

# **Yarı İletken Metal Oksit Karışım Katalizörleri: Tanımlama ve Çevre Uygulamaları**

**Proje No: 107T617**

Prof.Dr. Gürkan Karakaş  
Prof.Dr. Ufuk Bölükbaşı

ŞUBAT 2012  
ANKARA

## ÖNSÖZ

Yarı iletken metal oksitler farklı optik ve elektronik özellikleri nedeniyle bir çok redoks tepkimesinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  ve  $ZnO_2$  gibi uygun band boşluğuna sahip yarı iletkenler ve karışımları başta fotokatalizörler, gaz sensörleri ve oksidasyon tepkimeleri olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Özellikle metal oksitlerin karışım halinde kullanılması sonucunda ilginç elektron enerji seviyeleri, elektron-boşluk tuzakları, Schotky bariyerleri gibi etkilerle araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bu çalışmada sol-gel yöntemiyle sentezlenen kalay oksit ( $SnO_2$ ) farklı yüzey alanına sahip toz  $TiO_2$  (anatas) örnekleri üzerine ıslak impregnasyon tekniği ile farklı oranlarda kaplanmış ve elde edilen örneklerin tekstürel özellikleri SEM/EDX, BET teknikleriyle, Kristal yapısı XRD tekniğiyle, elektriksel özellikleri ise in-situ AC empedans spektroskopisi teknikleriyle karakterize edilmiş ve sonuçlar propilen oksidasyonu etkinliği ile kıyaslanarak katalizör örneklerinin oksidasyon etkinliği elektriksel özelliklerle ilişkilendirilmeye çalışılmıştır.

Proje TÜBİTAK ve Romanya Bilimsel Otoritesi (ANCS) arasında imzalan İşbirliği Programı çerçevesinde Ilie Murgulescu Institute of Physical Chemistry -Romanian Academy ile ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü tarafından ortak bir proje olarak gerçekleştirilmiştir.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET	1
ABSTRACT	2
GİRİŞ	3
GENEL BİLGİLER	3
GEREÇ VE YÖNTEM	5
KATALİZÖR ÖRNEKLERİNİN HAZIRLANMASI	5
IN-SITU İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ VE KATALİTİK AKTİVİTE TESTLERİ	5
TARTIŞMA	7
KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU	7
İMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ	8
KATALİTİK ETKİNLİK TESTLERİ	14
PROPİLEN OKSİDASYONU	14
FOTOKATALİTİK DEGREDASYON	16
SONUÇ	17
KAYNAKÇA	18

## **TABLULAR**

Tablo 1. A ve B serisi Katalizörlerin karakterizasyon sonuçları

Tablo 2. Katalizör örneklerinde propilen oksidasyonu aktivitesi

## ŞEKİLLER

Şekil 1. Katalizör örneklerinin X-ışını difraktogramları: a) 2.1%SnO<sub>2</sub>/A; b) 30%SnO<sub>2</sub>/B.

Şekil 2. Saf TiO<sub>2</sub> A, %3SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-A örneklerinde farklı gaz atmosferlerinde iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.

Şekil 3. Saf TiO<sub>2</sub> B, %30SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-B örneklerinde farklı gaz atmosferlerinde iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.

Şekil 4. (a) A ve B Serisi TiO<sub>2</sub> altlıklar ve tek katmanlı SnO<sub>2</sub> kaplı A ve B örneklerinin Propilen:Oksijen atmosferi altında Arrhenius grafikleri sıcaklık değişimi (b) Tek katmanlı SnO<sub>2</sub> kaplı örneklerin indirgeyici propilen:hava (1:10) atmosferi altında iletkenlik-sıcaklık değişimi.

Şekil 5. SnO<sub>2</sub>/B ve SnO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> örneklerinde inert ve oksijen atmosferi altında iletkenliğin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6. Katalizör örnekleri üzerinde sıcaklık programlı (TPR) propilen oksidasyonu dönüşümü: (Propilen/Hava=0.1 mol/mol)

Şekil 7. Saf TiO<sub>2</sub> (A), 3%SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-A ve 30%SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-A örnekleri üzerinde metilen mavisi degradasyonu

## ÖZET

Bu çalışmada sol-gel yöntemiyle sentezlenen kalay oksit ( $\text{SnO}_2$ )/ $\text{TiO}_2$  örneklerinin katalitik oksidasyon etkinlikleri ve tepkime koşullarında elektronik özelliklerindeki değişim araştırılmıştır. Katalizör örneklerinin tanımlanmasında XRD, SEM/EDX, BET ve AC impedans spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır. Propilen gazının toplam oksidasyonu tepkimesi örneklerin katalitik etkinliğinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Sonuçlar  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  örneklerinin elektriksel iletkenliğinin, katalitik etkinliğinin ve propilen atmosferi altında indirgeme aktivitesinin  $\text{TiO}_2$  altlığın yüzey alanı ile doğrudan ilişkisi saptanmış,  $\text{SnO}_2$  katkısının katalizör etkinliğinde önemli rol oynadığı gözlenmiştir.

## **ABSTRACT**

The electrical conductivity and the catalytic activity of sol-gel synthesized SnO<sub>2</sub> loaded TiO<sub>2</sub> (anatase) particles were investigated in operando conditions. The samples were characterized by XRD, SEM/EDX and BET-N<sub>2</sub> adsorption techniques. The effect of the reactant mixture on the electrical conductivity and the catalytic performances of the samples were tested in propene oxidation. The results showed that the conductivity of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> samples depends strongly on the surface area of TiO<sub>2</sub> support. The reducing effect of propene is more evident for higher surface area catalysts, these one showing also higher activity. On the other hand, the SnO<sub>2</sub> deposition results in an increase of catalytic performances.

## GİRİŞ

Heterojen katalizörlerde katalitik etkinlik ve seçicilik büyük ölçüde tepkimeye giren reaktiflerin katalizör yüzeyinde yer alan aktif merkezlerle etkileşimi sonucunda gerçekleşir. Birçok katalitik tepkimede reaktiflerin yüzeye adsorplandığı ve elektron/iyon alışverişinin gerçekleştirildiği aktif merkezler aynıdır. Bu nedenle redoks tepkimelerinde adsorpsiyon-tepkime-desorpsiyon aşamalarının verimi önemli ölçüde adsorplanan gaz ile iletken katalizör yüzeyindeki yük transferine bağlıdır. Ayrıca, katalizör yüzeyindeki bölgesel yük dağılımının dengelenme hızı da katalizörün elektriksel iletkenliği tarafından belirlenen bir diğer verimlilik faktörüdür. Kalay oksit ( $\text{SnO}_2$ ) gaz sensörlerinde ve oksidasyon tepkimelerinde yaygın olarak kullanılan yarı iletken yapıda katalitik bir malzemedir. Ancak kalay oksitin katalitik etkinliği yüzey alanının düşük olması nedeniyle sınırlıdır. Bu nedenle diğer metal oksit katalizör ve altlıklarla karıştırılarak kullanılmaktadır [1–6]. Yarı iletken metal oksit bir katalizörü bir başka metal oksit üzerine yayarak yüzey alanını ve mekanik direncini artırma fikri [7–9] bir çok araştırmacı tarafından uygulanmıştır. Ancak altlık olarak kullanılan metal oksidin özellikle kalay oksitle temas eden ara-yüzeylerde yük taşıyıcı yoğunluğunun artması nedeniyle katalizörün oksidasyon etkinliği üzerinde sinerjik bir etki elde edildiği düşünülmektedir [10]. Bu tür etkilere en güzel örnek n-tipi bir yarı iletken olan  $\text{TiO}_2$  ile desteklenmiş  $\text{SnO}_2$  katalizörleridir.  $\text{TiO}_2$  birçok oksidasyon ve indirgeme tepkimesinde kullanılan, fotokatalitik özelliğe sahip önemli bir katalizördür [11–13].  $\text{TiO}_2$  katalizörlerin oksidasyon etkinliği başta kristal yapısı olmak üzere oksitleyici reaktife de önemli ölçüde bağlıdır. Oksitleyici olarak oksijen kullanılan durumlarda anatas fazının rutil fazından daha etkin olduğu bilinmektedir [14].  $\text{SnO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$  katalizörler hakkında literatürde oldukça yoğun bilgi bulunmasına rağmen  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$  karışımları hakkında bilgi oldukça sınırlıdır. Literatürde  $\text{SnO}_2$ - $\text{TiO}_2$  katalizörler hakkında daha çok sensörler ve fotokatalitik etkinlik hakkında bilgi bulunmaktadır [15–19].



## GENEL BİLGİLER

Propilen ( $C_3H_6$ ), propan ( $C_3H_8$ ), metan ( $CH_4$ ) gibi hidrokarbonlar ile uçucu organik kimyasallar (VOC) ve karbonmonoksit (CO) gibi kirlenici gazların seçici oksidasyonu, oksidatif hidrojenasyonu ve tam oksidasyonu önemli ve kritik teknolojilerdir. Geçtiğimiz yirmi yılda oksidasyon katalizörleri ve oksidasyon kinetiği yoğun bir şekilde araştırılmış ve heterojen katalizörler alanının önemli bir konusu olmuştur [20].  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$  gibi yarı iletken metal oksitler hidrokarbon oksidasyonu, karbon monoksit (CO) oksidasyonu, azot oksitlerin ( $NO_x$ ) giderimi, gaz sensörleri, organik kirlenicilerin degradasyonu ve antimikrobik özelliklere sahip fotokatalizörler gibi bir çok alanda doğrudan katalizör ve/veya katalizör altlığı olarak uygulanan endüstriyel olarak oldukça önemli malzemelerdir [21-22]. Yarı iletken metal oksitler ısı veya fotonlar tarafından uyarım sonucunda valens bandı enerji seviyesindeki elektronların iletim bandı enerji seviyesine geçerek serbest elektronlara dönüşebildiği elektron konfigürasyonlarına sahiptir [22, 23]. Ayrıca bu malzemelerin nano yapıda stokiometrik olmayan noktasal kusurları elektron/iyon alışverişi yani adsorpsiyon ve tepkime için uygun yapılar içermektedir [29]. Yarı iletken metal oksit temelli nano yapıları çok fonksiyonlu malzemeler modern teknolojiye doğrudan etkili olmaları nedeniyle günümüzün önemli araştırma alanlarından biridir. Bir yarı iletken metal oksit yüzeyinde oksijen adsorpsiyonu yüzeyde  $O_2^-$  ve  $O^-$  iyonlarının oluşması yani negatif yüke sahip bir yüzeye dönüşmesi anlamına gelir. Bunun sonucunda yarı iletken malzemenin elektriksel iletkenliği azalmaktadır. Yüzeyde bulunan  $O_2^-$  ve  $O^-$  iyonları üzerine uçucu organik hidrokarbonlar (VOC), propilen ( $C_3H_6$ ), propan( $C_3H_8$ ), metan ( $CH_4$ ), karbon monoksit (karbon monoksit) gibi indirgeyici bir gazın adsorpsiyonu ise iletim bandı enerji seviyesinde bulunan elektronların derişimini arttırarak iletkenliğin artmasına neden olur. Yarı iletken metal oksit yüzeylerinde  $O_2^-$  ve  $O^-$  iyonlarının oluşma hızı ve derişimleri sıcaklığa ve gaz atmosferindeki oksijen derişimine bağlıdır. Genellikle düşük sıcaklık bölgesinde yüzeyde daha çok  $O_2^-$  iyonları bulunurken yüksek sıcaklıkta  $O^-$  iyonları yüzeyi kaplar [30]. Diğer yandan oksit katalizörler üzerinde indirgeme ve re-oksidasyon aşamalarının göreceli hızları da (Mars Van Krevelan mekanizması) sıcaklığa önemli ölçüde bağlıdır [26].

Katalizör yüzey yapısı ve oksidasyon kinetiği ile ilişkisi konusunda oldukça yoğun araştırma yapılmasına rağmen yarı iletken metal oksit karışımı malzemelerin yüzeylerinde elektron-iyon (proton ve oksijen iyonları) iletimi ve iletkenliğin oksidasyon kinetiği üzerinde etkileri konusunda oldukça sınırlı bilgi mevcuttur.  $TiO_2$  içeren  $SnO_2/TiO_2$ ,  $TiO_2/SiO_2$  gibi karışımlar oldukça önemli ısı ve foto

oksidasyon etkinliğine sahip katalizörlerdir. Özellikle  $TiO_2/SiO_2$  katalizörlerde bulunan Ti-O-Si bağları ve  $SiO_2$  katkısı ile Ti-OH aktif yapılarının daha kararlı hale getirilebilmesi yeni katalitik yapıların kontrollü bir şekilde üretilebileceğini göstermektedir [26].  $SiO_2$  katkısının bir diğer sonucu da  $SiO_2-TiO_2$  ara yüzünde boşlukların (h+) yoğunlaşması ve elektron (e-) - boşluk (h+) rekombinasyonunun baskılanması ve dolayısı ile fotokatalitik verimliliğin  $SiO_2$  katkısı ile artması şeklinde açıklanmaktadır [27]. Bu konuda literatürde yer alan bir diğer bulgu ve açıklamada  $SiO_2$  katkısının  $TiO_2$  kristalizasyonu sürecinde stabilizasyonunu sağlayarak anatase-rutil faz değişimini baskılamasıdır [28]. Benzeri şekilde  $TiO_2/SnO_2$  katalizörleri ile yapılan çalışmalarda da tek potada sentezlenen  $TiO_2-SnO_2$  karışımlarının fiziksel karışımlardan farklı elektronik band yapılarına sahip oldukları ve daha yüksek katalitik etkinliğe sahip oldukları görülmüştür [29-30]. Katalitik etkinlikteki artış bazı çalışmalarda tek potada sentez sonucunda yüzeyde hareketli protonların (Brønsted asit yapılar) derişimindeki artışla açıklanmıştır.  $TiO_2$  ve  $SnO_2$  temelli malzemelerin iletkenliklerinde su buharının etkisi ve proton iletkenliği yüzey özelliklerinde önemli sapmalara yol açması nedeniyle bir çok araştırmanın da konusu olmuştur [31-32].

Bu çalışmada farklı yüzey alanlarına sahip  $TiO_2$  (anatase) altlık örnekleri üzerinde kaplanmış  $SnO_2$  örneklerinin elektriksel iletkenlikleri farklı oksitleyici ve indirgeyici gaz atmosferlerinde ölçülmüş ve örneklerin katalitik etkinliklerinin elektriksel iletkenlikle ilişkisi araştırılmıştır.

## **GEREÇ VE YÖNTEM**

### **KATALİZÖR ÖRNEKLERİNİN HAZIRLANMASI**

$SnO_2/TiO_2$  oksit karışımları iki farklı  $TiO_2$  altlık (A;Sigma Aldrich,  $S_{BET}$ -10  $m^2/g$  ve B;Rhone Poulenc,  $S_{BET}$ -130  $m^2/g$ ) üzerine sulu  $SnCl_4$  çözeltisinin oda sıcaklığında impregnasyonu ile elde edilmiştir. Farklı yüzey alanına sahip  $TiO_2$  altlıkların tek tabaka  $SnO_2$  ile kaplanması için kaplama işleminde kullanılacak çözeltideki  $SnCl_2$  derişimi literatürde yer alan korelasyon kullanılarak [33] hesaplanmıştır. Buna göre ağırlıkça % 2.1  $SnO_2$  eşdeğeri  $SnCl_2$  çözeltisi A, %30  $SnO_2$  eşdeğeri  $SnCl_2$  çözeltisi ise B altlığının tek tabaka ile kaplanması amacıyla kullanılmıştır. İmpregnasyon yöntemiyle kaplanan örnekler  $120^\circ C$  de kurutulmuş ve daha sonra 5 saat süreyle  $500^\circ C$  de kalsine edilmiştir. Örneklerin yüzey alanı ve gözenekliliği Micromeritics ASAP 2020  $N_2$ -BET adsorpsiyon cihazı ile, kristal yapısı ise Philips, PW 1840 (Cu hedef Ni filtre (Cu  $K_{\alpha}$   $\lambda = 1.5418$  nm). X-ışını difraktometresi ile analiz edilmiştir.

## IN-SITU İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ VE KATALİTİK AKTİVİTE TESTLERİ

Katalizör örneklerinin elektriksel iletkenlik testleri farklı gaz atmosferi kompozisyonları altında sıcaklığa bağlı olarak diferansiyel adım tekniği (DST) kullanılarak AC impedans spektrometresi ile ölçülmüştür. Bu amaçla impedans spektrometresi toz örneklerin iletkenlik ölçümlerine olanak sağlayan quartz camından imal edilmiş dıştan sıcaklık kontrolü bulunan bir fırın içerisinde akış tipi özel bir hücre-reaktöre bağlanmıştır [34]. Quartz iletkenlik hücresi gözenekli bir seramik sayesinde gaz akışına izin vermekte ve gözenekli seramiğe sabitlenmiş iki tantal halka silindir elektrot arasına yerleştirilen toz katalizörün elektriksel özelliklerindeki değişimi ölçmeye olanak sağlamaktadır. İki elektrot arasına yerleştirilen 1.5 cm<sup>3</sup> hacminde toz katalizör örneği adsorpsiyon, reaksiyon, oksidasyon ve indirgeme tepkimelerinin izlenmesine olanak sağlayacak gaz kütle akış vanaları ile kontrol edilebilen bir gaz besleme sistemine sahiptir. Deneylerde kullanılan Ar, He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ve propilen gazları 99.99% saflıkta AirProducts firmasından temin edilmiştir. Gaz karışımının iletkenlik hücresi-reaktör sistemine giriş ve çıkışı sisteme on-line bağlı bir gaz kromatoğrafi (GC) tarafından ölçülebilmektedir. Bu şekilde katalizör üzerindeki oksitleyici ve indirgeyici gazların tepkime ürünleri ve katalitik etkinlik analiz edilebilirken katalizörün elektriksel iletkenliğindeki değişikliklerde izlenebilmektedir. Sisteme bağlı bir bilgisayar tarafından iletkenlik hücresi sıcaklığı döngüsel olarak kontrol edilebilmekte ve elektriksel iletkenlikteki sıcaklığa göre değişim ve olası histeriz etkileri araştırılabilmektedir.

Bu çalışmada üretilen toz katalizör örneklerine ait katalitik etkinlik ve elektriksel iletkenlikteki değişim aşağıdaki gaz kompozisyonu değişimi protokolüne göre karakterize edilmiştir.;

DI1 → DI2 → DI3 → DO → DI4 → CT

DI1, DI2, DI3, DI4: Kuru ve inert Ar veya He, DO: Kuru oksijen, CT-oksijen kısıtlı propilen (1 mol C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/10 mol hava) olmak üzere akış hızı 72 ml/dak olacak şekilde uygulanmıştır. Deneyler başlatılmadan önce katalizör örnekleri 30 dakika süreyle gaz akışı altında tutulmuş ve katalizör örneklerinin yüzeylerindeki adsorplanan gazların uygulanacak gaz atmosferi ile dengeye getirilmesi sağlanmıştır. Daha sonra katalizör örnekleri uygulanan gaz akışı altında 2°C/dak hızla 400°C sıcaklığa kadar yükselen bir ısıtma döngüsüne tabi tutulmuştur. Daha sonra katalizör örnekleri uygulanan gaz akışı altında 2°C/dak hızla 400°C sıcaklığa kadar yükselen bir ısıtma döngüsüne tabi tutulmuştur. Katalizör örnekleri oda sıcaklığına kadar aynı gaz atmosferi altında soğutularak bir gece hücre

içerisinde bekletilmiştir. Katalizör örneklerinin inert gaz atmosferi altında ısıtma, soğutma ve bekletme döngüsü üç kez tekrarlanarak (DI1, DI2, ve DI3) ön koşullandırma işlemi tamamlanmıştır. Katalizör örneklerinin etkinlik testleri için propilen oksidasyonu (CT) sıcaklık programı ile birlikte yürütülmüş ve elektriksel iletkenlik değişimi AC impedans ölçümleri ve oksidasyon tepkimesi ise gaz kromatografisi ile izlenmiştir. Oksidasyon tepkimesi propilen ve oksijenin yanı sıra, karbon dioksit, karbon monoksit ve su gibi oksidasyon ürünlerinin de derişimleri ölçülerek izlenmiştir. Bu amaçla ısı iletkenlik detektörü (TCD) ve Molecular Sieve 13X kolon donanımını sahip SRIGC MG#2 modeli gaz kromatografisi kullanılmıştır. Propilen ve oksijen dönüşümleri reaktör besleme hattından alınan örneklerle oksidasyon ürünlerinin analizleri sonuçları kullanılarak hesaplanmıştır. Katalizör örneklerinin etkinlikleri ayrıca saf SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> örneklerinin aynı gaz kompozisyonu ve ön koşullandırma işlemi ile gerçekleştirilen deney sonuçlarıyla da karşılaştırılmıştır.

Örneklerin ayrıca fotokatalitik etkinlikleri 20°C sıcaklıkta, başlangıç derişimi 20 ppm olan metilen mavisi sulu çözeltisine 1g/L katalizör yüklenerek karıştırılmalı reaktörde üstten 300W/m<sup>2</sup> şiddetinde gün ışığı ile aydınlatılarak gerçekleştirilmiştir.

## **TARTIŞMA**

### **KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU**

Projenin kapsamında yüzey alanı düşük (10m<sup>2</sup>) TiO<sub>2</sub> altlık (A) ve yüzey alanı daha yüksek (130m<sup>2</sup>/g) TiO<sub>2</sub> altlık üzerine impregnasyon yöntemiyle farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> kaplanarak bir dizi örnek hazırlanmıştır. Hazırlanan örneklerde sentez sırasında yüklenen SnO<sub>2</sub> yüzdesi ve BET-N<sub>2</sub> yöntemiyle ölçülen yüzey alanları Tablo-1 de sunulmuştur. Katalizör örneklerinin hazırlanması sırasında SnO<sub>2</sub> tabakasının doğru bir şekilde impregnasyon ile kaplanıp kaplanmadığı SEM-EDX analizleri ile kontrol edilmiştir. Bu amaçla EDX analizi gerçekleştirilen iki adet örnekte (2.1%SnO<sub>2</sub>/A ve 30%SnO<sub>2</sub>/B) kalay miktarı ölçülmüştür. EDX yöntemi ile ölçülen kalay (Sn) ve hesaplanan SnO<sub>2</sub> yüzdesinin örneklerin hazırlanması sırasında çözeltiliye eklenen kalay miktarına oldukça yakın olduğu Tablo 1 de açıkça görülmektedir.

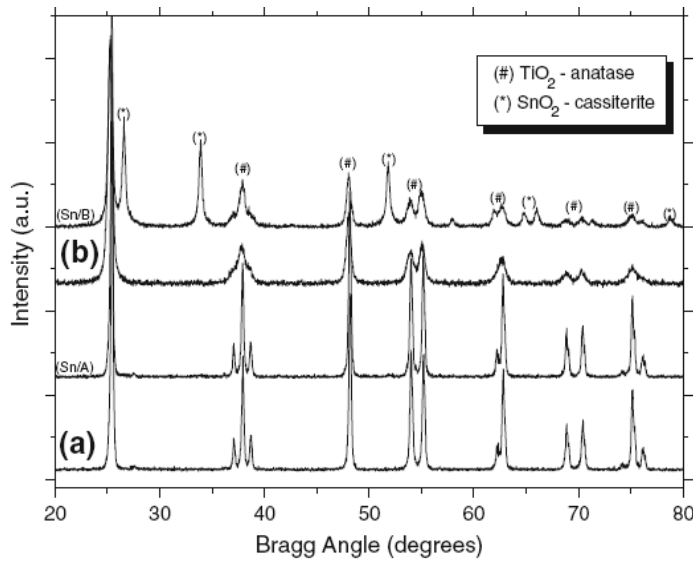
Diğer yandan düşük yüzey alanına sahip (A serisi) TiO<sub>2</sub> üzerinde SnO<sub>2</sub> kaplama işlemi sonunda yüzey alanının arttığı yüksek yüzey alanına sahip (B serisi) TiO<sub>2</sub> seride ise azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre sentezlenen SnO<sub>2</sub> taneciklerinin oldukça küçük olduğu ve iri tanecik boyutu-düşük yüzey alanına sahip (A serisi) TiO<sub>2</sub> yüzeyine kaplama işlemi sonucunda örneğin yüzey alanında artışa

neden olurken, yüksek yüzey alanı ve küçük tanecik boyutlu (B serisi) altlık üzerinde ise yüzey alanının düşmesine neden olmaktadır.

Tablo 1. A ve B serisi Katalizörlerin karakterizasyon sonuçları

Katalizör	Seri	SnO <sub>2</sub> (%)	SnO <sub>2</sub> (%) EDX	Yüzey Alanı S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub>	A	-		10
2.1 %SnO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> -A	2 SnO <sub>2</sub> /A	2	1.8	11
3.0% SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -A	3 SnO <sub>2</sub> /A	3		10
33% SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> - A	33 SnO <sub>2</sub> /A	33		15
TiO <sub>2</sub>	B	-		130
30%SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -B	30 SnO <sub>2</sub> /B	32	30.5	56
25%SnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25%SnO <sub>2</sub> /Al	24		89
100%SnO <sub>2</sub> -BDH	SnO <sub>2</sub> -BDH	100		9

Katalizör örneklerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil-1 de sunulmuştur. Kristalografik yapı tayinleri için Jade veri tabanında yapılan kontrollerde altlık olarak kullanılan TiO<sub>2</sub>/A ve ve TiO<sub>2</sub>/B örneklerinin tamamen anatase yapısında olduklarını, yüzeye kaplanan SnO<sub>2</sub> kristalitlerinin yine anatase (cassiterit) yapısında olan olduğu, SnO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> karışımlarının kristal yapılarının katalizör hazırlama ve kalsinasyon aşamalarından etkilenmediği anlaşılmıştır. Ayrıca düşük yüzey alanına sahip TiO<sub>2</sub> örneğinin (A), yüksek yüzey alanına sahip TiO<sub>2</sub> örneğine göre (B) daha büyük kristalitlerden oluştuğu, XRD pik genişlikleri ve yüksekliklerinden açıkça görülmektedir.

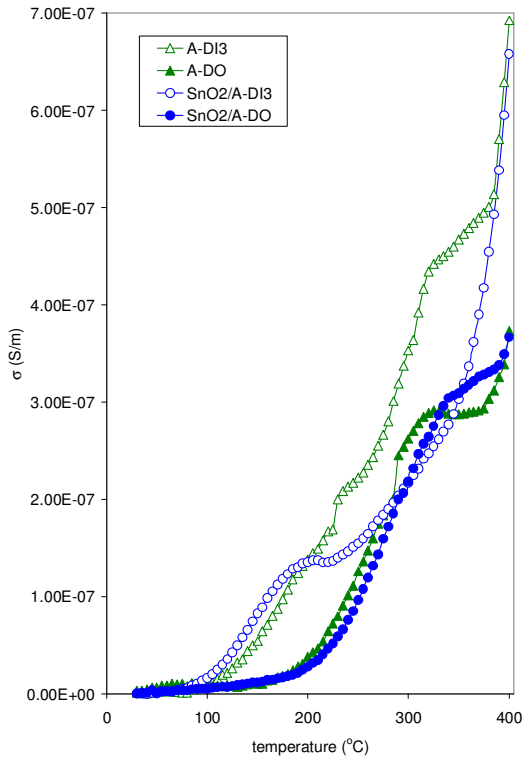


Şekil 1. Katalizör örneklerinin X-ışını difraktogramları: a) 2 SnO<sub>2</sub>/A; b) 30 SnO<sub>2</sub>/B.

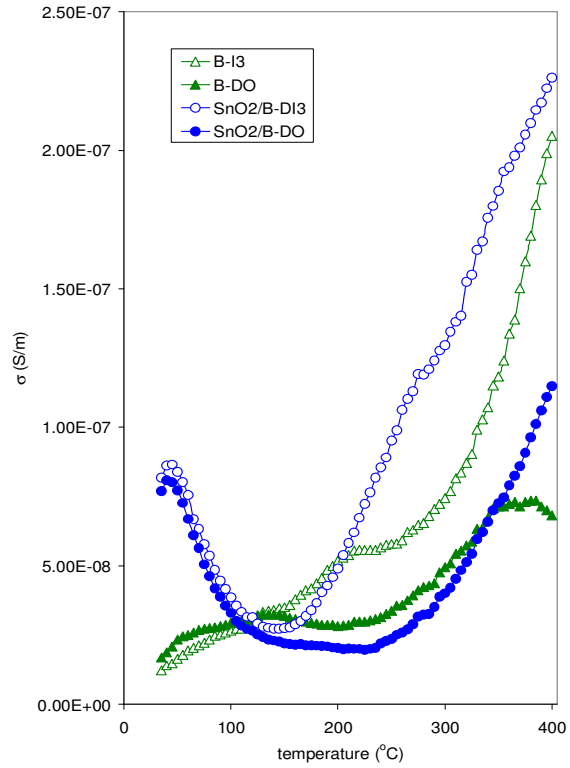
## İMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ

SnO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> geniş band boşluğuna sahip n-tipi yarı iletkenlerdir. SnO<sub>2</sub> 3.6–3.7 eV, anatas yapısında TiO<sub>2</sub> ise 3.2eV band boşluğuna sahiptir [19,35]. Her iki metal oksitin n-tipi yarı iletkenliğe sahip olmaları oksijen boşluklarının elektron donar fonksiyonu göstermesi ile açıklanabilir. Kalay oksidin 0.034 eV ve 0.145 eV iletkenlik seviyesinin altında olmak üzere deneysel olarak belirlenmiş iki sığ elektron donar seviyesi bulunmaktadır [36]. Sığ elektron donar seviyelerinin nötr al ve mono-iyonize oksijen boşluklarına karşılık geldiği düşünülmektedir. TiO<sub>2</sub> sığ elektron donör seviyeleri ise yüzeyin altında yer alan oksijen boşlukları ve/veya katyonik Ti<sup>+3</sup> sitelerinden oluşmaktadır [22]. Polikristalin yapıda n-tipi yarı iletken toz örneklerin elektriksel iletkenlikleri grenler arasında yer alan enerji bariyerleri ve yük transferi ile kısıtlanmaktadır. Gazlarla yarı iletken yüzey arasında yük transferi ve elektriksel iletkenlik Schottky tipi bariyer modeli ile açıklanabilmektedir. Adsorplanan oksijen molekülleri elektrofilik O<sub>2</sub><sup>-</sup> ve O<sup>-</sup> iyonlarına dönüşerek yüzeyde eksi (-) yük oluştururlar [1].

Farklı yüzey alanlarına sahip (A ve B) İki TiO<sub>2</sub> altlık ve bu altlıklar üzerine tek tabaka oluşturacak oranda SnO<sub>2</sub> kaplanmış örneklerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlikleri kuru oksijen atmosferinde ve inert atmosfer altında ölçülmüş ve Şekil 2 ve Şekil 3 de sunulmuştur. Şekilden de görüleceği gibi oldukça farklı yüzey alanlarına sahip TiO<sub>2</sub> ve farklı oranlarda kaplı SnO<sub>2</sub>/A ve SnO<sub>2</sub>/B örnekleri oldukça dar bir elektriksel iletkenlik aralığına sahiptir. Altlık üzerine kaplanmış metal oksit toz örneklerinin elektriksel iletkenlikleri konusunda literatürde yer alan çalışmalarda altlık olarak kullanılan malzemenin elektriksel özelliklerinin kaplanmış örneklerin elektronik özelliklerini belirlediği saptanmıştır [34]. Şekil 2 ve 3'ten de görüleceği gibi uygulanan sıcaklık aralığında düşük yüzey alanı ve yüksek kristaliniteye sahip TiO<sub>2</sub>-A ve SnO<sub>2</sub>/A örneklerinin elektriksel iletkenlikleri yüzey alanı daha yüksek, daha küçük kristalitlerden oluşan TiO<sub>2</sub>-B ve SnO<sub>2</sub>/B örneklerinden yaklaşık olarak üç kat daha yüksektir. Bu sonuç yüksek yüzey alanına sahip TiO<sub>2</sub>-B örneklerinde Schottky tipi bariyer oluşturan grenler arası boşlukların daha fazla olduğu şeklinde de düşünülebilir [15]. Şekil 2 de görülen elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla artışı ve , inert atmosfer altında ölçülen (DI3) iletkenlik değerlerinin oksijen atmosferi altında (DO) ölçülen iletkenlikten daha yüksek olması her iki altlığında n-tipi yarı iletken olduğunu göstermektedir. Oksijen atmosferi altında (DO) 325-375°C sıcaklık aralığı arasında elektriksel iletkenliğin artışıyla görülen yavaşlama ise sığ donör seviyelerinin bu sıcaklığa kadar iyonlaştığını ve adsorplanan oksijene ait elektronların katalizör yüzeyine absorplandığını göstermektedir (O<sub>2</sub> → O<sub>2</sub><sup>-</sup> → O<sup>-</sup>). Elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla artışıyla bu değişiklik inert gaz



Şekil 2. Saf  $\text{TiO}_2$  A, %3 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ -A örneklerinde farklı gaz atmosferlerinde iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 3. Saf  $\text{TiO}_2$  B, %30 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ -B örneklerinde farklı gaz atmosferlerinde iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.

atmosferi altında (DI3) ortamda oksijen bulunmaması nedeniyle daha az belirgindir. Elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişiminde benzeri bir yavaşlama daha yüksek yüzey alanına sahip B serisi örneklerde biraz daha yüksek sıcaklıkta gözlenmiştir (Şekil 3). Katalizör örneklerinin elektriksel iletkenlikleri 375°C sıcaklıktan itibaren tekrar artmaktadır. Bu artış bir başka elektron donör yapının iyonlaşması sonucunda iletim bandı enerji seviyesinde yeni serbest elektronların bırakılması veya daha düşük sıcaklıkta adsorplanan oksijen moleküllerinin yüksek sıcaklıkta desorpsiyonu şeklinde açıklanabilir. Ancak elektriksel iletkenlikteki bu artış inert atmosfer altında da (DI3) gözlendiğinden iletkenlik artışının sıgı elektron donör yapının iyonlaşması sonucunda oluştuğu kanaati daha güçlüdür. SnO2 tabakasının her iki altlık üzerine kaplanması elektriksel iletkenlik üzerinde farklı etki yapmaktadır (Şekil 2 ve Şekil 3). Düşük yüzey alanına sahip SnO<sub>2</sub>/A örneğinde 200-380°C sıcaklık aralığında elektrik iletkenliği saf TiO<sub>2</sub>/A örneğine göre daha düşüktür. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda (>350°C) TiO<sub>2</sub>/A ve SnO<sub>2</sub>/A örneklerinin elektriksel iletkenlikleri ve sıcaklıkla değişimleri için çok benzeri sonuçlar alınmıştır. Benzeri şekilde TiO<sub>2</sub>/B altlığı ve SnO<sub>2</sub>/B örnekleri test edildiğinde

ise SnO<sub>2</sub>/B örneğinin özellikle 250°C sıcaklıktan itibaren altlık TiO<sub>2</sub>/B ye göre daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. Bu farklılığın A ve B olmak üzere iki farklı altlık üzerine tek tabaka oluşturmak amacıyla farklı miktarlarda SnO<sub>2</sub> yüklemek gerekliliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer yandan A ve B TiO<sub>2</sub> altlıklarının farklı tür ve derişimde yüzey ve kristal kusurlarına sahip olabilecekleri de göz önünde bulundurulmalıdır. Şekil 3 de SnO<sub>2</sub>/B örneğinde elektriksel iletkenlikte düşük sıcaklık bölgesinde gözlenen azalma ise SnO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> tanecikleri arasında yer alan hidroksil yapılarla açıklanabilir [34,37]. Böyle bir etkinin saf TiO<sub>2</sub>-B örneklerinde görülmemesi bu kanaati güçlendirmektedir.

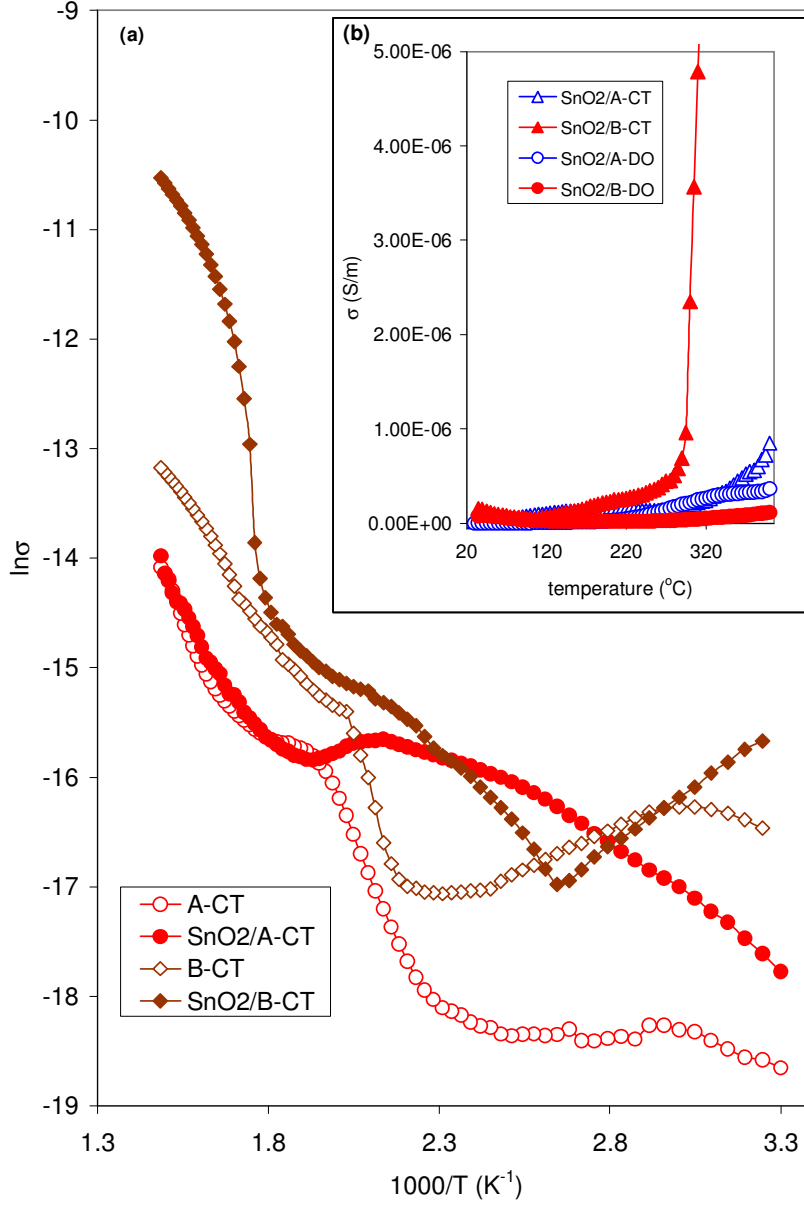
Katalizör örneklerinin sıcaklık programlı impedans spektrometrisi deneyleri ayrıca propilen oksidasyonu için hazırlanan 1:10 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/Hava oranında karışımdan oluşan reaktif gaz atmosferi altında da tekrarlanmıştır (CT). Reaktif gaz atmosferi oksijen kısıtlı bir stokiyometriye göre hazırlandığından aynı zamanda indirgeyici bir ortamda test edilmektedir. Katalizör örneklerinin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi Arrhenius grafiği olarak Şekil 4(a) da sunulmuştur. Şekilden de görüleceği gibi indirgeyici koşullar altında SnO<sub>2</sub>/A örneği 196°C sıcaklığa kadar oldukça yüksek iletkenliğe sahiptir. Bu sonuç SnO<sub>2</sub>/A örneğinin diğer test edilen örneklere göre çok daha kolay indirgendiğini, propilen-oksijen karışımı varlığında katalizör yüzeyinin propilenle daha kuvvetli etkileşimde bulunduğunu göstermektedir. 196°C den daha yüksek sıcaklıkta ise SnO<sub>2</sub>/A katalizörünün elektriksel iletkenliği artan sıcaklıkla birlikte TiO<sub>2</sub>/A altlık ile neredeyse aynı değerlere sahiptir. SnO<sub>2</sub>/B örneği ise reaktif ve indirgeyici gaz atmosferi altında inert atmosfer altındakinden özellikle 250°C den daha yüksek sıcaklık bölgesinde daha fazla iletkenlik artışı göstermektedir. Ortamda oksijeninde varlığına rağmen iletkenlikteki bu yükseklik ilginç bulunmuştur. Şekil 4 (b) de sunulan oksijen (DO) ve tepkime koşulları-indirgeyici gaz atmosferi (CT) döngüleri sırasında iletkenliğin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde bu farklılık açıkça görülmektedir.

Bu sonuçlar incelendiğinde;

- I) İndirgeyici gaz atmosferi (CT) döngüsü sırasında SnO<sub>2</sub>/B örneğinin iletkenliği TiO<sub>2</sub>/B altlığından daha yüksektir.
- II) SnO<sub>2</sub>/B örneğinin diğer tüm örneklerden daha kolay indirgenebilir yapıdadır.
- III) SnO<sub>2</sub>/A örneğinde propilen gazının (indirgeyici) iletkenlik üzerindeki etkisi düşük sıcaklık bölgesinde (<250°C) daha etkili olmakta yüksek sıcaklıkta ise iletkenlik değişimine SnO<sub>2</sub> katkısı daha sınırlı olmaktadır.

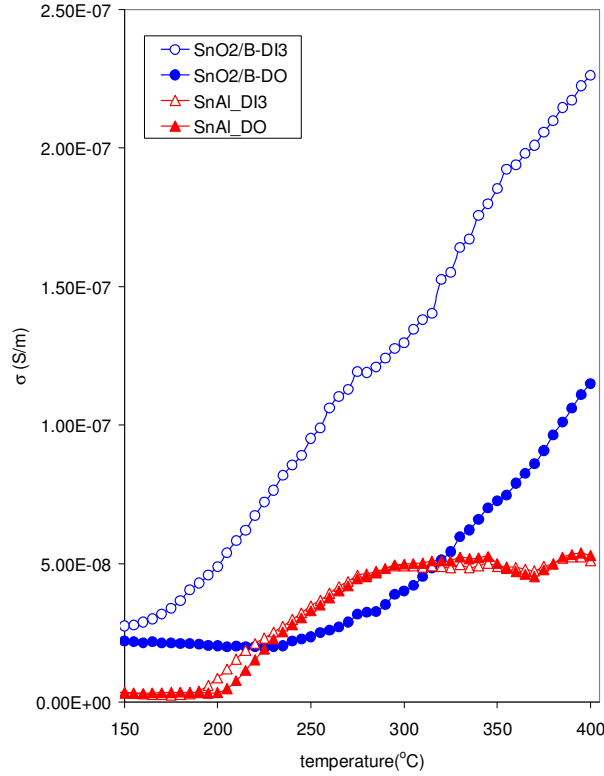


IV) SnO<sub>2</sub>/B örneği için indirgeyici gazın varlığı yüksek sıcaklık bölgesinde (>250oC) iletkenlik üzerinde daha etkilidir. Yüzeyde bulunan oksit yapının indirgenmesi ve iki metal oksitin kristal yapısındaki mobilitenin artışı sonucunda etkileşimleri iletkenlikte artış şeklinde gözlenmektedir.



Şekil 4. (a) A ve B Serisi TiO<sub>2</sub> altlıklar ve tek katmanlı SnO<sub>2</sub> kaplı A ve B örneklerinin Propilen:Oksijen atmosferi altında Arrhenius grafikleri sıcaklık değişimi (b) Tek katmanlı SnO<sub>2</sub> kaplı örneklerin indirgeyici propilen:hava (1:10) atmosferi altında iletkenlik-sıcaklık değişimi.

TiO<sub>2</sub> altlık ve yüzeyde bulunan SnO<sub>2</sub> yarı iletken tabaka arasındaki ilişkinin aydınlatılabilmesi için 30%SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-B örneğinin impedans spektrumu %25 SnO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> örneği ile inert ve oksijen atmosferleri altında 25-400°C sıcaklık aralığında izlenerek kıyaslanmıştır. Bir önceki bölümde tartışıldığı gibi 30%SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-B örneğinde oksijen atmosferi altında yüzeye oksijen adsorpsiyonu sonucunda yüzeyde oluşan negatif yükler grainler arasında Schottky bariyeri oluşturmakta ve iletkenlik azalmaktadır. Şekil 5 de sunulduğu gibi 150-400°C sıcaklık aralığında 30%SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-B örneği oksijen atmosferi altında inert atmosfere kıyasla daima daha düşük iletkenlik göstermiştir. Diğer yandan benzer miktarda SnO<sub>2</sub> içeren %25 SnO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> örneğinde oksijen ve inert atmosfer altında iletkenlik değerlerinde dikkate değer bir farklılık gözlenmemiştir. %25 SnO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> örneği üzerinde de SnO<sub>2</sub> yüzeyine oksijen adsorpsiyonu olmakta ancak yalıtkan özelliğinden dolayı SnO<sub>2</sub> kristalitleri ile γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altlık arasındaki grenlerde elektron transferi olmamaktadır. Bu sonuçlar SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/A ve /B örneklerinde oksit fazlar arasında elektron transferi sonucunda iletkenlikteki artış tezini doğrulamaktadır

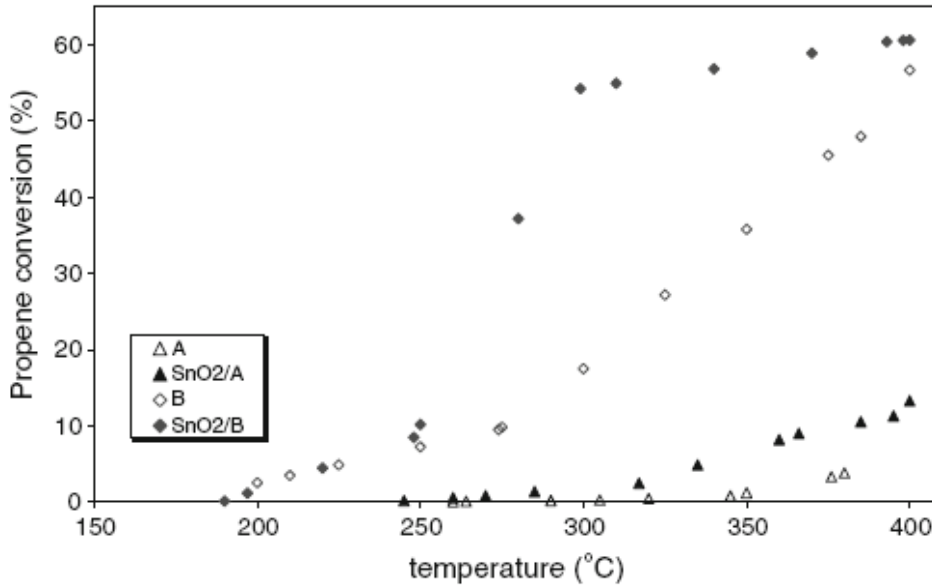


Şekil 5. SnO<sub>2</sub>/B ve SnO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> örneklerinde inert ve oksijen atmosferi altında iletkenliğin sıcaklıkla değişimi

## KATALİTİK ETKİNLİK TESTLERİ

### PROPİLEN OKSİDASYONU

Katalizör örneklerinin propilen oksidasyonu aktiviteleri sıcaklık programlı impedans spektroskopisi verileri ile eş anlı ölçülmüştür. Farklı katalizör örnekleri üzerinde propilen dönüşümünün sıcaklıkla değişimi Şekil 6 da sunulmuş, elde edilen en yüksek dönüşüm yüzdesi, karbon monoksit ve karbondioksit seçicilikleri ise Tablo 2. de özetlenmiştir. Uygulanan besleme koşullarında ( $C_3H_6/Hava=0.1$  mole/mole) gerçekleşebilecek en yüksek propilen dönüşümü 100% karbon dioksit seçiciliği için %47, 100 karbon monoksit seçiciliği içinse %70 ile sınırlıdır. Şekilden de görüldüğü gibi  $TiO_2/A$  örneğinin katalitik etkinliği oldukça sınırlı olup  $400^\circ C$  sıcaklıkta %6.5 propilen dönüşümü elde edilebilmiştir.  $TiO_2/B$  örneğinin ise aynı sıcaklıkta katalitik etkinliği %56 olarak belirlenmiştir. Bu durum altlık olarak kullanılan  $TiO_2/A$  ve  $TiO_2/B$  örneklerinin yüzey alanlarının farklılığı ile açıklanabilir. Her iki  $TiO_2$  altlık üzerine  $SnO_2$  eklendiğinde katalitik etkinlikte önemli artışlar gözlenmiştir. Ancak yüzey alanı yüksek  $TiO_2/B$  altlığı üzerine  $SnO_2$  eklenmesi sonucunda gözlenen etkinlik artışı  $TiO_2/A$  örneğine göre çok daha yüksek boyuttadır. Özellikle  $250^\circ C$  den yüksek sıcaklık bölgesinde  $SnO_2/B$  örneği üzerindeki oksidasyon etkinliği sıcaklıkla önemli artış göstermektedir. Bu sonuçlar elektrik iletkenliği ölçümleriyle birlikte incelendiğinde sıcaklıkla mobilite artışının katalitik etkinlik üzerinde önemli rol oynadığı sonucuna varılmaktadır.



Şekil 6. Katalizör örnekleri üzerinde sıcaklık programlı (TPR) propilen oksidasyonu dönüşümü: (Propilen/Hava=0.1 mol/mol)

Katalizör örneklerinin kuru inert gaz atmosferi koşulları altındaki iletkenlikleri ( $\sigma_i$ ) katalizör yüzeyinde bulunması olası serbest elektronların en yüksek derişimine karşılık gelmektedir. Aynı örnek üzerinde oksijen adsorpsiyonu gerçekleştiğinde elektriksel iletkenlik ( $\sigma_{O_2}$ ) oksijen molekülleri tarafından tutuklanan elektronlar nedeniyle azalacaktır. Dolayısı ile örneğin herhangi bir (ortamda ve sıcaklık) koşul altındaki elektriksel iletkenliği inert ve oksijen atmosferi altındaki iletkenlik değerleri ile aşağıdaki gibi ilişkilendirilebilir.

$$\sigma = \frac{\sigma_i - \sigma_{O_2}}{\sigma_i} \times 100$$

Buna göre oksijen adsorpsiyonu sonucunda elde edilen iletkenlik düşüşü yüzeyin oksijen adsorpsiyon potansiyeli ile doğrudan ilişkilidir. Bu amaçla katalizör örneklerinin inert atmosfer (DI3) ve oksijen (DO) döngüleri sonunda 400°C sıcaklıkta ölçülen iletkenlikleri kullanılarak oksijen adsorpsiyon potansiyelleri elde edilmiştir. Oksijen adsorpsiyonu sonucunda elektriksel iletkenlikteki düşüş her iki örnek içinde çok yakın değerler vermektedir (400°C de SnO<sub>2</sub>/B için %49, ve SnO<sub>2</sub>/A için %44). Dolayısı ile birbirlerinden oldukça farklı propilen dönüşümü etkinliğine sahip katalizör örneklerinde dönüşümün oksijen adsorpsiyonuna bağlı olmadığı, oksijen derişiminin tepkimeyi kontrol etmediği düşünülebilir. Bu durumda yüzey alanı ve propilen adsorpsiyonu için uygun aktif sitelerin dönüşüm üzerinde etkili oldukları tezi güçlenmektedir.

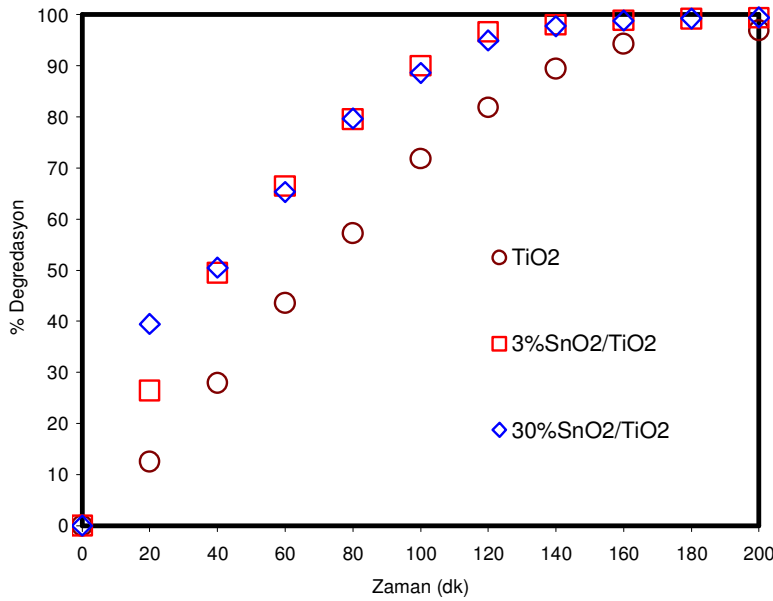
Tablo 2. Katalizör örneklerinde propilen oksidasyonu aktivitesi

Catalyst	Temperature (°C)	X (%)	S <sub>CO<sub>2</sub></sub> (%)	S <sub>CO</sub> (%)
TiO <sub>2</sub> A	410	6.5	64.5	23.0
SnO <sub>2</sub> /A	400	7.1	94.0	6.0
TiO <sub>2</sub> -B	400	56.7	74.4	25.6
SnO <sub>2</sub> /B	395	60.4	82.6	17.4
SnO <sub>2</sub>	390	30.0	83.6	16.4
SnO <sub>2</sub> /Al	390	11.5	71.4	28.6

Sonuçların kıyaslanması amacıyla saf kalay oksit (SnO<sub>2</sub>-BDH), TiO<sub>2</sub>-A ve TiO<sub>2</sub>-B örnekleri ile gerçekleştirilen propilen oksidasyonu ölçümlerinde TiO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub> yüzeylerinde propilen adsorpsiyonu ve oksidasyonu için etkin aktif sitelerin varlığı gözlenmiştir (Tablo 2). TiO<sub>2</sub>-B altlığı üzerinde SnO<sub>2</sub> yüklenmesi işleminin yüzey alanında önemli düşüşe neden olmasına rağmen (Tablo 1) katalitik etkinlikte önemli artış görülmesi, TiO<sub>2</sub>-B örneğinde ise SnO<sub>2</sub> katkısı sonucunda yüzey alanının artmadan katalitik etkinliğin artması SnO<sub>2</sub> katkısının propilen oksidasyonunun değişik aşamalarında sinerjik etki gösterdiği ve bu etkinin iletkenlikteki artışla ilişkili olduğu sonucuna varılmaktadır.

## FOTOKATALİTİK DEGRDASYON

Katalizör örneklerinin fotokatalitik etkinlikleri sulu fazda metilen mavisi degradasyonu testleri ile ölçülmüştür. A Serisi katalizör örneklerinin fotokatalitik metilen mavisi degradasyonu deney sonuçları Şekil 7 de sunulmuştur. Şekilden de görüleceği gibi deney koşullarında tüm katalizörlerde 200 dakika içerisinde metilen mavisinin tamamı degradasyona uğramıştır. Ancak %3 SnO<sub>2</sub> yüklenmiş katalizörde özellikle başlangıç tepkime hızı daha yüksek seyretmiş, daha yüksek SnO<sub>2</sub> yüklenen %30 SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> katalizöründe ise tepkime hızında bir farklılık gözlenmemiştir. Şekilden de görüleceği gibi kalay yüklü örneklerde fotokatalitik etkinlik TiO<sub>2</sub>/A katalizörüne göre oldukça yüksektir. Ancak %3 oranında SnO<sub>2</sub> yüklü katalizörle %30 oranında SnO<sub>2</sub> yüklü katalizörün etkinlikleri hemen hemen aynıdır. Bu durum yüzeyin SnO<sub>2</sub> ile tek tabaka için gerekli olan miktarın üzerindeki oranlarda kaplanması halinde ilave edilen SnO<sub>2</sub> in katalitik etkinliğe bir katkısı olmadığını göstermektedir. Propilen oksidasyonunda oksijen varlığında indirgeyici atmosfer altında katalitik etkinlik SnO<sub>2</sub> katkısı ile sinerjik bir etki ile artmaktayken oksijensiz ortamda ve sulu fazda katalitik etkinlikte bir artış gözlenmemesi oksijen adsorpsiyonunun iletkenlik, mobilite ve serbest elektronları derişimdeki önemini göstermektedir.



Şekil 7. Saf TiO<sub>2</sub> (A), 3%SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-A ve 30%SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-A örnekleri üzerinde metilen mavisi degradasyonu

## SONUÇ

Bu çalışmada elde edilen deneysel bulgular n-tipi yarı iletken bir katalizörün ( $\text{SnO}_2$ ) yine n-tipi bir yarı iletken altlık üzerine yüklendiğinde oksijen adsorpsiyonu ve yüzey oksidasyonu basamaklarının iki faz arasındaki sinerjik etkiyle gerçekleştiğini göstermiştir. Yüksek yüzey alanına sahip  $\text{TiO}_2$  altlık ile üretilen  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  örneğinin elektriksel iletkenliğinde indirgeyici (propilen-oksijen) atmosferin etkisi ve propilen oksidasyonu aktivitesi düşük yüzey alanına sahip  $\text{TiO}_2$  altlık ile üretilen  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  örneğinden çok daha yüksektir. Bu durum daha küçük tanecik boyutuna ve kristallitlere sahip altlık malzemelerde mobilitenin yüksekliği ve reaktiflerin daha fazla sayıda aktif siteye adsorpsiyonu ile açıklanmıştır. Elektriksel iletkenlik ölçümleri ile propilen oksidasyon etkinliği arasında oldukça yakın bir ilişki olduğu saptanmıştır. Sıcaklık programlı impedans spektroskopisinin altlık-katalizör etkileşimlerinin araştırılması için önemli bir teknik olduğu görülmüştür.

Yarı iletken metal oksit karışımları grainler arasındaki farklı enerji bariyerleri nedeniyle adsorpsiyon ve katalitik tepkimeler için yeni malzemelerin sentezinde önemli fırsatlar yaratmaktadır.

## KAYNAKÇA

- 1- Morrison S.R., *Sens. Actuators* 2:329–341, (1981).
- 2- Svachula J., Kralikova B., Tichy J., Machek J., *React Kinet Catal Lett.*, 44(1),179–183, (1989).
- 3- Weng L.T., Spitaels N., Yasse B., Ladrie`re J., Ruiz P., Delmon B., *J Catal*, 132(2),319–342, (1991).
- 4- Volta J.C., Bussiere P., Coudurier G., Herrmann J.M., Vadrine J.C.,*Appl Catal*, 16(3),315–328, (1985).
- 5- Berry F.J., Tin–antimony oxide catalysts, ed:Eley H.P. D.D., Paul B.W., *Advances in Catalysis*, vol 30, Academic Press, New York, (1981) pp 97.
- 6- Ono T., Yamanaka T., Kubokawa Y., Komiyama M., *J Catal*, 109(2),423–432, (1988).
- 7- Weckhuysen B.M., Keller D.E., *Catal Today* 78(1–4), 25–46, (2003).
- 8- Grzybowska-Swierkosz B., *Appl Catal A Gen.*, 157(1–2), 263–310, (1997).
- 9- Satterfield C.N. *Heterogeneous catalysis in practice*. McGrawHill, Newyork (1980).
- 10- Kiselev V.F., Krylov O.V. *Electronic phenomena in adsorption and catalysis*, Springer-Verlag, (1987).
- 11- Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., *Chem Rev*, 95(1):69–96, (1995).
- 12- Ohko Y., Fujishima A., Hashimoto K., *J Phys Chem B*, 102(10),1724–1729 (1998).
- 13- Herrmann J-M., *Catal Today*, 53(1),115–129, (1999).
- 14- Testino A., Bellobono I.R., Buscaglia V., Canevali C., D'Arienzo M., Polizzi S., Scotti R., Morazzoni F., *J Am Chem Soc*, 129(12), 3564–3575, (2007).
- 15- Carotta M.C., Gherardi S., Malagu C., Nagliati M., Vendemiati B., Martinelli G., Sacerdoti M., Lesci I.G., *Thin Solid Films*, 515(23),8339–8344, (2007).
- 16- Zakrzewska K., Radecka M., Przewoznik J., Kowalski K., Czuba P., *Thin Solid Films*, 490(1), 101–107, (2005).
- 17- Lin J., Yu J.C., Lo D., Lam S.K., *J Catal.*, 183(2),368–372, (1999).
- 18- Dusastre V. E., Williams D., *J Mater Chem.*, 9(2), 445–450, (1999).
- 19- Carotta M.C., Gherardi S., Guidi V., Malagu C., Martinelli G., Vendemiati B., Sacerdoti M., Ghiotti G.,Morandi S., Bismuto A., Maddalena P., Setaro A., *Sens Actuators B Chem.*, 130(1):38–45, (2008).
- 20- Ionescu N.I., Caldararu, M., *Heterogeneous Selective Oxidation of Lower Olefins*, Romanian Academy Printing House, Bucharest (1993).
- 21- Batzil M., Diebold U., *Prog. Surf.Sci.*, 79, 47-154, (2005).
- 22- Diebold U., *Surf. Sci. Rept.*, 48, 53-229, (2003).
- 23- Barsan N., Schweizer-Berberich M., Göpel W., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 365 287-304, (1999).
- 24- Curtis Conner Jr. W., Pajonk G.M., Teichner S.J., *Adv.Catal.*, 34, 1-79, (1986).
- 25- Gao X., Wachs I.E., *Catal. Today*, 51, 233-254, (1999).
- 26- Nakamura M., *Thin Solid Films*, 496, 131-135, (2006).
- 27- Kim E.Y., Whang C.M.,Lee W.I., Kim Y.H., *J. Electroceram.*, 17, 899-902,(2007).
- 28- Lee H.C., Hwang W.S., *Appl.Surf. Sci.* 253,1889-1897, (2006).
- 29- Cao Y., Zhang X., Yang W, Bai H.D.Y., Li T., Yao J., *Chem. Mater.*,12 3445-3448, (2000).
- 30- Kulwicki B.K., *J.Am. Ceram. Soc.* 74, 697-708, (1991).
- 31- Garcia Belmonte G., Kytin V.,Dittrich T., Bisquet J., *J.Appl. Phys* 94,5261-5264, (2003).
- 32- Uchikawa F.,Miyao K.,Shimamoto K., Nakanishi K., *Am.Ceram.Soc.Bull* 63 1043-1046, (1984).
- 33- Ries H.E., Laidler K.J., Innes W.B., Ciapetta F.G., Plank C.J., Selwood P.W. In: *Catalysis. Fundamental Principles*, Ed:Paul H. Emmett, Book Division Reinhold Publishing Corporation, New York, Part I, Volume I, (1954), p. 258.
- 34- Caldararu M., Munteanu C., Chesler P, Carata M., Hornoiu C., Ionescu N.I., Postole G., Bratan V., *Mesoporous Microporous Materials*, 99 (1-2),126-131, (2007).
- 35- Jarzebski Z.M., Marton J.P. ,*J. Electrochem. Soc.* 307 123(7),199–205, (1976)
- 36- Samson S., Fonstad C.G., *J. Appl. Phys.*, 44(10),4618–4621,(1973)
- 37- Caldararu, M. Postole, G., Hornoiu C., Bratan V., Dragan M., Ionescu N.I., *Appl. Surf. Science*, 181 255-264, (2001)

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

<b>Proje No:107T617</b>
<b>Proje Başlığı:</b> <b>Yarı İletken Metal Oksit Karışım Katalizörleri: Tanımlama ve Çevre Uygulamaları</b>
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b> <b>Prof. Dr. Gürkan Karakaş</b> <b>Prof.Dr. Ufuk Bölükbaşı</b>
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> <b>ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü Dumlupınar Bulvarı 06800 Ankara</b>
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b>
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1/6/2008 - 1/6/2010</b>
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b> Bu çalışmada sol-gel yöntemiyle sentezlenen kalay oksit (SnO <sub>2</sub> )/TiO <sub>2</sub> örneklerinin katalitik oksidasyon etkinlikleri ve tepkime koşullarında elektronik özelliklerindeki değişim araştırılmıştır. Katalizör örneklerinin tanımlanmasında XRD, SEM/EDX, BET ve AC impedans spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır. Propilen gazının toplam oksidasyonu tepkimesi örneklerin katalitik etkinliğinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Sonuçlar SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> örneklerinin elektriksel iletkenliğinin, katalitik etkinliğinin ve propilen atmosferi altında indirgeme aktivitesinin TiO <sub>2</sub> altlığın yüzey alanı ile doğrudan ilişkisi saptanmış, SnO <sub>2</sub> katkısının katalizör etkinliğinde önemli rol oynadığı gözlenmiştir.
<b>Anahtar Kelimeler: SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, propilen oksidasyonu, AC impedans spektroskopisi</b>
<b><a href="#">Fikri Ürün Bildirim Formu</a> Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/></b> Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
<b>Projeden Yapılan Yayınlar:</b> Munteanu C., Caldararu M., Bratan V., Yetisemiyen P., Karakas G., Ionescu N.I., "Electrical and Catalytic Properties of SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> Measured in Operando Conditions", Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 105, 13–22, (2012)