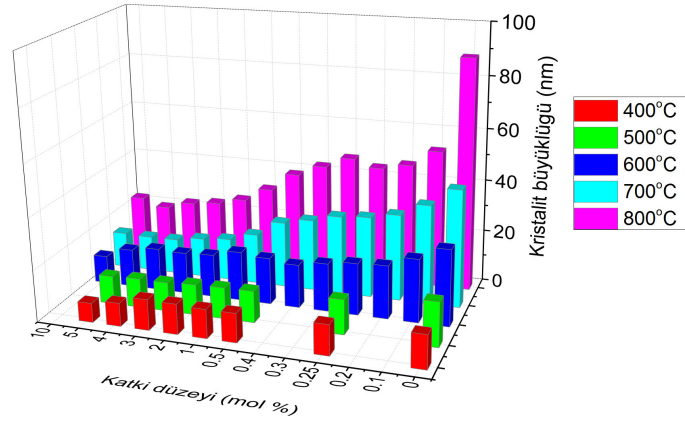


Şekil 4.15. Sol-jel ile üretilmiş ve (A) 400 (B) 500 (C) 600°C'de ısıtılmış Ce katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.



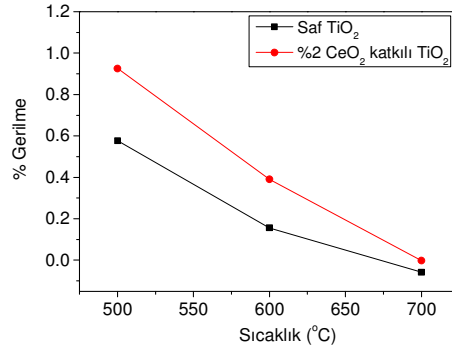
Şekil 4.16. Sol-jel ile üretilmiş ve (A) 700 (B) 800°C'de ısıtılmış (C) 800°C'de ısıtılmış % 3, 4, 5 ve 10 Nd katkıli TiO₂ tozlarının XRD desenleri.

Şekil 4.17'da bu tozların XRD desenlerinden Scherrer denkliği kullanılarak hesaplanmış kristalit boyutları görülmektedir. Kristalit büyüklüklerinin katkı miktarıyla azaldığı ve ısı işlem sıcaklığı ile arttığı gözlenmektedir. Ce katkısında kristalit büyüklüklerinin Nd katkısına göre daha fazla olduğu görülmektedir. Nd'nin titanın anataz-rutil faz dönüşümü kinetiği üzerinde Ce'ye göre daha etkin olduğu bu bulgulardan anlaşılmaktadır. **Nd katkısının nanoyapı evrimine etkilerinin tartışıldığı bölümde de aktarıldığı üzere NTE iyonik boyutu anataz-rutil faz dönüşümü üzerinde oldukça etkili görülmektedir. Ce⁺⁴ iyonunun (101 pm) Nd⁺³ iyonuna (112 pm) göre göreceli ufaklığı nedeniyle sıcaklık yayınına daha kolay gerçekleşmektedir. Bunun sonucu olarak daha düşük katkı düzeylerinde bile 800°C'de boyutları yaklaşık 12-13 nm olan CeO₂ nanokristalitleri anafaz keristalitleri üzerinde oluşmaktadır. Daha düşük katkı düzeylerinde oluşan bu nano kompozit yapıda rutilin kristallenememesine rağmen anataz fazı Nd katkısına göre yaklaşık 1,5-2 kat büyümektedir. Nd katkısı ile oluşturulan nanokompozitlerdeki ikincil fazın ana faz katyonunu içeren Nd₄Ti₉O₂₄ fazı olması bunun yanı sıra Ce katkısında ikincil fazın ana faz katyonu içermeyen CeO₂ olmasının da Nd'un faz dönüşümü/nano yapı evriminde daha etkin olmasına katkı sağlayan bir diğer neden olduğu düşünülmektedir.**



Şekil 4.17. Sol-jel ile üretilmiş ve 400-800°C aralığında ısı işlem görmüş Ce katkılı TiO₂tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış anataz kristalit büyüklükleri.

% 2 Ce katkılı ve saf TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden W-H metodu kullanılarak hesaplanmış kafes yapıdaki gerilme değerlerinin sıcaklık ile değişimi Şekil 4.18'de verilmektedir. Sıcaklığın artması ile kafes yapıda gerilmenin Nd katkısında olduğu gibi azaldığı görülmektedir. Belirtilen üç sıcaklıkta da katkı ile gerilmenin arttığı görülmektedir. Tablo 4.2'de ise bu tozların XRD desenlerinden hesaplanmış kafes parametreleri değerleri verilmektedir. a değerinin belirtilen sıcaklık değerlerinde katkı miktarıyla sabit kaldığı, c değerlerinin ise belirli bir aralıkta katkıyla değiştiği görülmektedir. Daha önce Nd katkısında 700°C'de görülen düşüş Ce katkısında da görülmüştür.



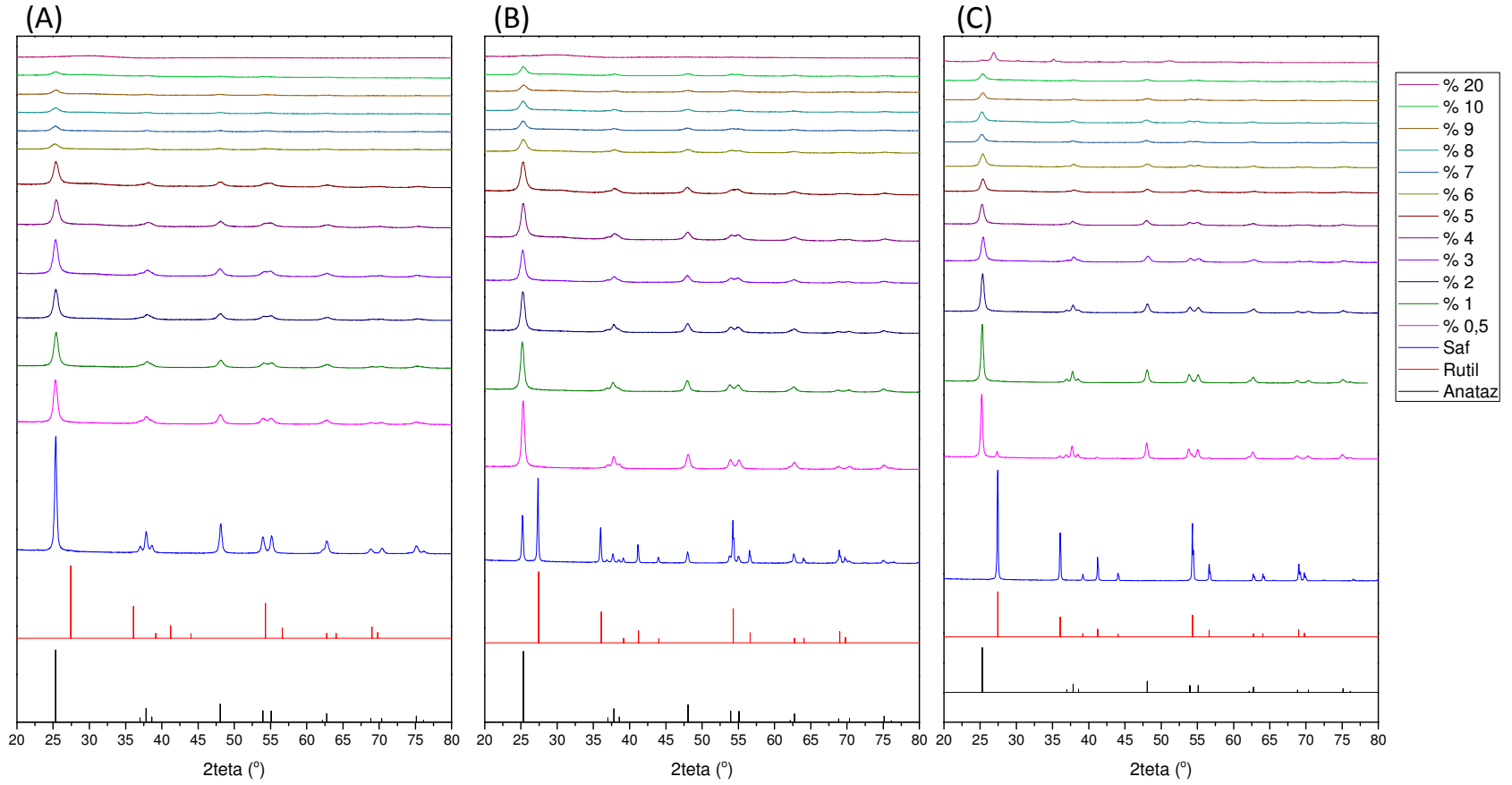
Şekil 4.18. % 2 Ce katkılı ve saf TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden W-H metodu kullanılarak hesaplanmış kafes yapıdaki gerilme değerlerinin sıcaklık ile değişimi.

Tablo 4.2. % 0,25-5 Ce katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kafes parametreleri değerleri.

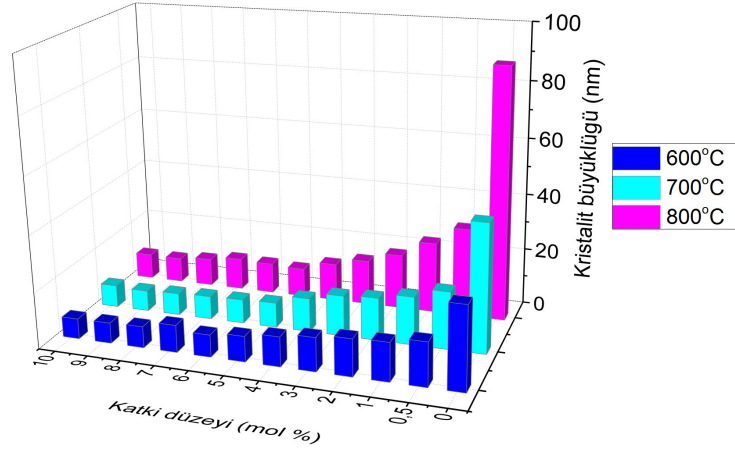
Katkı miktarı/Sıcaklık	500°C		600°C		700°C	
	a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)
0	0,378	0,889	3,76719	9,23492	0,3788	0,9451
0,25	0,379	0,926	3,77872	9,48694	-	-
0,5	0,378	0,878	3,77698	9,39675	-	-
1	0,379	0,921	3,77802	9,3887	0,378	0,904
2	0,379	0,887	3,78082	9,37959	0,379	0,925
3	0,379	0,894	3,78164	9,41155	0,379	0,902
4	0,379	0,887	3,78772	9,41256	0,378	0,893
5	0,380	0,927	3,78987	9,38748	0,379	0,912

Sol-jel ile hazırlanmış ve 600, 700 ve 800°C'de ısıtılmış ve tutulmuş Nd-Ce birlikte katkı TiO₂ tozlarının XRD desenleri Şekil 4.19'da görülmektedir. Tüm katkı miktarlarında ve ısıtılma sıcaklıklarında anataz ana fazdır. 600°C'de ısıtılmış tozlarda anataz fazı dışında bir faz görülmemekte, 700°C'de % 0,5 katkı düzeyinde anatazın yanı sıra rutilin de mikro yapı da bulunduğu görülmektedir. 800°C'de ise rutil fazına % 1 katkı düzeyinde de rastlanmaktadır.

Sol-jel ile hazırlanmış 600, 700, 800°C'de ısıtılmış ve tutulmuş Nd-Ce birlikte katkı TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kristalit büyüklükleri Şekil 4.20'de verilmektedir. Kristalit büyüklüklerinin katkı miktarıyla azaldığı, ısıtılma sıcaklığı ile de arttığı gözlenmektedir. Bu tozlarda kristalit büyüklüklerinin ayrı ayrı (Nd veya Ce) katkılandırılmış tozlardaki kristalit büyüklüklerinin arasındaki değerlerde olduğu görülmektedir.

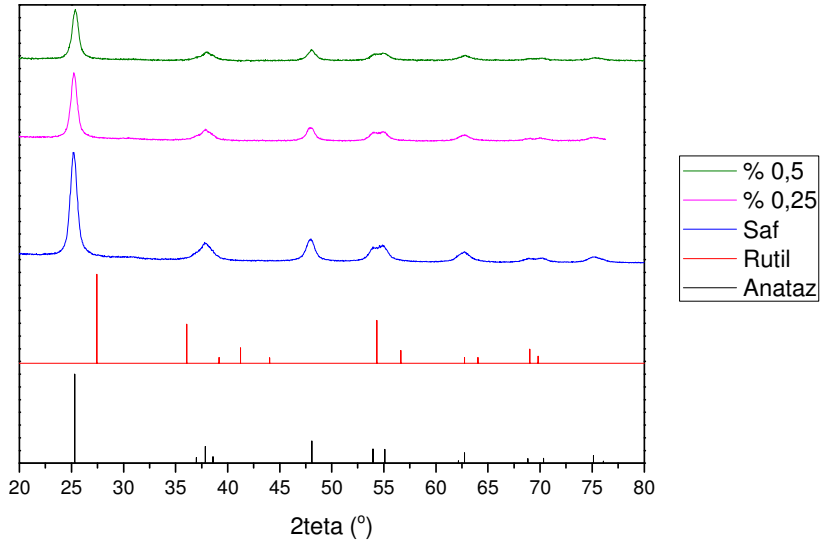


Şekil 4.19. Sol-jel ile üretilmiş ve (A) 600 (B) 700 (C) 800°C'de ısıl işlem görmüş Nd-Ce birlikte katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri

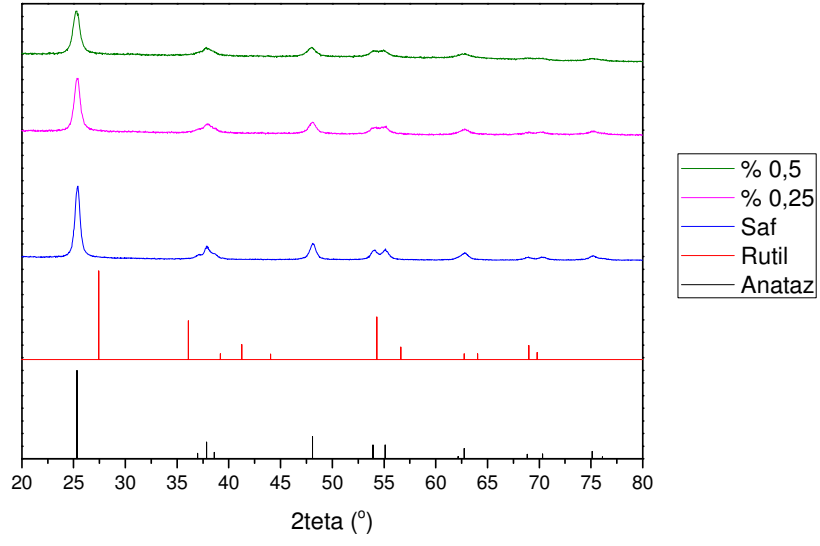


Şekil 4.20. Sol-jel ile üretilmiş ve 600-800°C aralığında ısıtılmış Nd-Ce birliktelikli TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış anataz kristalit büyüklükleri.

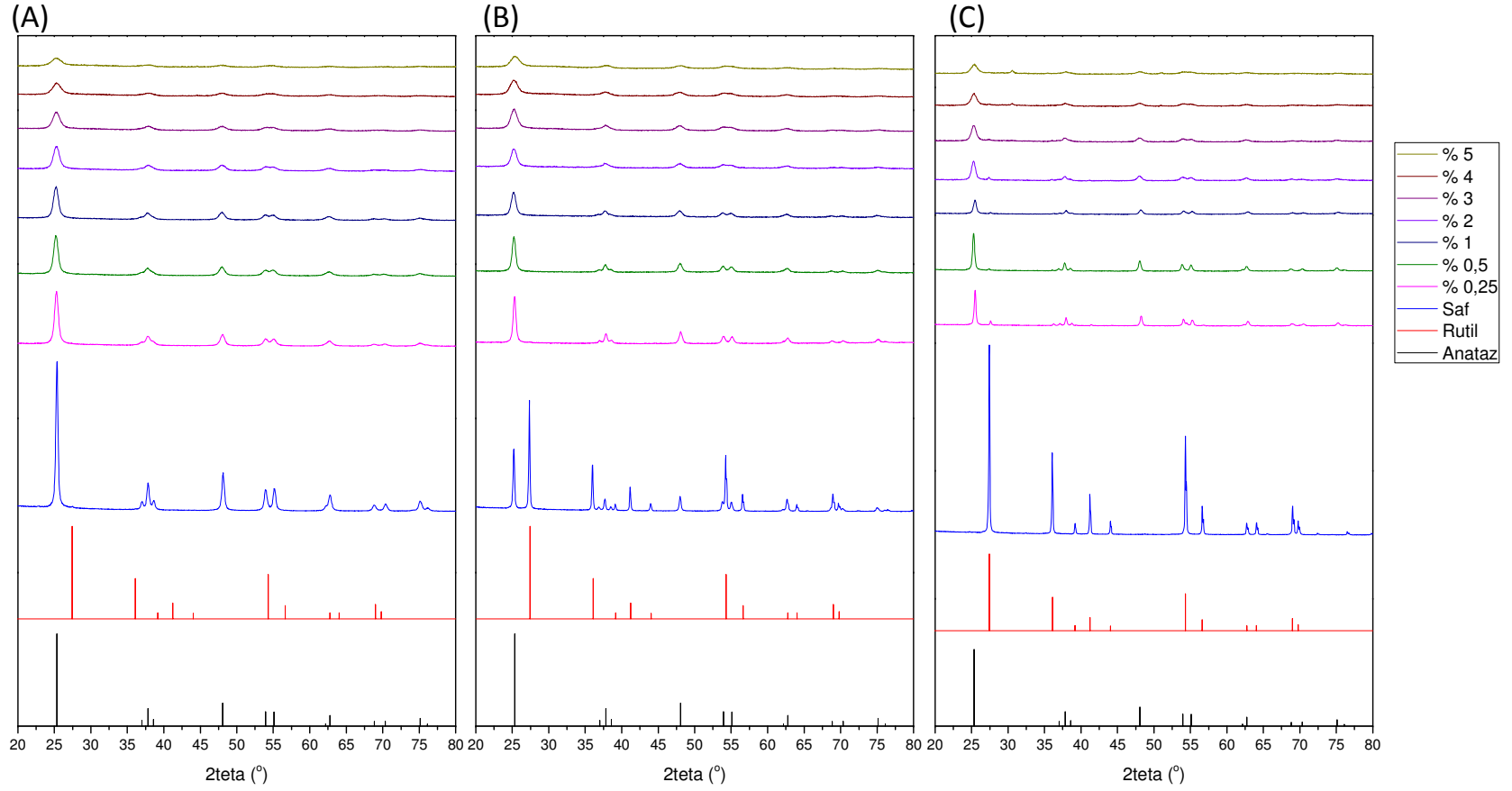
Sol-jel ile hazırlanmış 400, 500, 600, 700 ve 800°C'de ısıtılmasına tabi tutulmuş Dy katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri Şekil 4.21, 4.22, 4.23 ve 4.24'te görülmektedir. Bu tozlarda ana faz anatazdır. 700°C'de ısıtılmasına tabi katkılı tozların hiçbirinde (% 0,25 katkı düzeyi hariç) rutil fazına rastlanmamaktadır. Katkı miktarının artması ile Nd ve Ce katkısında olduğu gibi anataz-rutil faz dönüşümünün kinetiğinin önemli ölçüde etkilendiği görülmektedir. 800°C'de ısıtılmasına tabi tozlarda anataz ana faz olmak üzere her katkı düzeyinde rutil fazı da bulunmaktadır. Ayrıca bu sıcaklıkta % 3 katkı düzeyinden itibaren Dy₂Ti₂O₇ fazının da oluştuğu XRD desenlerinden anlaşılmaktadır.



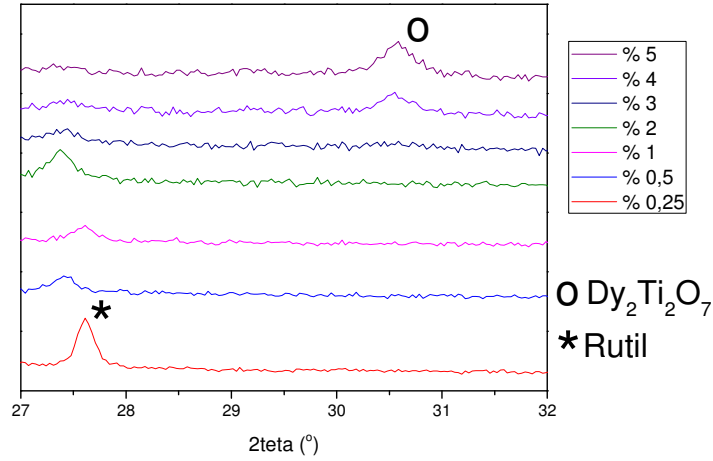
Şekil 4.21. Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıtılmasına tabi Dy katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.



Şekil 4.22. Sol-jel ile üretilmiş ve 500°C'de ısıtılmış Dy katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.

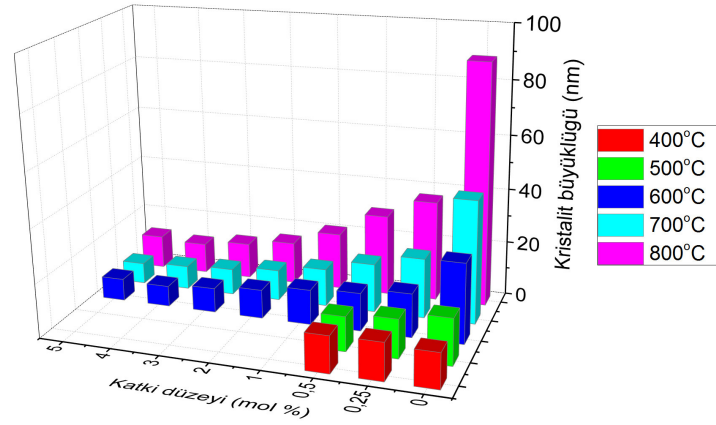


Şekil 4.23. Sol-jel ile üretilmiş ve (A) 600 (B) 700 (C) 800°C'de ısıtılmış Dy katkı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.



Şekil 4.24. Sol-jel ile üretilmiş ve 800°C’de ısıtılmış Dy katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.

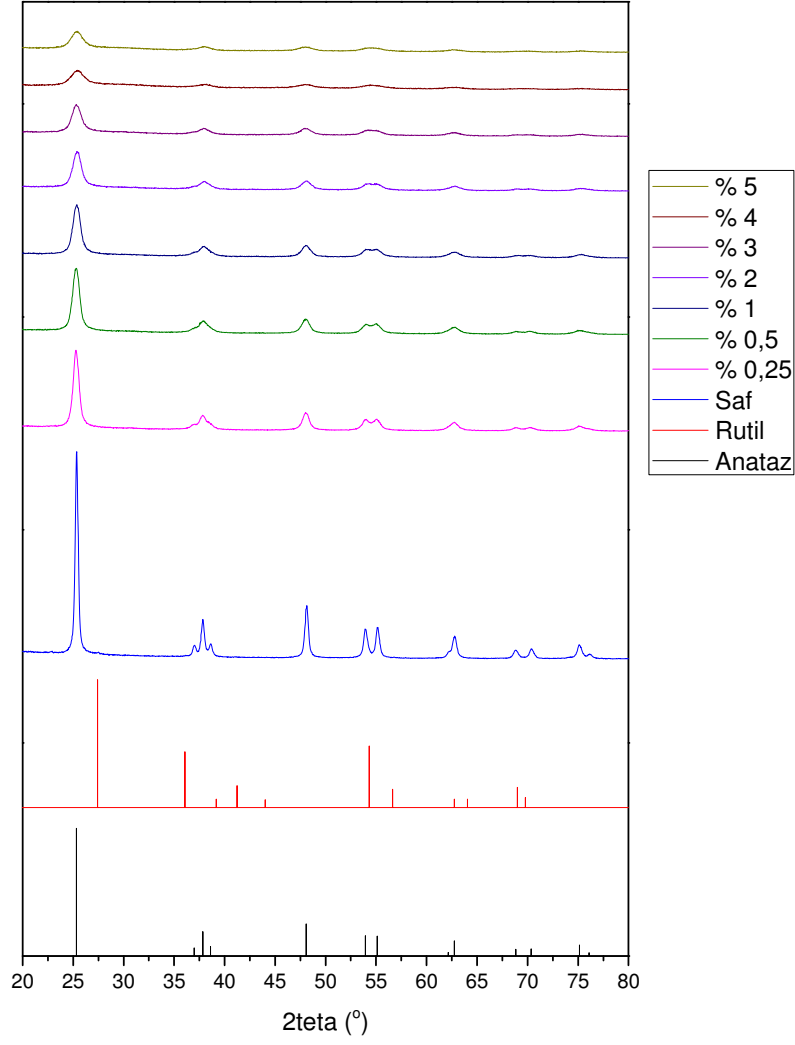
Şekil 4.25’de bu tozların XRD desenlerinden Scherrer denkliği kullanılarak hesaplanmış kristalit büyüklüğü değerleri görülmektedir. Kristalit büyüklüklerinin katkı miktarıyla azaldığı ve ısıtılma sıcaklığı ile arttığı gözlenmektedir. Dy katkısının da anataz-rutil faz dönüşümü kinetiği üzerinde etkin olduğu bu bilgilerden anlaşılmaktadır.



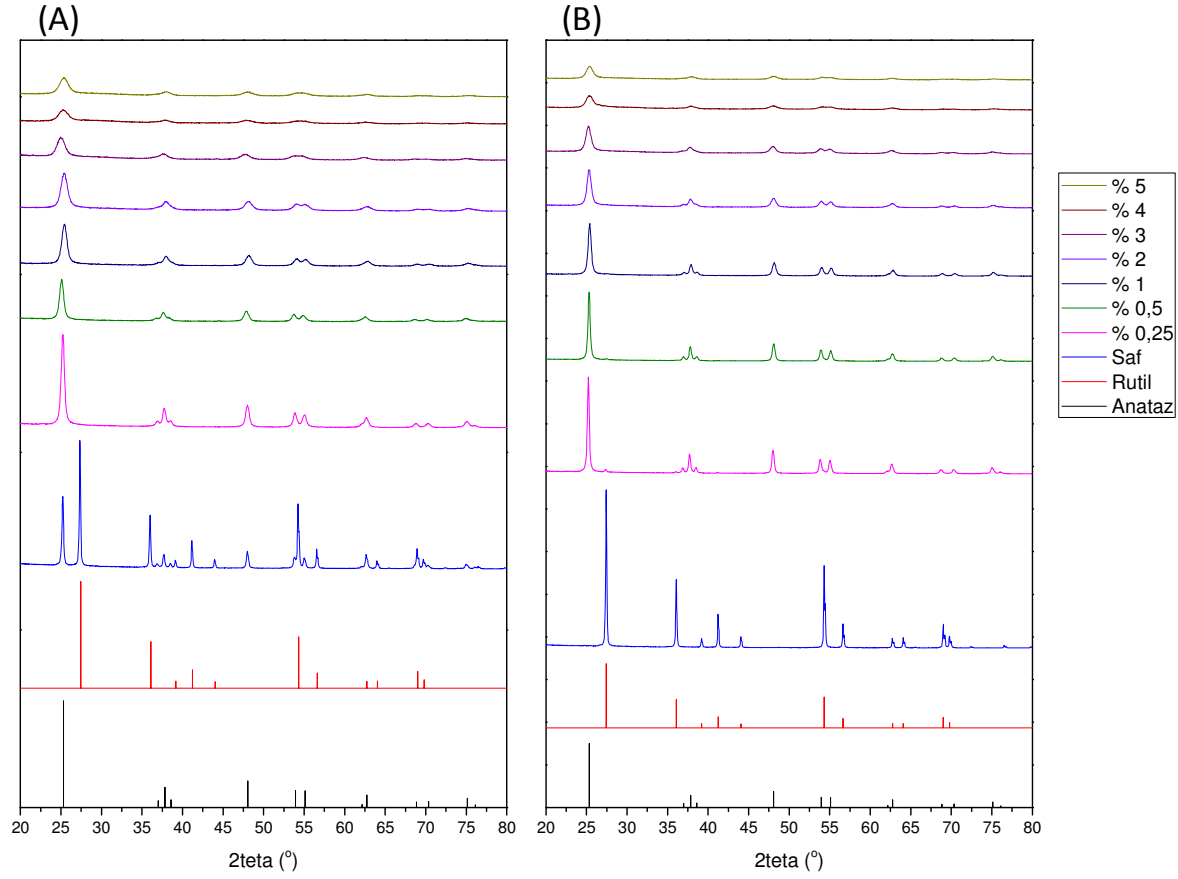
Şekil 4.25. Sol-jel ile üretilmiş ve 400-800°C aralığında ısıtılmış Dy katkılı TiO₂tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış anataz kristalit büyüklükleri.

Sol-jel ile hazırlanmış 600, 700 ve 800°C’de ısıtılma tabi tutulmuş Pr katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri Şekil 4.26 ve 4.27’de görülmektedir. Bu tozlarda ana faz anatazdır. 700°C’de ısıtılma görmüş katkı tozların hiçbirinde rutil fazına rastlanmamaktadır. Katkı miktarının artması ile Nd, Ce ve Dy katkısında olduğu gibi anataz-rutil faz dönüşümünün kinetiğinin önemli ölçüde etkilendiği görülmektedir. 800°C’de ısıtılma görmüş tozlarda anataz ana faz

olmak üzere % 2 katkı düzeyine kadar rutil fazına rastlanmaktadır. Ancak bu sıcaklıkta Dy katkısında olduğu gibi $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ fazının oluşmadığı XRD desenlerinden anlaşılmaktadır.

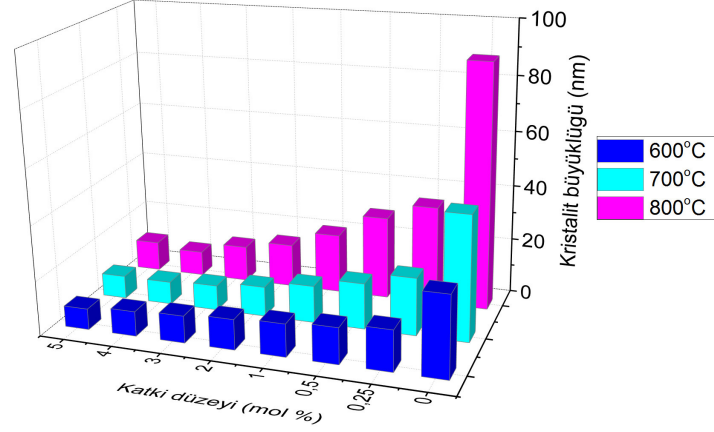


Şekil 4.26. Sol-jel ile üretilmiş ve 600°C'de ısıtılmış Pr katkılı TiO_2 tozlarının XRD desenleri.



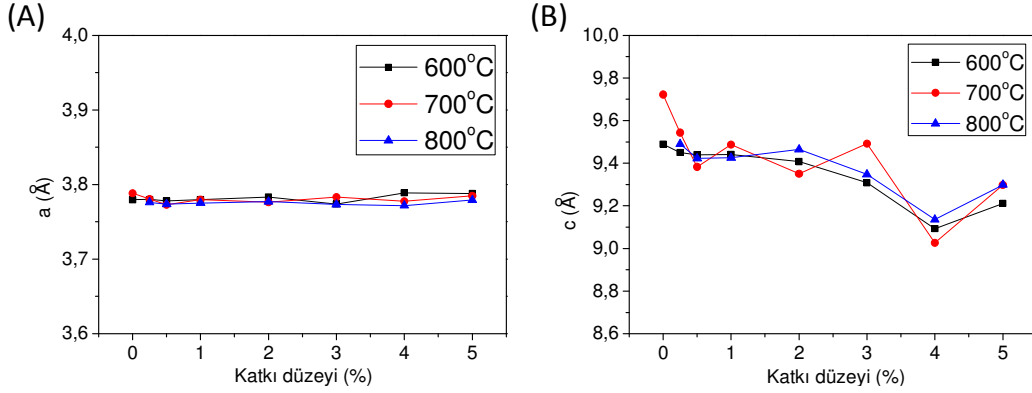
Şekil 4.27. Sol-jel ile üretilmiş ve (A) 700 (B) 800°C'de ısıtılmış Pr katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.

Şekil 4.28'de bu tozların XRD desenlerinden Scherrer denkliği kullanılarak hesaplanmış kristalit büyüklüğü değerleri görülmektedir. Kristalit büyüklüklerinin katkı miktarıyla azaldığı ve ısıtım işlem sıcaklığı ile arttığı gözlenmektedir. Pr katkısının da anataz-rutil faz dönüşümü kinetiği üzerinde etkin olduğu bu bilgilerden anlaşılmaktadır.



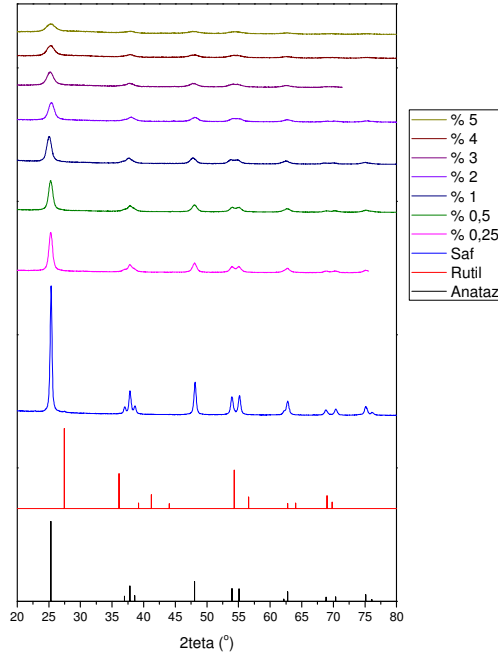
Şekil 4.28. Sol-jel ile üretilmiş ve 600-800°C aralığında ısıtım işlem görmüş Pr katkılı TiO₂tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış anataz kristalit büyüklükleri.

Sol-jel ile üretilmiş ve 600-800°C aralığında ısıtım işlem görmüş Pr katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kafes parametreleri Şekil 4.29'da görülmektedir. Katkı miktarı ile a değerleri değişmezken c değerlerinde azalmanın olduğu görülmüştür. Zeljka ve ark. (2012) ifadesi ile NTE'leri katkı seviyesine bağlı olarak kafes içerisindeki Ti⁴⁺ ile yer değiştirebilir, kafes içi boşluklara yerleşebilir veya kafes dışarısında ayrı bir faz olarak bulunabilmektedir. Ancak çoğu literatür çalışmasına ve kendi çalışmalarımıza göre ilk durum NTE'lerin iyonik çaplarının Ti⁴⁺ iyonun çapına göre daha büyük değerlere sahip olmasından dolayı mümkün görülmemektedir. Değişmeyen a değerleri ve azalan c değerleri de buna işaret etmektedir. NTE'lerin +3 olan yüklerinden dolayı yapıya getirilen yük denksizliği ile oluşan oksijen eksik ve kusurlu bölgeler c değerlerinin düşmesine neden olabilir. 13,26 Å³ hacme sahip olan anataz kafes içi boşluğuna yerleşmek veya dışarıda ayrı bir faz oluşturmak NTE'leri için daha olası görülmektedir.

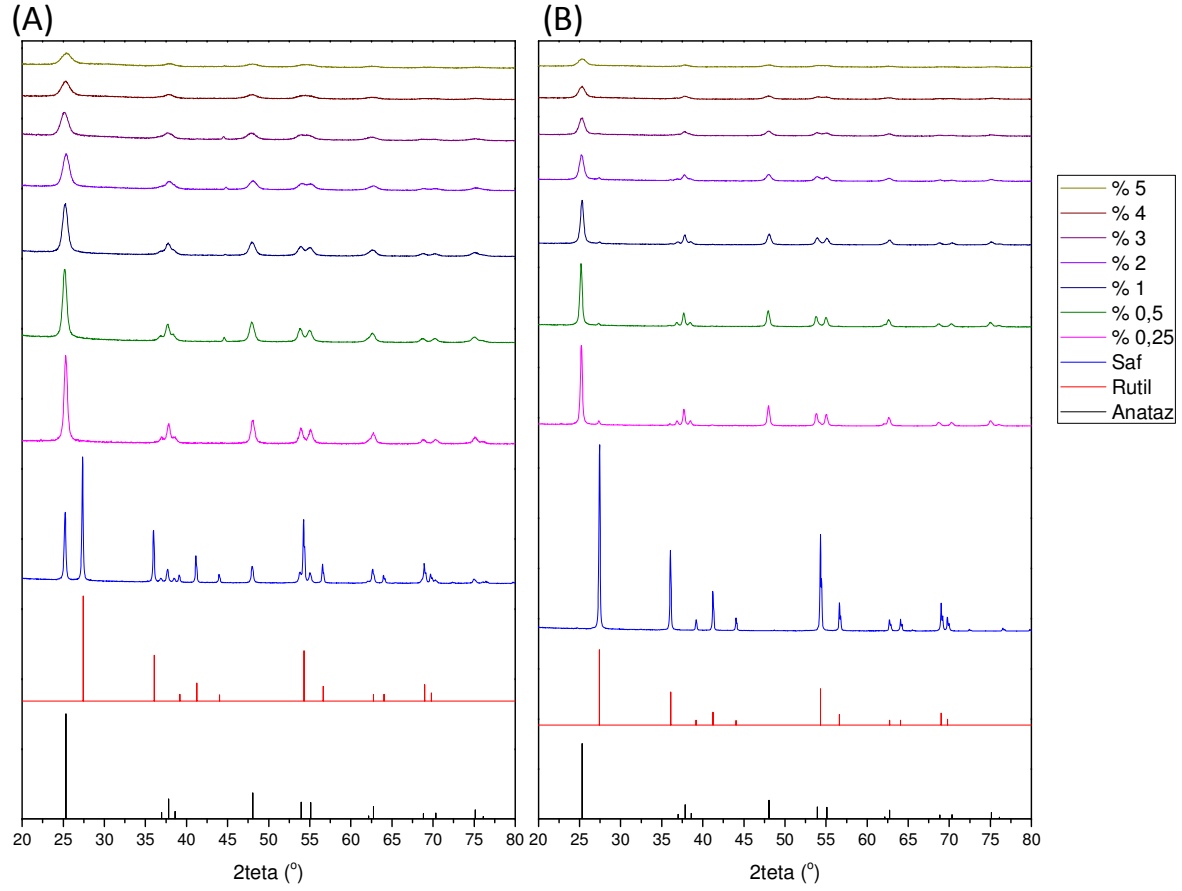


Şekil 4.29. Sol-jel ile üretilmiş ve 600-800°C aralığında ısıtılmış Pr katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kafes parametreleri (A) a ve (B) c.

Sol-jel ile hazırlanmış 600, 700 ve 800°C'de ısıtılmış Sm katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri Şekil 4.30 ve 4.31'de görülmektedir. Bu tozlarda ana faz anatazdır. 700°C'de ısıtılmış katkı tozların hiçbirinde rutil fazına rastlanmamaktadır. Katkı miktarının artması ile Nd, Ce, Pr ve Dy katkısında olduğu gibi anataz-rutil faz dönüşümünün kinetiğinin önemli ölçüde etkilendiği görülmektedir. 800°C'de ısıtılmış tozlarda anataz ana faz olmak üzere % 3 (Pr katkısında % 2) katkı düzeyine kadar rutil fazına rastlanmaktadır. Ancak bu sıcaklıkta Dy katkısında olduğu gibi Sm₂Ti₂O₇ fazının oluşmadığı XRD desenlerinden anlaşılmaktadır.

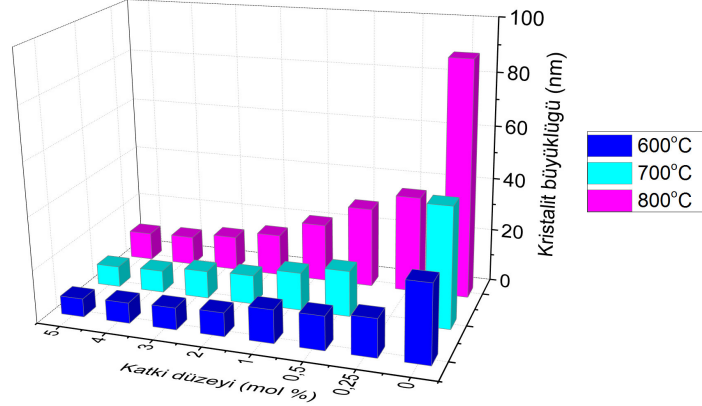


Şekil 4.30. Sol-jel ile üretilmiş ve 600°C'de ısıtılmış Sm katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.



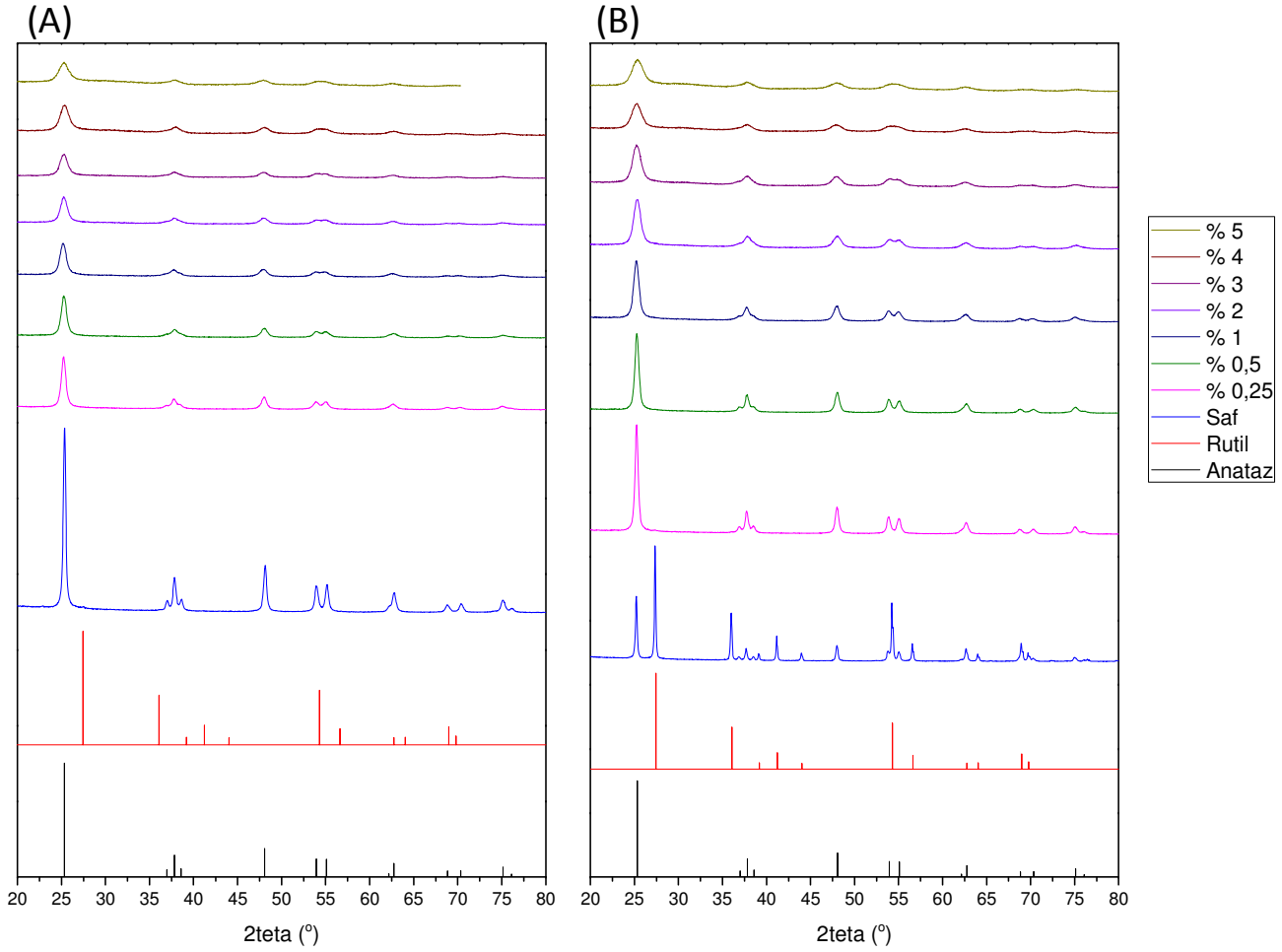
Şekil 4.31. Sol-jel ile üretilmiş ve (A) 700 (B) 800°C'de ısıl işlem görmüş Sm katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.

Şekil 4.32'de bu tozların XRD desenlerinden Scherrer denkliği kullanılarak hesaplanmış kristalit büyüklüğü değerleri görülmektedir. Kristalit büyüklüklerinin katkı miktarıyla azaldığı ve ısı işlem sıcaklığı ile arttığı gözlenmektedir. Sm katkısının da anataz-rutil faz dönüşümü kinetiği üzerinde etkin olduğu bu bilgilerden anlaşılmaktadır.

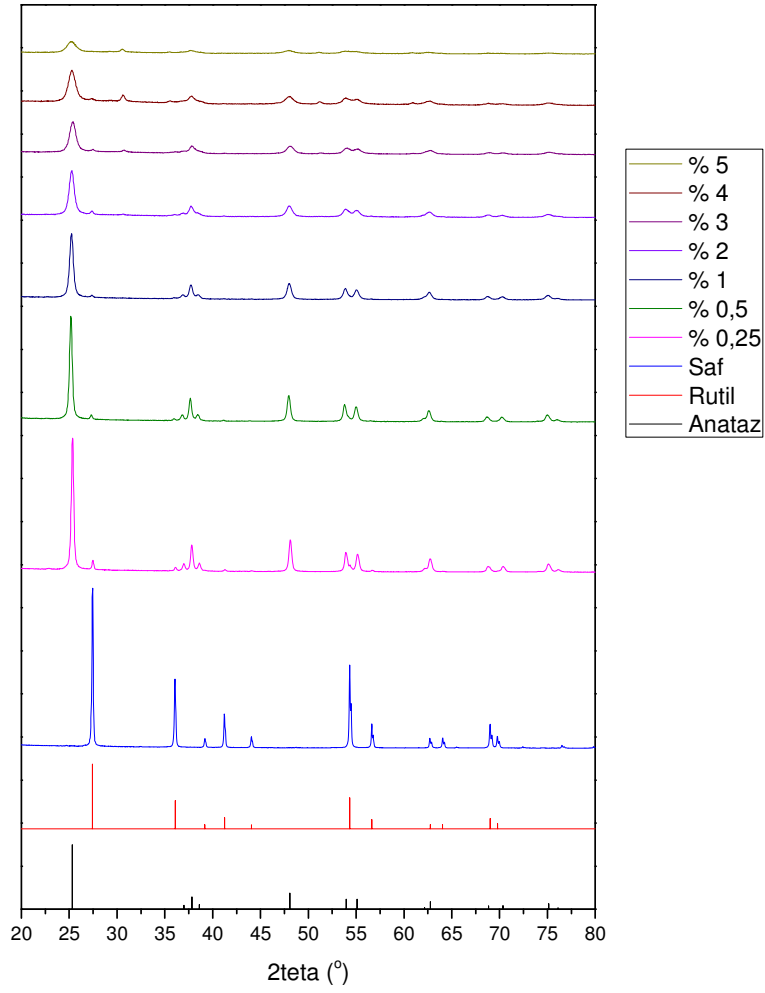


Şekil 4.32. Sol-jel ile üretilmiş ve 600-800°C aralığında ısı işlem görmüş Sm katkılı TiO₂tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış anataz kristalit büyüklükleri.

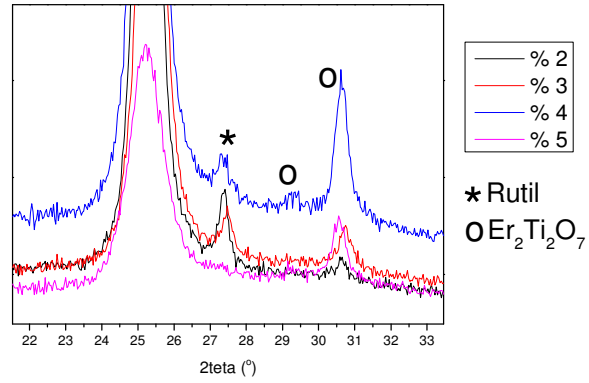
Sol-jel ile hazırlanmış 600, 700, 800, 900 ve 1000°C'de ısı işlem tabi tutulmuş Er katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri Şekil 4.33-4.39'da görülmektedir. Bu tozlarda 1000°C'de ısı işlem görmüş tozlar hariç ana faz anatazdır. 700°C'de ısı işlem görmüş katkılı tozların hiçbirinde (% 0,25 katkı düzeyi hariç) rutil fazına rastlanmamaktadır. Katkı miktarının artması ile anataz-rutil faz dönüşümünün kinetiğinin önemli ölçüde etkilendiği görülmektedir. 800°C'de ısı işlem görmüş tozlarda anataz ana faz olmak üzere her katkı düzeyinde rutil fazı da bulunmaktadır. Ayrıca bu sıcaklıkta % 2 katkı düzeyinden itibaren Er₂Ti₂O₇ fazının da oluştuğu XRD desenlerinden anlaşılmaktadır. 900°C'de ana faz olarak rutil görülmektedir. % 0,25, 0,5, 1 ve 2 katkı düzeylerinde görülen eser miktardaki anataz %3 katkı düzeyinden itibaren açık bir şekilde görülebilmektedir. Er₂Ti₂O₇ fazı tüm katkı düzeylerinde görülebilmektedir. 1000°C'de ana faz olarak rutil görülmektedir. Hiçbir katkı düzeyinde anataz fazına rastlanmamaktadır. Er₂Ti₂O₇fazı 900°C'de olduğu gibi tüm katkı düzeylerinde görülebilmektedir.



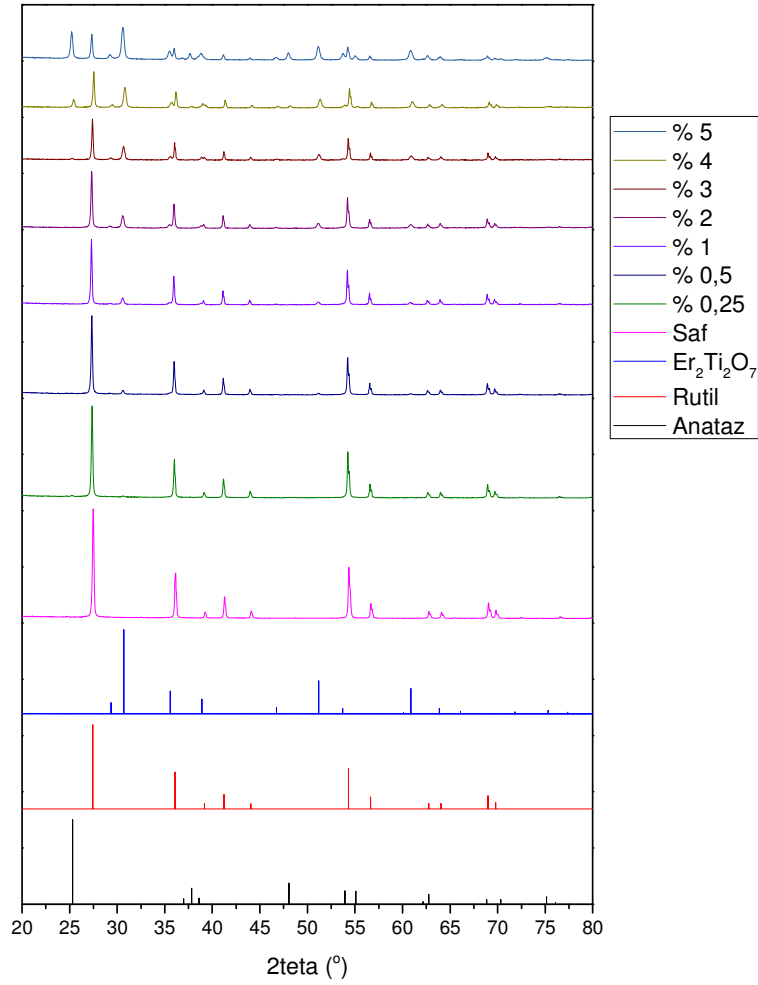
Şekil 4.33. Sol-jel ile üretilmiş ve (A) 600 (B) 700°C'de ısıtılmış Er katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.



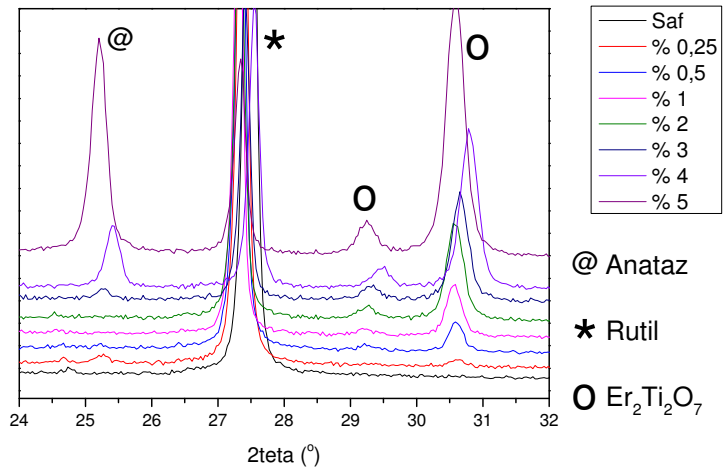
Şekil 4.34. Sol-jel ile üretilmiş ve 800°C'de ısıl işlem görmüş Er katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.



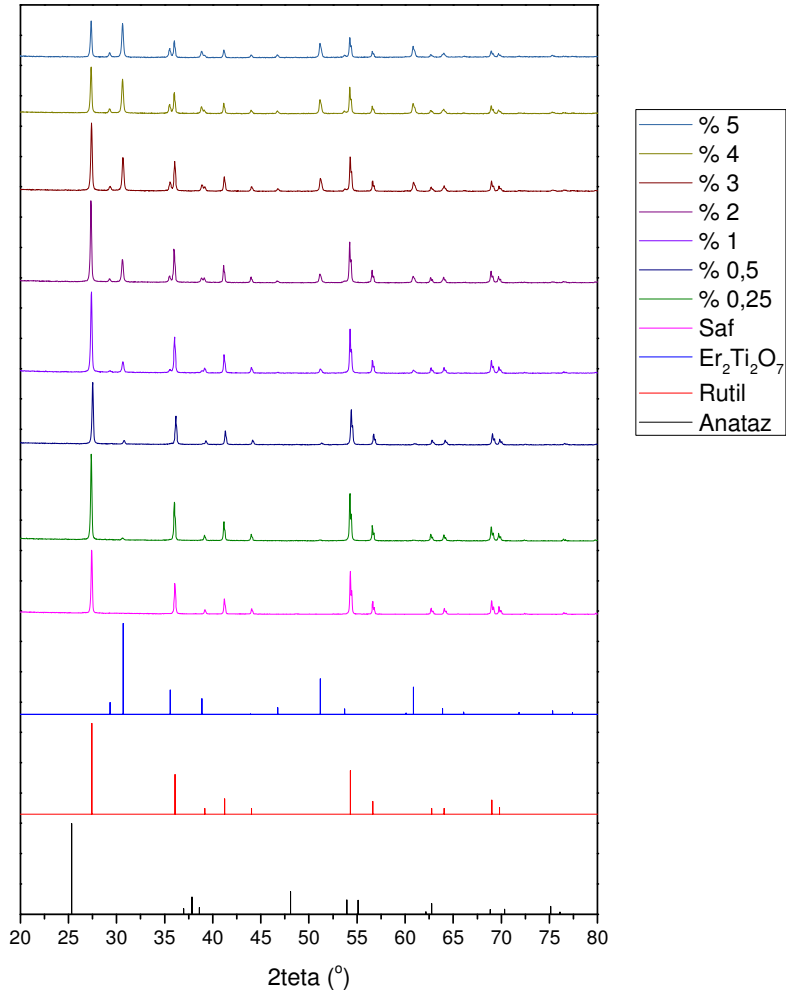
Şekil 4.35. Sol-jel ile üretilmiş ve 800°C'de ısıl işlem görmüş Er katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.



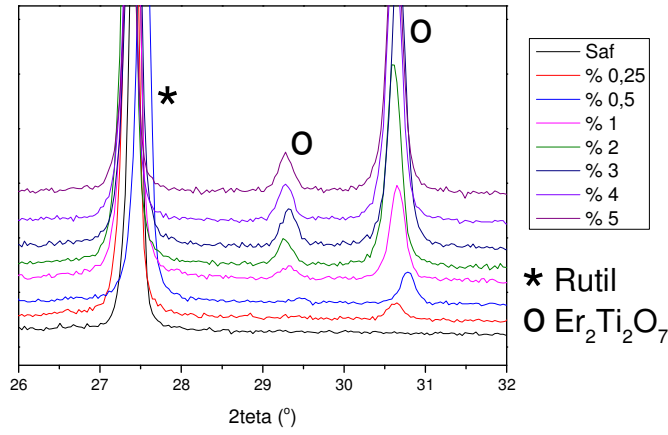
Şekil 4.36. Sol-jel ile üretilmiş ve 900°C'de ısıtılmış Er katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.



Şekil 4.37. Sol-jel ile üretilmiş ve 900°C'de ısıtılmış Er katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.

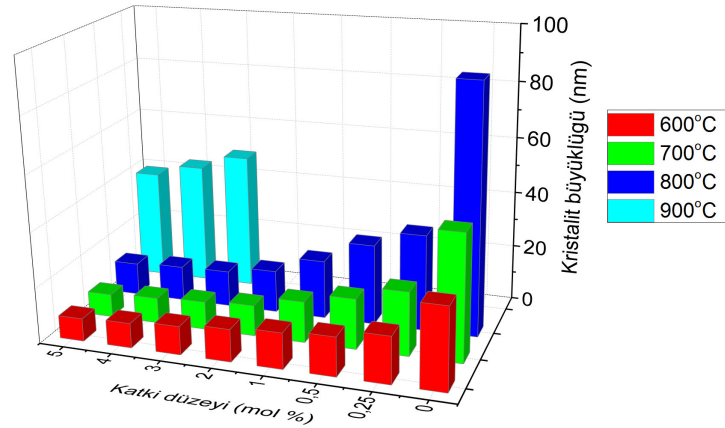


Şekil 4.38. Sol-jel ile üretilmiş ve 1000°C'de ısıl işlem görmüş Er katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.

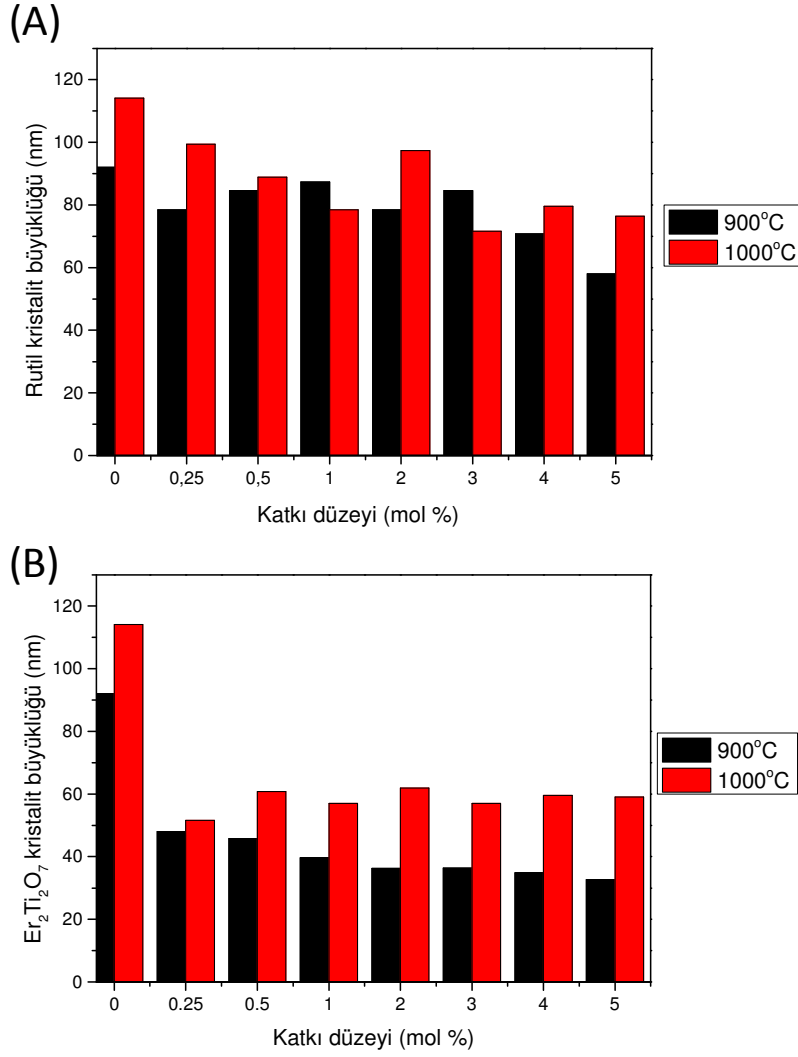


Şekil 4.39. Sol-jel ile üretilmiş ve 1000°C'de ısıl işlem görmüş Er katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.

Şekil 4.40 ve 4.41'de bu tozların XRD desenlerinden Scherrer denkliği kullanılarak hesaplanmış kristalit büyüklüğü değerleri görülmektedir. Kristalit büyüklüklerinin katkı miktarıyla azaldığı ve ısı işlem sıcaklığı ile arttığı gözlenmektedir. Er katkısının da anataz-rutil faz dönüşümü kinetiği üzerinde etkin olduğu bu bilgilerden anlaşılmaktadır. 900°C'de rutil kristalitleri % 1 katkı düzeyine kadar büyümektedir, bu katkı düzeyinden itibaren ise küçülme eğilimindedirler. Anataz fazına ait pikler ise her katkı düzeyinde görülmesine karşın % 3 katkı düzeyinden itibaren kristalit boyutu hesaplamaları yapılabilmektedir. Bu katkı düzeyinden itibaren ise anataz kristalitleri küçülmektedir. Bütün katkı düzeylerinde görülen $Er_2Ti_2O_7$ kristalitleri katkı miktarıyla küçülmektedir, ancak bu faza ait pik şiddetleri katkı miktarıyla artış göstermektedir. Katkı miktarıyla $Er_2Ti_2O_7$ kristalitlerinin sayıca arttığı ancak tüm fazlara ait kristalit büyüklüklerinin azaldığı görülmektedir. 1000°C'de rutil kristalitleri % 2 katkı düzeyine kadar küçülmektedir, bu katkı düzeyinde ise artış görülmektedir. % 3 katkı düzeyinde 59 nm'ye düşmekte ve % 4 ve 5 katkı düzeyinde 65 nm civarında sabitlenmektedir. Bütün katkı düzeylerinde görülen $Er_2Ti_2O_7$ kristalitleri katkı miktarıyla fazla değişim göstermemektedir ve büyüklükleri 45 ± 3 nm civarındadır.

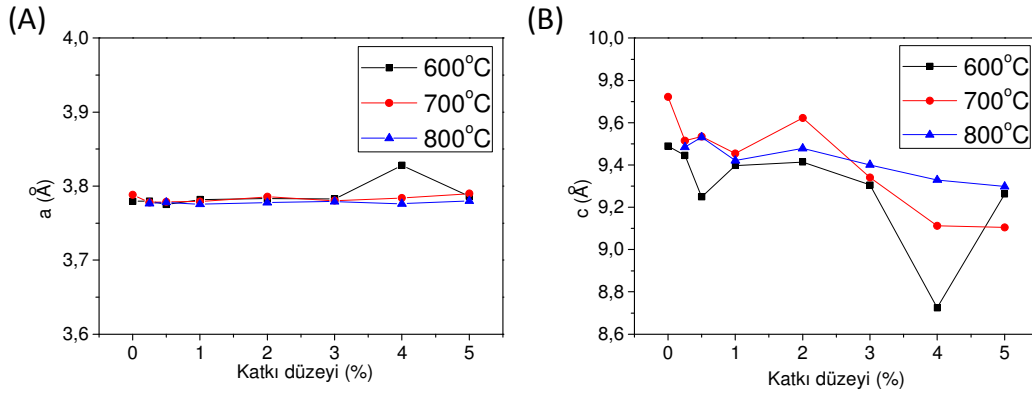


Şekil 4.40. Sol-jel ile üretilmiş ve 600-1000°C aralığında ısı işlem görmüş Er katkılı TiO_2 tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış anataz kristalit büyüklükleri.



Şekil 4.41. Sol-jel ile üretilmiş ve 900 ve 1000°C aralığında ısıl işlem görmüş Er katılı TiO₂tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış (A) Rutil ve (B) Er₂Ti₂O₇ kristalit büyüklükleri.

Sol-jel ile üretilmiş ve 600-800°C aralığında ısıl işlem görmüş Er katılı TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kafes parametreleri Şekil 4.42'de görülmektedir. Katkı miktarı ile a değerleri değişmezken c değerlerinde azalmanın olduğu görülmüştür. Pr katkısı için yapılan yorumlar Er katkısı için de geçerliliğini korumaktadır.



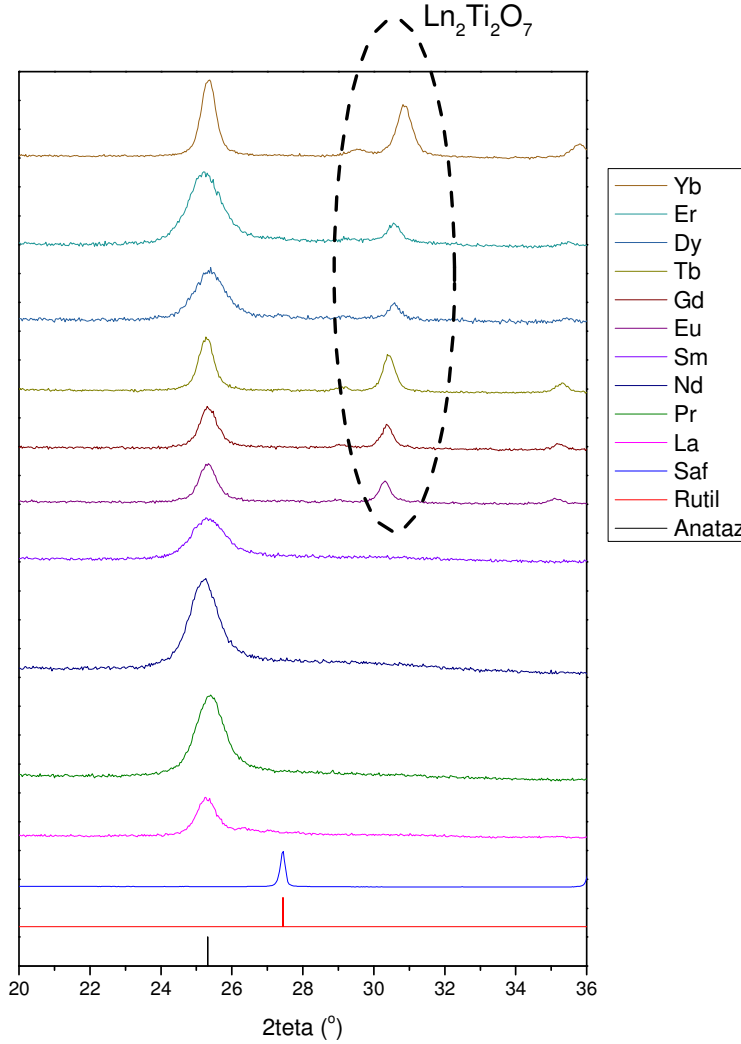
Şekil 4.42. Sol-jel ile üretilmiş ve 600-800°C aralığında ısıtılmış Er katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kafes parametreleri (A) a ve (B) c.

NTE'nin iyonik çapları Tablo 4.3'te, sol-jel ile üretilmiş ve 800°C'de ısıtılmış 5 % NTE katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri Şekil 4.43'te görülmektedir. İyonik çapları sırasıyla La > Pr > Nd > Sm > Eu > Gd > Tb > Dy > Er > Yb olan NTE'leri katkı sol-jel TiO₂ tozlarında % 5 katkı düzeyinde Ln₂Ti₂O₇ fazlarının oluşabildiği bu desenlerden anlaşılmaktadır. Bu fazların oluşabilmesi için kritik bir iyonik büyüklüğün olduğu görülmektedir. Ln₂Ti₂O₇ fazının Eu'dan yani 108,7 pm'den itibaren oluştuğu görülmektedir. Bu bulgulara göre NTE iyonik çapı düştükçe Ln₂Ti₂O₇ fazı oluşma olasılığı artmaktadır.

Tablo 4.3. NTE'lerinin iyonik büyüklükleri.

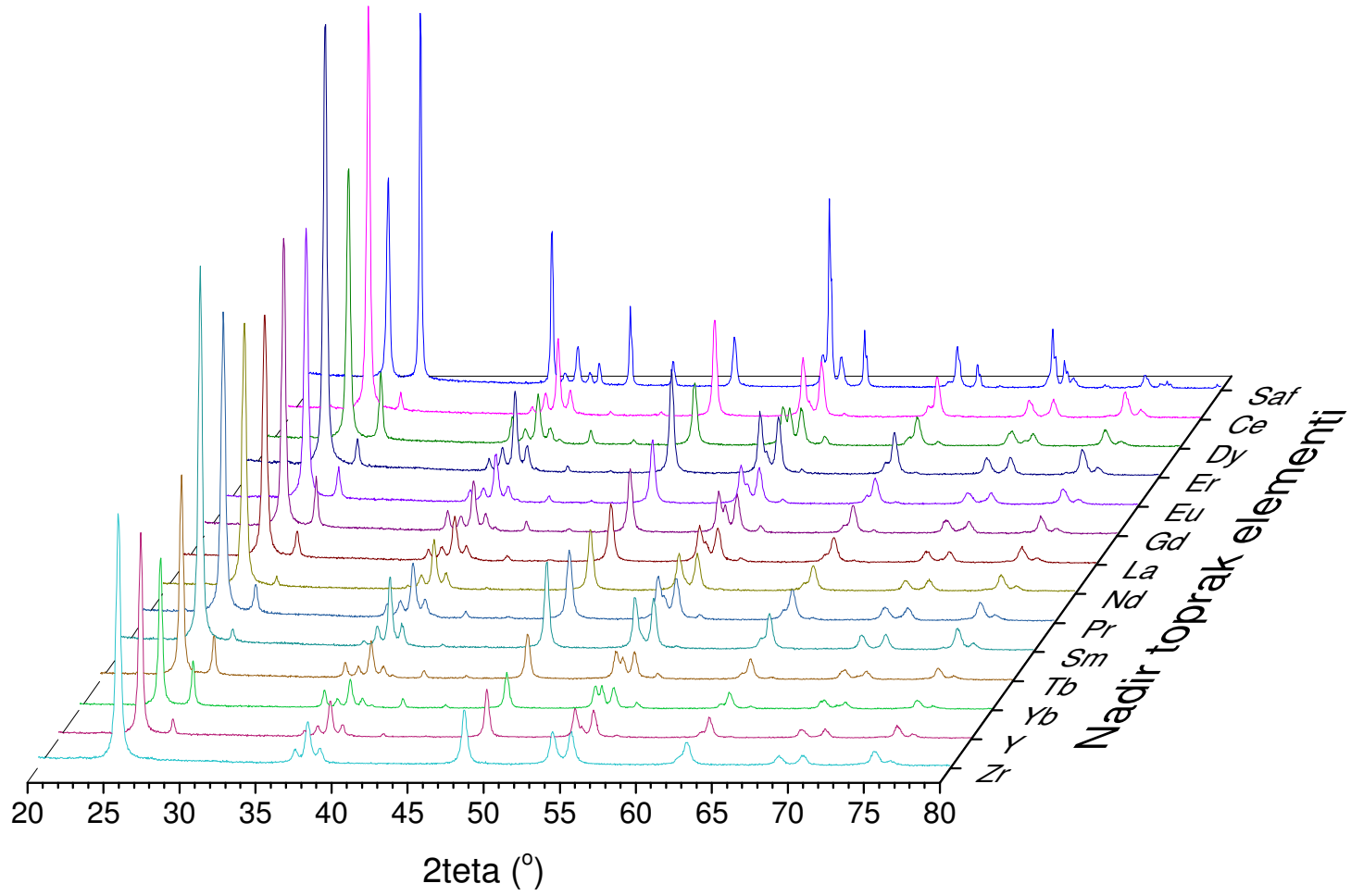
NTE	İyonik çap (pm)
La	117,2
Pr	113
Nd	112,3
Sm	109,8
Eu	108,7
Gd	107,8
Tb	106,3
Dy	105,2
Er	103
Ce*	101
Yb	100,8

* Ce +4 ve +3 değerliği aldığından ve CeO₂ oluşturduğundan dolayı değerlendirme dışı bırakılmıştır.

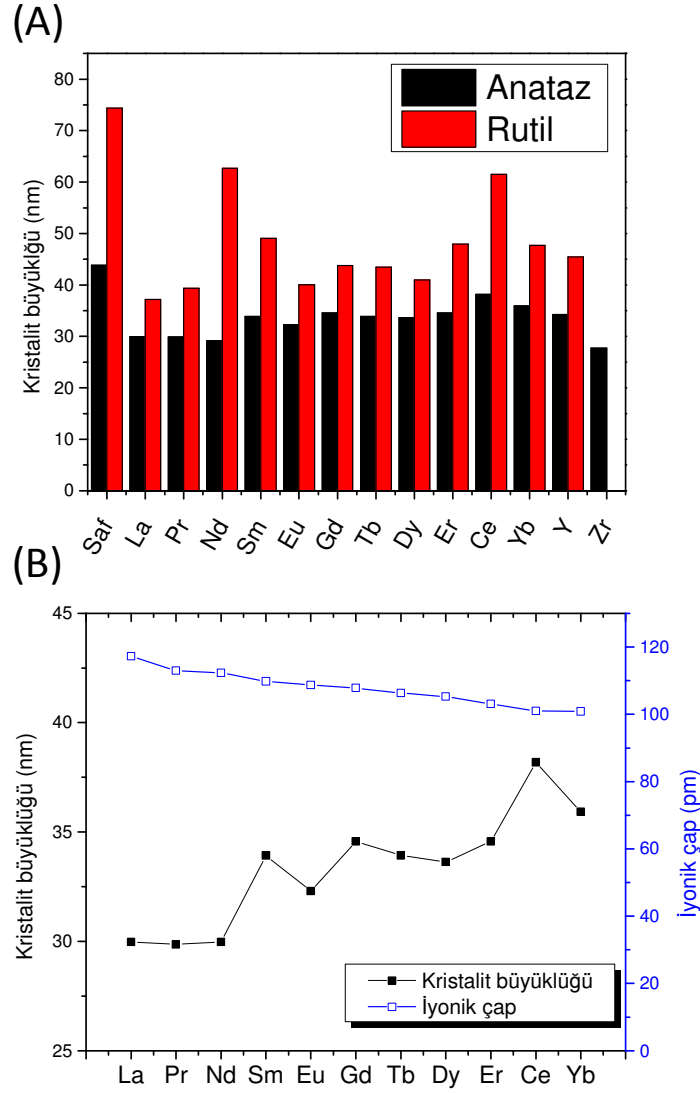


Şekil 4.43. Sol-jel ile üretilmiş ve 800°C'de ısıl işlem görmüş % 5 NTE katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.

Sol-jel ile üretilmiş ve 700°C'de ısıl işlem görmüş % 0,1 NTE katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri Şekil 4.44'te verilmektedir. Bu tozların tamamında anataz ana faz olarak ortaya çıkmaktadır. Zr (NTE olarak kabul edilmemektedir) hariç tüm katkılarda rutil fazı görülmektedir. Sol-jel ile üretilmiş ve 700°C'de ısıl işlem görmüş % 0,1 NTE katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kristalit büyüklükleri katkı tipine ve katkı iyonik çapına göre değişimi Şekil 4.45'te verilmektedir. NTE katkısı % 0,1 düzeyinde (görece düşük) olmasına rağmen anataz-rutil faz dönüşümünün bu katkılarla oldukça geciktirildiği anlaşılmaktadır. Rutil fazının baskının olduğu saf TiO₂ yapısı NTE katkısıyla rutil fazının nadir duruma geçtiği bir yapıya dönüşmektedir. Rutil kristalitlerinin büyüklükleri katkı ile yarıya kadar düşmektedir ve sayılarının oldukça azaldığı pik şiddetlerinin azalmasından anlaşılmaktadır.



Şekil 4.44. Sol-jel ile üretilmiş ve 700°C'de ısıtılmış ve % 0,1 NTE katkı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.



Şekil 4.45. Sol-jel ile üretilmiş ve 700°C'de ısıl işlem görmüş % 0,1 NTE katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış anataz kristalit büyüklüklerinin (A) Katkı tipine ve (B) katkı iyonik çapına göre değişimi.

Sol-jel ile hazırlanmış NTE katkılı TiO₂ tozlarının sıcaklık-kompozisyon düzlemindeki faz dağılımı Tablo 4.4'te verilmektedir. Tüm katkı tiplerinde ve katkı düzeylerinde 400, 500 ve 600°C'de ısıl işlem görmüş tozlarda anataz tek fazdır. Ancak %5 Nd katkısında amorf yapı görülmektedir. 700°C ısıl işlem sıcaklığına kadar anataz tek faz olarak ortaya çıkmaktadır. 700°C'de rutil fazı Ce katkısında % 0,5'e kadar, Dy ve Er katkısında % 0,25, Nd, Pr ve Sm katkısında % 0,1'e kadar rastlanmaktadır ve Nd-Ce katkıli tozlarda rutil fazı bulunmamaktadır. 800°C'de düşük Nd katkı miktarlarında (%0,4'e kadar) rutil fazına rastlanırken, bu sınır değer Ce katkısı için %3, Dy ve Er katkısı için % 5, Pr katkısı için % 2,

Sm katkısı için % 3'tür. Birlikte katkılı tozlarda ise bu sıcaklıkta rutil fazına yalnız %0,5 katkı miktarında rastlanmaktadır. NTE fazlarına ise ancak 800°C'de Ce katkısı için % 4, Nd katkısı için % 10, Nd-Ce birlikte katkısı için % 20, Dy katkısı için % 3, Er katkısı için % 2 katkı seviyesinde rastlanmıştır. 800°C'de % 5 katkı düzeyinde de Pr ve Sm katkısında bu fazlara rastlanmamıştır. 900 ve 1000°C'de de hazırlanan Er katkılı tozlarda her katkı düzeyinde Er oksit fazlarına rastlanmıştır. 1000°C'deki tozlarda anataz fazına rastlanmamıştır. Bu tabloya göre Nd, Sm ve Pr katkısının anataz-rutil faz dönüşümü kinetiği üzerinde Ce, Er ve Dy katkısına göre daha etkin olduğu, faz dönüşümü gecikmesinin Nd, Sm ve Pr katkısında daha fazla olduğu söylenebilir.

Tablo 4.4. Katkılı TiO₂ tozlarının sıcaklık-kompozisyon düzlemindeki faz dağılımı.

(A) Nd₂O₃

Sıcaklık (°C)	800	R	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	A	A	A	A	A	A	An
	700	Ar	Ar	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	aG
	600	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	aG
	500	A			A			A	A	A	A	A	aG	
	400	A			A			A	A	A	A	A	G	
	50	G			G			G	G	G	G	G	G	
		0	0,1	0,2	0,25	0,3	0,4	0,5	1	2	3	4	5	10
	Katkı miktarı (% mol oksit)													

(B) CeO₂

Sıcaklık (°C)	800	R	aR	Ar	Ra	Ar	Ar	Ar	Ar	A	Ar	As	As	As
	700	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	A	A	A	A	A	As
	600	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	500	A			A			A	A	A	A	A	A	
	400	A			A			A	A	A	A	A	A	
	50	G			G			G	G	G	G	G	G	
		0	0,1	0,2	0,25	0,3	0,4	0,5	1	2	3	4	5	10
	Katkı miktarı (% mol oksit)													

(C) Nd₂O₃-CeO₂

Sıcaklık (°C)	800	R	Ar	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	Ans
	700	Ar	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	600	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		0	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20
	Katkı miktarı (% mol oksit)													

(D) Dy₂O₃

Sıcaklık (°C)	800	R	Ar	Ar	Ar	Ar	Ard	Ard	Ard
	700	Ar	Ar	A	A	A	A	A	A
	600	A	A	A	A	A	A	A	A
	500	A	A	A	A	A	A	A	A
	400	A	A	A	A	A	A	A	A
	50	G	G	G	G	G	G	G	G
		0	0,25	0,5	1	2	3	4	5
	Katkı miktarı (% mol oksit)								

(E) Pr₂O₃

Sıcaklık (°C)	800	R		Ar	Ar	Ar	Ar	A	A	A
	700	Ar	Ar	A	A	A	A	A	A	A
	600	A		A	A	A	A	A	A	A
	50	G		G	G	G	G	G	G	G
		0	0,1	0,25	0,5	1	2	3	4	5
	Katkı miktarı (% mol oksit)									

(F) Sm₂O₃

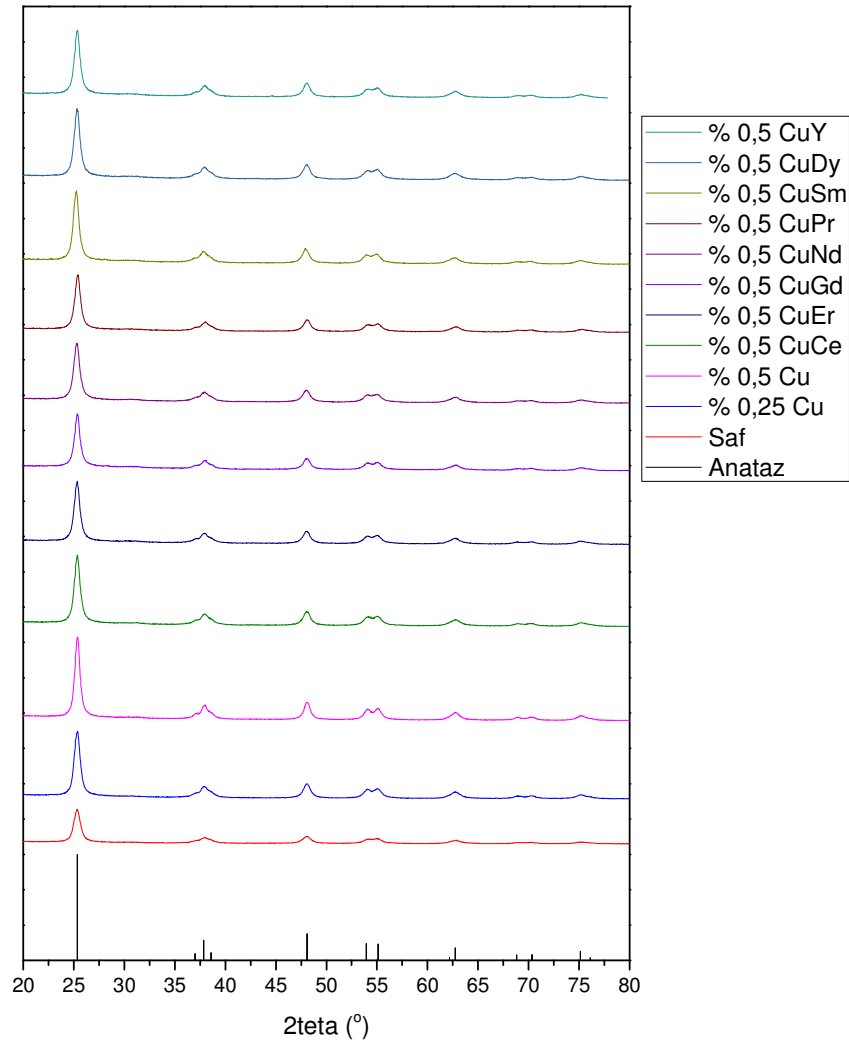
Sıcaklık (°C)	800	R		Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	A	A
	700	Ar	Ar	A	A	A	A	A	A	A
	600	A		A	A	A	A	A	A	A
	50	G		G	G	G	G	G	G	G
		0	0,1	0,25	0,5	1	2	3	4	5
	Katkı miktarı (% mol oksit)									

(G) Er₂O₃

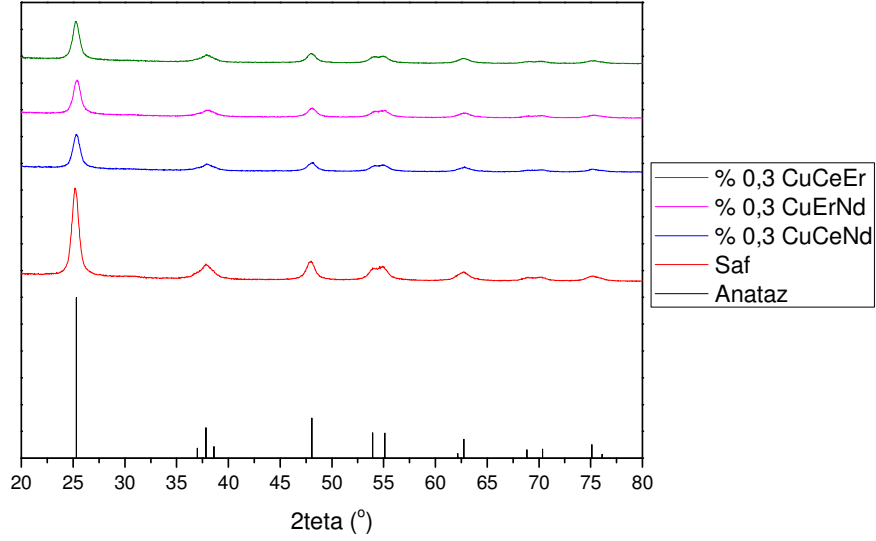
Sıcaklık (°C)	1000	R	Re	Re	Re	Re	Re	Re	RE
	900	R	aRe	Re	Re	Re	aRe	aRe	aRe
	800	R	Ar	Ar	Ar	Are	Are	Are	Ae
	700	Ar	Ar	A	A	A	A	A	A
	600	A	A	A	A	A	A	A	A
	50	G	G	G	G	G	G	G	G
		0	0,25	0,5	1	2	3	4	5
	Katkı miktarı (% mol oksit)								

A: Anataz, R: Rutil, N: Neodmiyum oksit fazları, S: Seryum oksit fazları, D: Dysporsiyum oksit fazları, E: Örbiyum oksit fazları, G: Glassy
Büyük harf: Ana faz, Küçük harf: Düşük miktardaki faz

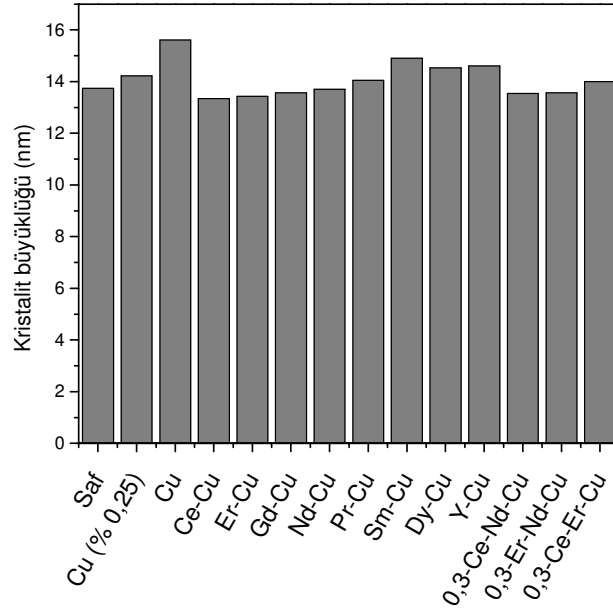
Şekil 4.46 ve 4.47'de 400°C'de ısıtılmış Cu-NTE ve Cu-NTE-NTE birlikte katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri görülmektedir, Şekil 4.48'de ise bu desenlerden Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmış kristalit büyüklükleri verilmektedir, Bu tozların tamamında anataz tek faz olarak görülmektedir, Aynı ısıtılma sıcaklığı için bakır katkısının artması ile kristalit büyüklüklerinin arttığı görülmektedir, Bakır katkısının nadir toprak elementi katkısının aksine anataz-rutil fazı dönüşümünü hızlandırdığı ve daha düşük sıcaklıklarda anatazın rutil fazına dönüşmesine neden olduğu anlaşılmaktadır, Bakırla birlikte katkılanan nadir toprak elementi tipinin kristalit büyüklüğüne etkisi incelendiğinde samaryum katkısı dışındaki katkılarda kristalit büyüklüklerinin 13-14 nm aralığında olduğu görülmektedir,



Şekil 4.46. Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıtılmış Cu-NTE birlikte katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.



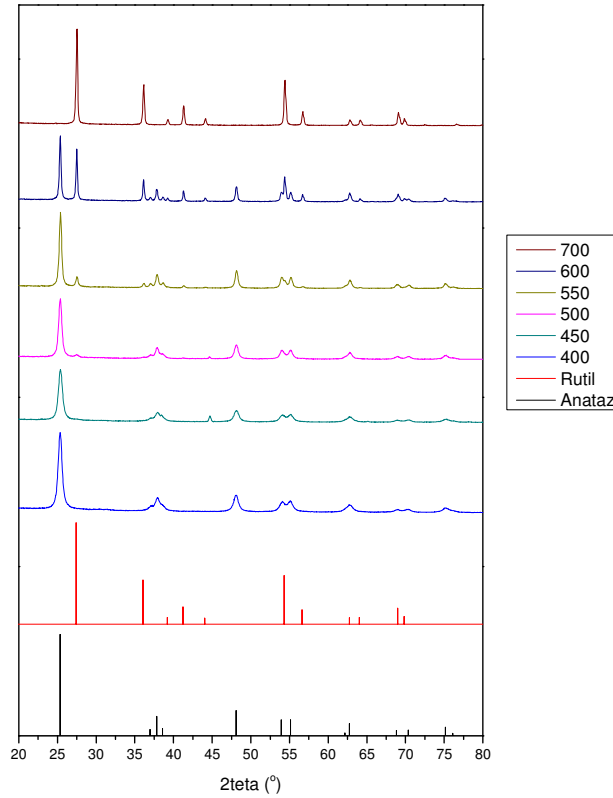
Şekil 4.47. Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıl işlem görmüş Cu-NTE-NTE birlikte katkı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.



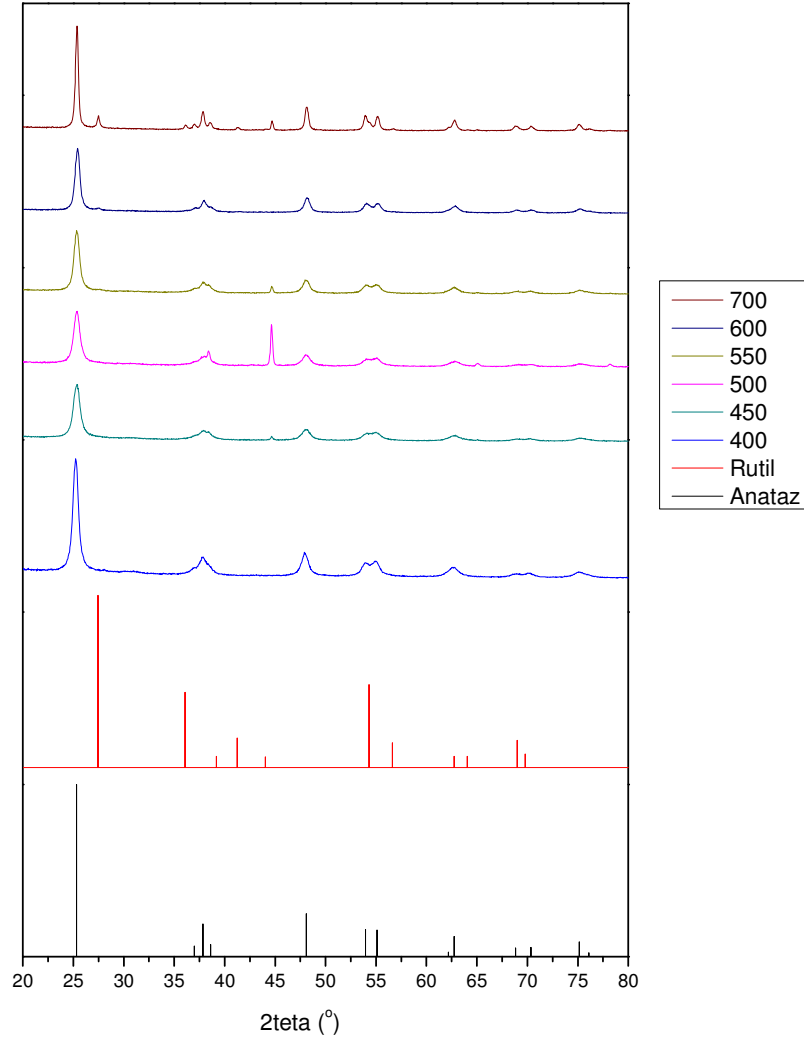
Şekil 4.48. Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıl işlem görmüş % 0,5 Cu-NTE birlikte katkı TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış anataz kristalit büyüklükleri.

% 0,5 Cu katkı ve Sm-Cu birlikte katkı farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş sol-jel ile hazırlanmış TiO₂ tozlarının XRD desenleri ve bu desenlerden hesaplanmış kristalit büyüklükleri Şekil 4,49, 4,50, 4,51'de ve Tablo 4,5'te görülmektedir, NTE-Cu birlikte katkısının ve ısıl işlem sıcaklığının anataz-rutil faz dönüşümü üzerindeki etkisinin incelenmesi

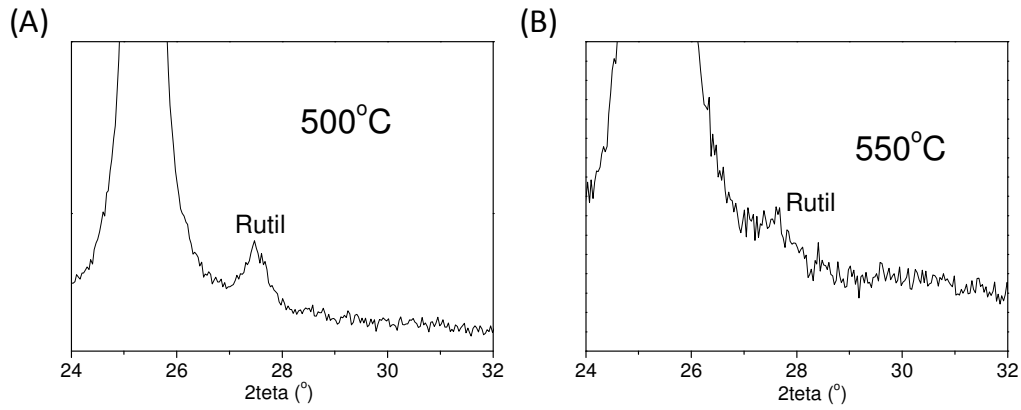
amacı ile Sm seçilmiştir, Rutil fazına yalnız Cu katkılı tozlarda 450°C'den itibaren rastlanmakta ancak Sm-Cu katkılı tozlarda rutil fazı 550°C'den itibaren eser miktarlarda oluşmaya başlamaktadır, Daha önceki bulgularımıza göre ise saf TiO₂ tozlarında rutil fazına ancak 600°C'den yüksek sıcaklıklarda rastlanmaktadır, Yalnız Cu katkılı tozların kristalit büyüklüklerinin ise birlikte katkılı tozlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir, Bu bulgular ışığında Cu katkısının anataz-rutil faz dönüşümünü, NTE'lerinin aksine, saf TiO₂'teki anataz-rutil faz dönüşüm sıcaklıklarından daha düşük sıcaklıklara çektiği düşünülmektedir, NTE'leri anataz-rutil faz dönüşümünü yavaşlatırken, Cu hızlandırmaktadır. **İyon çapı Ti⁺⁴ (68 pm) ile benzer olan Cu⁺² (73 pm) katkı sonucu kafes yapısında yer alan noktalarında konuşlanması muhtemeldir. Değerlik düşüklüğünden ötürü bunun sonucunda yapıda oksijen boşlukları oluşması beklenir. Var olan oksijen boşlukları anataz-rutil faz dönüşümünde iyonik yayınımlı kolaylaştırıp faz dönüşümünün daha düşük sıcaklıklarda daha hızlı bir şekilde oluşmasını sağlaması beklenebilir.** Bu olgu sayesinde TiO₂'in faz yapısı NTE-Cu oranını ve ısı işlem sıcaklığını değiştirerek istenildiği gibi tasarlanabilecektir.



Şekil 4.49. Sol-jel ile üretilmiş ve 400-700°C aralığında ısı işlem görmüş Cu katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.



Şekil 4.50. Sol-jel ile üretilmiş ve 400-700°C aralığında ısıl işlem görmüş Sm-Cu birlikte katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.



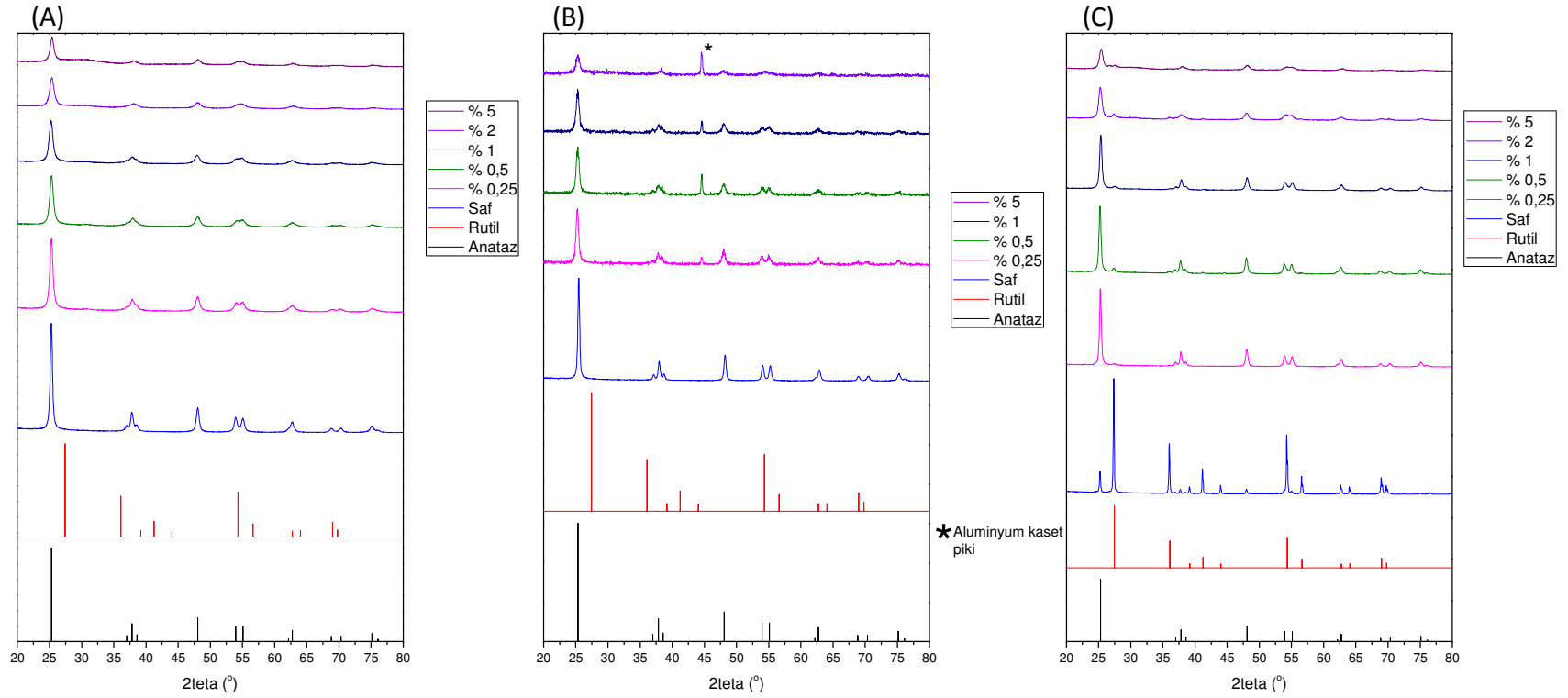
Şekil 4.51. Sol-jel ile üretilmiş ve (A) 500°C ısıl işlem görmüş Cu katkılı TiO₂ (B) 550°C ısıl işlem görmüş Sm-Cu birlikte katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.

Tablo 4.5. Sol-jel ile hazırlanmış Cu ve Cu-Sm birlikte katkıli TiO₂ tozlarının kristalit büyüklükleri.

Sıcaklık (°C)	Kristalit büyüklüğü (nm)	
	Cu	Cu-Sm
400	15,61	14,91
450	14,83	12,89
500	18,61	14,02
550	24,12	15,34
600	40,57 (A) / 54,66 (R)	17,09
700	46,7 (R)	28,30

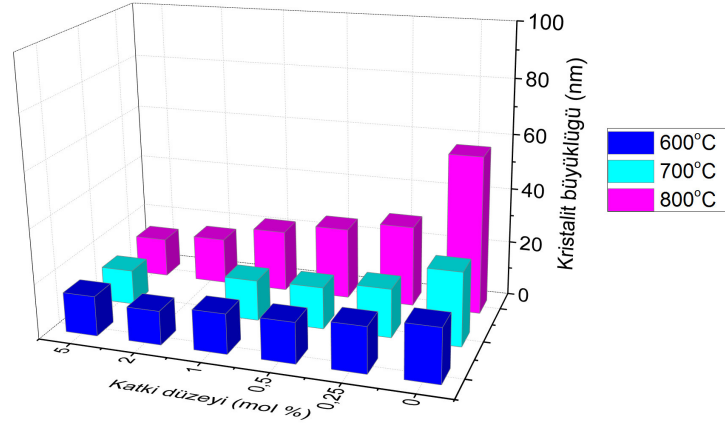
4.1.4.Sülfat Kimyasal Çöktürme ile Hazırlanmış NTE katkıli TiO₂ Tozları

Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış 600, 700 ve 800°C'de ısıtılma tabii tutulmuş Nd katkıli TiO₂ tozlarının XRD desenleri Şekil 4.52'de görülmektedir. Bu tozlarda da sol-jel ile hazırlanan tozlarda olduğu gibi anataz ana fazdır. Katkı miktarının artmasıyla kristalinite azalma görülmektedir. 700°C'de tüm katkı düzeylerinde anataz fazından başka faz görülmemektedir. 800°C'de ısıtılma görmüş tozların tamamında rutil fazı bulunurken bu tozlarda neodmiyum oksitin herhangi bir fazına rastlanmamaktadır.



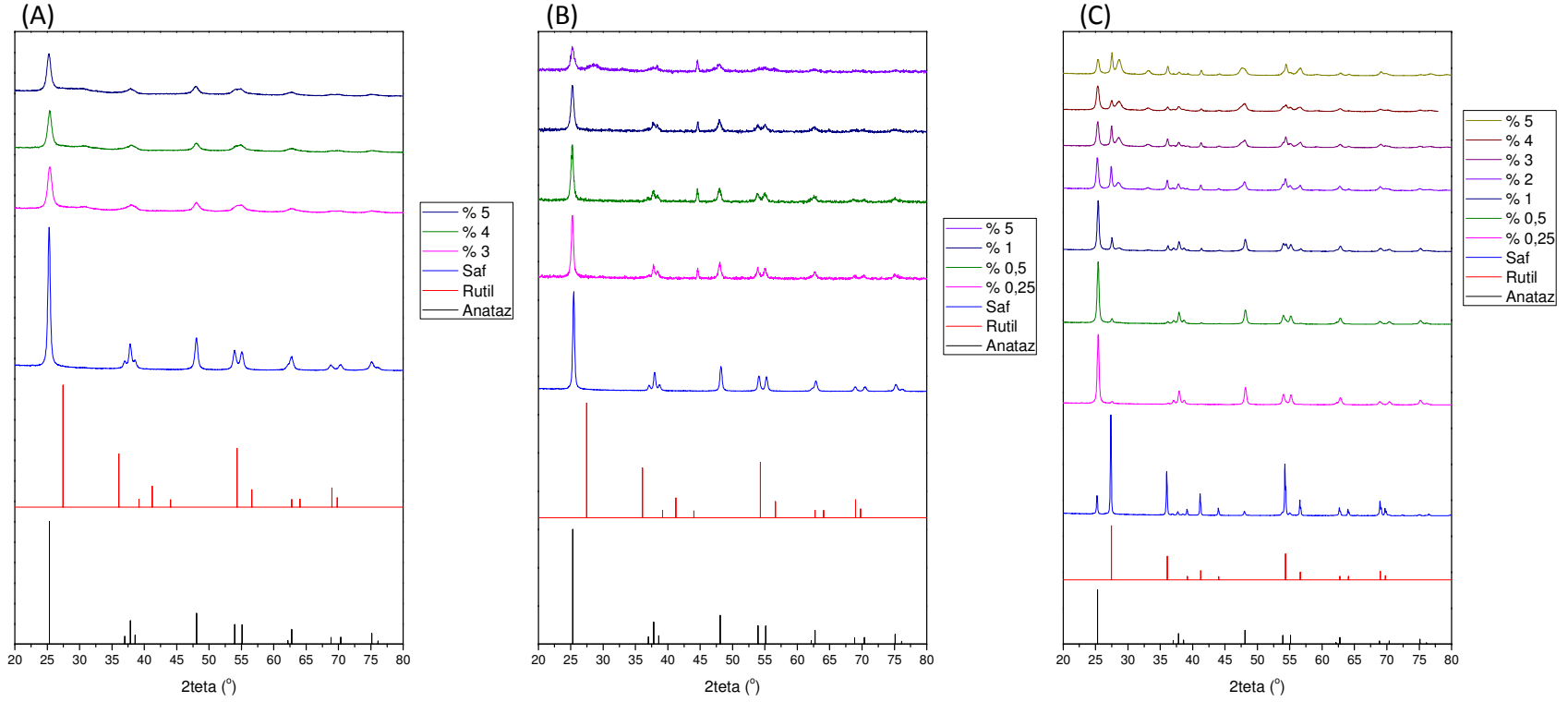
Şekil 4.52. Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış (A) 600 (B) 700 (C) 800°C'de ısıtılmış Nd katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.

Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış 600-800°C aralığında ısıtılmış Nd katkıli TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kristalit büyüklükleri Şekil 4.53'te verilmektedir. Kristalit büyüklükleri katkı miktarıyla azalmakta, ısıtılma sıcaklığıyla artmaktadır. Özellikle 700 ve 800°C'de kristalit büyüklüklerinin sol-jel ile hazırlanan tozlara göre daha düşük düzeyde olduğu görülmektedir. Sülfat iyonlarının da anataz-rutil faz dönüşümünü etkilediği bu bulgulardan anlaşılmaktadır.

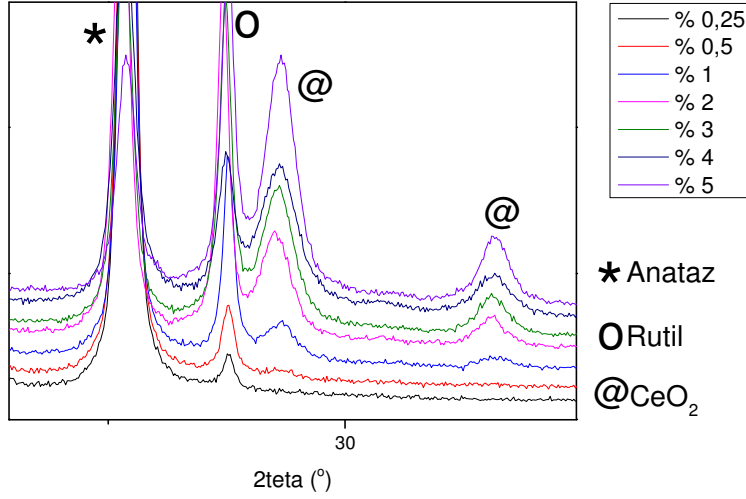


Şekil 4.53. Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış 600-800°C aralığında ısıtılmış Nd katkıli TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kristalit büyüklükleri.

Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış 600, 700 ve 800°C'de ısıtılmış Ce katkıli TiO₂ tozlarının XRD desenleri Şekil 4.54 ve 4.55'te görülmektedir. Bu tozlarda da sol-jel ile hazırlanmış tozlarda olduğu gibi anataz ana fazdır. 600°C ve 700°C'de tüm tozlarda yalnız anataz görülürken, sol-jel hazırlanan 700°C'deki tozlarda % 0,5 katkı düzeyine kadar rutil fazına rastlanmaktaydı. Bu durum La-Ti piroklorlarında olduğu gibi yapıda kalan sülfat iyonlarının faz evrimini daha da fazla geciktirdiğini göstermektedir. 800°C de ısıtılmış saf sol-jel TiO₂ tozunda yapı saf rutil fazındayken çöktürme tozunda aynı sıcaklıkta rutil ana fazının yanı sıra anataz da mevcuttur. Rutil fazının 800°C'de ısıtılmış tüm katkıli tozlarda olduğu görülmektedir. Sol-jelle hazırlanmış tozlarda bu ancak % 3 katkı miktarına kadar görülmektedir. Katkı miktarıyla kristalinite azalma görülmektedir. Sol-jelle hazırlanmış tozlardan farklı olarak 800°C'de ısıtılmış tozlarda kübik seryum oksit fazına % 0,5 katkı miktarından itibaren rastlanmaktadır.

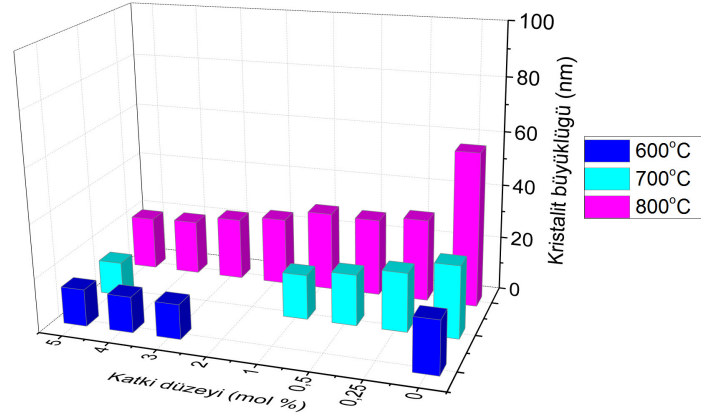


Şekil 4.54. Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış (A) 600 (B) 700 (C) 800°C'de ısıl işlem görmüş Ce katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.



Şekil 4.55. Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış 800°C'de ısı işlem görmüş Ce katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri.

Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış 600-800°C aralığında ısı işlem görmüş Ce katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kristalit büyüklükleri Şekil 4.56'da verilmektedir. Kristalit büyüklükleri katkı miktarıyla azalmakta, ısı işlem sıcaklığıyla artmaktadır. Kristalit büyüklükleri her katkı düzeyi ve sıcaklık için Nd katkılı tozlardan daha büyük değerlere sahiptir. Bu değerler sol-jel ile hazırlanmış tozlara göre ise Nd katkılı tozlarda olduğu gibi daha küçüktür.

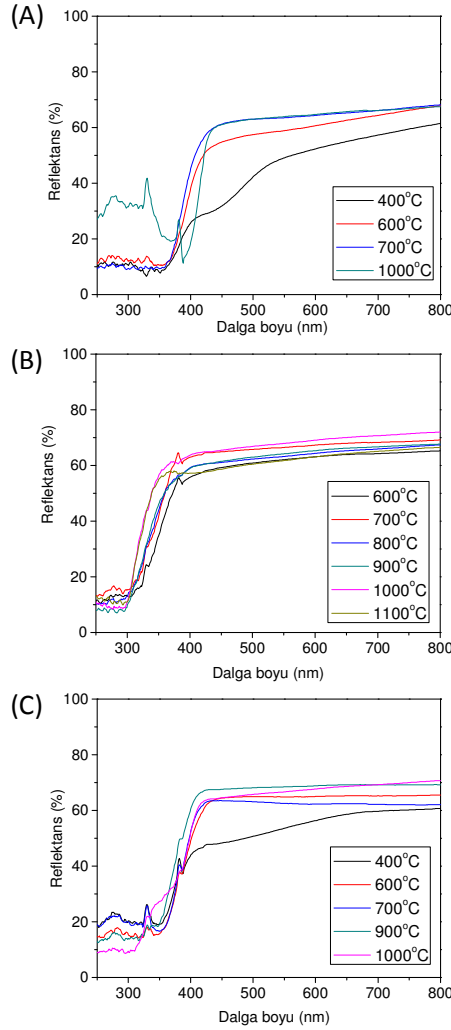


Şekil 4.56. Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış 600-800°C aralığında ısı işlem görmüş Ce katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenlerinden hesaplanmış kristalit büyüklükleri.

4.2 Hazırlanan Tozların Optik Karakterizasyonları

4.2.1 Sülfat Kimyasal Çöktürme ile Hazırlanmış Lantanyum-Titanyum Piroklor Tozları

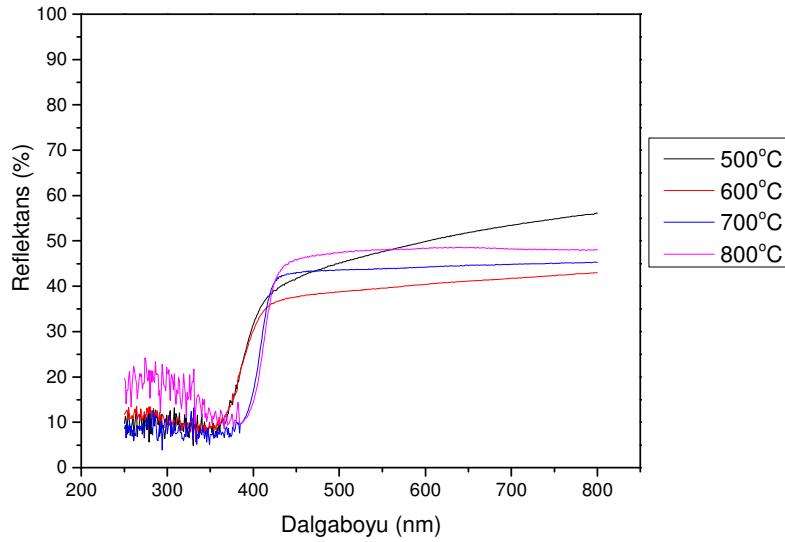
Şekil 4.57'de saf TiO_2 ve saf oldukça yakın oldukları düşünülen $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ve $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ nanokompozit tozlarının farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş örneklerinin UV-VIS DRS davranışları görülmektedir. Hazırlanan saf TiO_2 tozlarının UV-VIS DRS davranışları literatürdeki saf TiO_2 davranışları ile örtüşmektedir. 1000°C de olduğu gözlemlenen rutil fazının optik soğurma spektrumunun UV bölgeden görünür bölgeye kaydığı bilinmektedir ve bu davranış proje kapsamında hazırlanan tozlarda da görülmüştür. $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ nanokompozit tozlarının ışığı soğurma davranışlarının TiO_2 'a göre daha çok UV bölgeye doğru kaydığını göstermiştir.



Şekil 4.57. Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış belirtilen sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş La-Ti piroklor tozların UV-VIS DRS davranışları (a) saf TiO_2 (b) $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (c) $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$.

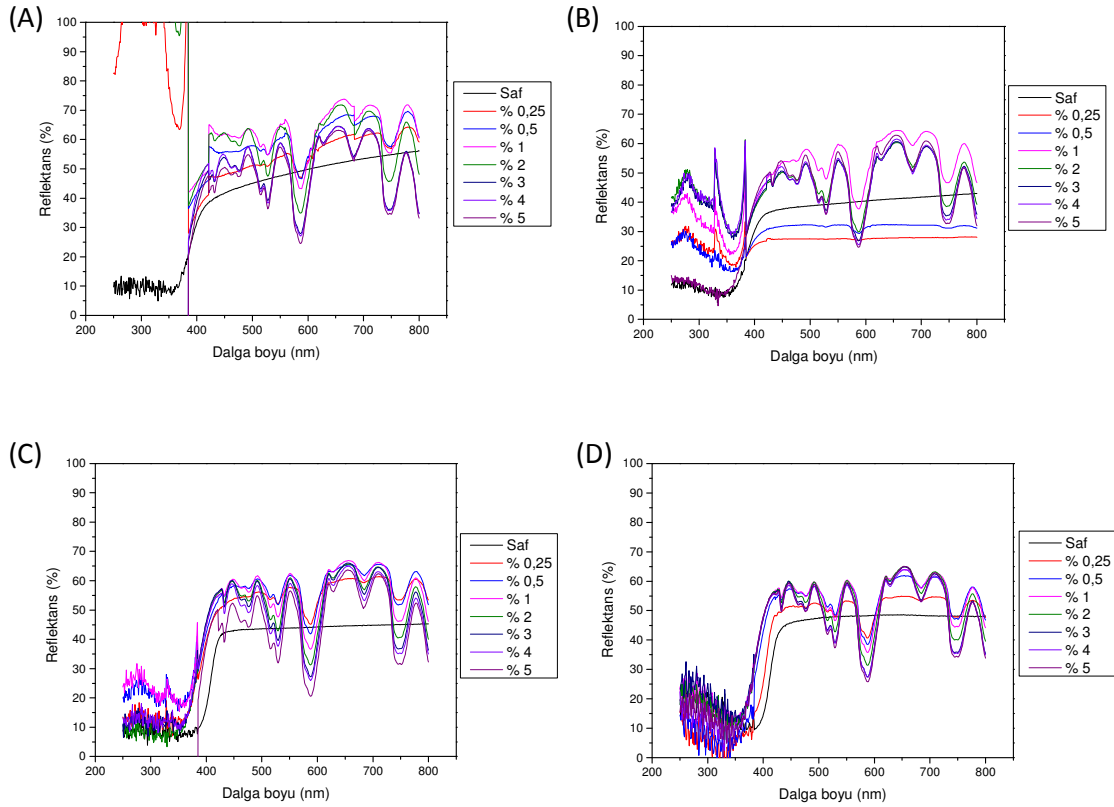
4.2.3 Sol-jel ile Hazırlanmış NTE Katkılı TiO₂ Tozları

Sol-jel ile hazırlanmış ve 500-800°C aralığında ısıl işlem görmüş saf TiO₂ tozların UV-VIS DRS davranışları Şekil 4.58'de görülmektedir. 500 ve 600°C'de saf anataz fazının bulunmasından dolayı bu tozlarda enerji olarak 3.2 eV'a denk gelen 385 nm dalga boyu civarında abzorbans başlamaktadır. 700 ve 800°C'de ise abzorbans daha uzun dalga boylarına yani daha düşük enerjiye (rutil için bant genişliği 3.0 eV, 413 nm) kaymıştır (red shift: kızıla kayma). Bu tozlarda rutilin varlığı XRD desenlerinden de görülmektedir.



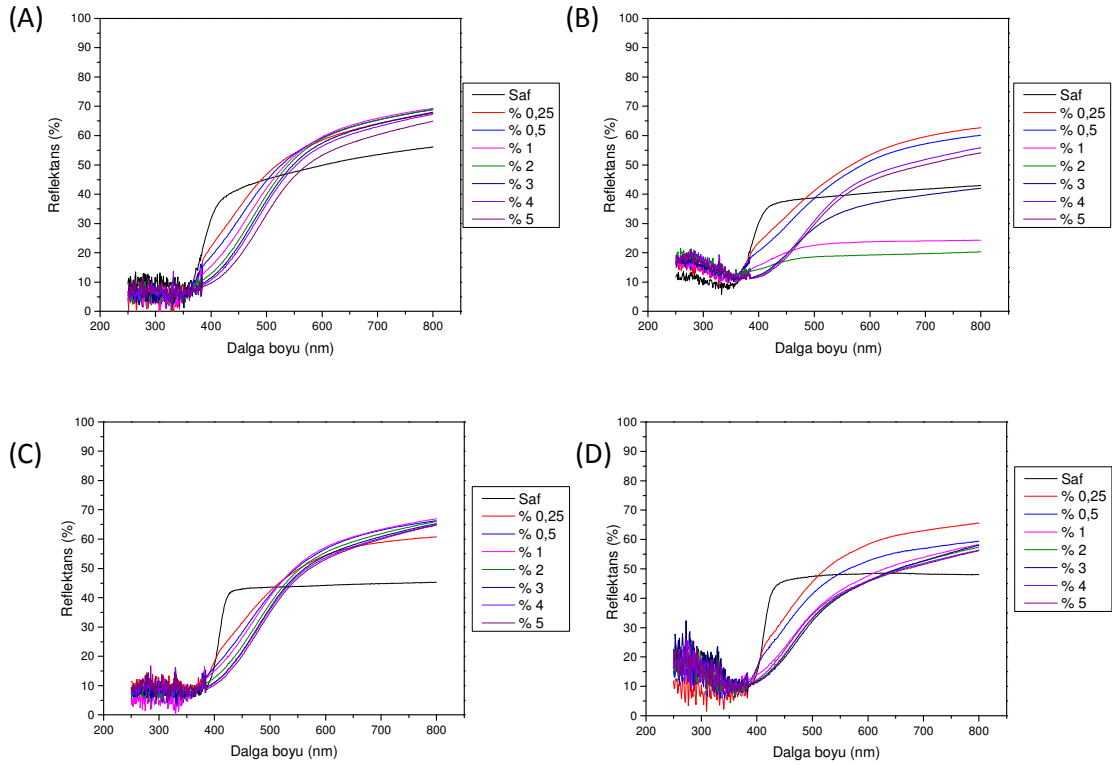
Şekil 4.58. Sol-jel ile hazırlanmış saf TiO₂ tozlarının UV-VIS DRS davranışları.

Sol-jel ile hazırlanmış belirtilen sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş Nd katkılı TiO₂ tozların UV-VIS DRS davranışları Şekil 4.59'da görülmektedir. Nd katkısının titanın ışığı soğurma spektrumunu daha çok UV bölgeye çektiği ancak bu tozlarda oluşan ara enerji bantlarıyla görünür bölgede de ışığı soğurabildiği anlaşılmaktadır. Nd katkılı titan tozunun görünür ışık bölgesine ait olan 515, 529, 588, 684, 747 nm dalga boylarında geniş soğurma bantlarına, 463, 476, 628 nm dalga boylarında ise görece daha dar soğurma bantlarına sahip olduğu gözlenmiştir. Katkı ile birlikte yani yapıda Nd iyon derişimi arttıkça soğurma bantlarının şiddeti belli bir seviyeye kadar artmaktadır. 700 ve 800°C ısıl işlem görmüş tozlarda görünür bölgedeki soğurma bantlarının 500 ve 600°C'de ısıl işlem görmüş tozlara göre daha şiddetli olduğu gözlenmiştir.



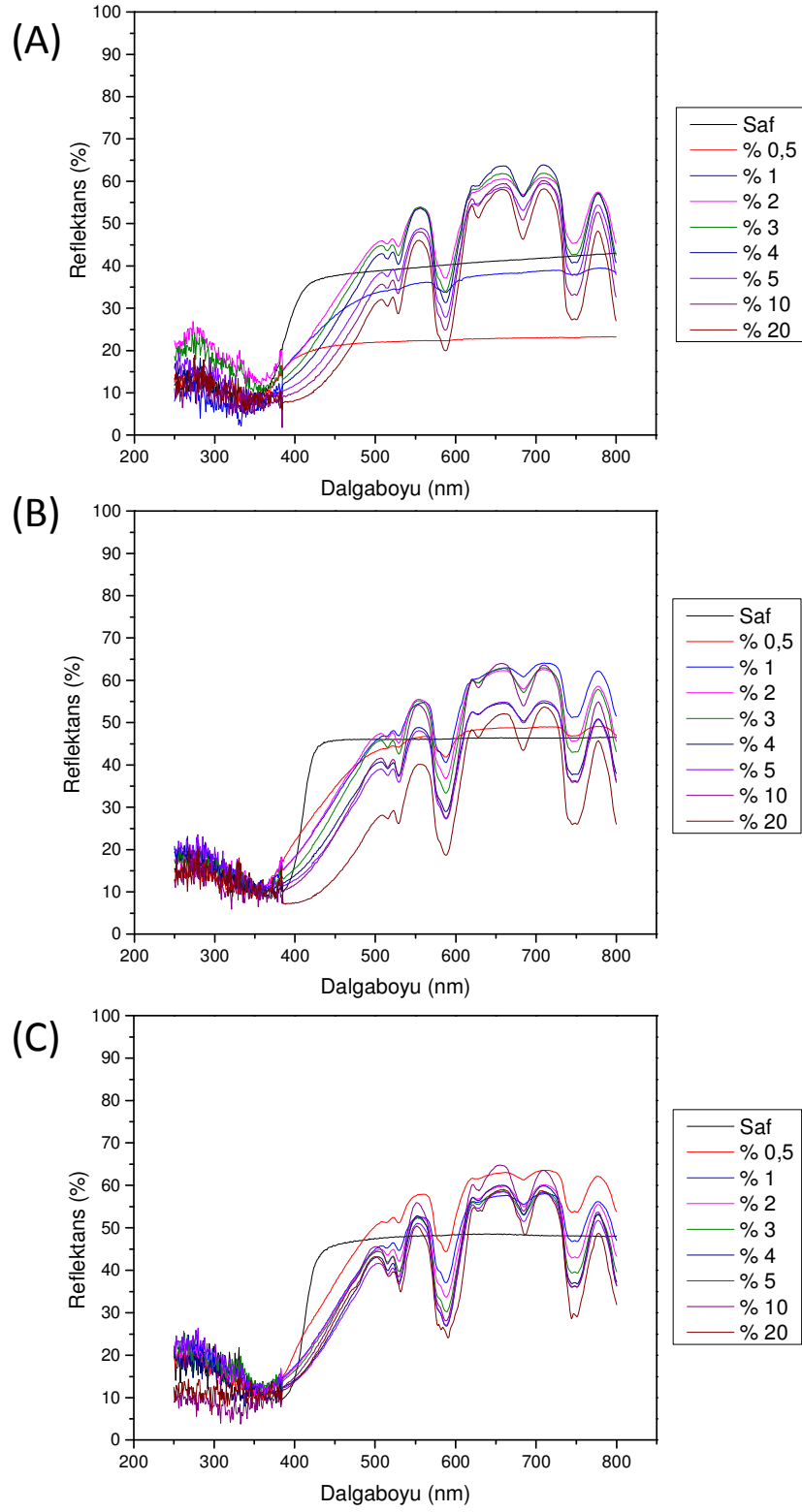
Şekil 4.59. Sol-jel ile hazırlanmış belirtilen sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş Nd katkılı TiO_2 tozların UV-VIS DRS davranışları (A) 500°C (B) 600°C (C) 700°C (D) 800°C.

Sol-jel ile hazırlanmış belirtilen sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş Ce katkılı TiO_2 tozların UV-VIS DRS davranışları Şekil 4.60'da görülmektedir. Ce katkısının titanın ışığı soğurma spektrumunu görünür bölgeye çektiği anlaşılmaktadır. % 3, 4, 5 Ce katkısının titanın ışığı soğurma spektrumun bariz bir şekilde kıvrıma kaydırıldığını (red-shift) göstermektedir. Katkı miktarının artmasıyla birlikte bant genişliklerinin CeO_2 'in bant genişliği olan 2.7 eV'a (459 nm) doğru düştüğü görülmektedir.



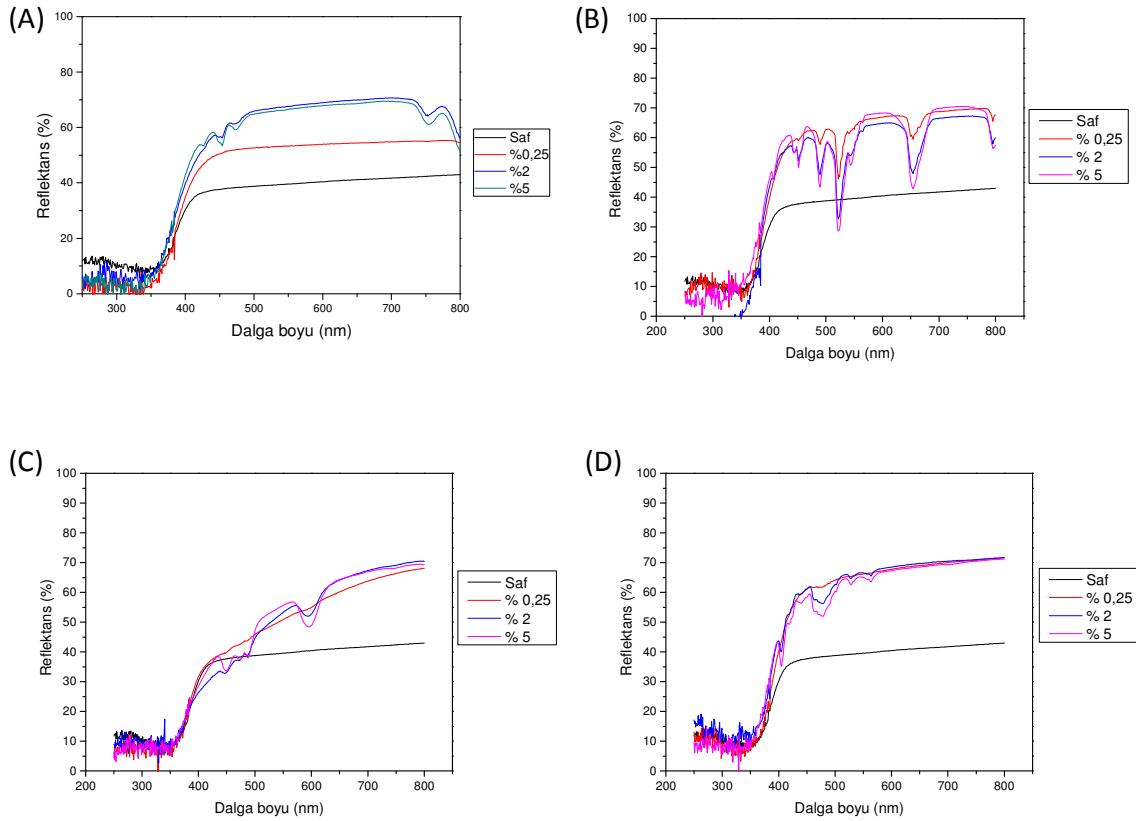
Şekil 4.60. Sol-jel ile hazırlanmış belirtilen sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş Ce katkılı TiO_2 tozların UV-VIS DRS davranışları (A) 500°C (B) 600°C (C) 700°C (D) 800°C.

Sol-jel ile hazırlanmış belirtilen sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş Nd-Ce birlikte katkılı TiO_2 tozların UV-VIS DRS davranışları Şekil 4.61'de görülmektedir. Nd ve Ce katkılarının TiO_2 fazlarının optik davranışları üzerine kompozit bir etki gösterdiği, bant genişliklerinin sadece Ce katkısında olduğu gibi küçüldüğü, bunun yanı sıra sadece Nd katkısında görüldüğü gibi görünür bölgede de karakteristik soğurma bantlarına sahip olduğu görülmektedir. Isıl işlem sıcaklığının artması ile görünür bölgedeki karakteristik soğurma bant şiddetlerinin sadece Nd katkısındakine benzer bir şekilde arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.61. Sol-jel ile hazırlanmış belirtilen sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş Nd-Ce birlikte katkılı TiO₂ tozların UV-VIS DRS davranışları (A) 600°C (B) 700°C (C) 800°C.

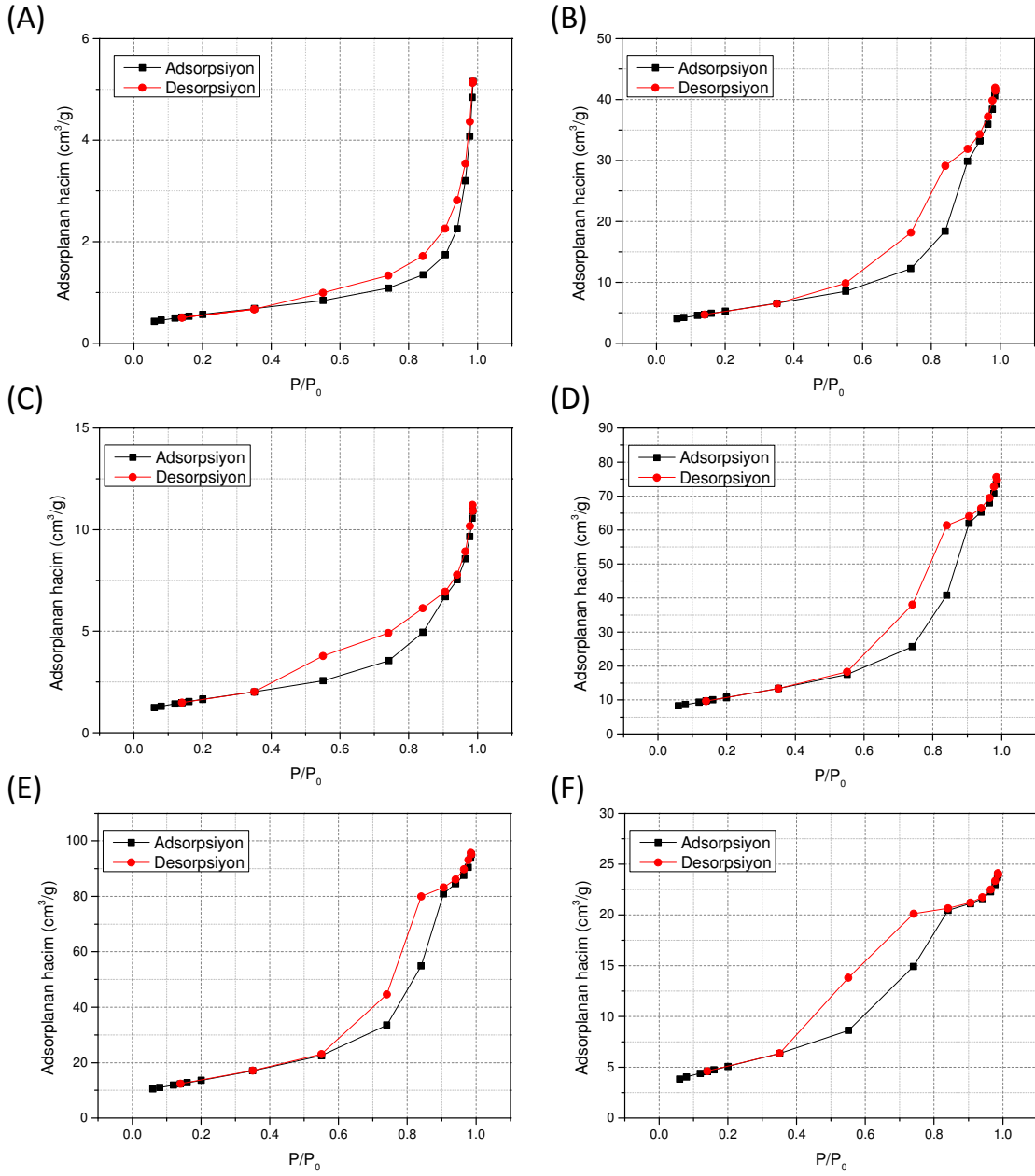
Sol-jel ile hazırlanmış 600°C'de ısıtılmış Dy, Er, Pr ve Sm katkılı TiO₂ tozların UV-VIS DRS davranışları Şekil 4.62'de verilmektedir. Nd katkılı tozlarda olduğu gibi bu tozlarda da ışığın görünür bölgesinde soğurma bantlarının oluştuğu görülmektedir. Bu oluşum en fazla Er katkıli tozlarda görülmektedir. Oluşan soğurma bantları Pr katkısında 450, 474, 487, 587, 596 nm'de; Sm katkısında 405 ve 478 nm'de; Dy katkısında 545 ve 754 nm'de; Er katkısında ise 452, 490, 522, 654 nm'dedir. Katkı miktarıyla bu soğurma bantlarının şiddetleri artmaktadır. Er ve Nd katkısının optik soğurma açısından birbirini tamamladığı, neodmiyumun soğurma göstermediği yerde erbiyumun gösterdiği anlaşılmaktadır.



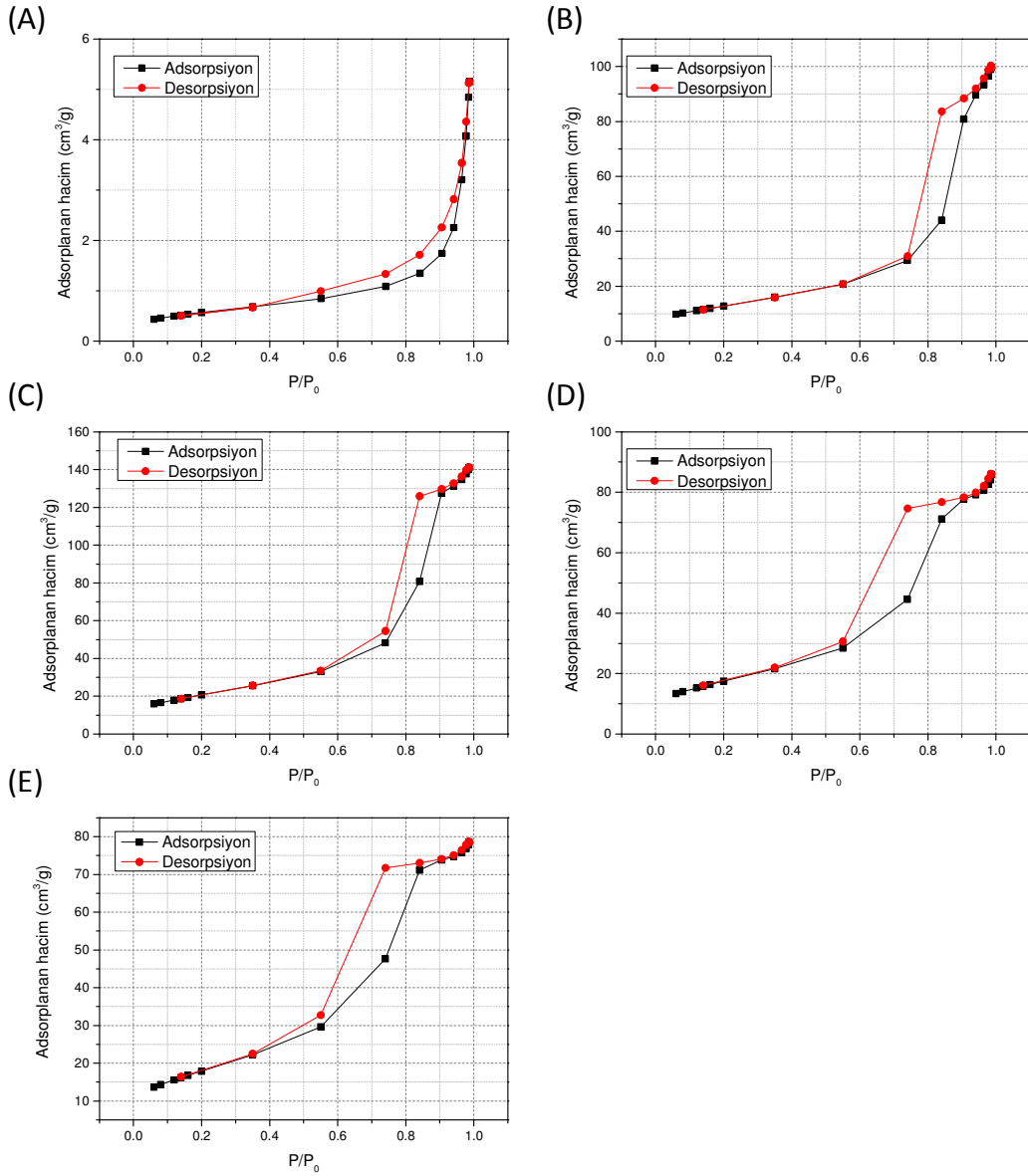
Şekil 4.62. Sol-jel ile hazırlanmış 600°C'de ısıtılmış (A) Dy, (B) Er, (C) Pr ve (D) Sm katkıli TiO₂ tozların UV-VIS DRS davranışları.

4.3 Hazırlanan Tozların Yüzey Alanı Analizleri

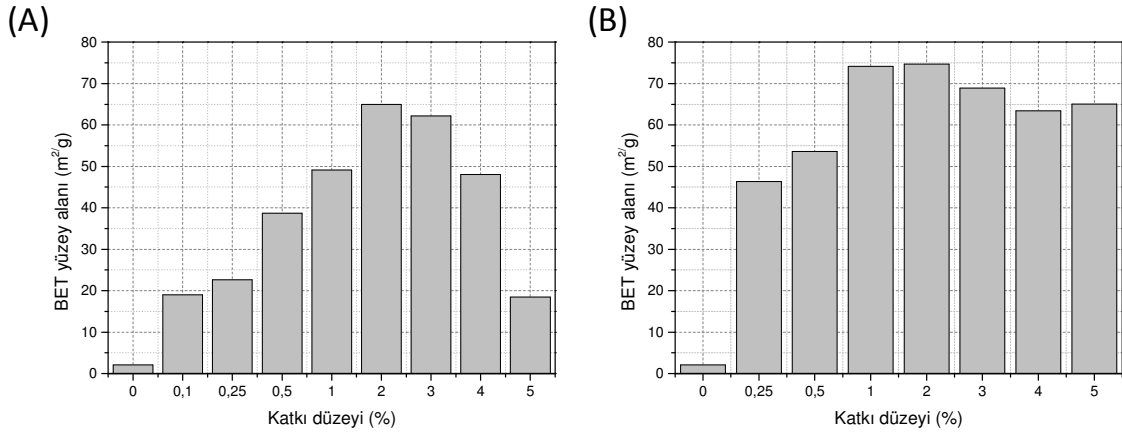
Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış Nd veya Er katkılı TiO₂ tozlarının N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerinin katkı düzeyine göre değişimi, bu eğriler ile hesaplanmış yüzey alanları ve bu tozların gözenek yapıları ile ilgili bilgiler Şekil 4.63, 4.64, 4.65 ve 4.66'da verilmektedir. BDDT sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi karakteristik özelliklerine sahip olan bu eğrilerde histerezis halkaları H3 şeklindedir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi bu tipte olan tozların yüksek adsorpsiyon enerjilerine sahip mezo-gözenekli yapılar olduğu ve gözeneklerin parçacıkların topaklanmasıyla oluşan dar aralıklar şeklinde olduğu düşünülmektedir. Katkı tüm tozlarda bu yapı gözlenirken yalnız saf TiO₂ tozunda farklı bir yapı gözlenmiştir. Yüzey alanı de katkılı tozlara göre düşük olduğundan dolayı bu tozun ısıtılması sırasında sinterlenmenin gerçekleştiği düşünülmekte ve gözeneklerin kapandığı ancak ortalama gözenek çapı göz önünde bulundurulduğunda geniş gözeneklerden oluştuğu düşünülmektedir. Hazırlanan tozların yüzey alanlarını incelediğimizde Er katkılı tozların yüzey alanlarının Nd katkılı tozlara göre bir miktar fazla olduğu görülmekte, katkı miktarı % 5 düzeyine çıktığında ise Er katkılı tozlarda yüzey alanı kaybının Nd katkısına göre daha az olduğu görülmektedir.



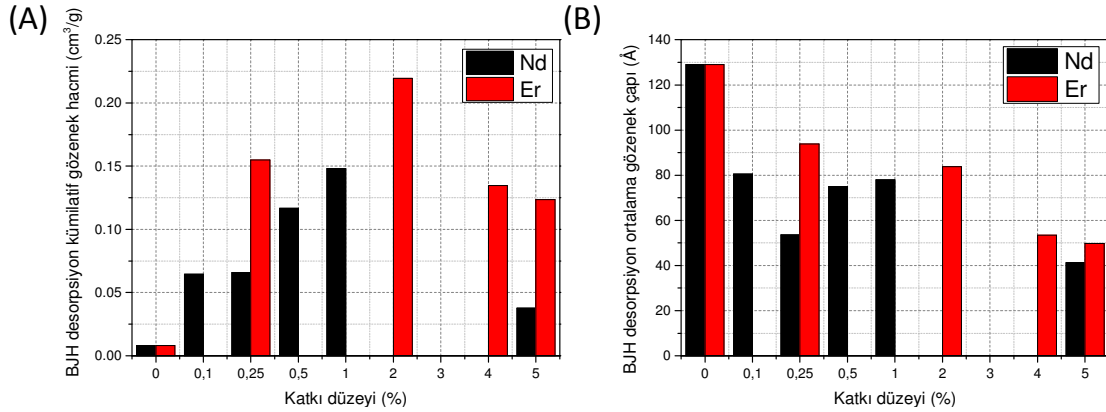
Şekil 4.63. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C’de ısıl işlem görmüş Nd katkılı TiO₂ tozlarının N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerinin katkı düzeyine göre değişimi (A) Saf (B) % 0,1 (C) % 0,25 (D) % 0,5 (E) % 1 (F) % 5.



Şekil 4.64. Sol-jel ile hazırlanmış 700°C'de ısıtılmış Er katkı TiO₂ tozlarının N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerinin katkı düzeyine göre değişimi (A) Saf (B) % 0,25 (C) % 2 (D) % 4 (E) % 5.



Şekil 4.65. Sol-jel ile hazırlanmış 700°C'de ısıtılmış (A) Nd (B) Er katkılı sol-jel TiO₂ tozlarının BET yüzey alanları.



Şekil 4.66. Sol-jel ile hazırlanmış 700°C'de ısıtılmış Nd ve Er katkılı TiO₂ tozlarının (A) BJH desorpsiyon kümülatif gözenek hacmi (B) BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapı.

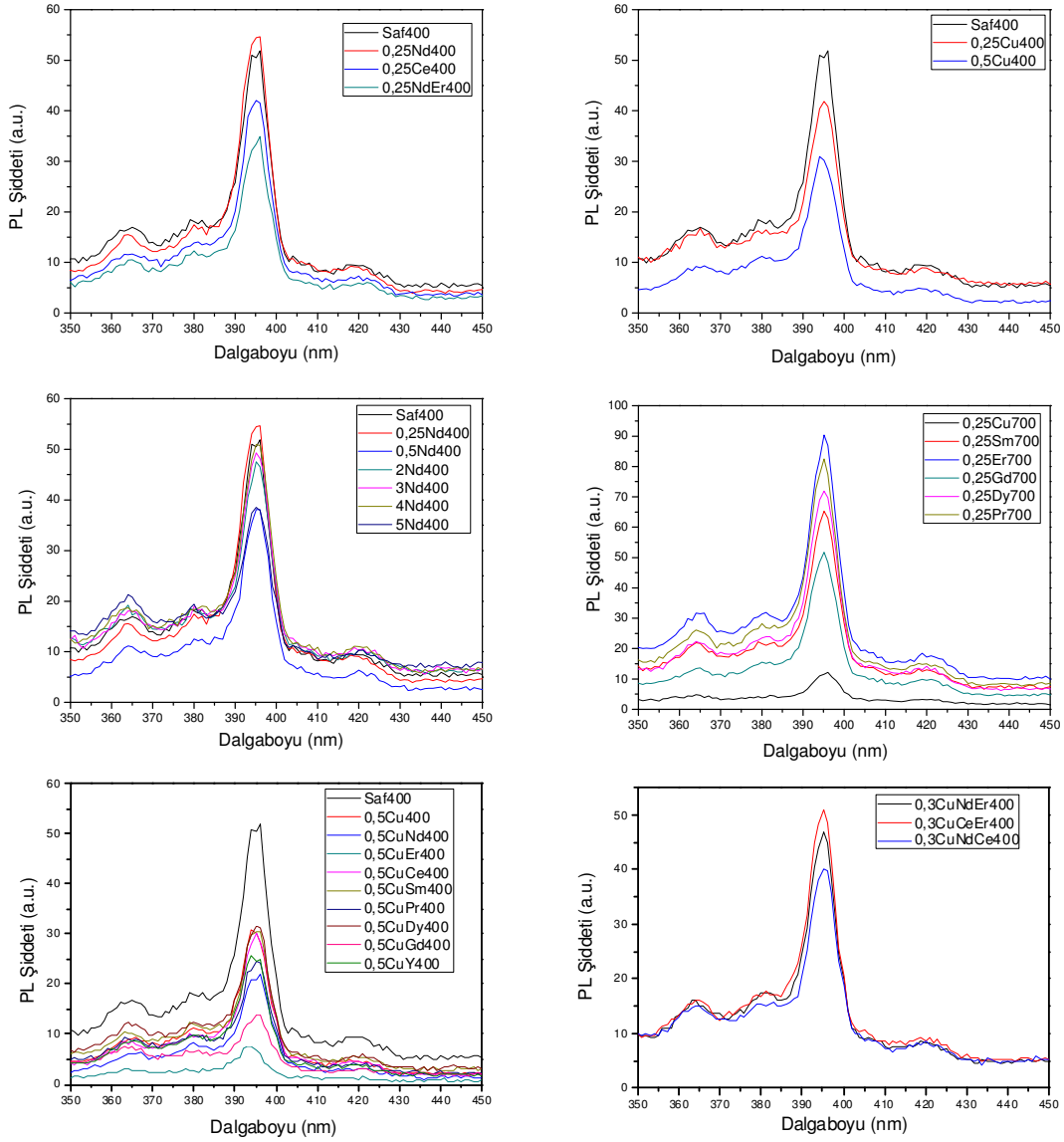
Farklı yöntemlerle hazırlanmış katkılı/katkısız TiO₂ fotokatalizörlerden seçilmiş olanların yüzey alanları Tablo 4.6'da verilmektedir. % 5 Ce katkılı tozun yüzey alanının Er katkılı tozdan daha küçük Nd katkılı tozdan ise daha büyük olduğu görülmektedir. Kimyasal çöktürme ile hazırlanan tozların yüzey alanlarının sol-jel ile hazırlanan tozlardan daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 4.6. Seçilmiş fotokatalizörlerin yüzey alanları.

Hazırlama yöntemi	Fotokatalizör	Yüzey alanı (m ² /g)
Sol-jel	% 0,25 Ce 700	19,77
Sol-jel	% 5 Ce 700	56,76
Alkol kimyasal çöktürme	Saf 400	52,99
Alkol kimyasal çöktürme	Saf 700	15,76
Alkol kimyasal çöktürme	% 0,1 Nd 400	94,98
Alkol kimyasal çöktürme	% 0,1 Er 400	91,73
Alkol kimyasal çöktürme	% 0,1 Nd 700	33,78
Alkol kimyasal çöktürme	% 0,1 Er 700	33,66
Sülfat kimyasal çöktürme	% 5 Nd 800	111,7

4.4 Hazırlanan Tozların Fotoluminesans (PL) Analizleri

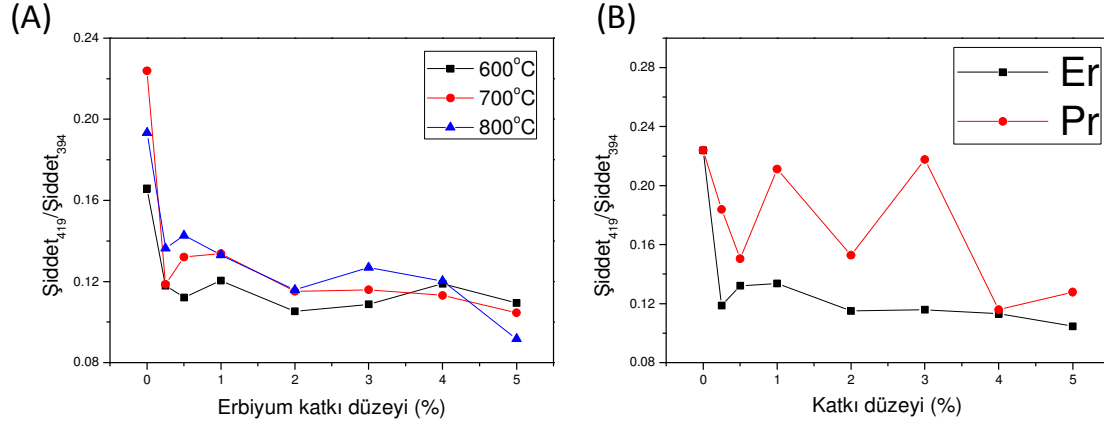
Sol-jel ile hazırlanmış tozlardan seçilen tozların PL analizleri Şekil 4.67'de verilmektedir. Bu analizlerde tozlar peletler haline getirilmiş, 285 nm ile uyarılmış ve 325-550 nm aralığında ölçüm yapılmıştır. TiO₂ tozlarında katkı ile birlikte 394 nm'de PL şiddetlerinde düşmelerin olduğu görülmektedir. NTE'lerinin +3 olan değerliği TiO₂'e katkılandırıldıklarında yapıda oksijen eksik bölgeler ve yapısal kusurlara neden olmaktadır. Bu bölgelerde elektronlar saklanmakta (trap) ve TiO₂'den foton yayımlanma verimliliği düşmekte ve buna bağlı olarak fotokatalitik aktivitenin artması beklenmektedir.



Şekil 4.67. Seçilmiş NTE katkılı tozların PL eğrileri.

Sol-jel ile hazırlanmış ve 600-800°C aralığında ısıl işlem görmüş Er ve Pr katkılı TiO₂ tozlarının PL grafiklerinden hesaplanmış $\frac{\text{Şiddet}_{419}}{\text{Şiddet}_{394}}$ oranları Şekil 4.68'de verilmektedir. Uyarılan (285 nm dalga boyu ile) TiO₂ tozlarının 363, 380, 394, 419 nm'de pikler içeren birleşik bir emisyon karakteristiğine sahip olduğu gözlenmiştir. Xiang vd. (2012) 394 nm'de bulunan ve en şiddetli olan ışınımın bant boşluğundaki direkt elektron-deşik yayımsal yokoluşumdan (direct electron-hole radiative recombination in band gap), 419 nm'deki ışınımın ise indirekt bant boşluğu veya yüzey yokoluşum süreçlerinden (yüzeydeki oksijen boşlukları gibi) kaynaklandığını düşünmektedirler. Bu iki pik arasındaki oranın ise

yapıdaki oksijen boşlukları ile ilgili bilgi verdiğini söylemektedirler. Bu oranın azalması yapıda yapısal eksiklerin, oksijen boşluklarının arttığını göstermektedir. Erbiyum ve parasedmiyum katkısı ile yapıda oksijen boşluklarının arttığı Şekil 16'dan görülmektedir. Ancak bu artışın Pr katkısına göre Er katkılı TiO₂ tozlarında daha fazla olduğu görülmektedir.



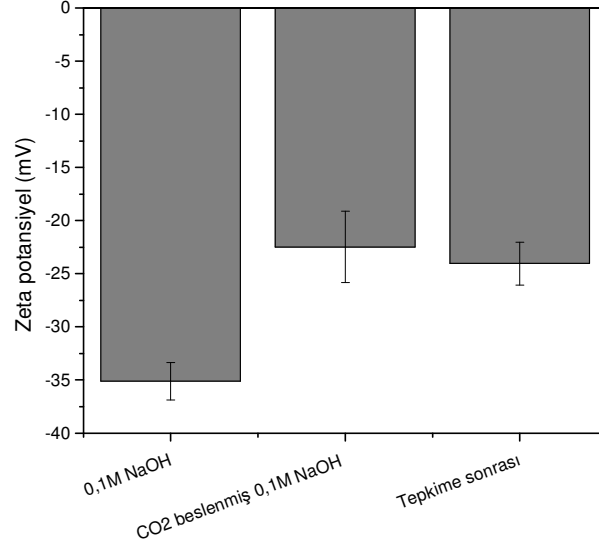
Şekil 4.68. Sol-jel ile hazırlanmış ve 600-800°C aralığında ısıl işlem görmüş Er ve Pr katkılı TiO₂ tozlarının PL grafiklerinden hesaplanmış $\text{Şiddet}_{419}/\text{Şiddet}_{394}$ oranları.

4.5 Hazırlanan Tozların Yüzey Yükü Analizleri (Zeta Potansiyel)

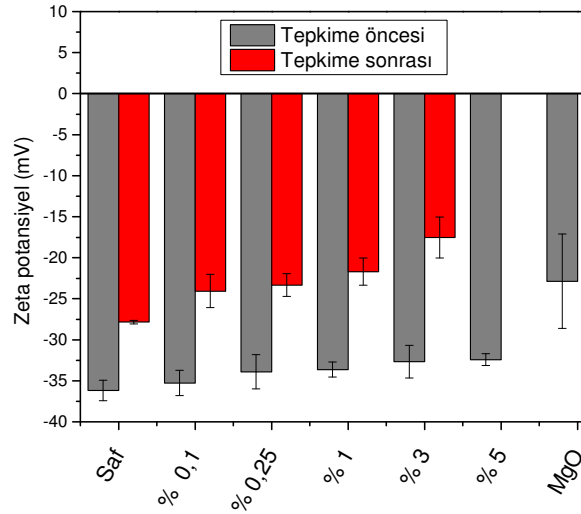
Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıl işlem görmüş % 0,1 Nd katkılı TiO₂ tozunun 0,1M NaOH, CO₂ beslenmiş 0,1M NaOH çözeltisi ve tepkime sonrasındaki ortam içerisindeki zeta potansiyel değerleri Şekil 4.69'da verilmektedir. 0,1M NaOH çözeltisi bazik bir çözeltidir ve dolayısıyla çözelti içerisinde dağıtılmış tozun zeta potansiyel değerleri negatif olarak görülmektedir. CO₂ beslenmesi zeta potansiyel değerinde çözeltini bazikliğin azalmasından dolayı artış görülmüştür. Tepkime sonrası ise bu değerde bir miktar artış vardır. Bunun nedeninin tepkime süresince çözünmüş CO₂'nin harcanmasıyla ortam bazikliğin tekrar yükselmesinin olduğu düşünülmektedir.

Seçilmiş TiO₂ tozlarının 0,1M NaOH ve CO₂ beslenmiş 0,1M NaOH içerisinde gerçekleştirilen tepkimeler sonrası zeta potansiyel değerleri Şekil 4.70, 4.71 ve 4.72'de verilmektedir. Burada da tozların zeta potansiyel değerleri negatif olarak görülmektedir. Bu katkılı/katkısız TiO₂ tozlarının yüzeylerinde negatif yüklerin çoğunlukta olduğunu göstermektedir. Magnezyumun TiO₂'ye katkılıdırıldığında CO₂ adsorpsiyonunu artırdığı literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir. Laboratuvarımızda sentezlediğimiz MgO'in zeta potansiyeli bu yüzden karşılaştırma amaçlı verilmiştir. Zeta potansiyel değerlerinin Nd katkısı ile bir miktar azaldığı görülmektedir.

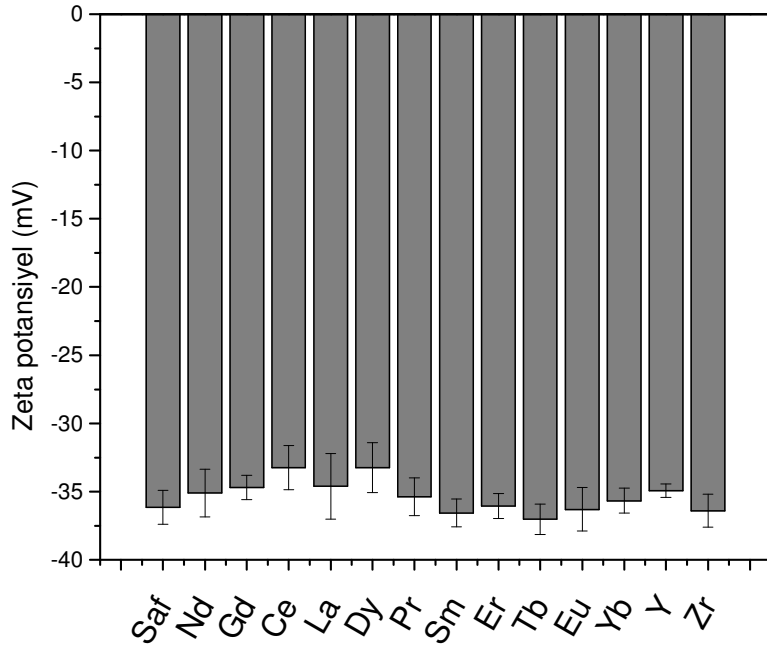
Sol-jel ile hazırlanmış % 0,1 NTE katkılı TiO_2 tozlarının zeta potansiyellerinin birbirine yakın olduğu ancak Nd, La, Ce ve Dy katkısında en düşük değerlerin elde edildiği görülmektedir. Alkol kimyasal çöktürme (AÇ) ile hazırlanmış tozların zeta potansiyel değerlerinin sol-jel (SJ) ile hazırlanmış tozlarından daha düşük olduğu yani CO_2 adsorpsiyonunun bu tozlarda daha yüksek olabileceğini göstermektedir.



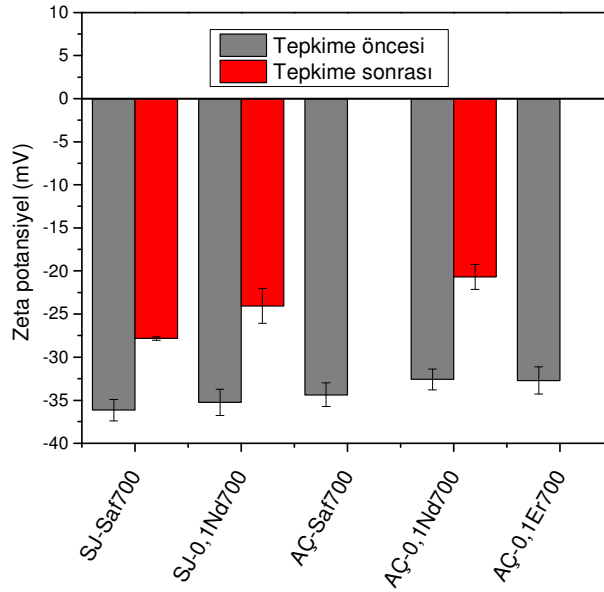
Şekil 4.69. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış işlem görmüş % 0,1 Nd katkılı TiO_2 tozunun 0,1M NaOH, CO_2 beslenmiş 0,1M NaOH çözeltileri ve tepkime sonrasındaki ortam içerisindeki zeta potansiyel değerleri.



Şekil 4.70. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış işlem görmüş Nd katkılı TiO_2 tozlarının 0,1M NaOH ve CO_2 beslenmiş 0,1M NaOH içerisinde gerçekleştirilen tepkimeler sonrası zeta potansiyel değerleri.



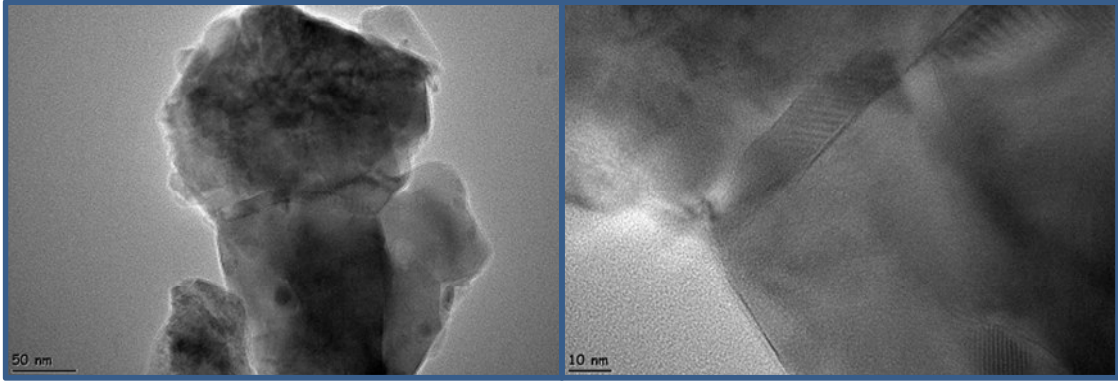
Şekil 4.71. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıl işlem görmüş % 0,1 NTE katkılı TiO₂ tozlarının 0,1M NaOH çözeltisi içerisindeki zeta potansiyel değerleri.



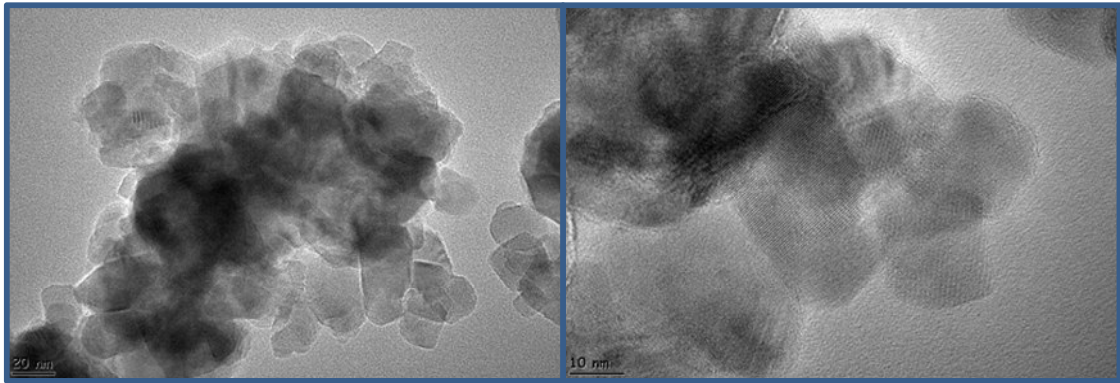
Şekil 4.72. Seçilmiş TiO₂ tozlarının 0,1M NaOH ve CO₂ beslenmiş 0,1M NaOH içerisinde gerçekleştirilen tepkimeler sonrası zeta potansiyel değerleri.

4.6 Hazırlanan Tozların TEM Analizleri

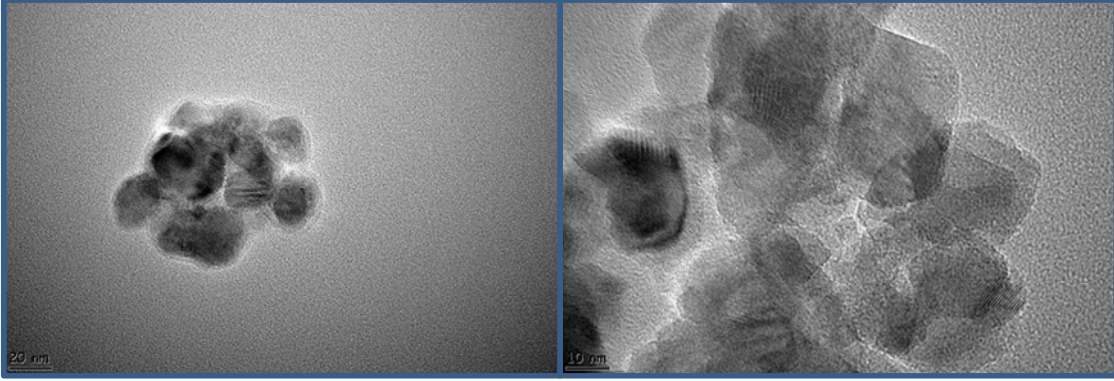
Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıl işlem görmüş % 0,1-5 aralığında Nd katkıli TiO_2 tozlarının TEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.73-4.79'da verilmektedir. Kristalit büyüklüklerinin ilgili tozların XRD desenlerinden Scherrer denklemi ile hesaplanmış değerlere yakın olduğu bu görüntülerden anlaşılmaktadır. Saf tozun N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçlarına dayanan yüzey alanı ve gözenek çapı değerlerinden sinterlenmiş greynlerden oluştuğu tahmin ediliyordu. TEM analizi sonuçları bu bulguları desteklemektedir.



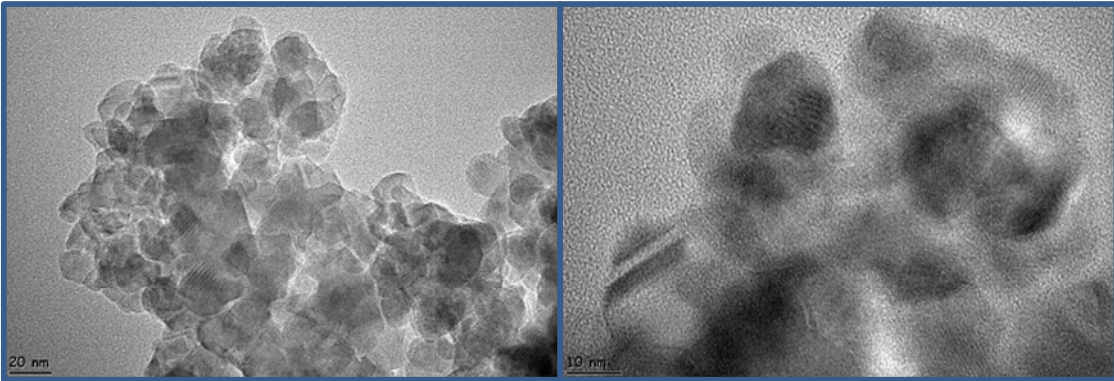
Şekil 4.73. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıl işlem görmüş saf TiO_2 tozunun TEM görüntüleri.



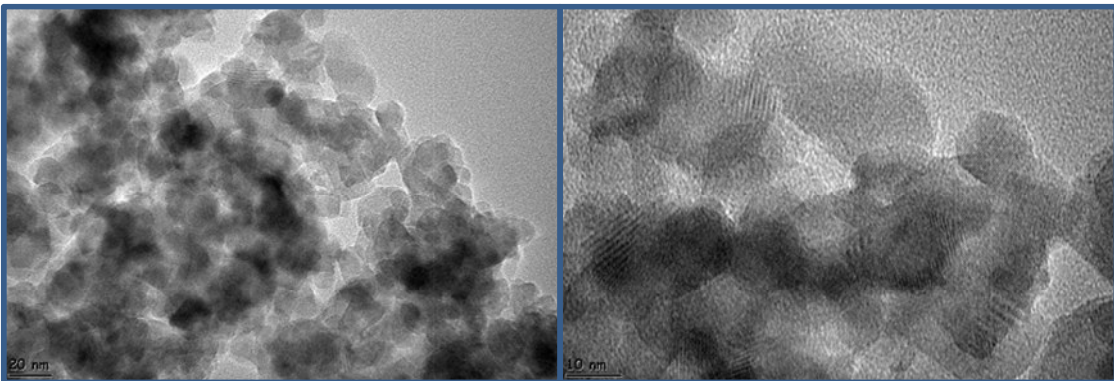
Şekil 4.74. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıl işlem görmüş % 0,1 Nd katkıli TiO_2 tozunun TEM görüntüleri.



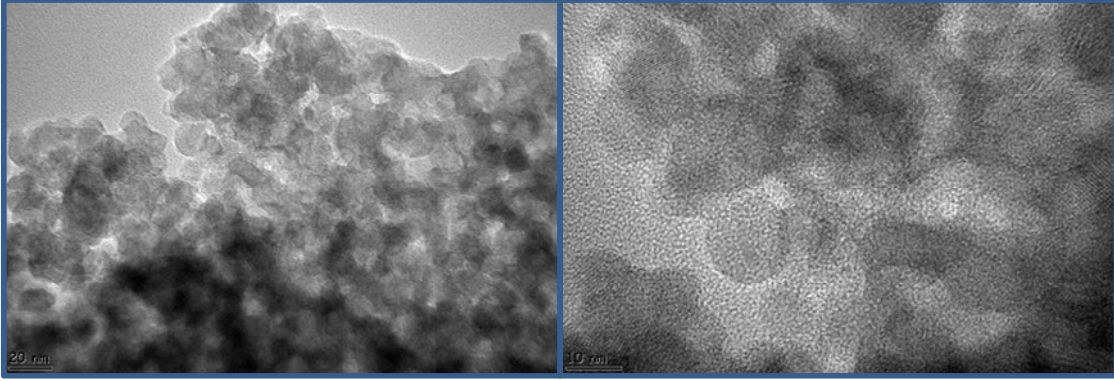
Şekil 4.75. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış ve % 0,25 Nd katkıli TiO₂ tozunun TEM görüntüleri.



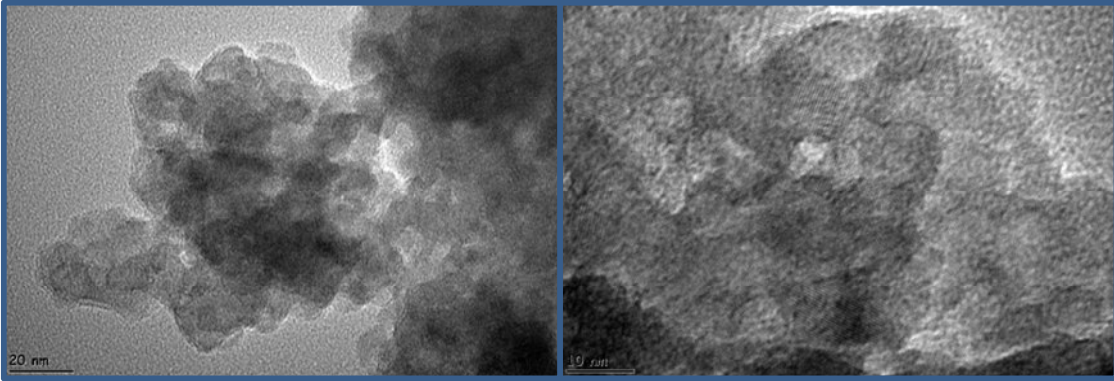
Şekil 4.76. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış ve % 0,5 Nd katkıli TiO₂ tozunun TEM görüntüleri.



Şekil 4.77. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış ve % 1 Nd katkıli TiO₂ tozunun TEM görüntüleri.

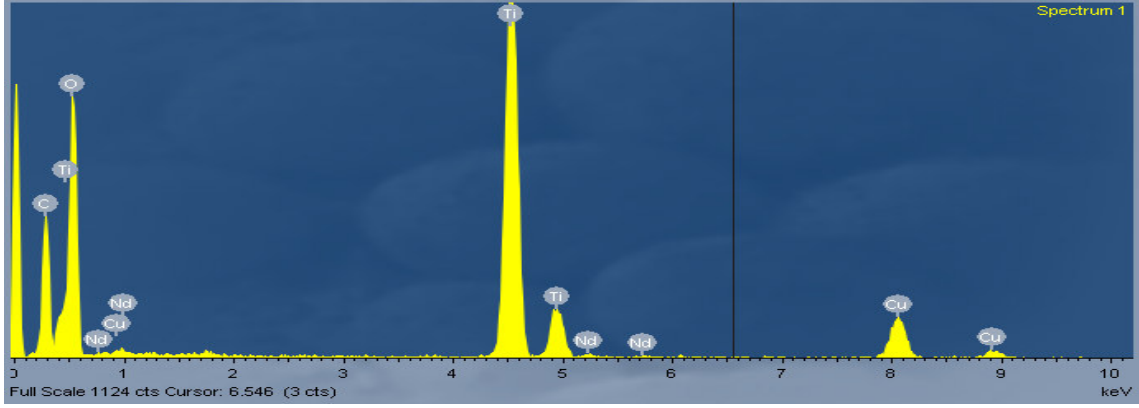


Şekil 4.78. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 3 Nd katkıli TiO₂ tozunun TEM görüntüleri.

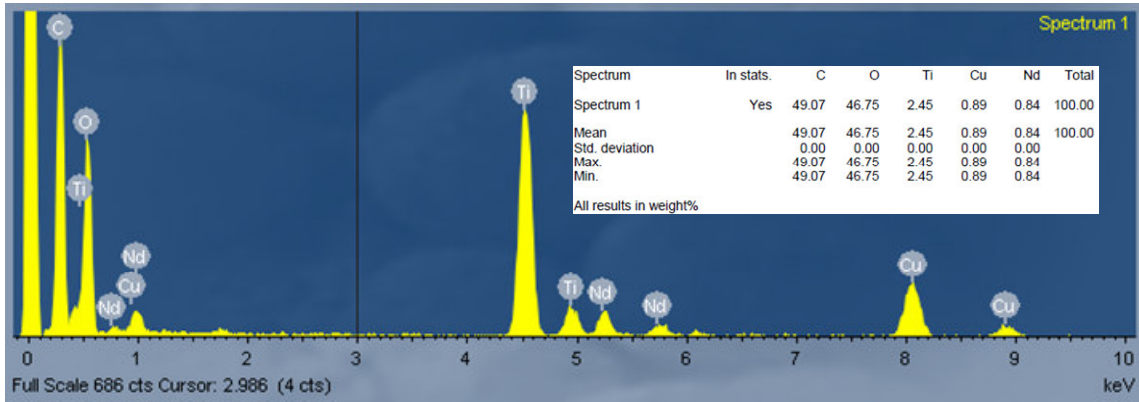


Şekil 4.79. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 5 Nd katkıli TiO₂ tozunun TEM görüntüleri.

Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 0,5 ve % 5 Nd katkıli TiO₂ tozlarının TEM-EDX görüntüleri sırasıyla Şekil 4.80 ve 4.81'de verilmektedir. Nd pikleri belirgin olarak % 0,5 katkı düzeyinde ortaya çıkmaya başlamıştır. TEM-EDX sonuçlarına göre % 5 Nd katkıli TiO₂ tozunda molce Nd₂O₃ miktarı % 5,4 olarak hesaplanmıştır. Bu bulgu sentez sırasında istenen miktara yakın bir değer sağlanabildiğini göstermektedir.



Şekil 4.80. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıl işlem görmüş % 0,5 Nd katkılı TiO₂ tozunun TEM-EDX görüntüsü.

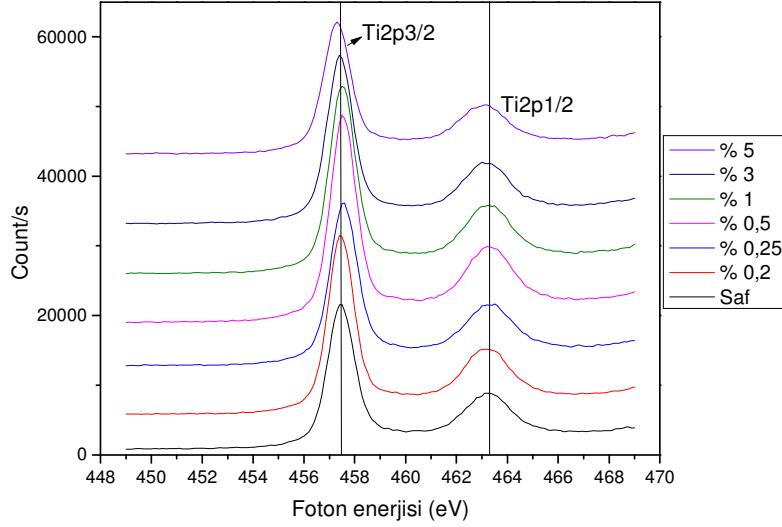


Şekil 4.81. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıl işlem görmüş % 5 Nd katkılı TiO₂ tozunun TEM-EDX görüntüsü.

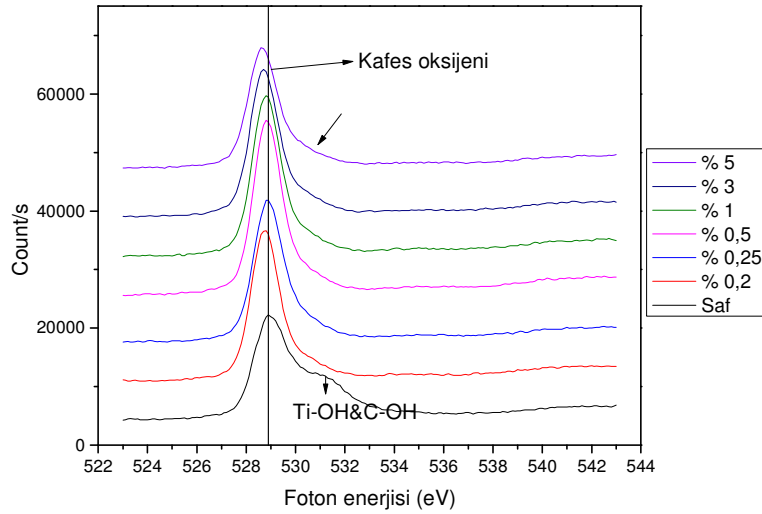
4.7 Hazırlanan Tozların XPS Analizleri

Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıl işlem görmüş % 0,1-5 aralığında Nd katkılı TiO₂ tozlarının Ti2p, O1s ve Nd3d XPS eğrileri sırasıyla Şekil 4.82, 4.83 ve 4.84'te verilmektedir. Ti2p spektrumu Ti2p_{3/2} ve Ti2p_{1/2} ana piklerinden oluşmaktadır. Bu spektrum hazırlanan tozların az miktarda kafes yapıda bulunan oksijen boşluklarından kaynaklanan Ti⁺³'ün de katkıda bulunduğu Ti⁺⁴ oksidasyon durumundan oluştuğunu göstermektedir. % 0,1-3 katkı aralığında meydana gelen daha yüksek enerji seviyelerine doğru olan pik kaymaları Ti koordinasyon sayısının azaldığını, Ti-O bağlarının kısaldığını göstermektedir. Bu bulgu Nd katkısı ile Ti⁺⁴ iyonlarının sayıca azaldığını desteklemektedir. 529 eV civarında ortaya çıkan O1s piki kafes içerisindeki oksijenden kaynaklanmaktadır. Ti-OH veya C-OH bağlarının sinyali ise 531,5 eV enerji düzeyinde küçük bir omuz olarak ortaya çıkmaktadır. Bu pikin

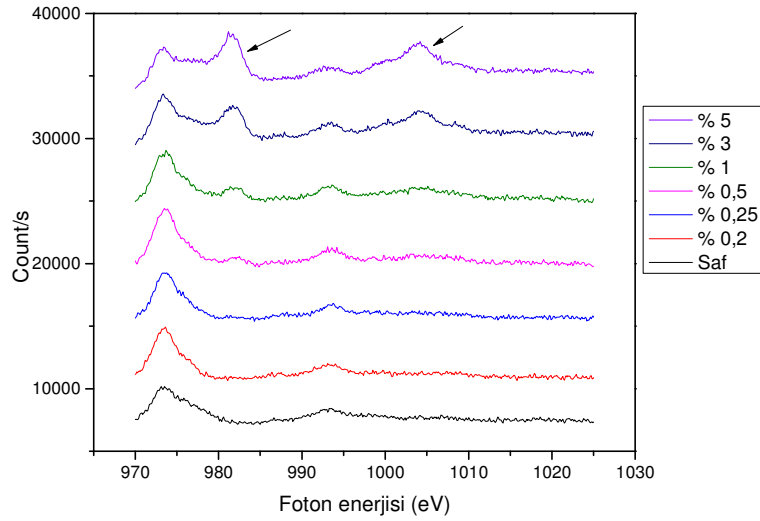
şiddeti Nd katkısı ile azalmaktadır ancak varlığını korumaktadır. Saf TiO_2 tozunun ısıtılması sırasında karbon kalıntılarının yapıda oluşabileceği bu pikle ortaya çıkmaktadır. Bu tozda oluşan kapalı yapı titanyumun kaynağında ve çözücünde bulunan karbonun CO_2 'e dönüşüp yapıdan uzaklaşmasını engelleyebilmekte, böylece yapıda karbon kalıntıları oluşabilmektedir. Bunun sonucunda da şiddetli bir C-OH piki ortaya çıkabilmektedir. Nd iyonlarının varlığı Nd3d XPS spektrumu ile gösterilmektedir ve Nd3d piklerinin şiddeti Nd katkısı ile artmaktadır.



Şekil 4.82. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 0,1-5 aralığında Nd katkılı TiO_2 tozlarının Ti2p eğrileri.



Şekil 4.83. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 0,1-5 aralığında Nd katkılı TiO_2 tozlarının O1s eğrileri.



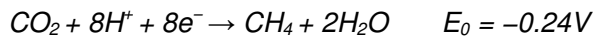
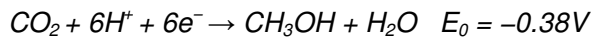
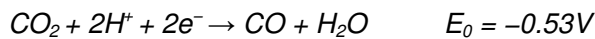
Şekil 4.84. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C’de ısıtılmış % 0,1-5 aralığında Nd katkılı TiO₂ tozlarının Nd3d eğrileri.

4.8 Hazırlanan Tozların CO₂ Fotoindirgeme ve Fotokatalitik Su Parçalama Aktivite Belirleme Çalışmaları

CO₂ fotoindirgenme süreçlerinin ilk basamağı aşağıdaki denklemlerde gösterildiği gibi suyun parçalanarak H⁺ iyonlarına ve daha sonra H₂ (g) dönüşmesidir.



Organiklerin sentezi ise aşağıdaki reaksiyonlarla ve reaksiyon potansiyellerine göre gerçekleşmektedir.



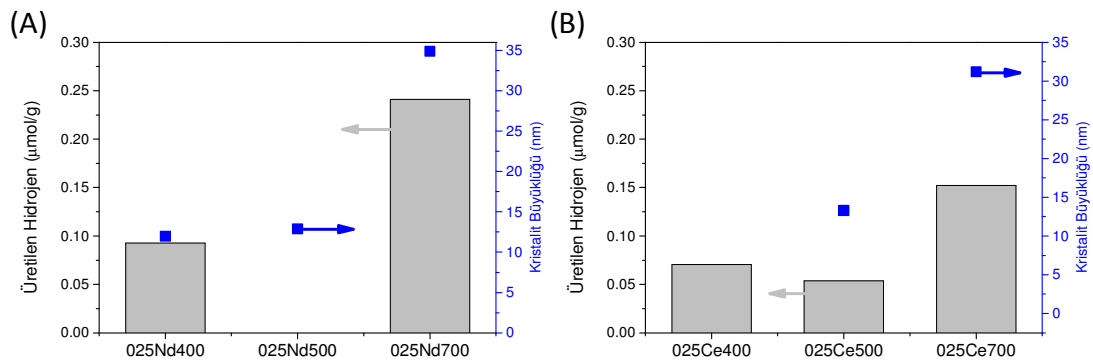
Hazırlanan tozların CO₂ fotoindirgenme süreçlerindeki aktivitelerinin tayinine geçilmeden önce su parçalama süreçlerindeki aktivitelerinin tayini çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yüksek su parçalama aktifliğine sahip tozların CO₂ ‘i de verimli bir şekilde faydalı organiklere çevireceği beklenmektedir.

Literatür araştırmalarımıza göre su parçalaması ile H₂ eldesinde kurban reaktifler (sacrificial reagents) olarak metanol, etanol, 2-propanol, gliserol, sodyumkarbonat, trietanol amin gibi bileşikler kullanılmaktadır. Bu bileşikler reaksiyonlar sırasında elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına taşınımını hızlandırmakta ancak bir miktar da parçalanmaktadır. Dolayısıyla bu kurban reaktiflerin seçiminin de yalnız H₂ üretimini artırmak için harcanması bu süreçleri maliyet açısından verimsiz kılmaktadır. Yukarıda belirtilen kurban reaktiflerden metanol ve gliserol biyodizel üretiminde atık durumundadır. Fazla üretilen gliserölü metanolden ayırmak ise ayrı süreçler gerektirmektedir. Dolayısıyla biyodizel üretiminden atık olarak elde edilen metanol-gliserol su parçalanma reaksiyonlarında kurban reaktif olarak kullanılabilir. Metanol gliserole göre daha fazla H₂ üretilmesini sağladığından kurban reaktif olarak yalnız metanol (literatür taramasına göre hacimce % 25 metanol) seçilmiştir. Diğer moleküllerin de su parçalanma ile H₂ eldesindeki rolleri de ayrıca araştırılmıştır.

4.8.1 Su Parçalanma Çalışmaları

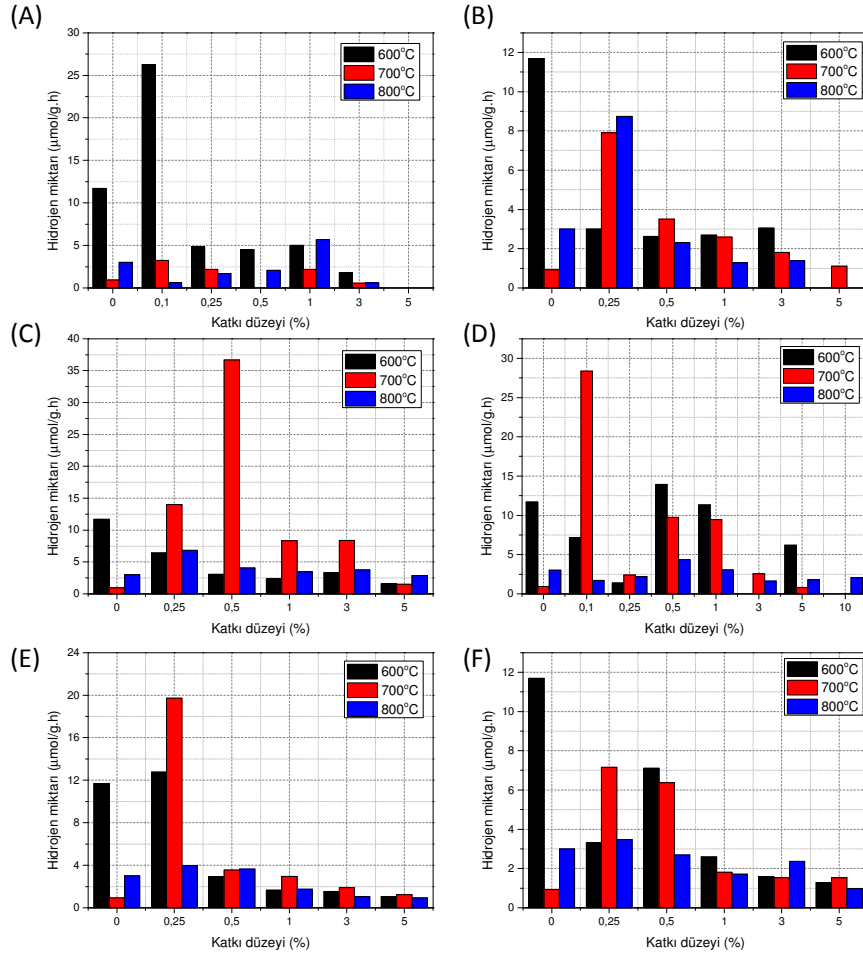
4.8.1.1 NTE Katkılı Tozların Su parçalanma Aktiviteleri

Şekil 4.85'te sol-jel ile hazırlanmış Nd ve Ce katkılı TiO₂ tozlarının 2 saat sonundaki su parçalanma aktiviteleri görülmektedir. Her iki nadir toprak elementi katkısında oluşan hidrojen miktarının 500°C'de minimum 700°C'de ise maksimum değerlere ulaştığı görülmektedir. 700°C'deki tozların hem kristalit büyüklükleri diğerlerinden daha fazla hem de yapılarında rutil fazı (Nd katkısında eser miktarda) bulunmaktadır. Rutilin 3,0 eV olan bant genişliği ve büyük kristalitler hazırlanan tozun daha fazla ışıktan yararlanmasını sağladığı düşünülmektedir.



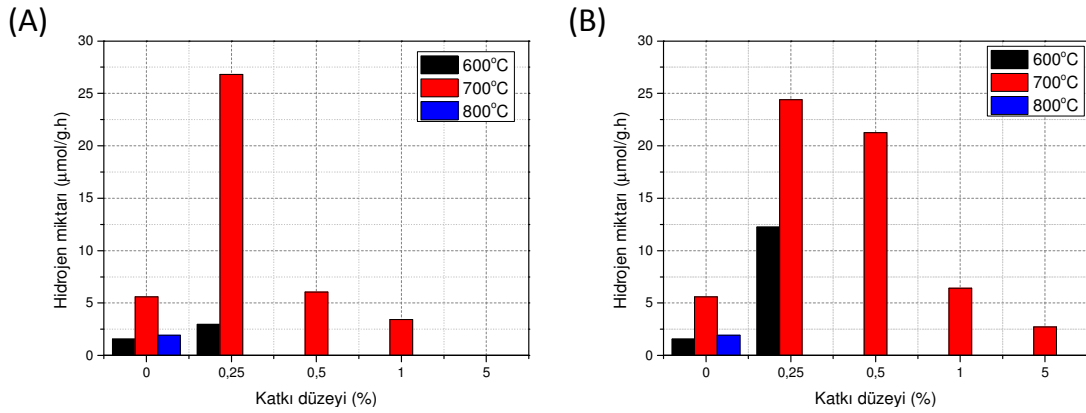
Şekil 4.85. Sol-jel ile hazırlanmış (A) Nd ve (B) Ce katkılı tozların 2 saat sonundaki su parçalanma aktiviteleri.

Sol-jel ile hazırlanmış NTE katkılı sol-jel TiO₂ tozlarının fotokatalitik su parçalama aktiviteleri Şekil 4.86'da verilmektedir. Sol-jel ile hazırlanan 600°C'de ısıtılan tozların tamamına yakınında katkı miktarı ile fotokatalitik su parçalama aktivitelerinde düşüş gözlenmiştir. Bu sıcaklıkta yalnız % 0,1 Ce, % 0,5 Nd ve 0,25 Pr katkılı TiO₂ tozlarla saf TiO₂'e göre kısmen yüksek aktiviteler elde edilmiştir. Tozların geneline bakıldığında 800°C'de ısıtılan tozlarda aktivite katkı ile birlikte fazla değişkenlik göstermezken 700°C'de ısıtılan tozlarda ve düşük katkı düzeylerinde saf TiO₂'e göre daha yüksek aktiviteler elde edilmiştir. Özellikle Nd ve Er katkısı ile saatlik üretilen hidrojen miktarında 25-30 kat artış gözlenmiştir. Saf TiO₂ tozlarında 600°C'den sonra aktivitenin sıcaklıkla düştüğü ancak katkılı tozlarda aktivitenin 700°C'de en fazla olduğu görülmektedir. Nd ve Er katkısında en yüksek yüzey alanları % 2 katkı düzeyinde elde edilmiştir. Ancak fotokatalitik süreçlerde aktivitenin yüzey alanıyla doğrudan ilişkilendirilemediği gibi kristalinite, ışık soğurma, oksijen boşlukları ve yapısal hatalar da aktivite ile ilişkili olduğu göz ardı edilmemelidir. Örneğin saf TiO₂ tozlarında PL analizlerine göre 600°C'de ısıtılan toz daha fazla oksijen boşluklarına sahiptir, yüzey alanının da daha yüksek olacağı düşünüldüğünde aktivitenin daha yüksek çıkacağı öngörülebilir, sonuçlar da bu doğrultudadır. Ancak 700°C'de ısıtılan Er katkılı tozlara bakıldığında % 0,25 katkı düzeyinde oksijen boşluklarının daha fazla olduğu göz önünde bulundurulduğunda saf TiO₂'e göre ve % 0,5 katkı düzeyine göre aktivitesinin de yüksek olacağı düşünülmektedir. Saf TiO₂'den yüksek olan aktivitenin % 0,5 katkı düzeyine göre düşük olduğu görülmektedir. Bu bulgular ışığında fotokatalitik süreçlerdeki aktivitenin yüzey alanı, kristalinite, ışık soğurma, oksijen boşlukları ve yapısal hatalar maksimum aktiviteyi vermek üzere optimum bir noktada bulunduğu anlaşılmaktadır.



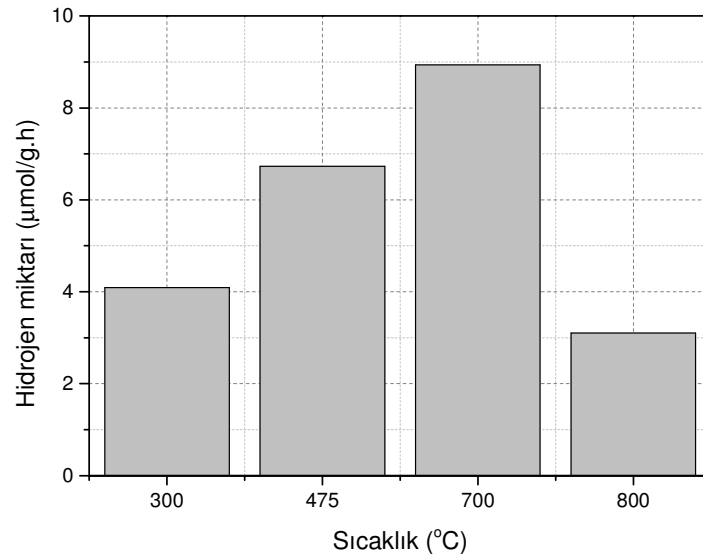
Şekil 4.86. Sol-jel ile hazırlanmış NTE katkılı TiO_2 tozlarının fotokatalitik su parçalama aktiviteleri (A) Ce (B) Dy (C) Er (D) Nd (E) Pr (F) Sm.

Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış Ce ve Nd katkılı TiO_2 tozlarının fotokatalitik su parçalama aktiviteleri Şekil 4.87’de verilmektedir. Bu tozlarda da sol-jel tozlarında olduğu gibi düşük katkı düzeylerinde yüksek katkı düzeylerine göre yüksek aktiviteler elde edilmiştir. Ancak sol-jel tozlarından farklı olarak 600°C’de ısıl işlem görmüş % 0,25 katkı düzeyindeki Ce ve Nd katkılı tozlarla saf TiO_2 ’den daha yüksek aktiviteler elde edilmiştir. Sol-jel ile sülfat kimyasal çöktürme yöntemi karşılaştırdığımızda kimyasal çöktürme yönteminin daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Çöktürme tozlarında daha yüksek yüzey alanlarının elde edilebildiği daha önceki çalışmalarımızdan bilinmektedir. Ancak fotokatalitik süreçlerde daha önce de belirtildiği gibi yalnız yüzey alanının etkin olmadığı başka parametrelerin de aktiviteyi önemli ölçü de etkin olduğu bilinmektedir. Yerinde fotoçöktürme yöntemi ile hazırlanan tozların su parçalama aktivitelerinin anlatıldığı kısımda bu durum açıklanmaktadır.



Şekil 4.87. Sülfat kimyasal çöktürme ile hazırlanmış (A) Ce ve (B) Nd katkılı TiO₂ tozlarının fotokatalitik su parçalama.

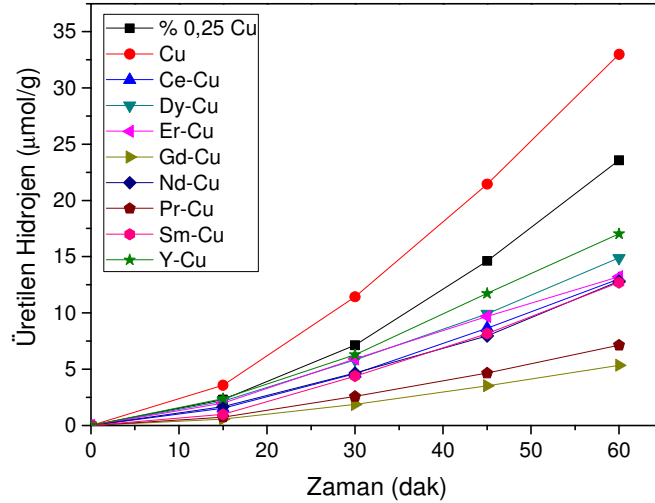
Proje önerisinde belirtilen ve laboratuvarımızda önceki dönemlerde hazırlanan ultrasonik kimyasal çöktürme TiO₂ tozlarının fotokatalitik su parçalama aktiviteleri Şekil 4.88'de verilmektedir. Yüzey alanları katkılı sol-jel tozlarına göre yüksek olan bu tozlarla (300, 400 ve 500°C için sırasıyla 201, 159 ve 82 m²/g) daha düşük aktiviteler elde edilmiştir. Burada 700°C'deki tozun diğer tozlara göre daha aktif olduğu görülmektedir.



Şekil 4.88. Ultrasonik kimyasal çöktürme TiO₂ tozlarının fotokatalitik su parçalama aktiviteleri.

4.8.1.2 NTE-Cu Birlikte Katkılı Tozların Su parçalama Aktiviteleri

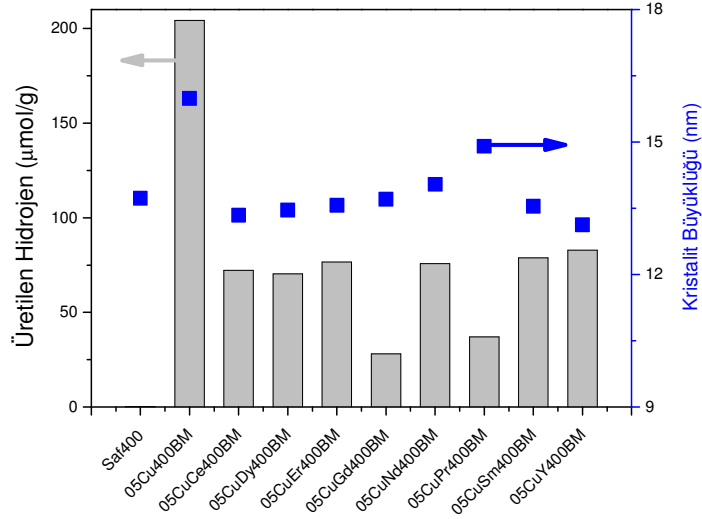
Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıtılmış yalnız Cu ve NTE-Cu birlikte katkılı tozların zamana bağlı hidrojen üretme aktiviteleri Şekil 4.89'da görülmektedir. Cu katkısının %0,25'den %0,5'e artmasıyla su parçalama aktivitesinde artış gözlenmektedir. Fotokatalitik süreçler de konvansiyonel katalitik süreçler gibi yüzey alanını ve yüzey morfolojisi önemlidir. Ancak %0,5 katkı düzeyinde birlikte katkılı tozlarda NTE katkısının aktiviteyi düşürdüğü görülmektedir. NTE katkısının faz evrimini önemli ölçüde geciktirdiği XRD çalışmalarından bilinmektedir. Cu ise tam tersi faz evrimini hızlandırmaktadır. Dolayısıyla yapıdaki Cu elementinin yerini NTE'nin alması yapının kristalinliğini düşürmektedir. Bu fotokatalitik süreçleri olumsuz etkilemektedir çünkü bu süreçler düzenli kristalin bir yapı üzerinde gerçekleşmektedir. Ayrıca 400°C ısıtılmış sıcaklığında NTE katkısı aktivite üzerinde olumsuz etki göstermektedir ve saf titana göre aktivite düşmektedir. Ancak aktivite 700°C'de NTE katkısı ile aynı sıcaklıkta ısıtılmış saf titana göre artış göstermektedir. Dolayısıyla hazırlanan tozların katkı tipine ve miktarına göre karşılaştırılmasında genellikle 700°C ısıtılmış sıcaklığı baz alınmıştır.



Şekil 4.89. Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıtılmış yalnız % 0,25 ve 0,5 Cu ve % 0,5 NTE-Cu birlikte katkılı TiO₂ tozlarının zamana bağlı hidrojen üretim aktiviteleri.

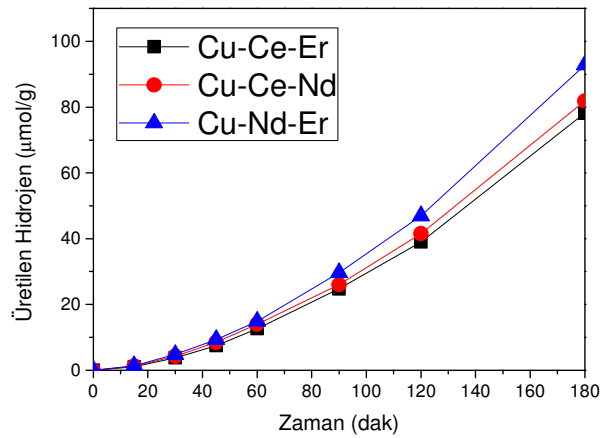
Şekil 4.90'da sol-jel ile hazırlanmış 400°C'de ısıtılmış saf ve % 0,5 NTE-Cu birlikte katkılı TiO₂ tozlarının 3 saat sonunda üretilen hidrojen miktarları verilmektedir. Başlangıçta (özellikle ilk 30 dakika içerisinde) birbirine benzer seyreden hidrojen üretim miktarları zamanla farklılaşmaktadır. Grafiklerdeki logaritmik artış da hidrojen üretim hızının sürekli arttığını göstermektedir. Buna hidrojenle birlikte üretilen oksijenin de fotokatalitik

süreçlere katılarak aktiviteyi arttırmasının ve reaktörün kesikli olmasından dolayı hidrojen birikmesinin neden olduğu düşünülmektedir. Gd ve Pr dışındaki NTE'ler için benzer aktiviteler elde edilmiştir.



Şekil 4.90. Sol-jel ile hazırlanmış 400°C'de ısıl işleme tabi tutulmuş saf ve % 0,5 NTE-Cu birlikte katkılı TiO₂ tozlarının 3 saat sonunda üretilen hidrojen miktarları.

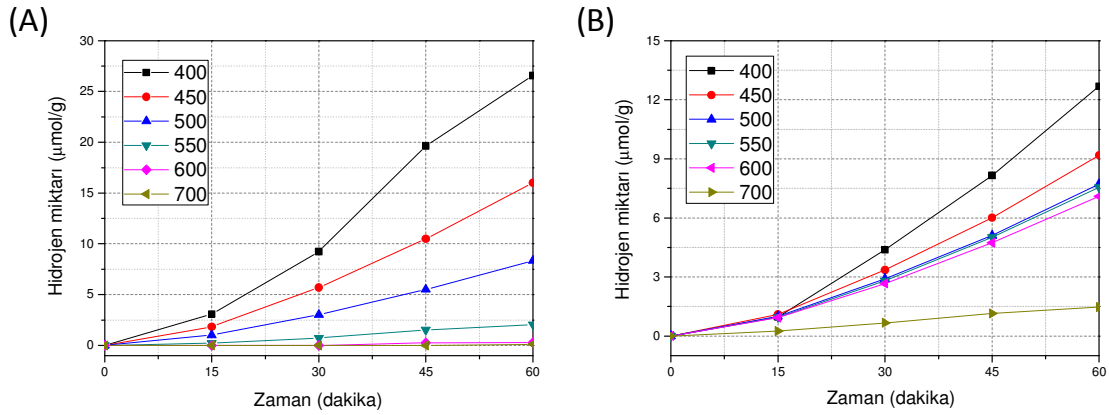
Şekil 4.91'da sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıl işlem görmüş % 0,3 Cu-NTE-NTE birlikte katkılı TiO₂ tozlarının zamana bağlı hidrojen üretim aktiviteleri görülmektedir. NdEr ortak katkısının diğer birlikte katkılı tozlara göre fotokatalitik süreçler üzerinde daha fazla etkiye sahip olduğu bu sonuçlardan anlaşılmaktadır.



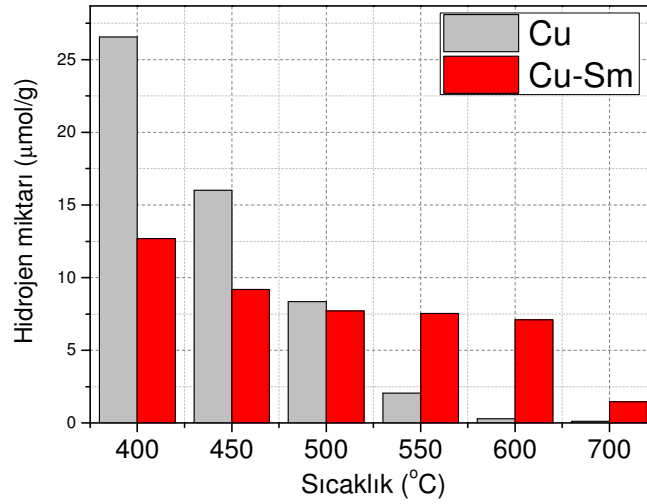
Şekil 4.91. Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıl işlem görmüş %0,3 bakır-NTE-NTE elementi birlikte katkılı TiO₂ tozlarının zamana bağlı hidrojen üretme aktiviteleri.

Isıl işlem sıcaklığının bakır-samaryum birlikte katkılı TiO_2 tozlarının fotokatalitik su parçalama aktivitesi üzerine etkisi Şekil 4.92 ve 4.93'de görülmektedir. Yalnız bakır katkılı TiO_2 tozlarında aktivite sıcaklıkla birlikte azalmaktadır ve 700°C 'de aktiflik 0'a düşmektedir. Ancak bakır-samaryum birlikte katkılı tozlarda aktivite $500\text{-}600^\circ\text{C}$ aralığında sabitlenmektedir.

Yalnız bakır katkılı tozlarda aktiviteleri ısı işlem sıcaklığının artmasıyla 500°C 'den itibaren ($550\text{-}600\text{-}700^\circ\text{C}$) bakır-samaryum birlikte katkılı tozların aktivitelerinden daha düşük olarak saptanmıştır. Yalnız bakır katkılı tozlarda 500°C 'de rutil fazı belirgin şekilde ortaya çıkmaya başlamaktadır. XRD desenleri ve fotokatalitik su parçalama süreçleri birlikte incelendiğinde rutil fazının olduğu mikro yapılara sahip TiO_2 tozlarının aktivitelerinin düştüğü görülmektedir. Bakır katkısı ile hidrojen üretim miktarlarının arttığı açıkça görülmektedir. **Bakır-NTE birlikte katkısının ise CO_2 fotoindirgeme süreçlerinde üretilen CO , HCOOH ve CH_4 miktarlarını nasıl etkileyeceği yönelik yapılan ön çalışmalar seçilmiş üç katkıyı kapsamıştır (Er-Cu, Nd-Cu, Y-Cu). Bu denemelerin sonucunda CO üretim miktarının saf Cu katkısına göre yaklaşık yarıya ve daha düşük düzeyleri düşmesi ve zaman kısıtları nedeniyle bu çalışmalara devam edilememiştir. Önümüzdeki dönemlerde bu çalışmalar sürdürülecektir.**

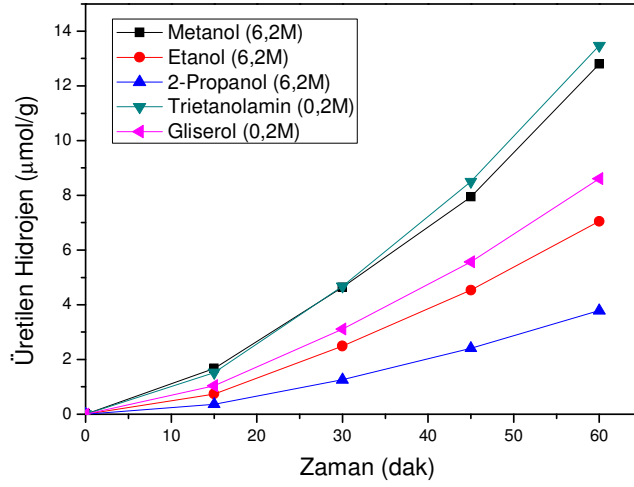


Şekil 4.92. (A) Bakır katkılı (B) Bakır-samaryum birlikte katkılı sol-jel TiO_2 tozlarının fotokatalitik su parçalama aktiviteleri.



Şekil 4.93. Bakır katkılı ve bakır-samaryum birlikte katkılı sol-jel TiO₂ tozlar ile 1 saatte üretilen hidrojen miktarları.

Şekil 4.94'te sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıtılmış ve % 0,5 Cu-Nd birlikte katkılı TiO₂ tozunun farklı kurban reaktifler ile zamana bağlı hidrojen üretme aktiviteleri ve Tablo 4.7'de da fotokatalitik reaksiyonlar sonucunda oluşan yan ürünler görülmektedir. Metanol ve trietanolamin ile diğer kurban reaktiflere göre daha fazla su parçama aktiviteleri elde edildiği şekilden görülmektedir. Ancak metanolün, biyodizel üretim süreçlerinde gliserolden ayrılması gerekliliği probleminde dolayı atık olarak düşünüldüğünden trietanolamin yerine kullanılması daha çevreci bir yaklaşım olarak görülmektedir. Gliserolün kurban reaktif olarak kullanılması sırasında parçalanmış gliserol ile açığa çıkan CO'nun miktarının (4 µmol/g) H₂ miktarının yarısı (8 µmol/g) olması gliserolün su parçalamada kurban reaktif olarak kullanılmasını çekici kılmaktadır çünkü sentez gazı da denen H₂:CO oranı 2 olan gaz karışımı endüstriyel uygulamalarda önemli organiklerin üretiminde ham madde olarak kullanılabilir. Atık etanolden metan (CH₄) üretimi de etanolün fotokatalitik su parçalama süreçlerinde kurban reaktif olarak kullanılması için uygun olabileceğini göstermektedir.

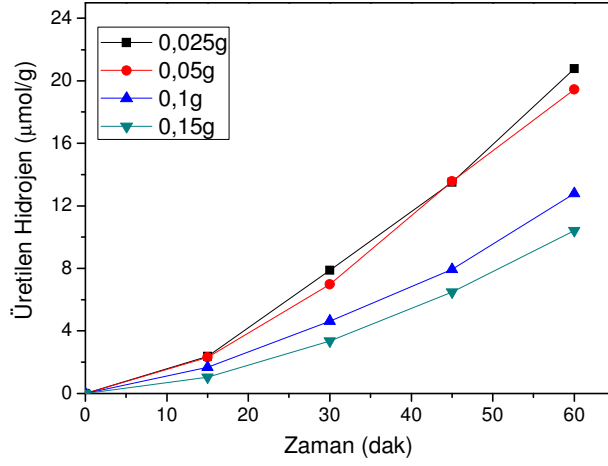


Şekil 4.94. Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıtılmış ve % 0,5 Cu-Nd birlikte katkı TiO₂ tozunun farklı kurban reaktifler ile zamana bağlı hidrojen üretme aktivitesi.

Tablo 4.7. Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıtılmış ve % 0,5 Cu-Nd birlikte katkı TiO₂ tozunun farklı kurban reaktifler ile su parçalama reaksiyonları sonucunda 1 saat sonunda ortaya çıkan yan ürünler.

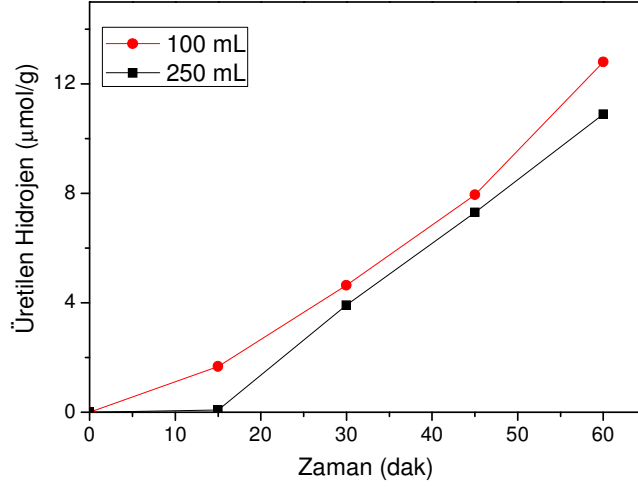
	CO (µmol/g)	CH ₄ (µmol/g)
Metanol	eser	eser
Etanol	eser	ölçülebilir
2-propanol	eser	eser
Gliserol	4,781529	eser
Trietanolamin	0,371897	eser

Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıtılmış ve % 0,5 Cu-Nd birlikte katkı TiO₂ tozunun farklı fotokatalizör miktarlarında zamana bağlı hidrojen üretme aktiviteleri Şekil 4.95'de görülmektedir. 0,025 ve 0,05 gibi düşük katalizör miktarlarında daha yüksek hidrojen üretim aktiviteleri elde edilmiştir. Bu aktiviteler birbirine yakın olduğundan daha düşük miktarların denenmesine gerek duyulmamıştır. Aktivitenin katalizör miktarının azalması ile belli bir seviyeye kadar artmasının artan ışık geçirgenliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Katalizör miktarının artmasıyla oluşan aktivite düşüşü bunu doğrulamaktadır. 0,025g optimum nokta olarak görülmektedir. Ancak literatürde genel olarak 1g/L olan katalizör konsantrasyonu literatürle uyumluluk düşünülerek 100 mL reaksiyon ortamı için 0,1g olarak seçilmiştir.



Şekil 4.95. Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıtılmış ve % 0,5 Cu-Nd birlikte katkı TiO₂ tozunun farklı fotokatalizör miktarlarında zamana bağlı hidrojen üretme aktiviteleri.

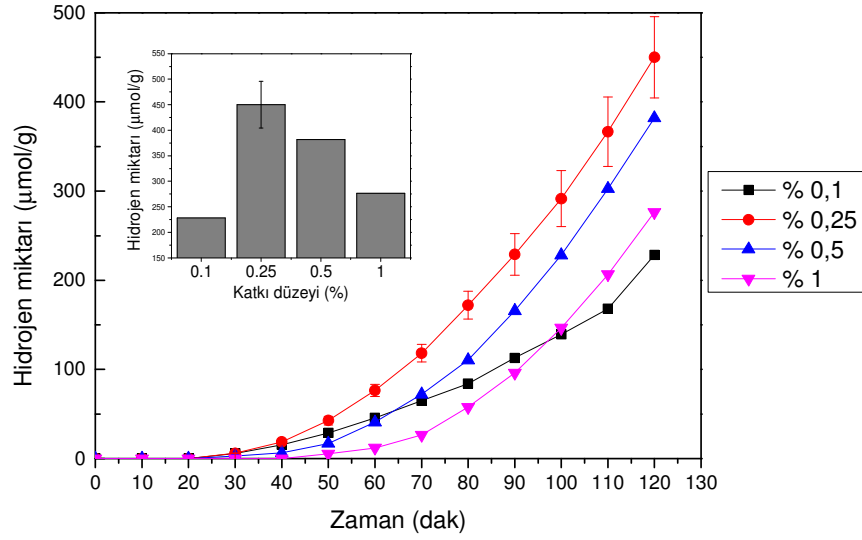
Şekil 4.96'de Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıtılmış ve % 0,5 Cu-Nd birlikte katkı TiO₂ tozunun farklı fotoreaktör hacimlerinde zamana bağlı hidrojen üretme aktiviteleri görülmektedir. Reaksiyon hacminin ve reaktördeki gaz hacminin artışı ile ilk 15 dakika süresinde hidrojen üretim miktarının görece düşük olduğu görülmektedir. İki reaktörde başlangıçta oluşan hidrojen miktarı aynı olsa bile gaz hacmi daha fazla olan reaktörde (250 mL) seyrelmeden dolayı örneklemede azalma olmaktadır. Bu hidrojenin daha az üretilmiş olduğu kanısını doğrulabilmektedir. Ancak daha sonraki düşük miktarlar daha yüksek hacimli bir reaktörde hidrojen üretim miktarının daha az olacağını göstermektedir. Bunun nedeni olarak da ışık yolunun reaktör çapının artmasıyla arttığından iç bölgelerde kalan katalizörler üzerine daha az fotonun gelmesi olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla endüstriyel uygulamalarda katalizörlerin efektif bir şekilde güneş ışığını alabilmeleri için fotoreaktörün hem dıştan hem de solar konsantratörler ve fiber optik sistemlerle içerden aydınlatılması daha uygun olması muhtemeldir.



Şekil 4.96. Sol-jel ile üretilmiş ve 400°C'de ısıtılmış ve % 0,5 Cu-Nd birlikte katkılı TiO₂ tozunun farklı fotoreaktör hacimlerinde zamana bağlı hidrojen üretme aktiviteleri.

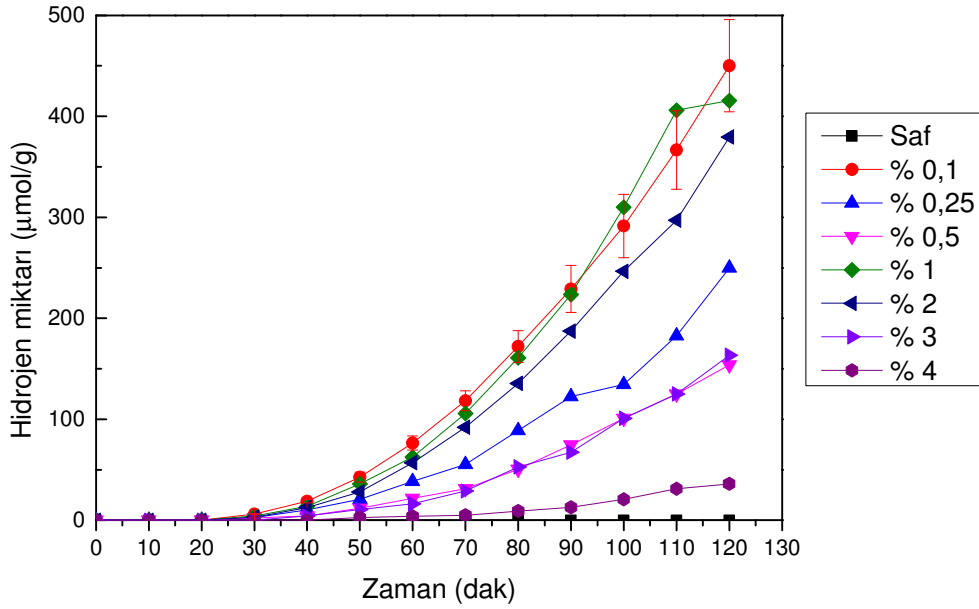
4.8.1.2 Cu veya Pt Yüklü NTE Katkılı Tozların Su Parçalama Aktiviteleri

Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış ve % 0,1 Nd katkılı TiO₂ tozuna yerinde fotoçöktürme ile farklı miktarlarda Cu yüklenmesi ile elde edilen tozların su parçalama aktiviteleri Şekil 4.97'de verilmektedir. Optimum Cu miktarının ağırlıkça % 0,25 olduğu Şekil 323'e gömülü grafikten de anlaşılmaktadır. Bu yöntemle hazırlanan tozlarda optimum bir nokta olmasının nedeni, yüklenen CuO_x parçacıklarının bulk yapı içerisine girmeyip TiO₂ parçacıkları yüzeyinde dağılması ve durumun yarattığı sonuçlar olduğu düşünülmektedir. Örneğin düşük Cu miktarı daha az elektron havuzlarının (Cu ve Pt gibi elementler elektron havuzu olarak görev almaktadır) yani daha az tepkime noktalarının oluşmasına, ancak yüksek Cu miktarı ise H₂O moleküllerinin TiO₂ veya TiO₂-CuO_x birleşme noktaları ile daha az temas geçmesine ve yüzeyin metalik durumda da olabilen Cu ile kaplanması ile ışığın TiO₂ tarafından daha az soğurulmasına neden olabilmektedir. Bu nedenlerden dolayı Cu miktarı % 0,25 olarak seçilmiş ve sonraki tozlara bu miktarda Cu yüklenmiştir.

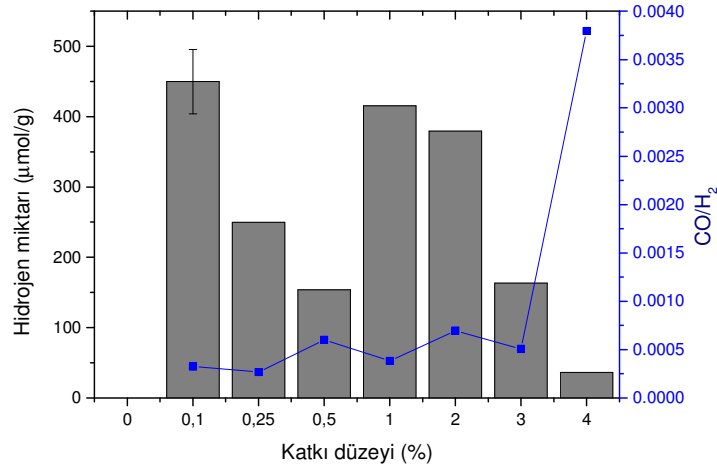


Şekil 4.97. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıl işlem görmüş % 0,1 Nd katkılı TiO₂ tozuna yerinde fotoçöktürme ile farklı miktarlarda Cu yüklenmesi ile elde edilen tozların su parçalama aktiviteleri.

Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıl işlem görmüş Nd katkılı TiO₂ tozlarına yerinde fotoçöktürme ile Cu yüklenmesi ile elde edilen tozların su parçalama aktiviteleri Şekil 4.98 ve 4.99'da verilmektedir. % 0,1, 1 ve 2 Nd katkılı tozlar ile en yüksek aktiviteler elde edilmiştir. Bu tozlarla CO₂ fotoindirgeme deneylerinde de yüksek aktiviteler elde edilmiştir. Yerinde fotoçöktürme yöntemi ile bu tozlara Cu yüklenmesinin fotokatalitik aktiviteyi önemli oranda artırdığı bu sonuçlardan görülmektedir. Fotokatalitik su parçalama tepkimelerinde oluşan bir yan ürün olan CO miktarının H₂'e oranı önemli bir parametredir. Metanolün fotokatalitik oksidasyonu ile ortaya çıkan CO fotokatalizörün zehirlenmesine yol açıp aktiviteyi düşürebilmekte ve H₂ safsızlığını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenlerle CO/H₂ oranının olabildiğince düşük seviyelerde tutulması istenir. En yüksek H₂ miktarı ve en düşük CO/H₂ oranı % 0,1 Nd katkılı toz ile elde edilmiştir.



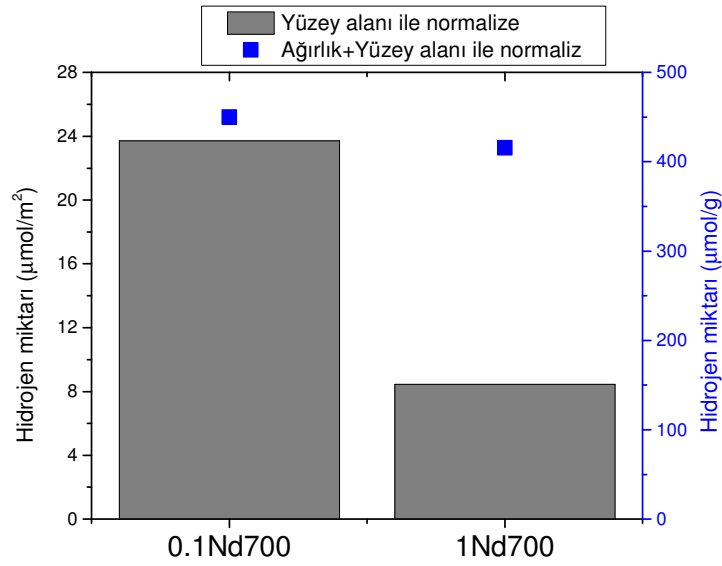
Şekil 4.98. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıl işlem görmüş Nd katkılı TiO₂ tozlarına yerinde fotoçatürme ile Cu yüklenmesi ile elde edilen tozların su parçalama aktiviteleri.



Şekil 4.99. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıl işlem görmüş Nd katkılı TiO₂ tozlarına yerinde fotoçatürme ile Cu yüklenmesi ile elde edilen tozlarla 2 saat sonunda elde edilen H₂ miktarları ve CO/H₂ oranları.

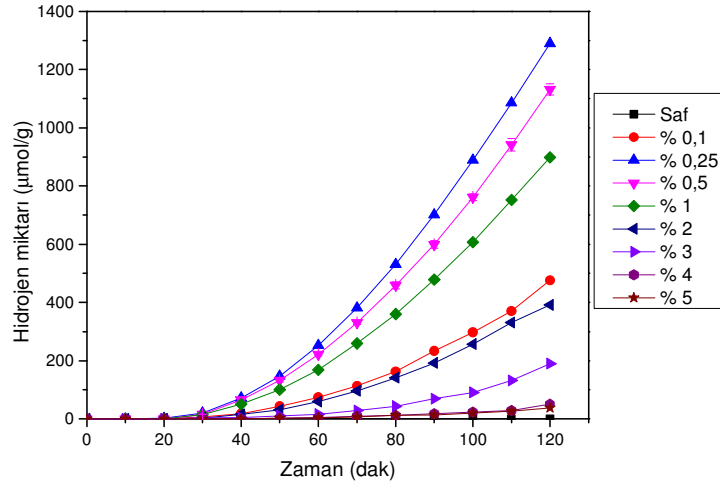
Kataliz biliminde yüzey alanı önemli bir yer tutmaktadır. Yüksek yüzey alanlı malzemelerle aktivitelerin artırıldığı literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir. Fotokatalizde de aynı durum geçerli olmakla birlikte ışığı soğurma kabiliyeti, oluşan elektron-deşik çiftinin ömrü, fotokatalitik aktiviteyi de etkileyen yapısal kusurlar gibi faktörler de yüzey alanı kadar önemlidir. Yüzey alanının dışındaki parametrelerin de aktivite üzerindeki etkisini göstermek,

yüze alanı etkisini kaldırmak amacı ile Şekil 4.100'de % 0,1 ve % 1 Nd katkıli tozlarla elde edilen H₂ miktarları normalize edilerek verilmiştir. Bu iki katalizörün de su parçalama aktiviteleri (yalnızağırlık normalize olduğunda) birbirine yakın görünmektedir. Ancak yüze alanı ile normalize edilen değerlere bakıldığında yüze alanı başına elde edilen H₂ miktarı % 0,1 katkıda % 1 katkıda elde edilen miktarın 3 katına çıkmaktadır. % 0,1 Nd katkıli tozun yüze alanı 19 m²/g iken bu değer % 1 katkı düzeyinde 49 m²/g dır. Dolayısıyla fotokatalizde hem yüksek yüze alanlı hem de ışığı en iyi şekilde kullanabilen, uygun kristalinite bir fotokatalizör tasarımı başlıca amaçtır. Düşük Nd katkısının (genel olarak düşük NTE katkısı) yüksek fotokatalitik aktivite elde etmede uygun olduğu görülmektedir.

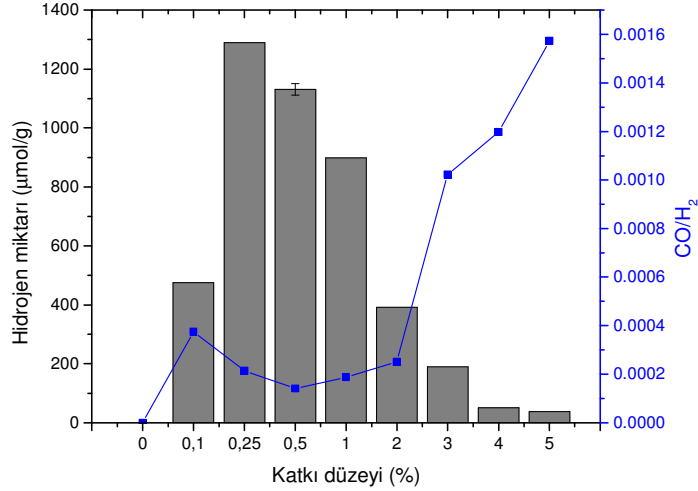


Şekil 4.100. Yüze aktifliği karşılaştırması.

Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısı işlem görmüş Er katkıli TiO₂ tozlarına yerinde fotoçatürme ile Cu yüklenmesi ile elde edilen tozların su parçalama aktiviteleri Şekil 4.101 ve 4.102'de verilmektedir. % 0,25, 0,5 ve 1 Er katkıli tozlarla yüksek aktiviteler elde edilmiştir. En düşük CO/H₂ oranı % 0,5 ancak en yüksek H₂ miktarı ise % 0,25 katkı düzeylerinde elde edilmiştir. Er katkısının Nd katkısından daha etkin, % 0,25 katkı düzeyinde 5 kat kadar bir aktivite farkının olduğu görülmektedir.

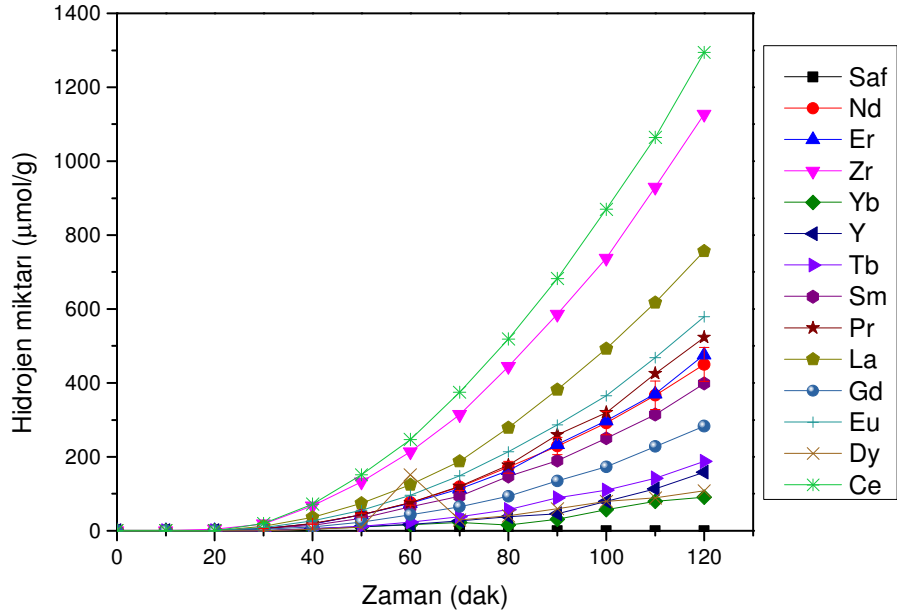


Şekil 4.101. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış Er katkılı TiO₂ tozlarına yerinde fotoçatürme ile Cu yüklenmesi ile elde edilen tozların su parçalama aktiviteleri.

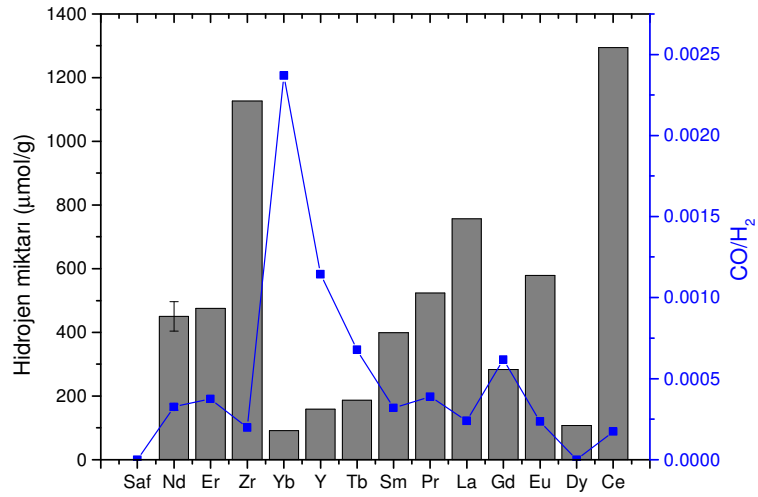


Şekil 4.102. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış Er katkılı TiO₂ tozlarına yerinde fotoçatürme ile Cu yüklenmesi ile elde edilen tozlarla 2 saat sonunda elde edilen H₂ miktarları ve CO/H₂ oranları.

Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış % 0,1 NTE katkılı TiO₂ tozlarına yerinde fotoçatürme ile Cu yüklenmesi ile elde edilen tozların su parçalama aktiviteleri Şekil 4.103 ve 4.104'te verilmektedir. Sırasıyla Ce, Zr ve La katkılı tozların aktivitelerinin diğer katkılı tozlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu tozlarla birlikte Nd katkılı tozun CO₂ fotoindirgeme aktiviteleri (ileriki kısımlarda anlatılmakta) de yüksek bulunmuştur. En düşük CO/H₂ oranları da bu tozlarla elde edilmiştir.

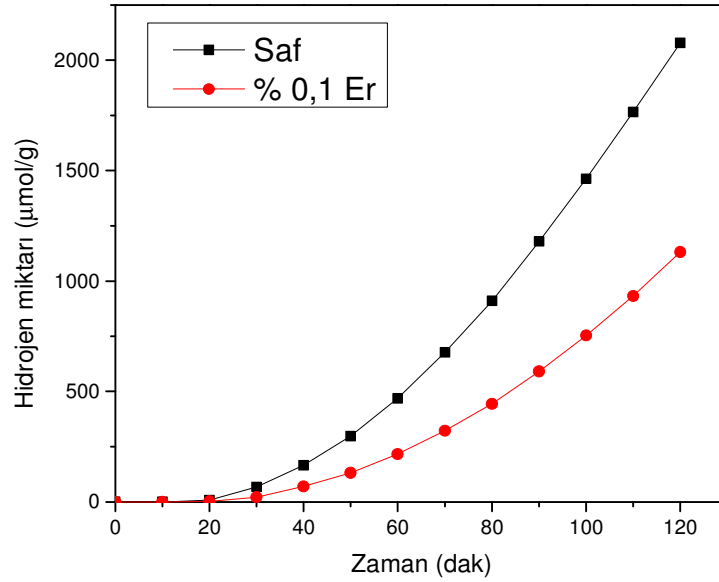


Şekil 4.103. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıl işlem görmüş % 0,1 NTE katkılı TiO₂ tozlarına yerinde fotoçatürme ile Cu yüklenmesi ile elde edilen tozların su parçalama aktiviteleri.

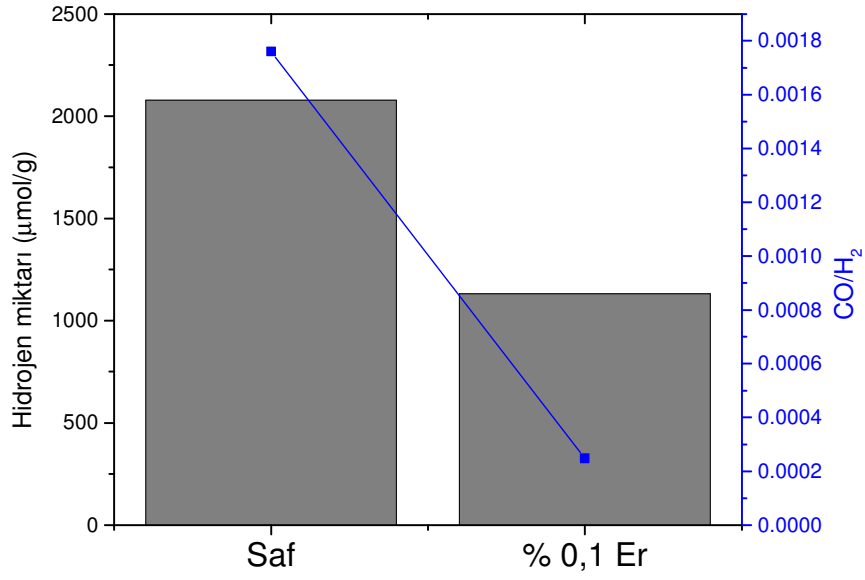


Şekil 4.104. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıl işlem görmüş % 0,1 NTE katkılı TiO₂ tozlarına yerinde fotoçatürme ile Cu yüklenmesi ile elde edilen tozlarla 2 saat sonunda elde edilen H₂ miktarları ve CO/H₂ oranları.

Alkol çöktürme ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış Er katkılı TiO₂ tozlarına yerinde fotoçöktürme ile Cu yüklenmesi ile elde edilen tozların su parçalama aktiviteleri Şekil 4.105 ve 4.106'da verilmektedir. Er katkısı ile aktivitenin düştüğü, ancak CO/H₂ oranının da Er katkılı tozda daha düşük olduğu görülmüştür. Er katkılı tozla metanolün oksidasyonunun daha düşük hızlarda gerçekleştiği bu bilgilerden anlaşılmaktadır. Metanolün oksidasyonu saf TiO₂'de daha hızlı gerçekleştiğinden, bir süre sonra bu tozla H₂ üretiminin duracağı ancak Er katkılı tozla devam edeceği düşünülmektedir. Bunu göstermek amacıyla tepkime süreleri uzatılarak bir karşılaştırma yapılacaktır. Katkılı/katkısız TiO₂ tozların hazırlanma sürecinin fotokatalitik su parçalama aktivitesi üzerine etkisinin incelendiği bir yayının yapılması planlanmaktadır. Dolayısıyla alkol çöktürme, sülfat ve nitrat çöktürme ile hazırlanan tozlarla ilgili deneyler sürdürülecektir.

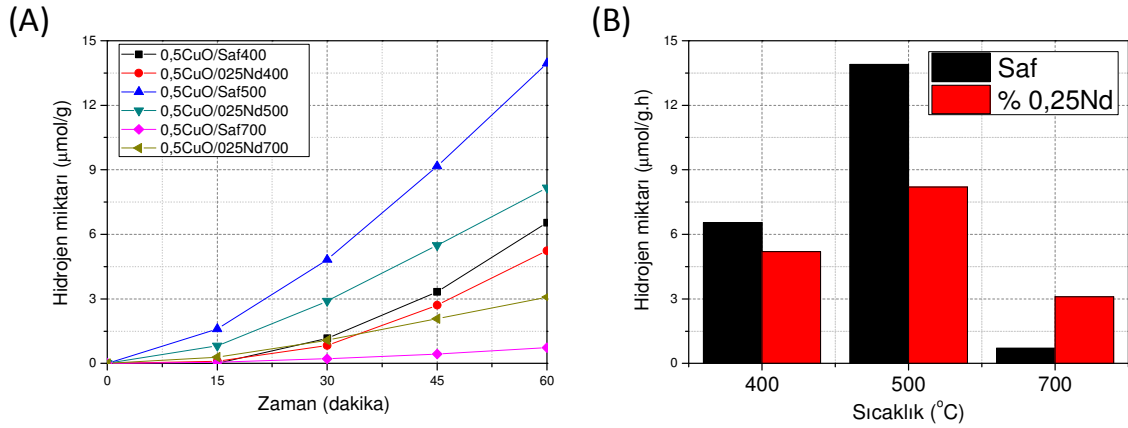


Şekil 4.105. Alkol çöktürme ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış Er katkılı TiO₂ tozlarına yerinde fotoçöktürme ile Cu yüklenmesi ile elde edilen tozların su parçalama aktiviteleri.



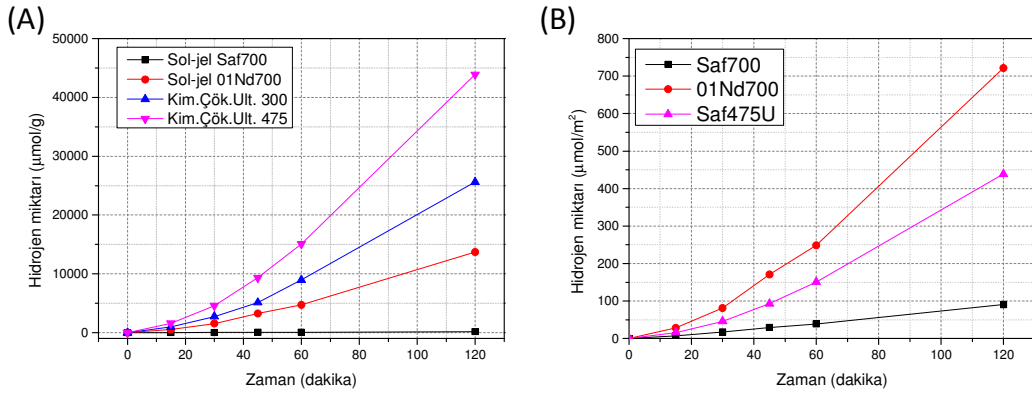
Şekil 4.106. Alkol çöktürme ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış Er katkılı TiO₂ tozlarına yerinde fotoçöktürme ile Cu yüklenmesi ile elde edilen tozlarla 2 saat sonunda elde edilen H₂ miktarları ve CO/H₂ oranları.

TiO₂'e bakır impregnasyonu saf ve neodmiyum katkılı sol-gel TiO₂ tozlarının kullanımı ile incelenmiştir. Hazırlanan bu tozların fotokatalitik su parçalama aktiviteleri Şekil 4.107'de verilmektedir. 500°C'de hidrojen üretim miktarları 400 ve 700°C'den daha yüksek elde edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda hazırlanan tozların daha yüksek yüzey alanına sahip olacağından dolayı CuO türlerinin TiO₂ yüzeyi üzerinde daha fazla olacağı ve daha iyi dağılacığı düşünülmektedir. 400°C'de ısıtılmış tozun yüzey alanı 500°C'de ısıtılmış tozdan yüksek olacağından aktivitesinin de daha yüksek olması beklenir ancak Şekil 29B'de görüldüğü üzere 500°C'deki tozun aktivitesinin daha yüksek olduğu saptanmıştır. Neodmiyum katkısının 400 ve 500°C'de aktiviteyi düşürme nedeni yapıda var olan kristalitlerin büyüklüklerinin düşük olması olabilir. Fotokatalitik süreçler düzenli kristalin bir yapı üzerinde yürüdüğünden yapıda optimum kristalit büyüklüğünün ve yüzey alanının sağlanmasının bu bulgular ışığında önemli olduğu görülmektedir.



Şekil 4.107. Bakır impregne edilmiş sol-jel TiO₂ tozlarının fotokatalitik su parçalama aktiviteleri: (A) zaman bağlı hidrojen üretim miktarları (B) 1 saatte üretilen toplam hidrojen miktarları.

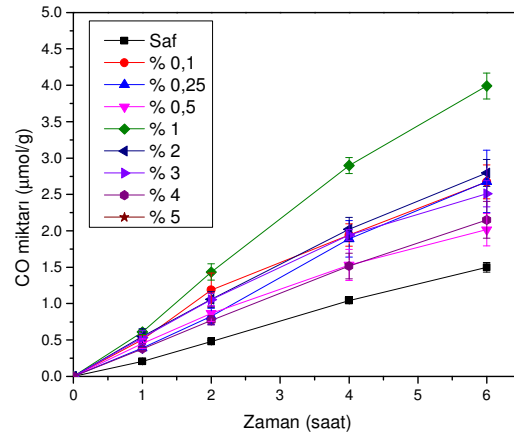
% 0,1 (w/w) platin (Pt) impregne edilmiş sol-jel TiO₂ tozlarının fotokatalitik su parçalama aktiviteleri Şekil 4.108'de görülmektedir. Pt impregnasyonu aktivitenin artırılması için literatürde sıkça görülen bir modifikasyon yöntemidir. Ko-katalist olarak yapıya katılan Pt elektronlar için bir havuz görevi görmektedir. Ancak fotokatalizör olarak tek başına Pt kullanımı mümkün olmadığından ışığı soğuracak ve elektronları Pt'e aktaracak bir fotokatalizör tasarımı gerekmektedir. Dolayısıyla yüksek yüzey alanlı, geniş bir spektrumda ışığı soğurabilen Pt'in iyi dağılımının sağlanabileceği uygun yapıda bir yüzeyin oluşumu önem kazanmaktadır. Şekilde görüldüğü üzere Pt impregne edilmiş % 0,1 neodmiyum katkılı TiO₂ tozu saf TiO₂ tozuna göre daha yüksek aktiviteye sahiptir. Yüzey alanı açısından bakıldığında (Şekil 26B) % 0,1 neodmiyum katkılı sol-jel TiO₂ tozunun düşük yüzey alanına rağmen ultrasonik çöktürme ile hazırlanmış TiO₂ tozundan daha yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmektedir.



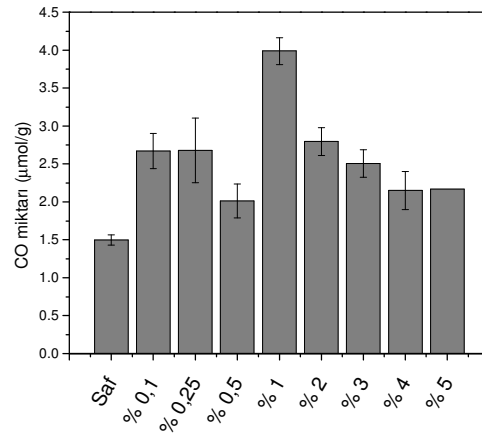
Şekil 4.108. (A) % 0,1 (w/w) platin impregne edilmiş sol-jel TiO₂ tozlarının fotokatalitik su parçalama aktiviteleri (B) Aktivitelerin yüzey alanına göre normalize edilmiş eğrileri.

4.8.2. CO₂ Fotoindirgeme Çalışmaları

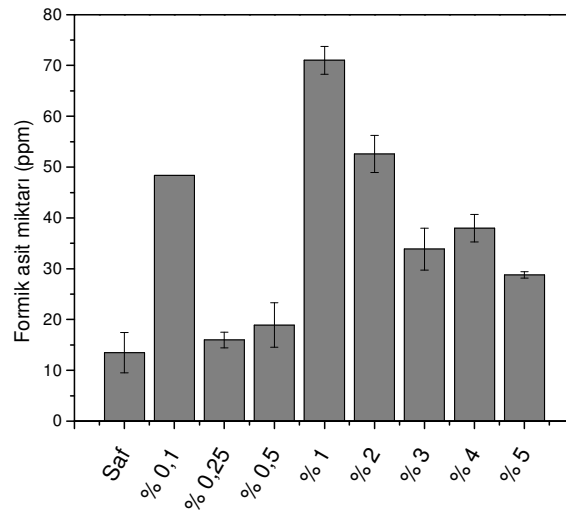
Sol-jel ile hazırlanmış ve 700oC'de ısıl işleme tabi tutulmuş TiO₂ tozlarının CO₂ fotoindirgeme aktiviteleri Şekil 4.109, 4.110 ve 4.111'de verilmektedir. Bu şekiller ve bölüm 4.8'in başında verilen tepkimeler göz önüne alındığında formik asit (HCOOH) ve CO üretiminde kullanılan fotokatalizörün CO veya HCOOH seçiciliğinde önem kazandığı görülmektedir. Katkı miktarı ile birlikte CO üretim miktarlarında önemli artış görülmektedir. Özellikle % 1 Nd katkısı ile 6 saat sonunda üretilen CO miktarı 1,5 µmol/g'dan 4 µmol/g'a çıkmaktadır. Formik asit üretim miktarının da en yüksek %1 katkı düzeyinde olduğu, saf TiO₂'nin formik asit üretim miktarının çoğu katkı düzeylerinde olduğundan daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu tozlarla ayrıca metan (CH₄) üretimi de gözlenmiştir. Ancak pik şiddetlerinin düşük olduğundan dolayı metan miktarları belirlenememiştir.



Şekil 4.109. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıl işleme tabi tutulmuş Nd katkılı TiO₂ tozlarının zamana bağlı CO üretim miktarları.

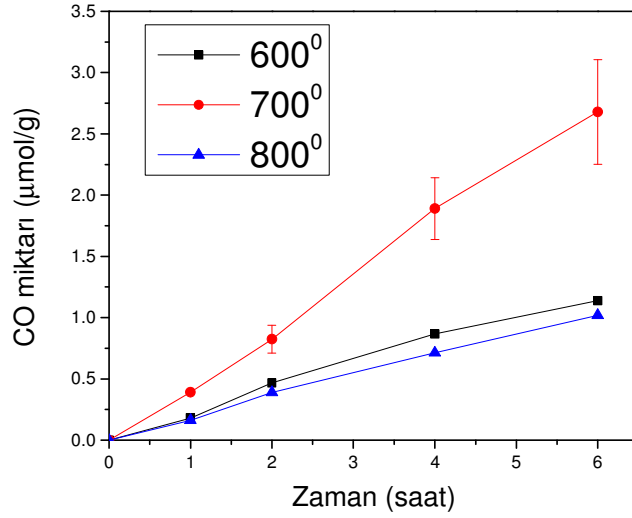


Şekil 4.110. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıl işleme tabi tutulmuş Nd katkılı TiO₂ tozlarıyla 6 saat sonunda elde edilen CO miktarları.

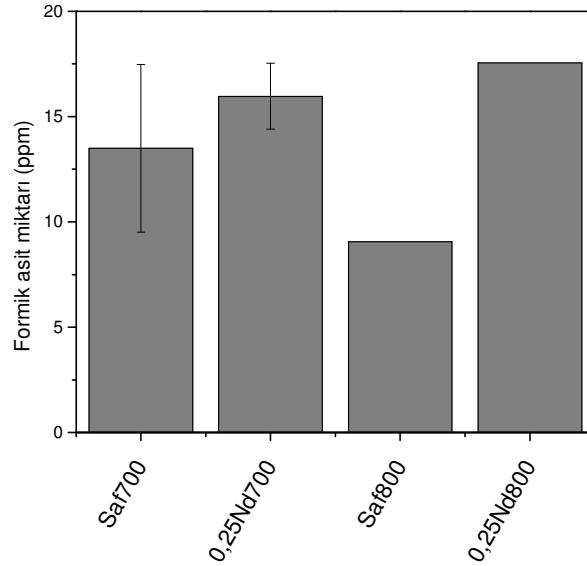


Şekil 4.111. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıl işleme tabi tutulmuş Nd katkılı TiO₂ tozlarıyla 6 saat sonunda elde edilen HCOOH miktarları.

Sol-jel ile üretilmiş ve 600-800°C aralığında ısıtılmış ve % 0,25 Nd katkıli TiO_2 tozlarının CO_2 fotoindirgeme aktiviteleri Şekil 4.112 ve 4.113'te görülmektedir. CO üretiminin 700°C'de en yüksek olduğu görülmektedir. Formik asit üretim miktarlarının katkıyla arttığı ancak 700 ve 800°C için yakın olduğu görülmektedir.

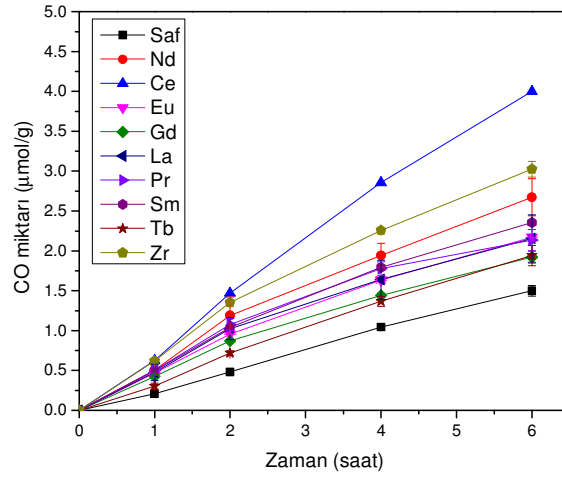


Şekil 4.112. Sol-jel ile üretilmiş ve 600-800°C aralığında ısıtılmış ve % 0,25 Nd katkıli TiO_2 tozlarının zamana bağlı CO üretim miktarları.

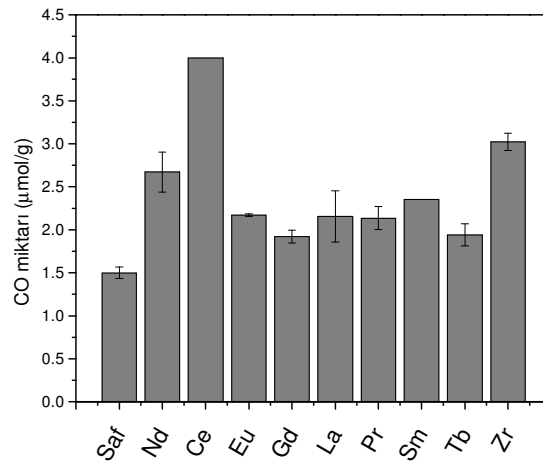


Şekil 4.113. Sol-jel ile üretilmiş ve 600-800°C aralığında ısıtılmış ve % 0,25 Nd katkıli TiO_2 tozlarının zamana bağlı CO üretim miktarları.

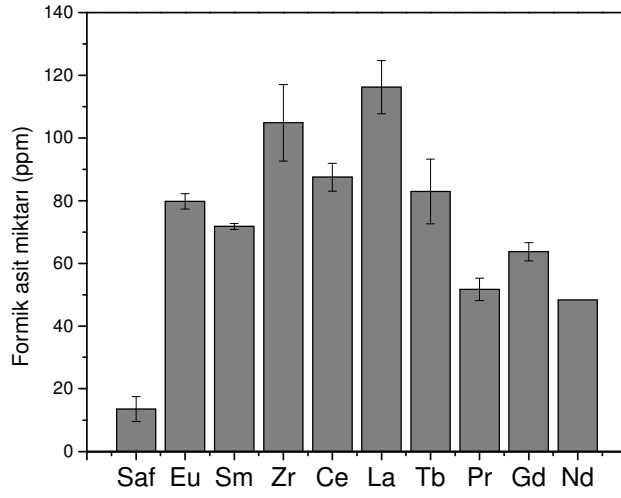
Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış ve % 0,1 NTE katkıli TiO₂ tozlarının CO₂ fotoindirgeme aktiviteleri Şekil 4.114, 4.115, 4.116 ve 4.117'de verilmektedir. Farklı NTE katkıli tozlarla üretilen CO ve HCOOH miktarlarının saf TiO₂'den fazla olduğu görülmektedir. H₂ üretiminde de olduğu gibi en yüksek aktiviteler Nd, La, Ce ve Zr ile elde edilmiştir. Bu bilgiler H₂ üretiminin CO₂'in fotoindirgenmesinde önemli bir rol oynadığını da kanıtlamaktadır. Bu tozlarla da CH₄ üretimi gözlenmiştir. Ancak yine pik şiddetlerinin düşük olduğundan dolayı metan miktarları belirlenememiştir. Bu bulgular NTE katkısının yapay fotosentez uygulamalarında pozitif bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.



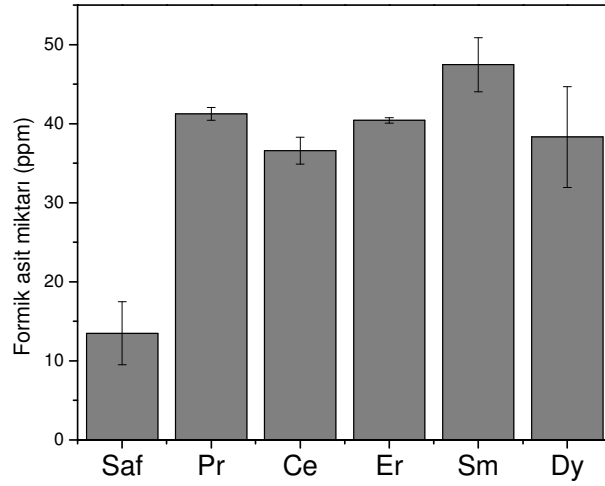
Şekil 4.114. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış ve % 0,1 NTE katkıli TiO₂tozlarının zamana bağlı CO üretim miktarları.



Şekil 4.115. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış ve % 0,1 NTE katkıli TiO₂ tozlarıyla 6 saat sonunda elde edilen CO miktarları.

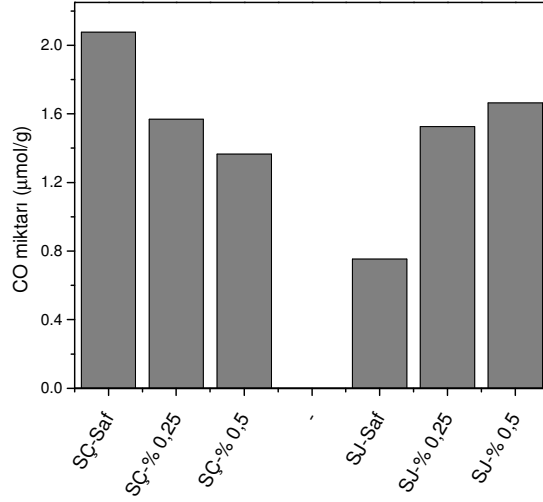


Şekil 4.116. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış ve tutulmuş % 0,1 NTE katkı TiO₂ tozlarıyla 6 saat sonunda elde edilen HCOOH miktarları.

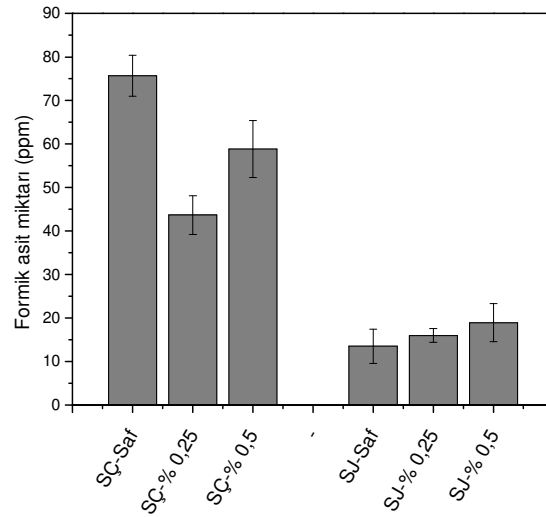


Şekil 4.117. Sol-jel ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılmış ve tutulmuş % 0,25 NTE katkı TiO₂ tozlarıyla 6 saat sonunda elde edilen HCOOH miktarları.

Sülfat kimyasal çöktürme (SÇ) ve sol-jel (SJ) ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılma tabi tutulmuş Nd katkılı TiO₂ tozlarının CO₂ fotoindirgeme aktiviteleri Şekil 4.118 ve 4.119'da verilmektedir. Katkılı ve katkısız kimyasal çöktürme TiO₂ tozlarında CO, HCOOH ve hidrojen üretim miktarlarının sol-jel ile hazırlanan TiO₂ tozlarına göre yüksek olduğu görülmektedir. Bu tozlarda yüzey alanının yüksek olmasının ve yapıda bulunan sülfat iyonlarının fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde etkilediği anlaşılmıştır.

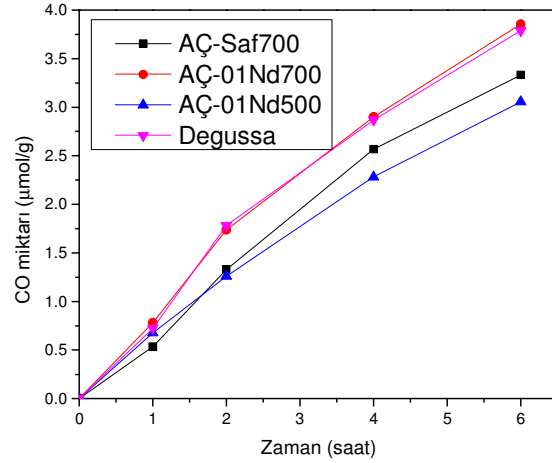


Şekil 4.118. Sülfat kimyasal çöktürme (SÇ) ve sol-jel (SJ) ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılma tabi tutulmuş Nd katkılı TiO₂ tozlarıyla 6 saat sonunda elde edilen CO miktarları.



Şekil 4.119. Sülfat kimyasal çöktürme (SÇ) ve sol-jel (SJ) ile hazırlanmış ve 700°C'de ısıtılma tabi tutulmuş Nd katkılı TiO₂ tozlarıyla 6 saat sonunda elde edilen HCOOH miktarları.

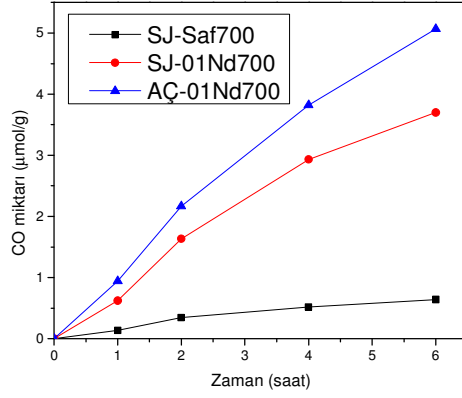
Alkol çöktürme ile hazırlanmış katkılı/katkısız TiO_2 tozlarının tozlarının zamana bağlı CO üretim miktarları Şekil 4.120'de verilmektedir. 700°C 'de ısıtılmış tozlarda Nd katkısı ile aktivitenin arttığı ve bu aktivitenin de Degussa tozundan daha yüksek olduğu görülmektedir. Sol-jel ile hazırlanmış 700°C 'de ısıtılmış % 0,1 Ce katkılı TiO_2 tozunun da CO_2 fotoindirgeme aktivitesi Degussa tozundan fazla bulunmuştur. 500°C 'de hazırlanan % 0,1 Nd katkılı tozda aktivitenin düştüğü (700°C 'ye göre) gözlemlenmiştir. 700°C 'de hazırlanan % 0,1 Nd katkılı tozun yüzey alanı normalize edilmiş CO miktarı Degussa tozunun yaklaşık 1,5 katı olarak hesaplanmıştır.



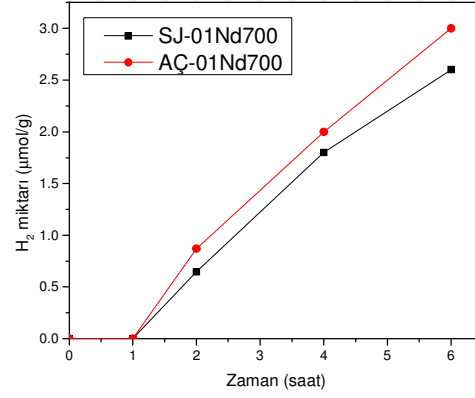
Şekil 4.120. Alkol çöktürme ile hazırlanmış katkılı/katkısız TiO_2 tozlarının tozlarının zamana bağlı CO üretim miktarları.

Sol-jel veya alkol çöktürme ile hazırlanmış impregnasyon yöntemi ile ağırlıkça % 0,1 Cu yüklenmiş % 0,1 Nd katkılı TiO_2 tozlarının CO_2 fotoindirgeme aktiviteleri Şekil 4.121'de görülmektedir. Cu'nun impregnasyonu ile CO miktarlarında artış görülmektedir. 6 saat sonunda sol-jel ile hazırlanmış 0,1 Nd katkılı tozla elde edilen CO miktarı Cu impregnasyonu ile $2,5 \mu\text{mol/g}$ 'dan $3,5 \mu\text{mol/g}$ 'a çıkmıştır. Üretilen hidrojen miktarı da saf TiO_2 tozunda ölçülemezken katkılı tozda ölçülebilir miktarlara ulaşmıştır. Alkol çöktürme ile hazırlanan tozda CO miktarının sol-jel tozundandaha fazla olduğu görülmektedir. Bu tozların CO üretim miktarları yüzey alanı ile normalize edildiğinde sol-jel tozu ile üretilen CO miktarının alkol çöktürme tozunun 1,3 katı olduğu hesaplanmıştır. Bu bilgiler ışığında sol-jel tozlarının daha aktif yüzeylere sahip olduğu, ancak çöktürme tozlarının da daha yüksek yüzey alanlarına sahip olduğu anlaşılmaktadır.

(A)



(B)



Şekil 4.121. Sol-jel veya alkol çöktürme ile hazırlanmış impregnasyon yöntemi ile ağırlıkça % 0,1 Cu yüklenmiş % 0,1 Nd katkılı TiO₂ tozlarının CO₂ fotoindirgeme aktiviteleri (A) Üretilen CO (B) Üretilen H₂ miktarları.

5 SONUÇLAR

Bu projede sol-jel ve kimyasal çöktürme/birlikte çöktürme yöntemleriyle NTE katkı ve saf TiO_2 fotokatalizörleri hazırlanmıştır. XRD, UV-VIS DRS, XPS ve TEM vb. yöntemler ile TiO_2 'in faz yapısı, katkı iyonu konumu ve katkı iyonlarının elektronik yapıya ve fotokatalitik su parçalama/ CO_2 fotoindirgeme aktivitelerine yansımaları konusunda bilgiler üretilmiştir.

Sülfat ve nitrat kimyasal çöktürme ile % 47-80 ağırlık bazında La_2O_3 içeren 70-1200°C aralığında ısı işleme tabi tutulmuş LaTi piroklor tozlarında $La_2Ti_2O_7$ fazı tüm kompozisyonlarda oluşmuştur. Hedef 227 kompozisyonuyla üretilen tozlarda 800°C'den itibaren $La_2Ti_2O_7$ fazının kararlı bir şekilde kristalize olduğu gözlenmiştir. Yapıda bulunan sülfürik asit kaynaklı sülfat iyonlarının anataz-rutil faz dönüşümünü önemli ölçüde etkilediği bulunmuştur. Bu tozlar arasından seçilen 227 tozlarıyla yapılan su parçalama deneyleri, bu yöntemlerle hazırlanan LaTi piroklorlarının su parçalamada aktif olmadığını göstermiştir.

Sol-jel ile toz hazırlama süreçleriyle hazırlanan NTE katkı solların jelleşme sürelerinin katkı miktarıyla arttığı gözlenmiştir. Saf TiO_2 solu 3 dakikada jelleşirken, % 5 NTE oksiti katkı sol 1 haftada jelleşmiştir. Tüm sol-jel tozlarında anataz anafazken 700°C'den itibaren düşük katkı miktarlarında rutil fazının da bulunduğu, 800°C'de yüksek katkı düzeylerinde (% 3-5) düşük boyutlarda iyonik çapa sahip NTE'leri (Eu-Yb arasındaki NTE'ler) katkı tozlarda $Ln_2Ti_2O_7$ fazları ortaya çıkmıştır. Projenin bulguları NTE katkılarının sıcaklıkla titan faz evrimini önemli ölçüde etkileyip geciktirdiğini göstermektedir. Projenin ileriki safhalarında fotokatalitik aktivitelerinin en yüksek saptandığı katkı düzeyi düşük tozlarda faz yapısı analizleri katkı iyonlarının arayerlere (interstitial) yerleştiğini göstermektedir. Bunun sonucu oluşan oksijen boşlukları ve yapısal hataların tozların özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini anlaşılmaktadır. NTE oksit ve $Ln_2Ti_2O_7$ fazlarının görüldüğü yüksek katkı düzeyleri ve sıcaklıklarda tasarlanan sınırlı sayıda tozun (örneğin Er) fotokatalitik aktivitelerinin oldukça düşük düzeylerde olduğu saptanmıştır.

NTEleri katkı sol-jel TiO_2 tozlarının ışığın görünür bölgesindeki belirli dalga boylarında soğurma yapabildiği UV-DRS çalışmaları ile gösterilmiştir. Katkı miktarı ile görünür bölgede bulunan soğurma bantları derinlikleri artmıştır. Güneş ışığının geniş bir spektrumda kullanılabilmesinin NTElerinin TiO_2 'e katkılandırılması ile mümkün olduğu bu çalışmalarla ortaya çıkmıştır.

Tozların N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon davranışları NTE katkısıyla TiO_2 'in yüzey alanının arttığını göstermiştir. Er katkılı tozların yüzey alanlarının Nd katkılı tozlara göre fazla olduğu, katkı düzeyi % 5'e çıktığında ise Er katkılı tozlarda yüzey alanı düşüşünün Nd katkısına göre daha az bir seviyede olduğu bulunmuştur.

TEM analizleri kristalit boyutlarının tozların XRD desenlerinden Scherrer denklemi ile hesaplanmış değerlere yakın olduğunu göstermiştir. TEM-EDX sonuçlarına göre % 5 Nd katkılı TiO_2 tozunda molce Nd_2O_3 miktarı % 5,4 olarak hesaplanmıştır. Bu bulgu sentez sırasında istenen düzeyde katkının tozlarda gerçekleştirildiğini göstermektedir.

600°C'de ısıtılma gören tozların tamamına yakınında katkı miktarı ile fotokatalitik su parçalama aktivitelerinde düşüş gözlenmiştir. Bu sıcaklıkta yalnız % 0,1 Ce, % 0,5 Nd ve % 0,25 Pr katkılı TiO_2 tozları saf TiO_2 'e göre daha yüksek aktivitelere sahiptir. Tozların geneline bakıldığında 800°C'de ısıtılma görmüş tozlarda aktivite katkı ile birlikte önemli bir değişiklik göstermezken 700°C'de ısıtılma görmüş tozlarda ve düşük katkı düzeylerinde saf TiO_2 'e göre daha yüksek aktiviteler elde edilmiştir. Özellikle Nd ve Er katkısı ile saatlik üretilen hidrojen miktarında 25-30 kat artış tespit edilmiştir. Katkılı tozlarda aktivitenin 700°C'de en yüksek olduğu saptanmıştır. Nd ve Er katkısında en yüksek yüzey alanları % 2 katkı düzeyinde elde edilmiştir. Ancak fotokatalitik süreçlerde aktivitenin yüzey alanıyla doğrudan ilişkilendirilemediği, kristalinite, ışık soğurma, oksijen boşlukları ve yapısal hataların da aktivitede önemli rol oynadığı bu bulgularla ortaya çıkmıştır.

CO_2 fotoindirgeme deneyleri, kullanılan fotokatalizörün katkı miktarı ve tipinin CO veya HCOOH seçiciliği üzerinde etkin olduğunu göstermiştir. Nd katkılı sol-jel TiO_2 tozlarında katkı miktarı ile birlikte CO üretim miktarlarında önemli artış görülmüştür. Özellikle % 1 Nd katkısı ile 6 saat sonunda üretilen CO miktarı 1,5 $\mu\text{mol/g}$ 'dan 4 $\mu\text{mol/g}$ 'a çıkmaktadır. HCOOH üretim miktarının da en yüksek %1 katkı düzeyinde olduğu, saf TiO_2 'in HCOOH üretim miktarının çoğu katkı düzeylerinde olduğundan daha düşük olduğu görülmüştür. Bu fotoindirgeme deneylerinde düşük bir düzeyde metan (CH_4) üretimi de olduğu anlaşılmaktadır.

Farklı NTE katkılı tozlarla üretilen CO ve HCOOH miktarlarının saf TiO_2 'den fazla olduğu bulunmuştur. H_2 üretiminde de olduğu gibi en yüksek aktiviteler La, Ce ve Zr katkısıyla elde edilmiştir. Bu bilgiler H_2 üretiminin CO_2 'in fotoindirgenmesinde önemli bir rol oynadığını da kanıtlamaktadır. Katkılı ve katkısız kimyasal çöktürme (sülfat ve alkol) TiO_2 tozlarında CO, HCOOH ve hidrojen üretim miktarlarının sol-jel ile hazırlanan TiO_2 tozlarına göre yüksek

olduğu bulunmuştur. Bu tozlarda yüzey alanının yüksek olmasının ve yapıda bulunan sülfat iyonlarının fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde etkilediği anlaşılmıştır. Hazırlanan tüm tozlarda CH₄ üretimi gözlenmiştir. Bu bulgular NTE katkısı ile düşük katkı miktarlarında (% 0,1) ve 700°C ısıtma sıcaklığında yapay fotosentez uygulamalarındaki aktivitenin arttığını göstermektedir.

Proje süresince “Iron and Nickel Doped TiO₂ Thin Film Photocatalysts for Dye Degradation” isimli çalışma NanoTR-7’de, “Sol-Jel ile Hazırlanmış Seryum ve Neodmiyum Katkılı Fotoaktif TiO₂ Tozlarının Faz Yapısı ve Optik Karakterizasyonu” isimli çalışma UKMK-10’da, “Phase Structure And Optical Properties Of Rare Earth Doped TiO₂ Powders” isimli çalışma ise Advanced Materials-2013’de sırasıyla 2011, 2012 ve 2013 yıllarında sözlü sunum olarak sunulmuştur.

Kullanılan toz hazırlama sürecinin niteliği (çeşitli sol-jel ve kimyasal çöktürme süreçleri) NTE katkılı titan fotokatalizör tozlarının yapay fotosentez aktiviteleri (su parçalama ve CO₂ fotoindirgeme) üzerinde oldukça etkilidir. Elde edilen tozların nano yapısı bu aktiviteleri belirlemektedir. Bu proje kapsamında irdelenmeye çalışılan nano yapı evrimi, optik soğurma davranışları, yüzey alanı belirlemeleri sonucu katkı çeşidi/türü ve düzeyine göre yapıda oluşan ikincil fazların fotokatalitik özellikleri ciddi düzeyde etkilediği bulunmuştur. Bu bağlamda % 1 katkı düzeyinin üzerinde tüm NTE katkılarında nano yapı evriminin dramatik olarak değişmesi yanı sıra yapay fotosentez aktiviteleri çok düşük düzeylerde kalmaktadır. Yüksek katkı düzeylerinde (ve muhtemelen düşük düzeylerde de XRD görünür olmayan bir biçimde) oluşan ikincil 4924, 227 ve oksit fazları fotokatalitik özellikleri olumsuz etkilemektedir. NTE katkılı sol-jel titan tozları göz önünde bulundurulduğunda düşük katkı düzeylerinde (özellikle % 0,1 ve 700°C’de) saf titana göre yüksek aktiviteler elde edilmiştir. NTE iyonik boyutu arttıkça su parçalama aktivitelerinde artış gözlenmiştir. Er katkısında Er⁺³ iyonunun boyutunun görece düşük olmasına rağmen yüksek aktivitenin elde edilmesinin nedeni olarak ise Er katkısının (Nd katkısında olduğu gibi) titanın ışığı görünür bölgede de soğurabilmesini (Şekil 4.62B’de görüldüğü üzere Er katkılı titan görünür bölgede derin soğurma bantlarına sahiptir) sağladığından dolayı olduğu düşünülmektedir. Özet olarak bulgularımız yapay fotosenteze yönelik davranış farklılıklarının temelinde nanokompozit yapıların niteliğinde katkı tipiyle oluşturulan farklılıkların yattığını göstermektedir. Bu konudaki yapısal irdelemelerimiz halen devam etmekte olup konuyu açıklığa kavuşturmak için gerekli ek deneysel çalışmalar da sürdürülmektedir.

Proje çıktılarını paylaşabileceğimiz “Effect of RE doping on the microstructural evolution of sol-gel TiO₂ powders” isimli bir çalışmayı Journal of Sol-Gel Science and Technology dergisine; “Artificial photosynthesis activities of rare earth doped TiO₂ powders prepared by sol-gel techniques” isimli bir çalışmayı Energy and Environmental Science dergisine; “Effect of powder preparation method on the CO₂ photoreduction activities of rare-earth doped TiO₂ powders” isimli bir çalışmayı Journal of CO₂ Utilization dergisine; “The water splitting activities of rare earth doped TiO₂ powders prepared by various methods” isimli bir çalışmayı da detaylandırıp International Journal of Hydrogen Energy dergisine önümüzdeki aylar içerisinde yayınlanması için sunmak üzere hazırlıyoruz.

Satın alımı son dönemde yapılan NTE tuzları ile hazırlanan % 0-5 Eu, Tb ve Yb katkılı 600-1000°C aralığında ısıtılma tabii tutulmuş tozların ve diğere NTE katkılı TiO₂ tozlarından 900-1000°C aralığında ısıtılma uygulaması eksik olanların tamamlanarak faz karakterizasyon çalışmalarının yapılması NTE taramasının tamamlanmasını ve ek önemli bulguların üretilmesini sağlayabilir.

Düşük katkı düzeylerinde daha aktif TiO₂ tozlarının elde edildiği proje sonuçlarından ortaya çıkmıştır. % 0-0,25 aralığının daha ayrıntılı taranması amacı ile % 0,05 ve % 0,01 gibi daha düşük katkı düzeylerine sahip TiO₂ tozlarının da hazırlanarak yapay fotosentez süreçlerindeki aktivitelerinin belirlenmesi düşük katkı miktarları için elde edilen bulguları pekiştirecektir.

Alkol, sülfat, nitrat kimyasal çöktürme ve sol-jel yöntemlerinin NTE katkılı TiO₂ tozlarının yapay fotosentez aktiviteleri üzerine etkisini daha detaylı incelemek amacıyla 0,01, 0,05 ve 0,1 düzeylerinde NTE katkısı içeren TiO₂ tozlarının çeşitli sıcaklıklarda da sentezlerinin gerçekleştirilmesi ve sentez yönteminin yüzey alanı, optik soğurma, yüzey kimyasal durumu ile ilişkisinin kurulması bu özelliklerin ve dolayısıyla sentez yönteminin aktiviteye etkisini daha açık bir şekilde ortaya koyacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Anpo M., Yamashita H., Ichihashi Y., Ehara S. 1995. "Photocatalytic Reduction Of CO₂ with H₂O On Various Titanium Oxide Catalysts", *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 396, 21-26.

Antic Z. 2012. "Multisite Luminescence Of Rare Earth Doped TiO₂ Anatase Nanoparticles", *Materials Chemistry And Physics*, 135, 1064-1069.

Bellardita M., Addamo M., Di Paola A., Palmisano L. 2007. Photocatalytic Behaviour Of Metal-Loaded TiO₂ Aqueous Dispersions And Films", *Chemical Physics*, 339, 94-103.

Chiou C., Juang R. 2007. "Photocatalytic Degradation Of Phenol In Aqueous Solutions By Pr-Doped TiO₂ Nanoparticles", *Journal Of Hazardous Materials*, Vol. 149, Issue 1, 1-7.

Collings A.F., Critchley C.. 2005. "Artificial Photosynthesis From Basic Biology To Industrial Application", Wiley-Vch.

Cuiying H., Wansheng Y., Liqin D., Zhibin L., Zhengang S., Lancui Z. 2006. "Effect Of Nd³⁺ Doping On Photocatalytic Activity Of TiO₂ Nanoparticles For Water Decomposition To Hydrogen", *Chinese Journal Of Catalysis*, 27(3), 203-209.

Dey G.R. 2007. "Chemical Reduction Of CO₂ To Different Products During Photo Catalytic Reaction On TiO₂ Under Diverse Conditions: An Overview", *Journal Of Natural Gas Chemistry*, 16, 217-226.

Fujishima A., Honda K. 1972. "Electrochemical Photolysis Of Water At A Semiconductor Electrode", *Nature*, 238, 37-38.

Heldt H.W. 2005. "Plant Biochemistry", 3rd Edition, Elsevier Academic Press Publ.

Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemannt D. W. 1995. "Environmental Applications Of Semiconductor Photocatalysis", *Chem. Rev.*, 95, 69-96.

Houghton J.. 2004. "Global Warming The Complete Briefing", 3rd Ed., Cambirdge University Press.

Inoue T., Fusijhima A., Konishi S., Honda K. 1979. "Photoelectrocatalytic Reduction Of Carbon Dioxide In Aqueous Suspensions Of Semiconductor Powders", *Nature*, 277, 637-638.

Jian Z., Pu Y., Fang J., Ye Z. 2010. "Microemulsion Synthesis Of Nanosized TiO₂ Particles Doping With Rare-Earth And Their Photocatalytic Activity", *Photochemistry And Photobiology*, 86, 1016-21.

Kaneco S., Shimizu Y., Ohta K., Mizuno T. 1998. "Photocatalytic Reduction Of High Pressure Carbon Dioxide Using TiO₂ Powders With A Positive Hole Scavenger". *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry*, 115, 223-226.

Koci K., Obalova L., Matejova L., Placha D., Lacny Z., Jirkovsky J., Solcova O. 2009. "Effect Of TiO₂ Particle Size On The Photocatalytic Reduction Of CO₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, 494-502.

Labouriau A., Earl W.L. 1997. "Titanium Solid-State Nmr In Anatase, Brookite And Rutile", *Chemical Physics Letters*, 270, 278-284.

Li F.B., Li X.Z., Ao C.H., Lee S.C., Hou M.F. 2005. "Enhanced Photocatalytic Degradation Of Vocs Using Ln³⁺-TiO₂ Catalysts For Indoor Air Purification", *Chemosphere* 59, 787-800.

Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. 1995. "Photocatalysis On TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, And Selected Results", *Chemistry Reviews*, 95, 735-758.

Liu B., Zhao X., Zhang N., Zhao Q., He X., Feng J. 2005. "Photocatalytic Mechanism Of TiO₂-CeO₂ Films Prepared By Magnetron Sputtering Under Uv And Visible Light", *Surface Science*, 595, 203-211.

Liu G., Hoivik K., Wang K., Jakobsen H. 2012. "Engineering TiO₂ Nanomaterials For CO₂ Conversion/Solar Fuels", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 105, 53-68.

Magesh G., Viswanathan B., Viswanath R.P., Varadarajan T.K. 2009. "Photocatalytic Behaviour Of CeO₂-TiO₂ System For The Degradation Of Methylene Blue", *Indian Journal Of Chemistry*, Vol. 48a, 480-488.

Matejová L. vd. 2014. "Preparation, Characterization And Photocatalytic Properties Of Cerium Doped TiO₂: On The Effect Of Ce Loading On The Photocatalytic Reduction Of Carbon Dioxide", *Applied Catalysis B: Environmental*, 152-153, 172-183.

Maurya A., Chauhan P. 2011. "Structural And Optical Characterization Of Cds/TiO₂ Nanocomposite", *Materials Characterization*, Volume 62, Issue 4, 382-390.

Nishimura A., Mitsui G., Hirota M., Hu E. 2010. "CO₂ Reforming Performance And Visible Light Responsibility Of Cr-Doped TiO₂ Prepared By Sol-Gel And Dipcoating Method", *International Journal Of Chemical Engineering*.

Ogura K., Kawano M., Yano J., Sakata Y. 1992. "Visible-Light-Assisted Decomposition Of H₂O And Photomethanation Of CO₂ Over CeO₂-TiO₂ Catalyst", *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry*, 66, 91-97.

Ozcan O., Yukruk F., Akkaya E.U., Uner D. 2007. "Dye Sensitized Artificial Photosynthesis In The Gas Phase Over Thin And Thick TiO₂ Films Under Uv And Visible Light Irradiation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, 291-297.

Pavasupree S., Suzukia Y., Pivsa-Artb S., Yoshikawa S. 2005. "Preparation And Characterization Of Mesoporous TiO₂-CeO₂ Nanopowders Respond To Visible Wavelength", *Journal Of Solid State Chemistry*, 178, 128-134.

Raja K.S., Smith Y.R., Kondamudi N., Manivannan A., Misra M., Subramanian V.R. 2011. "CO₂ Photoreduction In The Liquid Phase Over Pd- Supported On TiO₂ Nanotube And Bismuth Titanate Photocatalysts", *Electrochemical And Solid-State Letters*, 14, F5-F8.

Richter R.K., Ming T., Caillo S. 2013. "Fighting Global Warming By Photocatalytic Reduction Of CO₂ Using Giant Photocatalytic Reactors", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 19, 82-106.

Romero D., Torres G., Arevalo J. C., Gomez R., Aguilar-Elguezabal A. 2010. "Synthesis And Characterization Of TiO₂ Doping With Rare Earths By Sol-Gel Method: Photocatalytic Activity For Phenol Degradation", *Journal Of Sol-Gel Science And Technology*, 010-2297-3.

Saladin F., Alxneit I. 1997. "Temperature Dependence Of The Photochemical Reduction Of CO₂ In The Presence Of H₂O At The Solid/Gas Interface Of TiO₂", *Journal Of The Chemical Society, Faraday Transactions*, 93, 4159-4163.

Sasirekha N., Basha S.J.S., Shanthi K. 2006. "Photocatalytic Performance Of Ru Doped Anatase Mounted On Silica For Reduction Of Carbon Dioxide", *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, 169–180.

Slamet, Nasution H.W., Purnama E., Kosela S., Gunlazuardi J. 2005. "Photocatalytic Reduction Of CO₂ On Copper-Doped Titania Catalysts Prepared By Improved-Impregnation Method", *Catalysis Communications*, 6, 313-319.

Subbaraman N. 2010. "Fuel From The Sun, Technology Review", Published By Mit.

Tan J.Z.Y., Fernandez Y., Liu D., Maroto-Valer M., Bian J., Zhang X. 2012. "Photo-Reduction Of CO₂ Using Copper-Decorated TiO₂ Nanorod Films With Localized Surface Plasmon Behavior", *Chemical Physics Letters*, 53, 149-154.

Tong T., Zhang J., Tian B., Chen F., He D., Anpo M. 2007. "Preparation Of Ce–TiO₂ Catalysts By Controlled Hydrolysis Of Titanium Alkoxide Based On Esterification Reaction And Study On Its Photocatalytic Activity", *Journal Of Colloid And Interface Science*, 315, 382-388.

Tseng I.H., Chang W.C., Wu J.C.S. 2002. "Photoreduction Of CO₂ Using Sol–Gel Derived Titania And Titania-Supported Copper Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 37-38.

Uner D., Oymak M. M., İpek B. 2011. "CO₂ Utilisation By Photocatalytic Conversion To Methane And Methanol", *Int. J. Global Warming*, Vol. 3, Nos. 1/2.

Wang C., Ao Y., Wang P., Hou J., Qian J. 2010. "Preparation, Characterization And Photocatalytic Activity Of The Neodymium-Doped TiO₂ Hollow Spheres", *Applied Surface Science*, 257, 227-231.

Wu J.C.S., Lin H.M., Lai C.L. 2005. "Photo Reduction Of CO₂ To Methanol Using Optical-Fiber Photoreactor", *Applied Catalysis A: General*, 296, 194-200.

Xiang X., Shi X., Gao X., Ji F., Wang Y., Liu C., Zu X. 2012. "Effect Of N-Doping On Absorption And Luminescence Of Anatase TiO₂ Films", *Chin. Phys. Lett.*, Vol. 29, No. 2, 027801.

Xiao Q., Si Z., Zhang J., Xiao C., Tan X. 2008. "Photoinduced Hydroxyl Radical And Photocatalytic Activity Of Samarium-Doped TiO₂ Nanocrystalline", *Journal Of Hazardous Materials*, 150, 62-67.

Xie Y., Yuan C. 2004. "Characterization And Photocatalysis Of Eu³⁺-TiO₂ Sol In The Hydrosol Reaction System", *Materials Research Bulletin* 39, 533-543.

Xie Y., Yuan C. 2004. "Photocatalysis Of Neodymium Ion Modified TiO₂ Sol Under Visible Light Irradiation", *Applied Surface Science* 221, 17-24.

Xie Y., Yuan C, Li X. 2005. "Photosensitized And Photocatalyzed Degradation Of Azo Dye Using Ln^{3+} - TiO_2 Sol In Aqueous Solution Under Visible Light Irradiation", *Materials Science And Engineering B*, 117, 325-333.

Xu Y.H., Chen C., Yang X.L., Li X., Wang B.F. 2009. "Preparation, Characterization And Photocatalytic Activity Of The Neodymium-Doped TiO_2 Nanotubes", *Applied Surface Science*, 255, 8624–8628.

Yan X., He J., Evans D.G., Duan X., Zhu Y. 2005. "Preparation, Characterization And Photocatalytic Activity Of Si-Doped And Rare Earth-Doped TiO_2 From Mesoporous Precursors", *Applied Catalysis B: Environmental*, 55, 243-252.

Yoneyama H. 1997. "Photoreduction Of Carbon Dioxide On Quantized Semiconductor Nanoparticles In Solution", *Catalysis Today*, 39, 169-175.

Zaleska A. 2008. "Doped- TiO_2 : A Review, Recent Patents On Engineering", 2, 157-164.

Zhang Q., Han W., Hong Y., Yu J. 2009. "Photocatalytic Reduction Of CO_2 With H_2O On Pt-Loaded TiO_2 Catalyst", *Catalysis Today*, 148, 335-340.

Zhao C., Liu L., Zhang Q., Wang J., Li Y. 2012. "Photocatalytic Conversion Of CO_2 And H_2O To Fuels By Nanostructured Ce- TiO_2 /Sb-15 Composites", *Catalysis Science & Technology*, 2, 2558-2568.

Zhao Z.H., Fan J.M., Wang Z.Z. 2007. "Photo-Catalytic CO_2 Reduction Using Sol-gel Derived Titania-Supported Zinc-Phthalocyanine", *Journal Of Cleaner Production*, 15, 1894-1897.

Zhu J., Zäch M. 2009. "Nanostructured Materials For Photocatalytic Hydrogen Production", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14, 260–269.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. MUHSİN ÇİFTÇİOĞLU
Proje No:	110M739
Proje Başlığı:	Nadir Toprak Ve Geçiş Elementleri Katkılı Titan Kompozitlerinin Nanotasarımı Ve Yapay Fotosenteze Yönelik Kullanımlarının Araştırılması
Proje Türü:	Araştırma
Proje Süresi:	30
Araştırmacılar:	ÖZLEM DUVARCI
Danışmanlar:	SERDAR ÖZÇELİK
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. MÜHENDİSLİK F. KİMYA MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/05/2011 - 01/05/2014
Onaylanan Bütçe:	192672.0
Harcanan Bütçe:	168167.56
Öz:	<p>Günümüzde ağırlıklı olarak sürdürülebilir olmayan fosil yakıtlara (petrol, doğal gaz ve kömür) dayanan ve sürekli bir şekilde artan enerji ihtiyacının neden olduğu olumsuz etkiler ve bunların yarattığı kaygılar insanlığı er ya da geç sürdürülebilir temiz enerji kaynaklarına yöneltecektir. Hem küresel CO2 miktarını azaltan ve hem de metanol, hidrojen vb. yenilenebilir ve sürdürülebilir yakıt üretimini sağlayan yapay fotosentez (su parçalama/CO2 fotoindirgeme) önemli bir seçenek oluşturmaktadır. Fotokatalitik süreçler çevresel sorunların çözümüne ve yenilenebilir enerji üretimine önemli katkılar yapacaktır.</p> <p>Güneş enerjisini kullanarak çevre sorunlarını çözmeye ve enerji gereksinimini karşılamaya yönelik yapay fotosentez uygulamalarında kimyasal ve optik özelliklerinden ötürü titan bazlı fotokatalitik malzemeler en yaygın kullanılan malzemelerdendir. Son yıllardaki araştırmalar lantanit katkılarının titan fazlarını güneş ışınlarını görünür bölgede daha verimli kullanır hale getirebileceği yönünde önemli bulgular içermektedir. Etkin malzeme nanotasarımlarının başarısı katkı iyonlarının kafes/kompozit yapıdaki konumlarının, ana fazlardaki çözünürlüklerinin ve var olan çok fazlı sistemlerdeki fazlar arası etkileşimlerin daha iyi anlaşılmasıyla olasıdır.</p> <p>Bu projede ağırlıklı olarak sol-jel temelli teknikler kullanılarak nadir toprak elementlerinin katkı düzeyleri ve ısıtma sıcaklığının titan tozlarının mikroyapısal evrimine, optik özelliklerine ve fotokatalitik su parçalama/CO2 indirgeme aktivitelerine etkisi araştırılmıştır. NTE iyonlarının Ti+4 iyonundan görece büyük olmaları bu iyonların TiO2 kafes yapısı içerisinde ancak arayer içerisinde veya ayrı bir oksit fazı olarak yer alması beklenmektedir. Görece düşük iyonik çaplara sahip NTElerin titanyum ile birlikte Ln2Ti2O7 fazını oluşturduğu gözlenmiştir. Projenin sonuçları NTE iyonlarının TiO2 kafes yapısı içerisinde arayerde (interstitial) yer bulabildiklerini işaret etmektedir. Fotokatalitik süreçlerde yüzey alanı, kristalinite, ışık soğurma, oksijen boşlukları ve yapısal hataların aktivitede önemli rol oynadığı bu proje kapsamında yapılan deneylerle ortaya çıkmıştır. NTE katkısının TiO2'nin yapay fotosentez aktivitesini olumlu yönde etkilediği saptanmıştır. Düşük katkı düzeyleri (özellikle Nd, Er, Zr, La ve Ce katkılarında) ve 700oC dolayında ısıtma tabii tutulan tozların H2 üretimini onlarca kez ve CO/HCOOH üretimini birkaç kat artırdığını projenin sonuçları göstermektedir.</p>
Anahtar Kelimeler:	titan, yapay fotosentez, nanokompozit, sol jel, nadir toprak elementleri
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Sol-Jel ile Hazırlanmış Seryum ve Neodmiyum Katkılı Fotoaktif TiO2 Tozlarının Faz Yapısı ve Optik Karakterizasyonu (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum), 2- Phase Structure And Optical Properties Of Rare Earth Doped TiO2 Powders (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 3- Iron and Nickel Doped TiO2 Thin Film Photocatalysts for Dye Degradation (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),