

NADİR TOPRAK ELEMENTİ KATKILI KİMYASAL ÇÖKTÜRME TİTANYA TOZLARI İLE YAPAY FOTOSENTEZLE HİDROJEN ÜRETİMİ

(HYDROGEN PRODUCTION THROUGH ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS WITH CHEMICALLY PRECIPITATED RARE EARTH DOPED TITANIA POWDERS)

Hüsnü Arda YURTSEVER¹, Muhsin ÇİFTÇİOĞLU²

ÖZ

Bu çalışmada nadir toprak elementi (NTE) katkılı/katkısız titanya (TiO_2) tozları yapay fotosentezle fotokatalitik hidrojen eldesine yönelik uygulamalarda kullanılmak üzere kimyasal çöktürme/birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır. Düşük ısıl işlem sıcaklıklarında yüksek yüzey alanlarından dolayı yüksek hidrojen üretim miktarları elde edilmiştir. Yüzey aktivitesi bakımından ise 700 °C'de ısıl işlem görmüş katkılı tozların diğer tüm saf tozlara göre birim alan başına daha fazla hidrojen ürettiği saptanmıştır. NTE katkısı ile TiO_2 'in faz yapısında değişiklikler meydana getirilmiş, optimum anataz-rutil faz oranına sahip ve ışık soğurma kapasitesi yüksek bir nanoyapı elde edilmiştir. Katkıyla tozlarda oluşturulan bu özellikler görece düşük bir miktar olan % 0,1 katkı düzeyinde bile TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesinin birkaç kat artmasını sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Titanya, Fotokataliz, Hidrojen, Nadir toprak elementi

ABSTRACT

In this study, rare earth (RE) doped/undoped TiO_2 powders were prepared by chemical precipitation/co-precipitation method and used in photocatalytic hydrogen production through artificial photosynthesis. Relatively high hydrogen production rates were obtained at low heat treatment temperatures due to the high surface areas. RE doped TiO_2 powders heat treated at 700 °C produced more hydrogen per unit area due to their higher surface reactivity compared to all the other pure TiO_2 powders. Properties of the doped powders like favorable anatase-rutile ratio and high light absorption capacity enhanced the photocatalytic activity by several folds by a relatively low RE doping level of 0.1%.

Keywords: Titania, Photocatalysis, Hydrogen, Rare earth element

¹ İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İZMİR, husnuarda@gmail.com (sorumlu yazar)

² İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İZMİR, muhsinciftcioglu@iyte.edu.tr

1. GİRİŞ

Yeşil yapraklı bitkiler yeryüzündeki karbon döngüsü ve yaşamın sürekliliğini fotosentez adı verilen güneş ışığının pigmentlerle soğurularak suyun ve karbon dioksitin 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 [1]. Bu araştırmalarda anataz ve rutil olarak bilinen TiO_2 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. TiO_2 'in güneş ışığını soğurma özellikleri çeşitli anyon/kasyon (metal veya ametal) katkıları ile geliştirilebilmektedir [2]. Bunun dışında TiO_2 'i daha düşük bant genişliğine sahip başka bir yarıiletken ile birlikte kullanma [3], yüzey modifikasyonu [4] veya farklı sentez yöntemleri kullanma gibi alternatifler de TiO_2 'in güneş ışığını soğurma ve fotokatalitik özelliklerini geliştirebilmektedir. Bu yöntemlerden TiO_2 'in katkılanması yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda ağırlıklı olarak boya ve organiklerin fotokatalitik olarak bozundurulmasını amaçlayan yayınlarda TiO_2 fazlarına değişik oranlarda nadir toprak elementi (NTE) katkılanması ile güneş ışığının daha verimli kullanıldığını gösteren sonuçlar elde edilmiştir. Son 10 yıl içerisinde Pr, La, Nd ve Eu gibi NTE'lerin katkılanması ile TiO_2 bazlı malzemelerin görünür ışık bölgesinde fotokatalitik aktivitesinin olduğunu gösteren çalışmalar yayınlanmıştır [5-13]. Bu çalışmaların hemen hemen tamamı ağırlıklı olarak atık boyaların fotokatalitik bozundurulması benzeri çevresel uygulamaları içermektedir. NTE'lerin değerlik elektronları 4f orbitalinde bulunmaktadır. NTE'leri ile katkılanmış TiO_2 'de ara-bantların oluşumu nedeniyle soğurma spektrumunun kırmızıya kaydığı (red shift) gözlenmiştir. Ayrıca NTE katkılarının nanoyapıda oluşturduğu değişimlerin elektron-deşik çiftinin TiO_2 yüzeyinde tutulması ve hareketlerinin hızlandırılması ile yeniden birleşmelerini engellendiği rapor edilmiştir [14-17].

Fotokatalitik hidrojen eldesine yönelik gerçekleştirilen çeşitli bilimsel çalışmalarda NTE katkısının aktiviteyi artırdığı gözlenmiştir [18-23]. Bu çalışmalarda NTE katkısı ile TiO_2 'in ışık soğurma aralığının genişlemesi, elektron-deşik çiftinin yeniden birleşmelerinin engellenmesi ve yüzey alanının artması aktivite artışındaki ana nedenler olarak gösterilmiştir. Bu çalışmalar ağırlıklı olarak sol-jel kaynaklı tozlarla yürütülmüştür ve sınırlı sayıdaki kimyasal çöktürme ile hazırlanan tozların sentezinde de ağırlıklı olarak inorganik temelli titanyum kaynakları ($TiCl_4$ ve $TiOSO_4$) kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında kimyasal çöktürme/birlikte çöktürme yöntemleriyle NTE katkılı/katkısız TiO_2 nanoparçacıkların sentezi titanyum tetra izopropoksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ve optik soğurma davranışlarının karakterizasyonları ile faz yapısı/katkı iyonu konumu/elektronik yapıya yansımaları konusunda elde edilen bilgiler bu malzemelerin fotokatalitik hidrojen üretimindeki aktiviteleri ile ilişkilendirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

Saf ve NTE katkılı TiO_2 tozları kimyasal çöktürme/birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Saf TiO_2 tozu hazırlamak amacı ile 30 mL etanol içerisinde çözünmüş 30 mL titanyum tetra izopropoksit (TTIP) (Aldrich % 97) etanol:su:amonyum hidroksit (30 mL:30 mL:3 mL) çözeltisine damla damla eklenmiştir. Çöktürme işlemi tamamlandıktan sonra oluşan çökelek santrifüj ile birkaç kez etanol ile yıkanmıştır ve $70^\circ C$ 'de bir gün süre ile

kurutulduktan sonra 400, 500 ve 700 °C’de 3 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Neodmiyum ve erbiyum katkıları için yukarıda belirtilen süreçten farklı olarak NTE’lerini içeren nitrat tuzları neodmiyum(III) nitrat ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Aldrich % 99,9 eser metal bazında) ve erbiyum(III) nitrat ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Aldrich % 99,9 eser metal bazında) nihai toz mol olarak % 0,1 Nd_2O_3 veya Er_2O_3 içerecek şekilde TTIP içeren çözeltiye eklenmiştir ve her iki katkıyı içeren tozlar 700 °C’de ısıl işleme tabi tutulmuştur. Hazırlanan tüm tozlara platin (Pt) ko-katalizör olarak ıslak impregnasyon (wet impregnation) yöntemi ile yüklenmiştir. Bu yöntemde daha önceden heksakloroplatinik asitin (Merck % 40 Pt) deiyonize su içerisinde çözündürülmesi ile hazırlanmış Pt stok çözeltisinden (0,086 g/l) son Pt miktarı ağırlıkça % 0,1-1 (toz bazında) olacak şekilde alınarak 50 ml’ye seyreltilmiştir ve bu çözelti içerisinde katkılı/katkısız TiO_2 tozları dağıtılmıştır. Su tamamen buharlaşana kadar çözelti 90 °C’de manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmış ve ardından 400°C’de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur.

Hazırlanan tüm tozların faz karakterizasyonu Philips X’pert Pro XRD cihazı ile 5-80 2 θ aralığında 0,033° basamak, 2,5°/dak, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54\text{\AA}$) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada yaklaşık 1-2 g toz kaset içine doldurularak karakterize edilmiştir. Kristalit büyüklükleri anatazın 101 pikinin genişlemesinden Scherrer denkliğini kullanarak hesaplanmıştır.

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

burada k şekil sabiti (küresel parçacıklar için 0,9), λ X-ışını dalga boyu (0,1542 nm), β pikin yarı yükseklikteki tam genişliği (YYTG) ve θ Bragg yansıma açısı [24].

Anataz miktarı aşağıdaki denklik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$x_A = \left(1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}\right)^{-1} \quad (2)$$

burada x_A anataz kütle miktarı (%), I_R ve I_A sırasıyla rutil (110) ve anataz (101) pik şiddetleridir [25].

Kafes sabiti c değeri ise aşağıdaki denklik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

burada d_{hkl} düzlemler arası mesafe ve hkl Miller indisleridir. Kafes sabiti c iki pik kullanılarak (anatazın 101 ve 200 pikleri) hesaplanmıştır [26].

TiO_2 ’in kafes yapısındaki gerilmeler ise Williamson-Hall metodu ile 6 adet pik kullanılarak aşağıdaki denklikle hesaplanan noktalarla oluşturulan eğrinin eğiminden hesaplanmıştır.

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{\sigma} + \frac{\eta \cdot \sin\theta}{\lambda} \quad (4)$$

burada σ efektif kristalit büyüklüğü ve η gerilmedir [26].

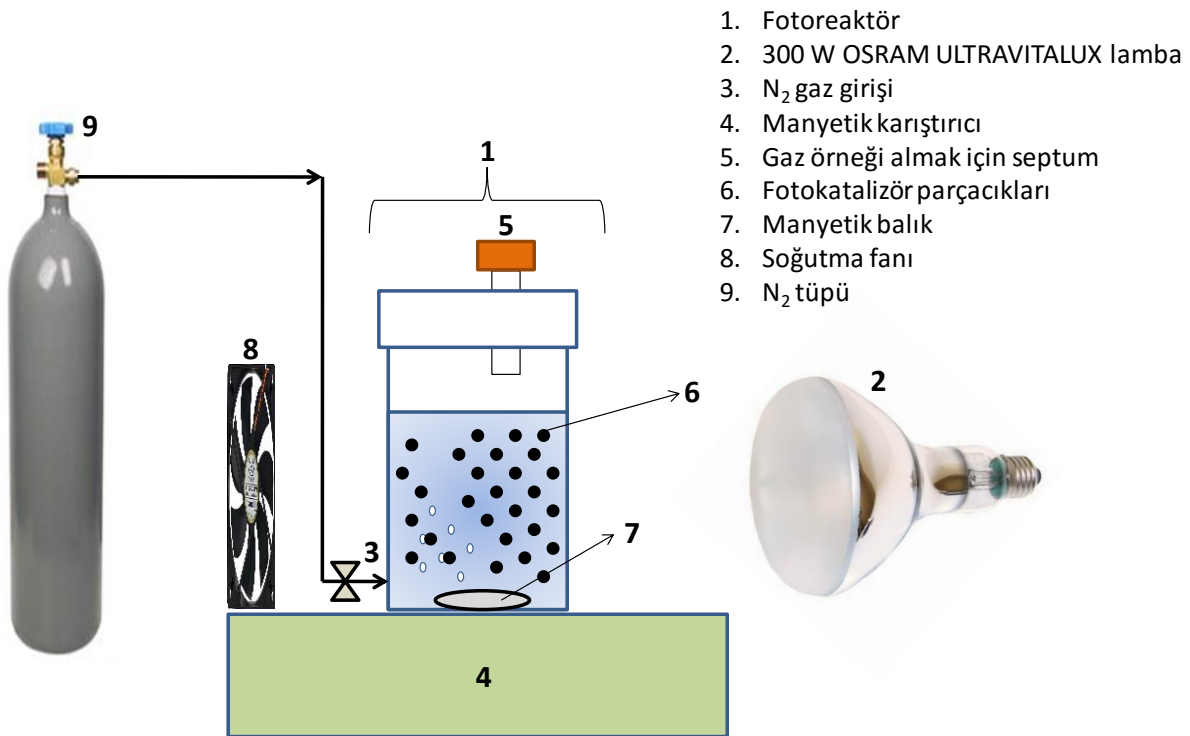
Nanokompozit tozların optik soğurma davranışları Uv-vis Spektrofotometre (Perkin Elmer Lamda25), DRS (diffuse reflectance spectrometer) aksesuarı ve BaSO₄ referansı kullanılarak belirlenmiştir. Optik karakterizasyonda 1,5 cm çapında ve 2-3 mm kalınlığında peletler tek eksenli presle hazırlanarak kullanılmıştır. Tozların bant genişlikleri Kubelka-Munk (K-M) dönüşüm eğrilerinden aşağıdaki denklikle dolaylı bant genişliği (n:0,5) için hesaplanmıştır.

$$F(R) = \frac{(1-R)^n}{2R} \quad (5)$$

burada R reflektans ve F(R) K-M fonksiyonudur [27].

Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon davranışları ve yüzey alanı Micromeritics Gemini V cihazı ile belirlenmiştir.

Fotokatalitik deneyler Şekil 1’de görülen düzenek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu düzenekte kullanılan fotoreaktörde 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 soğurması ile oluşan elektron-deşik çiftinin birleşerek ısıya dönüşmesinden kaynaklanan ısınma fan kullanılarak kontrol altına alınarak sıcaklık 40 °C’de sabit tutulmuştur.

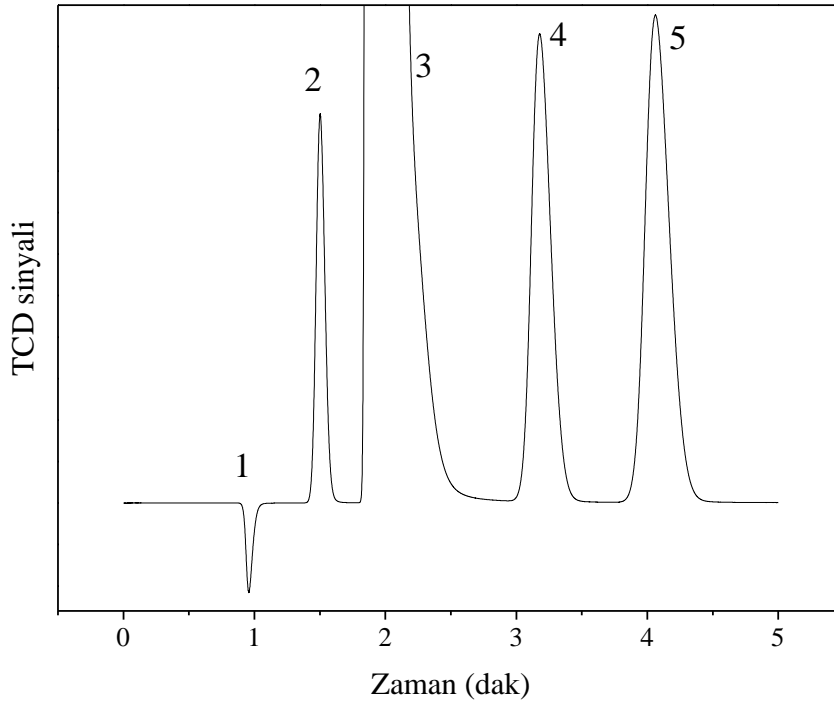


Şekil 1. Fotokatalitik hidrojen üretim deney düzenekinin şematik gösterilişi

Fotokatalitik hidrojen üretimi çalışmalarında öncelikle 100 mL (hacimce % 25 metanol-su karışımı) içerisinde 0,1 gram katalizör dağıtılmış ve reaktöre (sıvı kısma) örnek septum açıkken 15 dakika süreyle N₂ beslenmiştir. Bu süre sonunda lamba açılmış ve septum kapatılmıştır. Deneyler 1 saat ile sınırlandırılmıştır ve deney sırasında örnekleme septumundan 15 dakika ara ile 1 mL gaz örnek alınmıştır. Yukarıdaki düzenekte 100 mL sıvı

hacmi ile birlikte 33 mL gaz hacmi vardır ve hesaplamalar bu değerler üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Üretilen hidrojen miktarının belirlenmesi Agilent GC 7820A gaz kromatografisi 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, CO ve CH₄ miktarlarının belirlenmesi için hazırlanan kalibrasyon grafikleri, gaz kompozisyonu bilinen test tüpünden (REFINERY GAS TEST SAMPLE AGILENT P/N 5080-8755) alınan örneklerle ölçümler 4 kez tekrarlanarak elde edilmiştir. Bu karışıma ait örnek kromatogram Şekil 2’de verilmektedir.

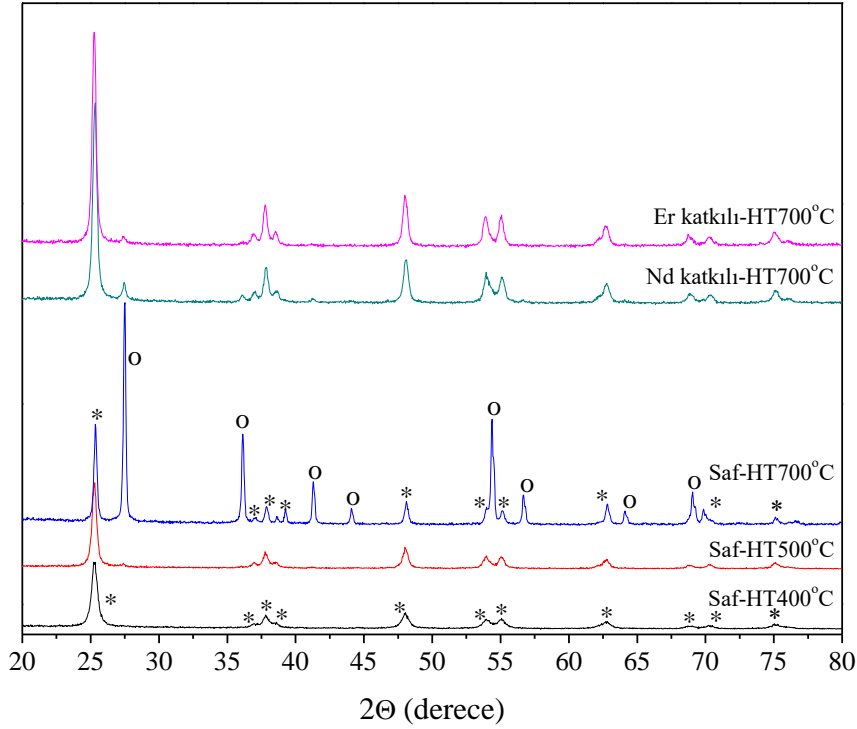


Şekil 2. Agilent gaz karışımı örnek kromatogramı, pikler: 1: H₂, 2: O₂, 3:N₂, 4:CH₄, 5:CO

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çeşitli sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş saf ve NTE katkılı TiO₂ tozlarının XRD desenleri Şekil 3’te verilmektedir. Anataz fazının 400 °C’de tek faz olarak oluştuğu, 500 °C’de ise bu fazın yanı sıra rutil fazının da eser miktarda oluştuğu XRD analizleri ile saptanmıştır. 700 °C’de ısıl işlem gören saf TiO₂ tozunda rutilin ana faz olduğu, Nd ve Er katkısı ile anataz-rutil faz dönüşümünün önemli ölçüde etkilenmesi ile anataz fazının ana faz olarak oluştuğu ve rutil fazının oluşumunun baskılandığı gözlenmiştir. 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 ara yerlerde (interstitial) veya TiO₂ tanecik ara yüzeylerinde bulunmasının muhtemel olduğu düşünülmektedir [28]. Anataz-rutil faz dönüşümü gecikmesinde etken olan çeşitli oluşumlar bulunmaktadır. Bunlardan ilki ara yerlere yerleşen NTE⁺³ iyonlarının Ti⁺⁴ iyonları çevresinde lokalize olmuş pozitif yüklü bölgeler oluşturması veya Ti⁺⁴ iyonlarından daha elektropozitif ve daha fazla oksijen afinitesine sahip olmalarından dolayı oluşan oksijen boşluklarıdır [9, 17]. Bir diğeri, NTE oksit/hidroksit fazlarının TiO₂ parçacık ara yüzeylerinde çökmesi sonucu oluşan NTE-O-Ti bağlarının oluşturduğu artan difüzyon bariyerinin anataz-rutil faz dönüşümünün

gerçekleşmesi için gerekli TiO_2 - TiO_2 parçacık temasını engellemesidir [19, 29-31]. Başka bir oluşum ise Ti^{+4} iyonlarının TiO_2 parçacık ara yüzeylerinde çökmüş NTE oksit fazları (Nd_2O_3 veya Er_2O_3) kafes yapısı içerisine difüzlenerak NTE^{+3} iyonları ile yer değiştirerek Nd-O-Ti bağları oluşturması ve Ti-O bağlarının stabilize olması nedeniyle kristalit gelişmesi için gerekli Ti-O bağ kırılmasını engellemesi veya TiO_2 kafes yapısı içerisinde Ti^{+4} eksik bölgeler oluşturmasıdır [32].



Şekil 3. Hazırlanan tozların XRD desenleri (*: Anataz, o: Rutil)

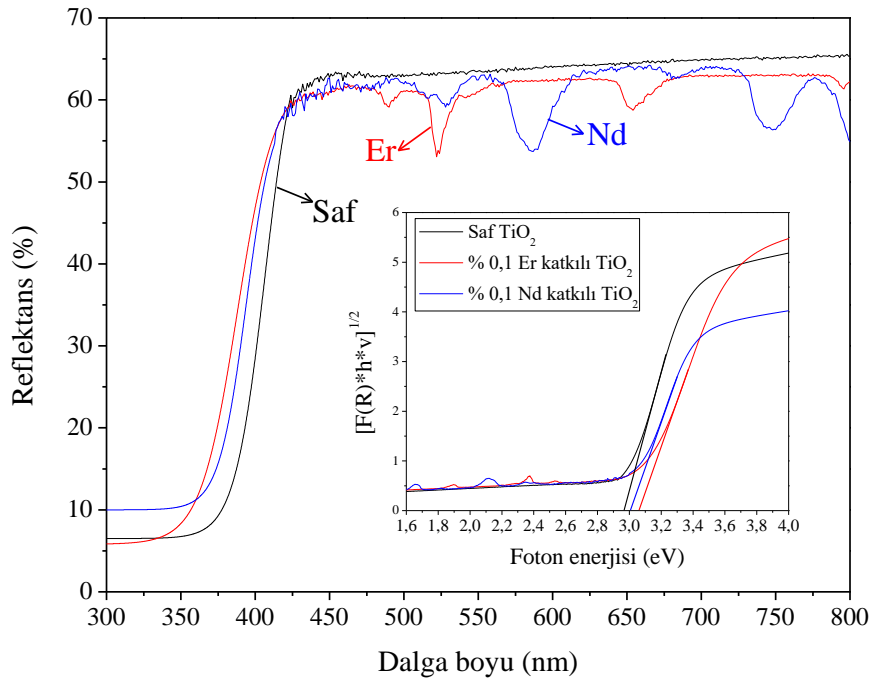
Hazırlanan fotokatalizörlerin XRD desenlerinden hesaplanmış anataz miktarı, kristalit büyüklükleri, kafes sabiti c değerleri, kafes gerilmeleri ve yüzey alanları Çizelge 1’de sunulmaktadır. Rutil fazının 500 °C’den itibaren oluşmaya başlamasıyla kütlece anataz yüzdesinin sıcaklıkla azaldığı, 700 °C’de rutil fazı baskın bir nanoyapının oluştuğu ve kristalit büyüklüklerinin saf TiO_2 tozlarında sıcaklıkla arttığı çizelgeden görülmektedir. Nd ve Er katkılı tozların anataz miktarları ve kristalit büyüklükleri ise katkının anataz-rutil faz dönüşümü üzerindeki etkinliğini açıkça göstermektedir. Katkı ile artan kafes sabiti c değerleri ve yukarıdaki bilgiler göz önünde bulundurulduğunda katkı iyonlarının (Nd^{+3} ve Er^{+3}) TiO_2 kafes yapısı içerisinde ara yerlere yerleşebileceği düşünülmektedir. Kafes gerilme değerlerinin sıcaklıkla azaldığı Çizelge 1’den anlaşılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda (400 ve 500 °C) atomların düzensiz yerleşimleri ve parçacık ara yüzeylerinde oluşan yapısal bozuklukların yüksek pozitif gerilme değerlerine yol açtığı, 700 °C’de ise hem kristalit büyüklüğünün artması hem de görece düzenli bir yapının ve rutil kristalitlerinin oluşması ile negatif gerilme değeri elde edilmiştir [33]. Saf TiO_2 ’e göre katkılı tozlarda daha yüksek kafes gerilme değerleri bulunmuştur. Bunun nedeninin katkı ile azalan kristalit büyüklüklerinin ve oluşan oksijen boşluklarının parçacık yüzeylerindeki gerilmeyi artırması olduğu düşünülmektedir [34]. Sıcaklıkla yüzey alanının düştüğü, NTE katkısı ile anataz-rutil faz dönüşüm kinetiğinin önemli ölçüde etkilenmesi sonucu daha yüksek yüzey alanlı tozların elde edildiği N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri ile anlaşılmıştır.

Çizelge 1. Fotokatalizörlerin faz yapısı ve yüzey alanı özellikleri

Fotokatalizör	Anataz miktarı (%)	Kristalit büyüklüğü (nm)	Kafes sabiti c (nm)	Kafes gerilmesi	BET yüzey alanı (m ² /g)
Saf-HT400°C	100	18,9	9,405	0,00918	53
Saf-HT500°C	95,7	24,7	9,395	0,00496	35
Saf-HT700°C	25,3	40,8	9,304	-0,00541	16
%0,1Nd-HT700°C	90,7	27,4	9,312	0,00646	34
%0,1Er-HT700°C	96,8	29,7	9,391	0,00441	34

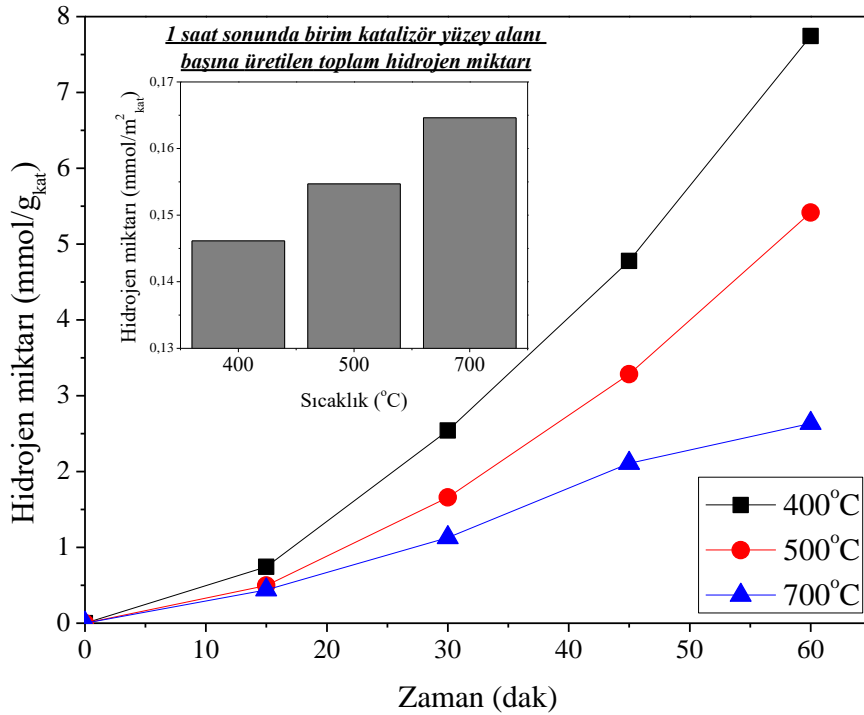
HT: Heat treatment (Isıl işlem)

Saf ve NTE katkılı, 700°C'de ısıl işlem görmüş TiO₂ tozlarının Uv-vis DR spektrumları ve K-M dönüşüm eğrileri Şekil 4'te verilmektedir. Nd ve Er katkısının TiO₂'in ışığı soğurma spektrumunu daha çok UV bölgeye çektiği ancak bu tozlarda oluşan ara enerji bantlarıyla görünür bölgede de ışığı soğurabildiği anlaşılmaktadır. Bu sıcaklıkta daha çok rutil fazından oluşan saf TiO₂ tozunun bant genişliğinin rutilin bant genişliği olan 3,0 eV'ye daha yakın olduğu, Nd ve Er katkılı TiO₂ tozlarında ise bu değer anatazin bant genişliğine doğru kaydığı (3,2 eV) saptanmıştır. Nd katkılı TiO₂ tozunun görünür ışık bölgesine ait olan 515, 529, 588, 684, 747 nm dalga boylarında, Er katkılı TiO₂ tozunun ise 445, 490, 522, 654 nm dalga boylarında geniş soğurma bantlarına sahip olduğu gözlenmiştir. Bant genişlikleri saf TiO₂, Nd ve Er katkılı TiO₂ tozları için sırası ile 2,96, 3,01 ve 3,06 eV olarak tesbit edilmiştir.

Şekil 4. Saf ve NTE katkılı, 700 °C'de ısıl işlem görmüş TiO₂ tozlarının Uv-Vis DR spektrumu ve K-M dönüşüm eğrileri (iç şekil)

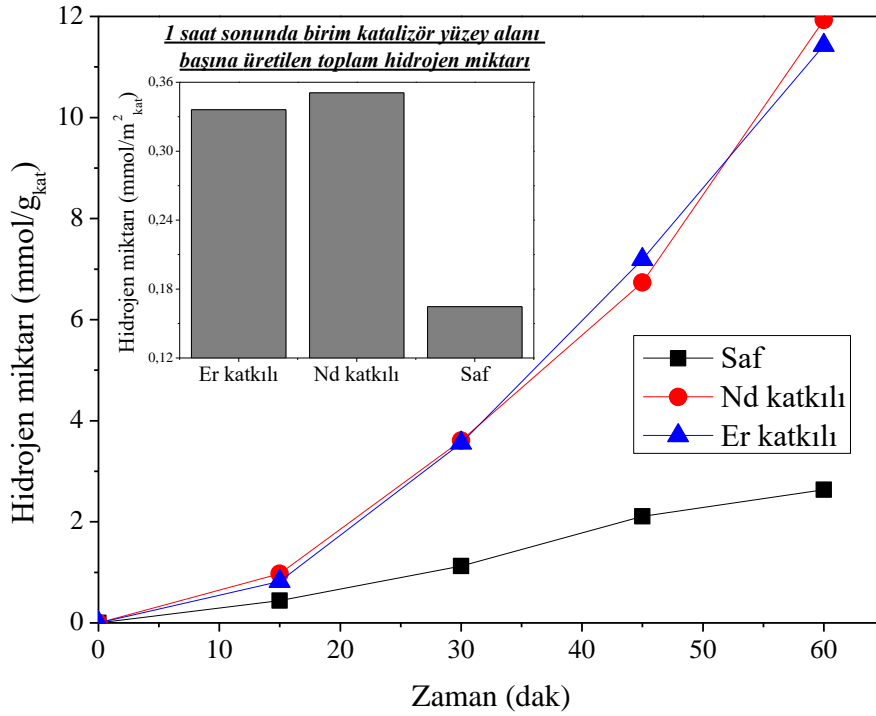
Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş saf TiO₂ tozlarla birim katalizör miktarı başına üretilen hidrojen miktarları (mmol/g_{kat}) ve aynı tozlarla 1 saat sonunda birim katalizör yüzey alanı başına üretilen toplam hidrojen miktarları (mmol/m²_{kat}) (iç şekilde) Şekil 5'te

sunulmaktadır. Birim katalizör miktarı başına üretilen hidrojen miktarının 400°C'de ısıtılmış tozda maksimum değerde olduğu saptanmıştır. Bu toz diğer tozlara göre daha yüksek yüzey alanına sahip olduğundan ışıkla etkileşebilecek ve oluşan elektron-deşik çiftlerinin tepkimeye girebileceği çok daha fazla sayıda reaktif noktaya sahiptir. Dolayısıyla bu fotokatalizörlerin yüzey reaktivliğini değerlendirirken birim katalizör yüzey alanı başına üretilen ürün miktarlarını vermenin daha doğru olacağı düşünülmektedir. Birim katalizör yüzey alanı başına üretilen hidrojen miktarları incelendiğinde (iç şekil), 700 °C'de ısıtılmış tozla daha fazla hidrojen üretildiği görülmektedir. Bunun nedeninin anataz ve rutil fazlarının birlikte bulunması ile fotokatalizörün ışığı soğurma kabiliyetini artması ve bu fazların birleşme noktalarının elektron-deşik çiftlerinin ayrılması için uygun noktalar meydana getirmesinin olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5. Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış saf TiO₂ tozlarla birim katalizör miktarı başına üretilen hidrojen miktarları (İç şekilde 1 saat sonunda birim katalizör yüzey alanı başına üretilen toplam hidrojen miktarları)

Saf ve NTE katkılı, 700 °C'de ısıtılmış saf TiO₂ tozlarla birim katalizör miktarı başına üretilen hidrojen miktarları (mmol/g_{kat}) ve aynı tozlarla 1 saat sonunda birim katalizör yüzey alanı başına üretilen toplam hidrojen miktarları (mmol/m²_{kat}) (iç şekilde) Şekil 6'da verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi hem toz miktarı hem de yüzey alanı başına katkılı tozların hidrojen üretim miktarları saf TiO₂ tozuna göre daha yüksektir. Katkı ile literatürde de belirtildiği gibi fotokatalitik aktivitesi daha yüksek olan anataz fazı miktarı artmıştır. Bunun yanı sıra rutilin de varlığıyla yukarıda belirtildiği gibi bu iki fazın birlikte bulunması sonucu artan ışık soğurma kabiliyeti ve elektron-deşik çiftlerinin ayrılması için uygun noktaların oluşması gibi özellikler kaybedilmemiştir. Ayrıca TiO₂ kafes yapısı içerisinde ve parçacık ara yüzeylerinde bulunması muhtemel NTE⁺³ iyonları veya oksit fazları da bu özelliklere katkıda bulunmuş olabilir.

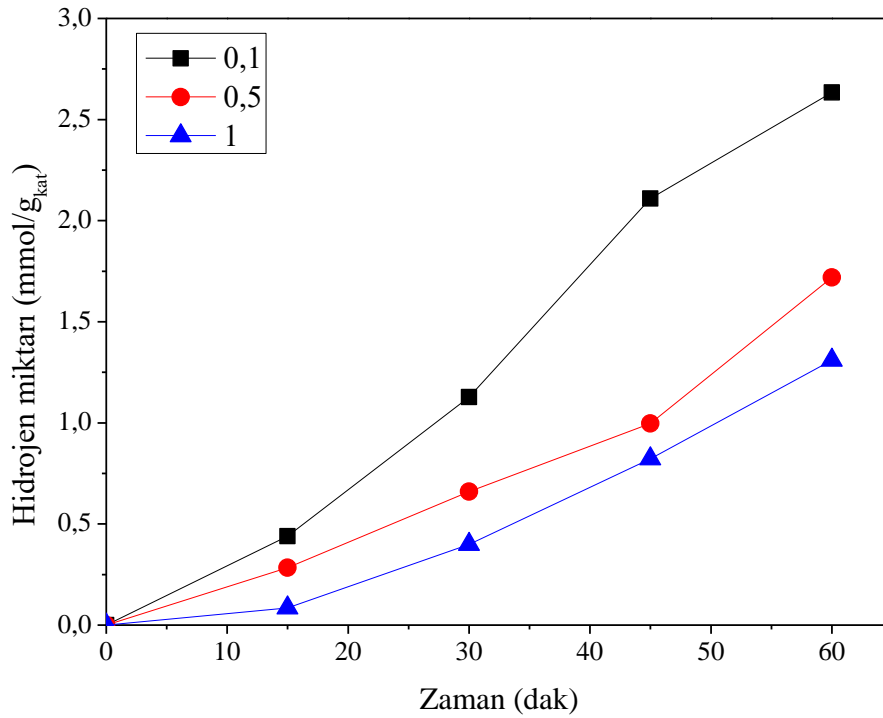


Şekil 6. Saf ve NTE katkı, 700°C’de ısıtılmış TiO₂ tozlarla birim katalizör miktarı başına üretilen hidrojen miktarları (İç şekilde 1 saat sonunda birim katalizör yüzey alanı başına üretilen toplam hidrojen miktarları)

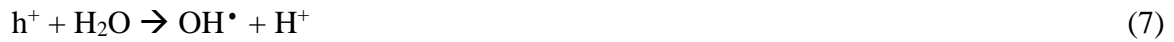
Ko-katalizör miktarının fotokatalitik hidrojen üretimindeki etkisini incelemek amacı ile 700°C’de ısıtılmış saf TiO₂ tozuna farklı miktarlarda Pt yüklemesi gerçekleştirilmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 7’de gösterilmektedir. Pt miktarının artması ile hidrojen üretiminin yavaşladığı, % 0,5 ve 1 değerinde birbirine yakın değerlerin elde edildiği görülmektedir. Bilindiği üzere fotokatalizde ko-katalizör olarak kullanılan Pt yarı-iletken yüzey üzerinde oluşan elektronlar için bir havuz görevi görmekte ve elektronların yoğunlaşarak reaktantlara geçişini sağlamaktadır. Fotokatalitik yüzey üzerinde Pt’in fazla miktarda birikmesi/oluşturulması fotokatalizörün ışık ile etkileşimini sınırlandırabilmektedir. Bunun etkisi bu çalışmada da görülmektedir. Artan Pt miktarı TiO₂ yüzeyinin Pt kümeleri ile kaplanmasına neden olmuş ve ışık ile etkileşimini kısıtlamıştır, dolayısıyla aktivitede düşüş gözlenmiştir.

Hazırlanan fotokatalizörlerle birim katalizör miktarı başına üretilen metan miktarları (iç şekilde 1 saat sonunda birim katalizör yüzey alanı başına üretilen toplam metan miktarları) Şekil 8’de verilmektedir. Metan üretim miktarları hidrojen miktarlarının binde biri seviyelerinde bulunmaktadır ve benzer bir şekilde yüksek yüzey alanlı tozlarda daha yüksek çıkmıştır. Yüzey alanı ile normalize edilmiş değerlerde ise 700 °C’de ısıtılmış tozlarda daha yüksek metan miktarları elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta daha aktif yüzeylerin elde edilmesinin nedenleri daha önceki bölümlerde tartışılmıştır. Hidrojenin aksine artan Pt miktarı ile metan miktarında artış saptanmıştır. Bunun nedeni metan oluşumunun hidrojen oluşumundaki tepkimelere ek basamaklar içermesidir. Suyun parçalanması ile ortaya çıkan hidrojen aşağıda belirtilen fotoreaksiyonlar sonucu oluşmaktadır [35].





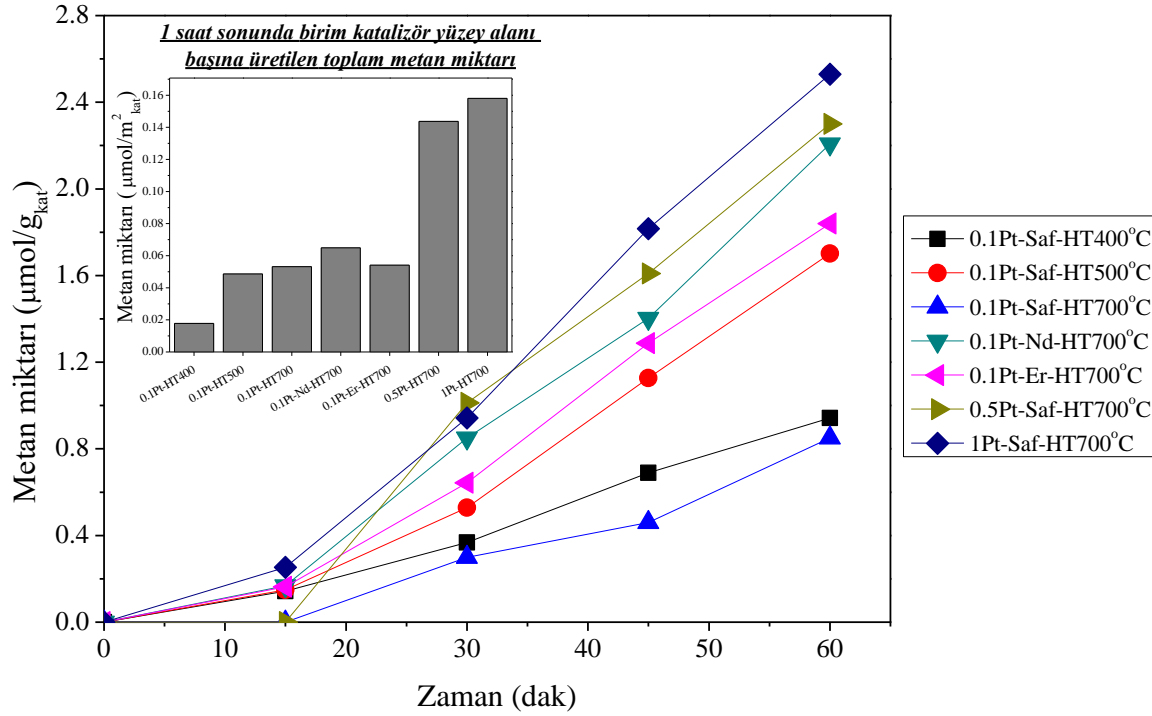
Şekil 7. Farklı miktarlarda Pt yüklenmiş 700°C'de ısıtılmış saf TiO₂ tozu ile elde edilen hidrojen üretim miktarları



Metanolun oksidasyonu sonucu oluşan CO₂ tekrar bir organik moleküle (bu çalışmada metan) indirgenebilmektedir. Yani fotoreaksiyonlar sonucu (Eşitlik 6-8) oluşan yük taşıyıcılarla ile CO₂ metana dönüşebilmektedir (Eşitlik 10).



Yüksek Pt yüklemelerinde hidrojenin tersi daha yüksek metan eldesinin nedeni hali hazırda fotoreaksiyonlarla üretilen fazla miktardaki elektron ve deşik çiftlerinin düşük miktardaki CO₂ ile tepkimeye girmek için daha büyük Pt küme/parçacıklarının varlığının gerekli olabileceğine işaret etmektedir. Yüksek Pt yüklemelerinde bu kümelerin sayıca/büyükölçekte artması Eşitlik 10'daki tepkimenin gerçekleşmesi olasılığını artırabilmektedir.



Şekil 8. Hazırlanan fotokatalizörlerle birim katalizör miktarı başına üretilen metan miktarları (İç şekilde 1 saat sonunda birim katalizör yüzey alanı başına üretilen toplam metan miktarları)

TEŞEKKÜR

Bu çalışma 110M739 No'lu MAG-ARDEB projesi kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Fusijhima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, Cilt. 238, 1972, s.37-38.
- [2] Zaleska A. Doped-TiO₂: A Review, *Recent Patents on Engineering*, Cilt. 2, 2008, s.157-164.
- [3] Magesh G, Viswanathan B, Viswanath RP, Varadarajan TK. Photocatalytic behavior of CeO₂-TiO₂ system for the degradation of methylene blue, *Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry*, Cilt. 48, 2009, s.480-488.
- [4] Dugandžić IM, Jovanović DJ, Mančić LT, Zheng N, Ahrenkiel SP, Milošević OB, Šaponjić ZV, Nedeljković JM. Surface modification of submicronic TiO₂ particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis for visible light absorption, *Journal of Nanoparticle Research*, Cilt. 14:1147, 2012, s.1-11.
- [5] Chiou CH, Juang RS. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO₂ nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 149, 2007, s.1-7.
- [6] Nassoko D, Li Y-F, Li J-L, Li X, Yu Y. Neodymium-Doped TiO₂ with Anatase and Brookite Two Phases: Mechanism for Photocatalytic Activity Enhancement under Visible Light and the Role of Electron, *International Journal of Photoenergy*, Cilt. 2012, 2012, s.1-10.

- [7] Ningthoujam RS, Sudarsan V, Vatsa RK, Kadam RM, Jagannath, Gupta A. Photoluminescence studies on Eu doped TiO₂ nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt. 486, 2009, s.864-870.
- [8] Setiawati E, Kawano K, Tsuboi T, Seo HJ. Studies on Thermal Migration of Eu Ion Doped into TiO₂ Nanoparticles, *Japanese Journal of Applied Physics*, Cilt. 47, 2008, s.4651-4657.
- [9] Shah SI, Li W, Huang CP, Jung O, Ni C. Study of Nd³⁺, Pd²⁺, Pt⁴⁺, and Fe³⁺ dopant effect on photoreactivity of TiO₂ nanoparticles, *Proceedings of the National Academy of Sciences U S A*, Cilt. 99 Suppl 2, 2002, s.6482-6486.
- [10] Wang C, Ao Y, Wang P, Hou J, Qian J. Preparation, characterization and photocatalytic activity of the neodymium-doped TiO₂ hollow spheres, *Applied Surface Science*, Cilt. 257, 2010, s.227-231.
- [11] Luo W, Li R, Liu G, Antonio MR, Cheni X. Evidence of Trivalent Europium Incorporated in Anatase TiO₂ Nanocrystals with Multiple Sites, *The Journal of Physical Chemistry C*, Cilt. 112, 2008, s.10370-10377.
- [12] Shahmoradi B, Ibrahim IA, Sakamoto N, Ananda S, Somashekar R, Row TN, Byrappa K. Photocatalytic treatment of municipal wastewater using modified neodymium doped TiO₂ hybrid nanoparticles, *Journal of Environ Science and Health Part A Toxic and Hazardous Substances and Environmental Engineering*, Cilt. 45, 2010, s.1248-1255.
- [13] Antić Ž, Krsmanović RM, Nikolić MG, Marinović-Cincović M, Mitrić M, Polizzi S, Dramićanin MD. Multisite luminescence of rare earth doped TiO₂ anatase nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, Cilt. 135, 2012, s.1064-1069.
- [14] Xie Y, Yuan C. Characterization and photocatalysis of Eu³⁺-TiO₂ sol in the hydrosol reaction system, *Materials Research Bulletin*, Cilt. 39, 2004, s.533-543.
- [15] Xie Y, Yuan C. Photocatalysis of neodymium ion modified TiO₂ sol under visible light irradiation, *Applied Surface Science*, Cilt. 221, 2004, s.17-24.
- [16] Xie Y, Yuan C, Li X. Photosensitized and photocatalyzed degradation of azo dye using Lnⁿ⁺-TiO₂ sol in aqueous solution under visible light irradiation, *Materials Science and Engineering: B*, Cilt. 117, 2005, s.325-333.
- [17] Li FB, Li XZ, Hou MF, Cheah KW, Choy WCH. Enhanced photocatalytic activity of Ce³⁺-TiO₂ for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control, *Applied Catalysis A: General*, Cilt. 285, 2005, s.181-189.
- [18] Tian M, Wang H, Sun D, Peng W, Tao W. Visible light driven nanocrystal anatase TiO₂ doped by Ce from sol-gel method and its photoelectrochemical water splitting properties, *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt. 39, 2014, s.13448-13453.
- [19] Asal S, Saif M, Hafez H, Mozia S, Heciak A, Moszyński D, Abdel-Mottaleb MSA. Photocatalytic generation of useful hydrocarbons and hydrogen from acetic acid in the presence of lanthanide modified TiO₂, *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt. 36, 2011, s.6529-6537.
- [20] Huang C, You W, Dang L, Lei Z, Sun Z, Zhang L. Effect of Nd³⁺ Doping on Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles for Water Decomposition to Hydrogen, *Chinese Journal of Catalysis*, Cilt. 27, 2006, s.203-209.
- [21] Zhang J, Yan S, Zhao S, Xu Q, Li C. Photocatalytic activity for H₂ evolution of TiO₂ with tuned surface crystalline phase, *Applied Surface Science*, Cilt. 280, 2013, s.304-311.
- [22] Zalas M, Laniecki M. Photocatalytic hydrogen generation over lanthanides-doped titania, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Cilt. 89, 2005, s.287-296.
- [23] Puskelova J, Michal R, Caplovicova M, Antoniadou M, Caplovic L, Plesch G, Lianos P. Hydrogen production by photocatalytic ethanol reforming using Eu- and S-doped anatase, *Applied Surface Science*, Cilt. 305, 2014, s.665-669.

- [24] Sun Z, Hu Z, Yan Y, Zheng S. Effect of preparation conditions on the characteristics and photocatalytic activity of TiO₂/purified diatomite composite photocatalysts, *Applied Surface Science*, Cilt. 314, 2014, s.251-259.
- [25] Spurr RA, Myers H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer, *Analytical Chemistry*, Cilt. 29, 1957, s.760-762.
- [26] Tripathi AK, Singh MK, Mathpal MC, Mishra SK, Agarwal A. Study of structural transformation in TiO₂ nanoparticles and its optical properties, *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt. 549, 2013, s.114-120.
- [27] López R, Gómez R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Cilt. 61, 2012, s.1-7.
- [28] Sibü CP, Kumar SR, Mukundan P, Warriier KKGK. Structural Modifications and Associated Properties of Lanthanum Oxide Doped Sol-Gel Nanosized Titanium Oxide, *Chemistry of Materials*, Cilt. 14, 2002, s.2876-2881.
- [29] Bokare A, Pai M, Athawale AA. Surface modified Nd doped TiO₂ nanoparticles as photocatalysts in UV and solar light irradiation, *Solar Energy*, Cilt. 91, 2013, s.111-119.
- [30] Kibombo HS, Weber AS, Wu C-M, Raghupathi KR, Koodali RT. Effectively dispersed europium oxide dopants in TiO₂ aerogel supports for enhanced photocatalytic pollutant degradation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Cilt. 269, 2013, s.49-58.
- [31] Xiao Q, Si Z, Zhang J, Xiao C, Tan X. Photoinduced hydroxyl radical and photocatalytic activity of samarium-doped TiO₂ nanocrystalline, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 150, 2008, s.62-67.
- [32] Saif M, Abdel-Mottaleb MSA. Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, characterization and potential applications, *Inorganica Chimica Acta*, Cilt. 360, 2007, s.2863-2874.
- [33] Maurya A, Chauhan P, Mishra SK, Srivastava RK. Structural, optical and charge transport study of rutile TiO₂ nanocrystals at two calcination temperatures, *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt. 509, 2011, s.8433-8440.
- [34] Choudhury B, Choudhury A. Local structure modification and phase transformation of TiO₂ nanoparticles initiated by oxygen defects, grain size, and annealing temperature, *International Nano Letters*, Cilt. 3-55, 2013, s.1-9.
- [35] Galińska A, Walendziewski J. Photocatalytic Water Splitting over Pt-TiO₂ in the Presence of Sacrificial Reagents, *Energy & Fuels*, Cilt. 19, 2005, s.1143-1147.

ÖZGEÇMİŞ / CV

Hüsnü Arda YURTSEVER; Yüksek Kimya Mühendisi (Msc.Chemical Engineer)

Lisans derecesini 2006'da Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden, Yüksek Lisans derecesini 2008'de Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden aldı. Şu anda İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde doktora öğrencisidir. Temel çalışma alanları: Fotokataliz, Malzeme Sentezi, Sürdürülebilir Enerji Üretimi ve Çevresel Uygulamalar.

He got his bachelors' degree in the Chemical Engineering Department of Hacettepe University in 2006, his master degree in the Chemical Engineering Department of Hacettepe University, in 2006. He is a PhD student at the Chemical Engineering Department of Izmir Institute of Technology. His major research interest areas are: Photocatalysis, Material Preparation, Sustainable Energy Production and Environmental Applications.

Muhsin ÇİFTÇİOĞLU; Prof. Dr. (Professor)

Lisans derecesini 1979'da Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden, Yüksek Lisans

derecesini 1982'de Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden ve Doktora derecesini IOWA State Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1987 yılında aldı. Şu anda İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde profesör olarak görev almaktadır. Temel çalışma alanları: Fotokataliz, Malzeme Sentezi, Sürdürülebilir Enerji Üretimi ve Çevresel Uygulamalar.

He got his bachelors' degree in the Chemical Engineering Department of Middle East Technical University in 1979, his master degree in the Chemical Engineering Department of Middle East Technical University in 1982 and PhD degree in the Chemical Engineering Department of IOWA State University in 1987. He is a professor at Chemical Engineering Department of Izmir Institute of Technology. His major research interest areas are: Photocatalysis, Material Preparation, Sustainable Energy Production and Environmental Applications.