

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ag₂S/g-C₃N₄/TiO₂ NANOKOMPOZİTİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK
UYGULAMALARI**

Muzaffer Bahadır DORUK

Danışman: Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

Nanobilim ve Nanoteknoloji
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2023
Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Ag₂S/g-C₃N₄/TiO₂ NANOKOMPOZİTİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK UYGULAMALAR

Muzaffer Bahadır DORUK

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

Bu çalışmada, gümüş sülfür (Ag₂S), grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄) ve titanyum dioksit (TiO₂) nanoparçacıkları içeren Ag₂S/g-C₃N₄/TiO₂ nanokompozit hidrotermal yöntem ile hazırlandı. Hazırlanan Ag₂S/g-C₃N₄/TiO₂ nanokompozitinin yüzey morfolojisi, kristal yapısı, elementel bileşimi ve yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), X-ışını toz kırınımı (XRD) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Sentezlenen nanokompozitin fotokatalitik aktivitesi, UVA ışını altında model kirletici olarak Kristal viyole (KV) ve Rodamin B (RhB) boyar maddeleri için başarıyla test edildi. Fotokatalitik çalışmalarda katalizör miktarının KV ve RhB boyar maddeleri ile fotobozunması üzerindeki etkisi araştırıldı. Fotokatalizör olarak Ag₂S/g-C₃N₄/TiO₂ nanokompozit varlığında, 5 mgL⁻¹ başlangıç boya konsantrasyonu, 25 mgL⁻¹ katalizör miktarı ve 120 dakikalık UVA ışınmasından sonra KV ve RhB’de bozunma verimleri sırasıyla %72 ve % 68 olarak belirlendi.

Fotokatalitik bozunma deneylerinde reaktif türlerin katkısını belirlemek ve olası bir mekanizma önerebilmek için radikal süpürücü deneyleri yapıldı. İzopropanol, L-askorbik asit ve etilendiamintetraasetik asit (EDTA) sırasıyla hidroksil radikallerini, süperoksit radikallerini ve fotojenere edilmiş boşlukları süpürmek için kullanıldı. Süpürme deneyleri, KV’nin fotobozunmasında hidroksil radikallerinin (.OH) ve boşlukların (h⁺) önemli etkiye sahip olduğu, RhB’nin fotobozunmasında ise süperoksit radikallerinin (·O₂⁻) başlıca rol oynadığını göstermiştir.

2023, 71 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Ag₂S/g-C₃N₄/TiO₂ Nanokompozit, Boyar madde, Fotobozunma, Reaktif türler.

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS OF $\text{Ag}_2\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ NANOCOMPOSITE

Muzaffer Bahadır DORUK

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanotechnology

Supervisor: Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

In this study, $\text{Ag}_2\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite containing silver sulfide (Ag_2S), graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) and titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles was prepared by hydrothermal method. The morphology, crystal structure, elemental composition and chemical bond structure analysis of the prepared $\text{Ag}_2\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposites characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) techniques, respectively. The photocatalytic activity of the synthesized nanocomposite was successfully tested for Crystal violet (KV) and Rhodamine B (RhB) dyes as model pollutants under UVA irradiation.

The effects of catalyst amount on photodegradation with KV and RhB dyestuffs were investigated in the photocatalytic studies. In the presence of $\text{Ag}_2\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite as photocatalyst, the initial dye concentration of 5 mgL^{-1} , the catalyst amount of 25 mgL^{-1} , and the percentage of degradation in KV and RhB after 120 minutes of UVA irradiation were obtained as 72% and 68%, respectively.

In order to determine the contribution of reactive species in the photocatalytic degradation of $\text{Ag}_2\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposites and to suggest a possible mechanism, radical scavenging experiments were performed. Isopropanol, L-ascorbic acid and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) were used to scavenger hydroxyl radicals, superoxide radicals and photogenerated holes, respectively. Scavenging experiments showed that hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) and vacancies (h^+) have a significant effect on the photodegradation of KV, while superoxide radicals ($\cdot\text{O}_2^-$) play a major role in the photodegradation of RhB.

2023, 71 Pages

Keywords: $\text{Ag}_2\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ Nanocomposite, Dyestuff , Photodegradation, Reactive species.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübeleri ile beni destekleyen, hoşgörü ve fedakârlığını hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR'a,

Çalışmalarımın teorik, deneysel ve yazım aşamalarında desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR'a ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Tuğrul DORUK'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince bana destek veren, Dr. Öğr. Üyesi Agâh Oktay ÖZDEMİR'e, Dr. Öğr. Üyesi Eda KELEŞ GÜNER'e ve Sayın Bilge DOĞAN'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım süresince bilgi, anlayış ve destekleriyle yanımda olan Kimya Bölümünün çalışanlarına desteklerinden ve ilgilerinden dolayı yürekten teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan ve beni her konuda maddi, manevi desteklerini esirgemeyen babam Hadi DORUK'a, annem Fahriye DORUK'a, eşim Sayın Merve DEMİRKOL DORUK'a, çocuklarım Ahmed Kıvanç DORUK ve Göktuğ DORUK'a sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Muzaffer Bahadır DORUK

Haziran, 2023

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
3. GENEL BİLGİLER.....	8
3.1. Nanoteknoloji.....	8
3.2. Nanomalzemeler	8
3.2.1. Nanomalzemelerin üretim yöntemleri.....	9
3.2.1.1. Yukarıdan aşağıya doğru (top down).....	9
3.2.1.1.1. Mekanik aşındırma.....	9
3.2.1.1.2. Elektro spinleme.....	10
3.2.1.1.3. Gaz atomizasyonu	10
3.2.1.1.4. Yüksek enerji yöntemi	11
3.2.1.1.5. Isıl yöntem.....	11
3.2.1.1.6. Litografi, aşırı ultraviyole litografi (EUV)	11
3.2.1.1.7. Ark deşarj yöntemi	12
3.2.1.2. Aşağıdan yukarıya doğru (bottom up)	13
3.2.1.2.1. Ters misel yöntemleri.....	13
3.2.1.2.2. Alev sentezi.....	14
3.2.1.2.3. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi	15
3.2.1.2.4. Yumuşak ve sert kalıplama yöntemleri.....	16
3.2.1.2.5. Atom tabaka çökeltmesi.....	18
3.2.1.2.6. Elektro-Patlama.....	18
3.2.1.2.7. Lazer Ablasyonu	18
3.2.1.2.8. Sol-Jel yöntemi	19
3.3. Boyar Maddeler.....	20
3.3.1. Kristal viyole (KV)	20

3.3.2. Rodamin B	21
3.4. Katalizörler.....	22
3.4.1. Homojen katalizörler.....	22
3.4.2. Heterojen katalizörler.....	23
3.5. Fotokataliz.....	23
3.5.1. Fotokatalitik bozunma ve etki eden parametreler	24
3.5.1.1. Katalizör yüzey alanı ve partikül büyüklüğü	24
3.5.1.2. Katalizör miktarı	24
3.5.1.3. Substrat cinsi ve konsantrasyonu	24
3.5.1.4. Işık yoğunluğu.....	25
3.5.1.5. Ortam pH'ı.....	25
3.6. Titanyum Dioksit (TiO ₂)	25
3.6.2. TiO ₂ Nanoparçacık Özellikleri	29
3.6.3. TiO ₂ nanoparçacık uygulamaları	30
3.7. Gümüş Sülfür (Ag ₂ S)	31
3.7.1. Ag ₂ S nanoparçacık sentezi	31
3.7.3. Ag ₂ S nanoparçacık uygulamaları	35
3.8. g-C ₃ N ₄	36
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	38
4.1. g-C ₃ N ₄ Sentezi:	38
4.2. Ag ₂ S /g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ nanokompozitin sentezi:.....	38
5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	40
5.1. Karakterizasyon.....	40
6. SONUÇLAR	46
KAYNAKLAR	47

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1. Litografide 3D mikro nanoyapıların oluşumunun şematik gösterimi	12
Şekil 3.2. Ters misel yöntemi ile manyetik lipazla immobilize edilmiş nanoparçacıkların sentezi.....	14
Şekil 3.3. Alev sentezinde kullanılan sistemin şematik gösterimi.....	15
Şekil 3.4. Farklı şablon türleri kullanılarak malzemelerin sentezinin şematik bir gösterimi.....	17
Şekil 3.5. Atom tabaka çökmesi.....	18
Şekil 3.6. Sol-jel teknolojisi ve bu teknolojiyle üretilebilecek malzemelerin gösterimi	20
Şekil 3.7. Kristal viyole kimyasal yapı	21
Şekil 3.8. Rodamin B kimyasal yapı.....	21
Şekil 3.9. Standart bir preparasyonda başlangıç pH'ının TiO ₂ kristallerinin parçacık boyutu ve şekli üzerindeki etkisi.....	27
Şekil 3.10. (a) rutil, (b) anataz ve (c) brokitin çokyüzlü gösterimi.....	29
Şekil 3.11. NP'lerin suda çözünmesi için farklı stratejiler	33
Şekil 3.12. Ag ₂ S NP'lerin bazı fiziksel özellikleri	35
Şekil 5.1. Ag ₂ S/g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ nanokompozitinin XRD ve FTIR spektrumu.....	40
Şekil 5.2. Saf C ₃ N ₄ (a) ve Ag ₂ S/g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ (b-c) nanokompozitinin SEM görüntüleri ve Ag ₂ S/g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ nanokompozitinin EDX spektrumu.....	41
Şekil 5.3. Çeşitli katalizörler varlığında KV ve RhB boyarmaddelerinin 5 mgL ⁻¹ başlangıç boya konsantrasyonu, 25 mgL ⁻¹ katalizör miktarı ve 120 dakikalık UVA ışımasından sonra fotobozunma verimleri ve yalancı birinci dereceden kinetikleri	42
Şekil 5.4. KV ve RhB'nin fotobozunmasına katalizör miktarının etkisi ve kinetiği	43
Şekil 5.5. KV ve RhB'nin fotobozunmalarına radikal tutucuların etkisi.....	44

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 5.1. KV ve RhB boyarmaddelerinin yalancı birinci dereceden kinetik verileri... 42

Tablo 5.2. Farklı katalizör miktarının varlığında fotobozunmalara ait kinetik verileri . 44



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
%	Yüzde
e	Elektron
eV	Elektron volt
h^{+}	Boşluk
Cl^{-}	Klorür
$\bullet\text{OH}$	Hidroksil Radikali
O_2	Oksijen
cm	Santimetre

Kısaltmalar

Ag_2S	Gümüş Sülfür
AOT	Dioktil Sülfosüksinat
C_3N_4	Karbon nitrür
DETA	Dietilentriamin
DHLA	Dihidrolipoik Asit
DMSA	1,2-dimerkaptosüksinik asit
DRS	Dağınık Yansıma Spektroskopisi
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi

EUV	Aşırı Ultraviyole Litografi
FE-SEM	Birleştirilmiş Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FLG	Katmanlı Grafen
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ICP-AES	Endüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi
KBB	Kimyasal Buhar Biriktirme
KV	Kristal viyole
MB	Metilen mavisi
MPA	3-merkaptopropiyonik asit
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanoboyunuzlar
NM	Nanomalzeme
NM	Nanoparçacık
OA	Oleik Asit
OM	Olelaminin
PEO	Poli(Etilen Oksit)
PLGA	Poli(Laktik-Koglikolik-Asit)
PTT	Fototermal Terapi
PVA	Polivinil Alkol
RhB	Rodamin B

SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiO ₂	Silisyum Dioksit
SWCNH	Tek Duvarlı Karbon Nanoboyunlar
TB	Titanyum Butoksit
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
TEOA	Trietanolamin
TiO ₂	Titanyum dioksit
TMS	Bis(trimetilsilil) Sülfid
TTIP	Titanyum İzopropoksit
WSe ₂	Tungsten Disulfid
XRD	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Küresel ısınmaya ilaveten boya ve boyar maddeler tekstil, boya, plastik, deri boyama, gıda, kağıt, baskı, ilaç ve kozmetik gibi sanayinin birçok dalında yaygın olarak kullanılarak dünyamızdaki temiz su kaynaklarının ciddi bir şekilde kirlenmesine yol açmaktadırlar (Neelavannan, 2007; Szczepanik, 2017; Ain, 2020). Kanserojen oldukları bilinen bu kirleticilerin sulardan giderimi için adsorpsiyon, ozonlama, çöktürme, koagülasyon, klorlama, oksidasyon, ultrasonikasyon, ve mikro/nanofiltrasyon gibi çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemler yaygın bir biçimde kullanılmaktadır (Li, 2016; Kallel, 2016; Shi, 2017). Bununla birlikte bu yöntemlerin uygulanmasındaki maliyet, verim ve uygulanabilirliğindeki zorluklar gibi olumsuz etkilerden ötürü son zamanlarda heterojen fotokataliz işlemlerine olan ilgi artmaktadır. Burada sudaki boyar maddenin giderimi için uygun enerjili ışınlar altında çeşitli metal, metal oksit ve karışık metaloksit nanoparçacıklar veya bu nanoparçacıklar ile kaplanmış karbon nanotüp, aktif karbon, silika, grafen, grafen oksit, zeolit ve kil gibi platformların kullanılmasıyla hazırlanan nanokompozitler katalizör olarak kullanılmaktadır (Kwon, 2000; Chakrabarti, 2004; Hu, 2005).

Yarı iletken fotokatalizörler arasında yer alan titanyum dioksit (TiO_2), güçlü fotokatalitik aktivite, toksik olmama, yüksek kimyasal kararlılık ve geniş bant aralığı (~ 3.2 eV) aralığı gibi benzersiz avantajları nedeniyle katalizör olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, görünür ışık için absorpsiyon etkinliği büyük ölçüde sınırlıdır (Li ve vd., 2016; Arjunkumar ve vd., 2020).

Fotokatalitik süreç, çevresel kirleticileri ve/veya hidrojen üretimini etkili yarı iletkenlere (SC'ler) göre azaltmak için kullanılmıştır (Mamba ve Mishra, 2016; He ve vd., 2018). Son zamanlarda, yeni bir grafit olan karbon nitrürün ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), dar optik bant aralığı (2,7 eV), mükemmel bant yapısı, yüksek termal/kimyasal kararlılık, düşük malzeme maliyeti ve fotokatalizör uygulamalarına yönelik $\sim 400\text{--}450$ nm aralığında olağanüstü ışık emilimi gibi kararlı fizikokimyasal özellikler sergilediği belirtilmiştir (Jiang ve vd., 2017; He ve vd., 2018). Ayrıca $\text{g-C}_3\text{N}_4$, istikrarlı performansa ve bol kaynağa sahip yeni bir metal içermeyen polimerik yarı iletkenidir (Mishra ve vd., 2019). Bununla birlikte, hızlı e^-/h^+ rekombinasyon oranı hala önemli bir zayıflıktır ve fotokatalitik aktivitesini

sınırlamaktadır. Son zamanlarda, Ag ile modifiye edilmiş gözenekli $g-C_3N_4$ nanotabakaları, sulu çözeltide klorür iyonunun (Cl^-) ucuz floresan tespit performansı ve ultra ince grafit ile verimli tekli oksijen üretme yeteneği sergilemiştir. $g-C_3N_4/TiO_2$ heteroyapılı nanokompozitler, yalnızca daha güçlü UV-Görünür ışık yakalama kapasitesi, yüksek spesifik yüzey alanı değil, aynı zamanda foto-uyarmalı e^-/h^+ çiftinin verimliliğini azaltarak ayırma/aktarımını artırabilen büyük bir öneme sahiptir (Liu ve vd., 2018).

Bir p-tipi yarı iletken olarak Ag_2O , ~ 1.3 eV'lik dar bir optik bant aralığına sahip kendi kendine kararlı ve oldukça verimli bir görünür ışık fotokatalizörü olarak ortaya çıkmıştır (Gannoruwa ve vd., 2016). Ayrıca, çeşitli geniş bant aralıklı SC'lerin ışık tepkilerini görünür ışık bölgesine ince ayar yapmak ve fotokatalitik aktivitelerini geliştirmek için bir hassaslaştırıcı olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır (Liang ve vd., 2019). Bu nedenle, iyi eşleşen üst bant yapısına sahip olan $g-C_3N_4$ ve Ag_2O 'nun karışımı, daha etkili arayüzleri taşıyacak ve rekombinasyon oranını sınırlayacak bir p-n heteroyapısı oluşturabilir. Ek olarak, Ag/ Ag_2O 'nun elektron alıcıları olarak işlev görebilen ve kompozit yüzeylerde ışıkla uyarılmış (e^-) aktarımını/ayrılmasını etkili bir şekilde destekleyen bol miktarda malzeme olduğunu kanıtlamıştır (Patnaik ve vd., 2018).

Bu çalışmada, TiO_2 ve Ag_2S nanoparçacıkları ile dekore edilmiş grafitik karbon nitrür ($g-C_3N_4$) sentezlenmiştir. İlk olarak hazırlanan bu $Ag_2S/g-C_3N_4/TiO_2$ nanokompozitin morfolojisi, kristal yapısı, elementel bileşimi ve kimyasal bağ yapısı sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), X-ışını kırınımı (XRD) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) teknikleri ile karakterize edildi. Ayrıca bu nanokompozitin fotokatalitik aktivitesi diğer başlangıç katalizörleriyle karşılaştırılmalı olarak UV ışınları altında sulu ortamda Kristal viyole (KV) ve Rodamin B (RhB) boyar maddelerinin bozunmasıyla araştırılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Sasikala ve vd., (2013), araştırmalarında ZrO_2 - TiO_2 -CdS nano boyutunun hibrit fotokatalizörünün, tek fazlı oksitlere kıyasla sudan hidrojen üretimi için gelişmiş fotokatalitik aktivite gösterdiğini bildirmiştir. Birçok bileşen katalizörünün artan aktivitesi, CdS/ TiO_2 ve CdS/ ZrO_2 arayüzünde ışıkla üretilen elektronların verimli arayüzey transferinden kaynaklanan CdS'nin partikül boyutunun azalmasına ve yük taşıyıcılarının artan kararlılığına bağlanmıştır.

Matejova ve vd., (2013), sol-jel yöntemiyle hazırlanan ve yeni sentezlenen altınla zenginleştirilmiş TiO_2 ve TiO_2 - ZrO_2 katalizörleri ile karbondioksitin fotokatalitik indirgenmesi üzerinde çalışmışlardır. Au/ TiO_2 - ZrO_2 ve Au/ TiO_2 üzerinde fotokatalitik aktivitenin ana muadillerine göre azaldığı gösterilmiştir. Oksit yüzeyini bloke eden ve katalizörlerin ışık emme kabiliyetini azaltan çok büyük Au parçacıklarının varlığıyla tanımlanabileceğini bildirmişlerdir.

Gambhire ve vd., (2014), farklı metaller ve ametallerle katkılanmış anataz TiO_2 nanoparçacıklarının sol-jel yöntemiyle sentezlenmesi ve fotokatalitik davranışlarını incelemişlerdir. Hazırlanan fotokatalizör daha yüksek spesifik yüzey alanı ve daha küçük şekilli parçacıklar sergilemiştir. Görünür ışık altında C- TiO_2 'nin yüksek fotokatalitik aktivitesi, daha küçük parçacık boyutuna ve yüksek spesifik yüzey alanına, optik absorpsiyona ve görünür bölgede fotokatalitik aktivite göstermesi ile tanımlanmıştır.

Yadav ve Jeevanandam (2015)'ın araştırmasında Ag_2S - TiO_2 nanokompozitleri, basit bir termal ayrışma yaklaşımıyla hazırlanmıştır. Sentezlenen nanokompozitler, X ışını kırınımı (XRD), enerji dağılımlı X ışını analizi (EDXA), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), dağınık yansıma spektroskopisi (DRS) ve birleştirilmiş alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile karakterize edilmiştir. XRD sonuçlarına Ag_2S - TiO_2 nanokompozitlerinin Ag_2S ve TiO_2 nanokristalitlerinden oluştuğunu göstermektedir. TEM sonuçları, Ag_2S nanoparçacıklarının ($8,8 \pm 1,9$ nm) TiO_2 matrisinde tekdüze dağılımını göstermiştir. Toplu Ag_2S ile karşılaştırıldığında nanokompozitlerde Ag_2S 'nin bant aralığının maviye kayması gözlenmiştir. Ag_2S - TiO_2

nanokompozitleri, Rhodamine B'nin güneş ışığı varlığında sulu çözeltilerde fotodegradasyonu için iyi bir katalizör görevi görmektedir.

Zhang ve vd., (2015)'nin araştırmasında içi boş küresel Ag-Ag₂S ve Cu₂S şablonları AgNO₃ çözeltisi kullanılarak yerinde kimyasal dönüşüm ile hazırlanmıştır. İçi boş küresel Ag-Ag₂S/TiO₂ kompozitleri, Ag-Ag₂S'nin Ti öncüsü ile 180 °C'de hidrotermal işlemiyle Ag-Ag₂S kürelerinin etrafına TiO₂ tanelerinin birleştirilmesiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan kompoziti karakterize etmek için X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), Endüktif olarak eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) kullanılmıştır. Ag-Ag₂S/TiO₂ kompoziti hem UV hem de görünür bölgelerde bariz absorpsiyona sahip olup, hem UV hem de görünür ışınlama altında Cr(VI)'nın indirgenmesi için önceden fotokatalitik aktivite göstermektedir. Özellikle Ag-Ag₂S/TiO₂⁻⁵ ve Ag-Ag₂S/TiO₂⁻¹⁰, sırasıyla UV ve görünür ışınlama altında Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenmesi için en yüksek aktiviteyi göstermiştir. Ag ve Ag₂S (ve ayrıca TiO₂) arasındaki Schottky bariyeri ve Ag₂S ile TiO₂ arasındaki heteroeklem, Cr(VI)'nın fotokatalitik indirgenmesini artıran ana nedenler olarak belirtilmiştir. Ag-Ag₂S/TiO₂ kompozitinin fotokatalitik aktivitesi, birkaç kez geri dönüştürüldükten sonra da korunmaktadır.

Liu ve vd., (2020)'nin araştırmasında Ag₂S-TiO₂'nin tek adımlı sentezi ve etil paraben atık suyunun fotokatalitik bozunması incelenmiştir. İlk olarak sol-jel yöntemi ile TiO₂ hazırlanmıştır. Bir TiO₂ sol ve Ag₂S polimer karışım sistemi oluşturmak için sırasıyla gümüş nitrat ve tiyoüre gümüş kaynağı olarak kullanılmış ve kükürt kaynağı eklenmiştir. Ag₂S-TiO₂ tek adımda sentezlenmiş ve fotokatalitik karakterizasyonu ile araştırılmıştır. Karakterizasyon sonuçlarına göre Ag₂S-TiO₂, 3.14 eV bant aralığı, 39.80 m²/g özgül yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı 3.56 nm olan bir anatazdır. Fotokatalitik deneylerin sonuçları, Ag₂S-TiO₂'nin etil parabeni 2 saat içinde etkili bir şekilde çıkarabildiğini göstermektedir. Söndürme deneyleri, hem •OH hem de fotojenlenmiş deliklerin fotokatalitik performans üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Dong ve vd., (2022), araştırmalarında U(VI)'nin fotokatalitik indirgemesi, uranyum içeren atık sularla uğraşmak için etkili bir strateji olduğunu belirtmiştir. Bu kapsamda

titanyum dioksit nanotüp dizilerinde ($\text{Ag}_2\text{S}/\text{TNTA}$ 'lar) biriktirilen bir Ag_2S heteroyapı malzemesi, ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon yöntemi (SILAR) ile hazırlanmış ve U(VI) indirgemesi için etkili bir fotokatalizör olarak uygulanmıştır. Saf TNTA'larla karşılaştırıldığında $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TNTAs}^{-7}$ (SILAR döngülerinin sayısı) 21 kat artış olan $0,0105 \text{ min}^{-1}$ hız sabitiyle U(VI) için %94'lük optimum foto indirgeme oranını ortaya koymuştur. U(VI)'nın $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TNTs}^{-7}$ tarafından fotokatalitik indirgeme işlemi, herhangi bir ara madde olmadan başarılabilir. Ayrıca, metanolün etkisinin yerini alması için fenol eklenmesi U(VI) giderme verimliliğini artırmış ve fenolün bozunmasını da gerçekleştirmiştir. Mekanizma çalışmaları, fotojenere elektronların ve $\cdot\text{O}^{-2}$ 'nin U(VI)'yı hareketsiz (UO_2) $\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ya indirmek için reaktif türler olarak hareket ettiğini göstermiştir. Bu çalışma, uranyum içeren atık suyun ve organik kirleticilerin arıtılmasında $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TNTAs}^{-7}$ 'nin potansiyel bir uygulama olduğunu göstermektedir.

Liu ve vd., (2020a)'na göre moleküler baskılama tekniği, bireysel hedef moleküller için spesifik moleküler tanıma bölgelerine sahip moleküler olarak baskılanmış polimerler (MIP'ler) hazırlamak için yeni bir yöntemdir. Bu çalışmada Ag_2S -MIP- TiO_2 nanokompoziti, baskı molekülü olarak etil p-hidroksibenzoat ile sol-jel biriktirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Elde edilen toz, XRD ve diğer analitik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Sonuçlar, elde edilen Ag_2S -MIP- TiO_2 nanokompozitinin saf anataz TiO_2 'den daha iyi katalitik performans gösterdiğini göstermektedir. Etil p-hidroksibenzoatın 1.5 saatlik fotokatalitik reaksiyon sırasında bozunma verimliliği %92.22'dir. Bu oran saf TiO_2 'den %42 daha yüksektir. Ag_2S -MIP- TiO_2 kullanılarak fenole kıyasla etil p-hidroksibenzoat seçicilik faktörü, saf TiO_2 'den %72 daha yüksek olan 3.571'e ulaşmıştır.

Bir katalizörü aktive etmek ve sulu atık maddeleri temizlemek için güneş ışığını kullanmak önemli bir konudur. Grafitik karbon nitrür ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), potansiyeli küçük yüzey alanıyla sınırlanan görünür bir ışık fotokatalizörüdür. Bu çalışma, yüksek yüzey alanlı ($200 \text{ m}^2/\text{g}$) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ile sonuçlanan tek adımlı bir kalsinasyon yaklaşımı geliştirerek bu eksikliği gidermektedir. Ardından, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'ün yüzey alanı, ışıınımı ve katalizör konsantrasyonunun HCOOH fotokatalitik bozunma üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Sonuçlar, performansın yüzey alanı ve ışıınımla doğrusal olarak arttığını, konsantrasyon arttıkça bir platoya ulaştığını göstermiştir. Işık kaynağından bağımsız olarak yaklaşık %5,5'lik bir bağıl fotonik verimlilik bulunmuştur. Son olarak, mekanik öğütme

kullanılarak g-C₃N₄ -TiO₂ karışımı hazırlanmış ve hem görünür hem de ultraviyole bölgelerde aktif bir fotokatalizör elde etmek için optimize edilmiştir (Gahlot ve vd., 2021).

Sheng ve vd., (2019), 3D g-C₃N₄/TiO₂ serbest ayırmalı fotokatalizör kullanılarak adsorpsiyon/fotokataliz sinerjisi yoluyla geliştirilmiş organik kirletici fotodegradasyonunu incelenmiştir. Üç boyutlu (3B) g-C₃N₄/TiO₂ heteroeklem fotokatalizörü sentezlenmiş ve verimli kirletici bozunma performansları incelenmiştir. Statik sistemdeki metilen mavisi (MB) ve fenolün bozunma etkinliği 4,0 ve yığın g-C₃N₄'ün 4,5 katıdır. Dinamik sistemde, kirletici ayrılmadan sürekli olarak bozunabilir ve %16,0'lık bir uzaklaştırma oranı ile 90 saat boyunca çok kararludur. Geliştirilmiş aktivite, temel olarak g-C₃N₄/TiO₂'nin 3 boyutlu yapısına ve hetero-bağlantısına bağlanmıştır. 3D yapı, yalnızca adsorpsiyon-zenginleştirme kabiliyetini etkili bir şekilde geliştirmekle kalmaz, aynı zamanda çok boyutlu kütle ve elektron transfer kanalları sağlamaktadır. Bu arada, heteroeklem, foto-üretilmiş taşıyıcıların ayrılmasını ve göçünü teşvik edebilir. Bu nedenle, ayırma içermeyen 3D g-C₃N₄/TiO₂ heteroeklem fotokatalizörü, su kirliliğinin arıtılmasında potansiyel uygulamayı kolaylaştırabilir.

Fotokatalitik teknoloji, çevresel arıtma ve güneş enerjisi dönüşümleri için yeni bir tekniktir. Yeni ve verimli fotokatalizörlerin geliştirilmesi, birkaç yıldır bir araştırma noktası olmuştur ve kompozit fotokatalizör üretimi geniş ilgi görmüştür. Guo ve vd., (2020)'nın araştırmasında özel çift katmanlı yapıya sahip g-C₃N₄/TiO₂ fotokatalizörü, substrat malzemesi olarak TiO₂ pulu ile hafif solvotermal koşullar altında sentezlenmiştir. TiO₂ ve g-C₃N₄'ün kombinasyonu, kompozitin spesifik yüzey alanını etkili bir şekilde arttırmış ve sinerjistik etkinin ortaya çıkmasına destek olmuştur. Solvotermal reaksiyon süresi, g-C₃N₄ ve TiO₂'nin bağlanma modunu ve fotokatalitik aktiviteyi etkiler. Metilen mavisinin (MB) g-C₃N₄/TiO₂ kompoziti tarafından fotodegradasyon oranı, saf g-C₃N₄ ve TiO₂'ye göre sırasıyla 1,46 ve 1,98 kat daha yüksek olan görünür ışık altında %97,61'e ulaşmıştır. Fotokatalitik performansın iyileştirilmesi, esas olarak, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve optik geçici akım spektrumu ile doğrulanan, heteroeklemlerin inşasının neden olduğu fotojenleştirilmiş elektron deliği çiftlerinin gelişmiş ayırma verimliliğine atfedilir. Ayrıca, fotokatalitik sistemdeki ana aktif türler, radikal yakalama deneyleri ile belirlenmiştir.

Rajendran ve vd., (2021)'nin araştırmasında basit kalsinasyon ve verimli hidrotermal sentez yolu ile Ag₂O modifiye g-C₃N₄/TiO₂ üçlü heterojen fotokatalizör hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitler sırasıyla toz XRD, FT-IR, EDX eşlemeli HRSEM, HRTEM, XPS, UV-Vis DRS ve PL spektrumları ile analiz edilmiştir. Ag₂O ile modifiye edilmiş g-C₃N₄/TiO₂ fotokatalizörü daha dar bir bant aralığı göstermiş ve görünür ışığa maruz kalma altında 60 dakika boyunca ~%94,5'te iyileştirilmiş RhB boya foto-bozunma verimliliğine ulaşılmıştır. Ayrıca, RhB boyasının reaksiyon hızı sabiti (k) ve g-C₃N₄/TiO₂-Ag₂O PC'ler için fenolik safsızlıkları bozunma verimleri, bozulmamış g-C₃N₄'ünkinden 5,8 ve 4,97 kat daha yüksektir. Ayrıca, g-C₃N₄/TiO₂-Ag₂O kompozitler kullanılabilirlik testinden sonra mükemmel kararlılık ve dayanıklılık gösteren üstün foto-bozunma performansını sürdürmüştür. Mükemmel fotokatalitik performans, g-C₃N₄/TiO₂ kompozitleri arasında Ag/Ag₂O arasındaki sinerjistik heteroyapılı formasyona bağlanmıştır. Bu durum arayüzey elektron ayırma/transferini ve büyük görünür ışık kullanım kabiliyetini kolaylaştırmaktadır. Deneysel sonuçlar için, olası bir foto bozunma mekanizması da önerilmiştir.

3. GENEL BİLGİLER

3.1. Nanoteknoloji

Teknoloji olgusu en geniş anlamda “bir sanayi dalıyla ilgili yapım yöntemlerini, kullanılan araç, gereç ve aletleri, bunların kullanım biçimlerini kapsayan uygulama bilgisi” olarak tanımlanmaktadır. Nanoteknoloji kelimesinin kökenine bakıldığında Yunanca bir kelime olan Nano “cüce” veya “küçük” anlamına gelmektedir (Aluya, 2015, s. 31). Nano kelimesi bir maddenin fiziki olarak boyutunun $1/10^9$ ‘unu ifade etmektedir (Allhoff ve vd., 2010). Nanoteknoloji az enerji ve malzeme kullanılması ile bir malzemenin 10^{-9} boyutunda hızlı bir biçimde üretilmesini sağlayan teknoloji olarak tanımlanmaktadır (Ngô ve Van de Voorde, 2014).

Nanoteknoloji moleküler ve yapısal olarak iki temel alanda kullanılmaktadır. Nanokristaller ve karmaşık moleküller yapısal nanoteknoloji alanına dahil olmaktadır. Ticari malzemelerin daha iyi hale getirmek nanoteknolojinin alanı olarak ifade edilmektedir (Lele, 2009).

3.2. Nanomalzemeler

Nanomalzemesler (NM'ler), nanokimya, nanoteknoloji ve nanobilim, malzeme bilimi, mühendislik ve tıp dergilerinin yanı sıra popüler kitap ve gazetelerde sıklıkla yer alan ve giderek tanınmaya başlayan nanoteknoloji alanındaki yeni terimler arasında yer almaktadır (Pal ve vd., 2011; Jeevanandam ve vd., 2022). NM'ler, bir veya daha fazla nanometrik boyuta (dahili veya harici) (yani 1–100 nm) sahip malzemelerdir (Khan ve vd., 2019). NM'ler, boyutsallık (0-3D), morfoloji (düşük ve yüksek en boy oranı), gözeneklilik (makro-, nano-, mezo-gözenekli), bileşim (karbon, inorganik, organik ve hibrit), köken (doğal, tesadüfi, tasarlanmış, biyolojik olarak esinlenilmiş), faz (tek faz, çok faz) ve dağılım durumu (dağılmış veya kümelenmiş) işlevine göre farklı gruplara ayrılabilir (Hasan, 2015; Meftahi ve vd., 2022). NM'nin sentez yöntemleri genel olarak; (i) biyolojik veya biyokimyasal işlemlerin çözelti içinde gerçekleştirildiği sıvı faz sentez yöntemleri; (ii) vakum veya plazma fazı koşulları altında NM çekirdeklenmesi, büyümesi ve biriktirilmesine dayanan gaz fazı sentez yöntemleri; ve (iii) tane oluşumu ve alaşımlama dahil olmak üzere katı faz sentezi şeklinde üç

kategoriye ayrılmaktadır (Ijaz ve vd., 2020). Nanopartiküller, fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçler olmak üzere üç ana türe ayrılabilen ve zaman içinde fizyokimyasal ve mekanokimyasal süreçleri içerecek şekilde büyük bir gelişme gösteren sentez yöntemleridir (Meftahi ve vd., 2022).

İnsanlar her zaman NM'leri ve nanokompozitleri hazırlamış ve kullanmışlardır (Harish ve vd., 2022). Son keşifler, NM'lerin farklı dönemlerde (tarih öncesinden günümüze) geliştirildiğini göstermektedir. Ateşin keşfinden bu yana karbon bazlı NM'ler üretilmektedir. Sulawesi mağaralarında (Endonezya) MÖ 40.000'den (karbon tarihlleme sonuçlarına göre) karbon NM'ler (yağ, odun kömürü ve pigmentlerden oluşan bileşik) el şablonlarında keşfedilmiştir (Barhoum ve vd., 2019). Eski Mısırlılar (4000 yıl önce) kimyasal sentetik işlemlerle üretilen ~5 nm büyüklüğündeki PbS nanoparçacıklarını kullanarak saç boyaları üretilmiştir. İnorganik NM'ler ilk olarak M.Ö. 1959'da Feynman ilk olarak modern nanoteknoloji, nanobilim ve nanomalzeme kavramlarını ve bunların önemini tanıtmıştır (Gaur ve vd., 2021; Bayda ve vd., 2019; Jeevanandam ve vd., 2018).

Boyutlarını, şekillerini ve yüzey işlevlerini etkileyen NM'leri üretmek için çeşitli sentez yöntemleri kullanılmaktadır (Hamimed ve vd., 2022). NM'ler "aşağıdan yukarıya" sentez yöntemleri (katı, sıvı veya gaz fazındaki moleküllerden/atomlardan nanopartiküllere) veya "yukarıdan aşağıya" yaklaşımlar (dökme malzemeden) kullanılarak üretilmektedir. Son yıllarda bildirilen birçok teknik ve uygulama bulunmaktadır (Paramasivam ve vd., 2021).

3.2.1. Nanomalzemelerin üretim yöntemleri

3.2.1.1. Yukarıdan aşağıya doğru (top down)

3.2.1.1.1. Mekanik aşındırma

Mekanik aşındırma, dökme malzemelerden nano ölçekte malzeme üretmek için uygun maliyetli bir yöntemdir. Mekanik aşındırma, farklı fazların karışımlarını üretmek için etkili bir yöntem olup, nanokompozitlerin üretiminde de kullanılmaktadır. Oksit ve karbürle güçlendirilmiş alüminyum alaşımları, aşınmaya dayanıklı spreycaplamalar, alüminyum/nikel/magnezyum/bakır bazlı nanoalaşımlar ve diğer birçok nanokompozit malzemeyi üretmek için mekanik aşındırma yöntemi kullanılır (Yadav ve vd., 2012).

Bilyalı öğütülmüş karbon nanomalzemeler, çevresel iyileştirme, enerji depolama ve enerji dönüştürme taleplerini karşılama fırsatı sağlayan yeni bir nanomalzeme sınıfı olarak kabul edilir (Lyu ve vd., 2017).

3.2.1.1.2. Elektro spinleme

Elektrospinleme, nanoyapılı malzemelerin geliştirilmesi için en basit yukarıdan aşağıya yöntemlerden biridir. Genellikle çok çeşitli malzemelerden, tipik olarak polimerlerden nanolifler üretmek için kullanılır (Ostermann ve vd., 2011). Elektrospinlemedeki önemli buluşlardan biri koaksiyel elektrospinleme olarak belirtilmiştir. Eş eksenli elektro eğirmede, düze iki eş eksenli kılcal damar içerir. Bu kılcal damarlarda, iki viskoz sıvı veya kabuk olarak viskoz bir sıvı ve çekirdek olarak viskoz olmayan bir sıvı, bir elektrik alanında çekirdek-kabuk nanomimarileri oluşturmak için kullanılabilir. Koaksiyel elektrospinleme, büyük ölçekte çekirdek-kabuk ultra ince fiberler elde etmek için etkili ve basit yukarıdan aşağıya bir yaklaşımdır. Bu ultra ince nanomalzemelerin uzunlukları birkaç santimetreye kadar uzatılabilir. Bu yöntem, çekirdek-kabuk ve içi boş polimer, inorganik, organik ve hibrit malzemelerin geliştirilmesi için kullanılmıştır (Kumar ve vd., 2014).

3.2.1.1.3. Gaz atomizasyonu

Gaz atomizasyonu, katı yüzeyleri plazma veya gaz gibi yüksek enerjili parçacıklarla bombardıman ederek nanomalzemeler üretmek için kullanılan bir işlemdir. Gaz atomizasyonu, nanomalzemelerin ince filmlerini üretmek için etkili bir yöntem olarak kabul edilir. Püskürtme biriktirme işleminde, enerjik gaz iyonları hedef yüzeyi bombalayarak, gelen gaz iyon enerjisine bağlı olarak küçük atom kümelerinin fiziksel olarak fırlatılmasına neden olur (Son ve vd., 2016; Wender ve vd., 2013). Gaz atomizasyonu işlemi, magnetron, radyo frekanslı diyot gibi farklı şekillerde gerçekleştirilebilir (Wender ve vd., 2013). Genel olarak püskürtme, püskürtme gazının verildiği boşaltılmış bir odada gerçekleştirilir. Katot hedefine yüksek voltaj uygulanır ve serbest elektronlar gaz iyonları üretmek için gazla çarpışır. Pozitif yüklü iyonlar, elektrik alanında, bu iyonların sürekli olarak çarptığı katot hedefine doğru güçlü bir şekilde hızlanır ve bu da hedefin yüzeyinden atomların fırlamasına neden olur.

Magnetron püskürtme, SiO₂ ve karbon kağıdı üzerinde WSe₂ katmanlı nanofilmler üretmek için kullanılır (Wan ve vd., 2020).

3.2.1.1.4. Yüksek enerji yöntemi

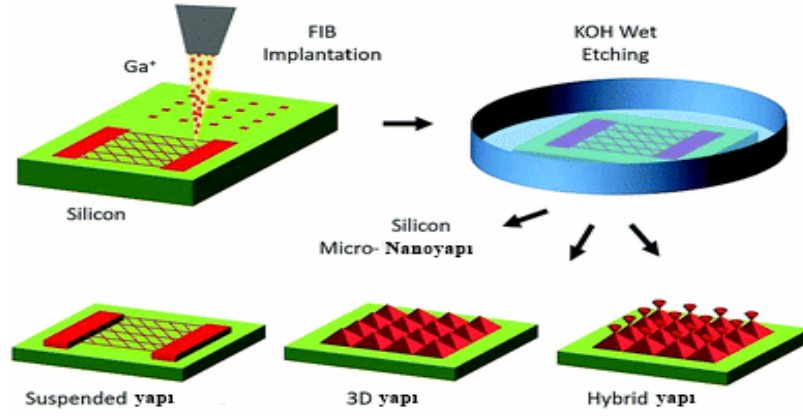
Monokromatik radyasyon, güneş radyasyonu ve elektrik akımının lazer ve güneş enerjisi altında katı bir plakaya uygulanarak nano parçacıkların elde edilmesi yöntemi yüksek enerji yöntemi olarak ifade edilmektedir. Karbon nano tüpler yüksek enerji yöntemi kullanılarak üretilmektedir. Grafitten karbon nano tüpler molibden, krom parçaları veya katalitik demir plakaları üzerinde üretilmektedir. Yüksek enerji yönteminde 3000-4000°C civarında sıcaklık ayna sistemleri kullanılarak üretilmektedir (Ateş, 2015).

3.2.1.1.5. Isıl yöntem

Isıl yöntem mevcut yukarıdan-aşağıya imalat yöntemlerine ekstra sıcaklık uygulamalarının eklenmesi olarak ifade edilmektedir. Bu yöntemde kullanılan ısıtma yöntemleri klasik ısıtma yöntemleridir (Ateş, 2015).

3.2.1.1.6. Litografi, aşırı ultraviyole litografi (EUV)

Litografi, odaklanmış bir ışık veya elektron demeti kullanarak nano yapılar geliştirmek için yararlı bir araçtır. Litografi maskeli litografi ve maskesiz litografi olmak üzere iki ana türe ayrılmaktadır (Pimpin ve Srituravanich, 2012). Maskeli nanolitografide, nanodesenler, belirli bir maske veya şablon kullanılarak geniş bir yüzey alanına aktarılır. Maskeli litografi, fotolitografiyi, nanoimprint litografiyi ve yumuşak litografiyi içermektedir (Szabó ve vd., 2013). Maskesiz litografi, tarama probu litografisini, odaklanmış iyon ışını litografisini ve elektron ışını litografisini içermektedir (Xu ve Chen, 2020). Maskesiz litografide, keyfi nanodesen yazımı, bir maskenin katılımı olmadan gerçekleştirilir. 3D serbest biçimli mikro-nano-fabrikasyon, ıslak kimyasal aşındırma ile birlikte odaklanmış bir iyon ışını ile iyon implantasyonu yoluyla elde edilebilir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Litografide 3D mikro nanoyapıların oluşumunun şematik gösterimi (Baig ve vd., 2021)

3.2.1.1.7. Arkdeşarj yöntemi

Arkdeşarj yöntemi, çeşitli nanoyapılı malzemelerin üretilmesi için kullanışlıdır. Daha çok fullerenler, karbon nanoboyuzlar (CNH'ler), karbon nanotüpler, birkaç katmanlı grafen (FLG) ve amorf küresel karbon nanopartiküller gibi karbon bazlı malzemelerin üretilmesinde kullanılmaktadır (Zhang ve vd., 2019).

Arkdeşarj yöntemi, fulleren nanomalzemelerin üretiminde büyük öneme sahiptir. Oluşum sürecinde, iki grafit çubuk, belirli bir helyum basıncının muhafaza edildiği bir hazne içinde ayarlanır. Nem veya oksijenin varlığı fulleren oluşumunu engellediğinden haznenin saf helyumla doldurulması önemlidir. Karbon çubuk buharlaşması, grafit çubukların uçları arasındaki arkdeşarjı ile sağlanır (Lieber ve Chen, 1994).

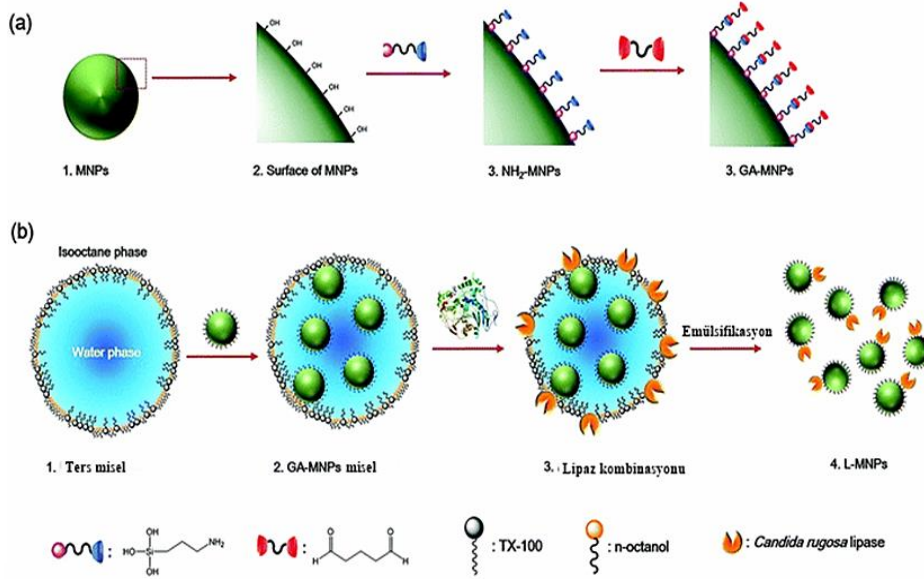
Arkdeşarjının gerçekleştiği koşullar, yeni nanomalzeme formlarının elde edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Arkdeşarj yöntemi sırasında farklı karbon bazlı nanomalzemeler, büyüme mekanizmaları farklı olduğundan farklı konumlardan toplanmaktadır (Zhang ve vd., 2019). Çok duvarlı karbon nanoboyuzların (MWCNT'ler), yüksek- saflıkta çokyüzlü grafit parçacıkları, pirolitik grafit ve nano-grafit parçacıkları, anot veya katot birikintilerinden veya her iki elektrottaki birikintilerden toplanmaktadır (Liang ve vd., 2017; Liang ve vd., 2012). Elektrotların yanı sıra, iç hazneden karbon bazlı nanomalzemeler de toplanmaktadır. Tek duvarlı karbon nanoboyuzların (SWCNH'ler) farklı morfolojileri, farklı atmosferler altında

elde edilmektedir. Örneğin, 'yıldız çiçeği benzeri' SWCNH'ler ortam atmosferi altında üretilirken, 'tomurcuk benzeri' SWCNH'ler CO ve CO₂ atmosferleri altında üretilmektedir (Li ve vd., 2010). Grafen nanoyapılarını verimli bir şekilde elde etmek için ark deşarj yöntemi kullanılabilir. Grafenin sentezi sırasında mevcut olan koşullar, özelliklerini etkileyebilir. Hidrojen ark deşarjı pul pul dökülme yöntemiyle hazırlanan grafen levhaların, elektrik iletkenliği açısından üstün olduğu ve argon arkı deşarjı ile elde edilenlere kıyasla iyi termal kararlılığa sahip olduğu bulunmuştur (Wu ve vd., 2009).

3.2.1.2. Aşağıdan yukarıya doğru (bottom up)

3.2.1.2.1. Ters misel yöntemleri

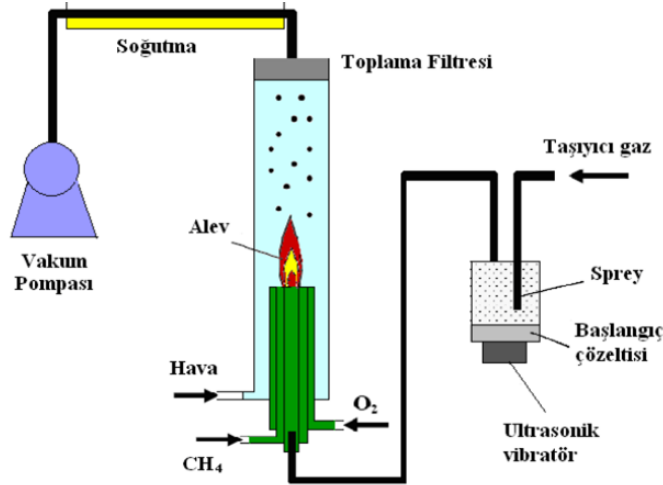
Ters misel yöntemi de istenen şekil ve boyutlarda nanomalzemelerin üretilmesi için yararlı bir tekniktir. Su içinde yağ emülsiyonu, hidrofobik kuyrukların içinde yağ damlacıkları tutan bir çekirdeğe yönelik olduğu normal misellerle sonuçlanır. Bununla birlikte, hidrofilik kafaların su içeren bir çekirdeğe doğru baktığı bir yağ içinde su emülsiyonu durumunda ters miseller oluşmaktadır (Malik ve vd., 2012). Ters misellerin çekirdeği, nanoparçacıkların sentezi için bir nanoreaktör görevi görmektedir. Nanomalzemeler geliştirmek için su havuzu görevi görür. Bu nanoreaktörlerin boyutu, sonuçta bu yöntemle sentezlenen nanopartiküllerin boyutunu etkileyen su-yüzey aktif madde oranı değiştirilerek kontrol edilebilmektedir. Su konsantrasyonu azaltılırsa, bu daha küçük su damlacıkları ile sonuçlanarak daha küçük nanoparçacıkların oluşmasına neden olur (Soleimani Zohr Shiri ve vd., 2019). Böylece, ters misel yöntemi, kesin olarak kontrol edilen boyuta sahip tekdüze nanoparçacıkların sentezlenmesi için kolay bir yol sağlar. Ters misel yöntemiyle geliştirilen nanopartiküller, şaşırtıcı derecede ince ve doğada tek dağılımlıdır (Nguyen ve vd., 2013). Şekil 2'de ters misel yöntemi ile manyetik lipazla immobilize edilmiş nanoparçacıkların sentezini göstermektedir (Yi ve vd., 2017).



Şekil 3.2. Ters misel yöntemi ile manyetik lipazla immobilize edilmiş nanoparçacıkların sentezi (Yi ve vd., 2017).

3.2.1.2.2. Alev sentezi

Alev sentezi düşük üretim maliyeti ve az enerji ihtiyacı ile diğer üretim yöntemlerinde farklılık göstermektedir. Yöntemde kullanılan yakıt reaktant ve ısıtıcı kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde mevcut olan rektör geometrik olarak diğer fırın ve reaktörlere göre çok yönlü olup farklılık göstermektedir. Bu sistemde değişik parametreler kontrol edilebilmekte ve kimyasal reaksiyon akısı farklılık göstermektedir. Bu yöntemde değerlendirilen parametreler zaman, kimyasal ortam ve sıcaklık olarak belirlenmiştir (Wal ve vd., 2003). Oksidan akış hızı ve yakıt cinsi by parametrelerin kontrolünü sağlamaktadır. Öncü çözeltisinin konsantrasyonu parçacık boyutuna bağlıdır. Çözeltiye eklenen farklı tuzlar sayesinde çoklu bileşen sistemleri üretilabilmektedir (Wal ve vd., 2003). Alev sentezi sistemi parçacık toplama filtreleri, vakum pompası, sprej üretici, kuvars reaktör ve brülörden oluşmaktadır.



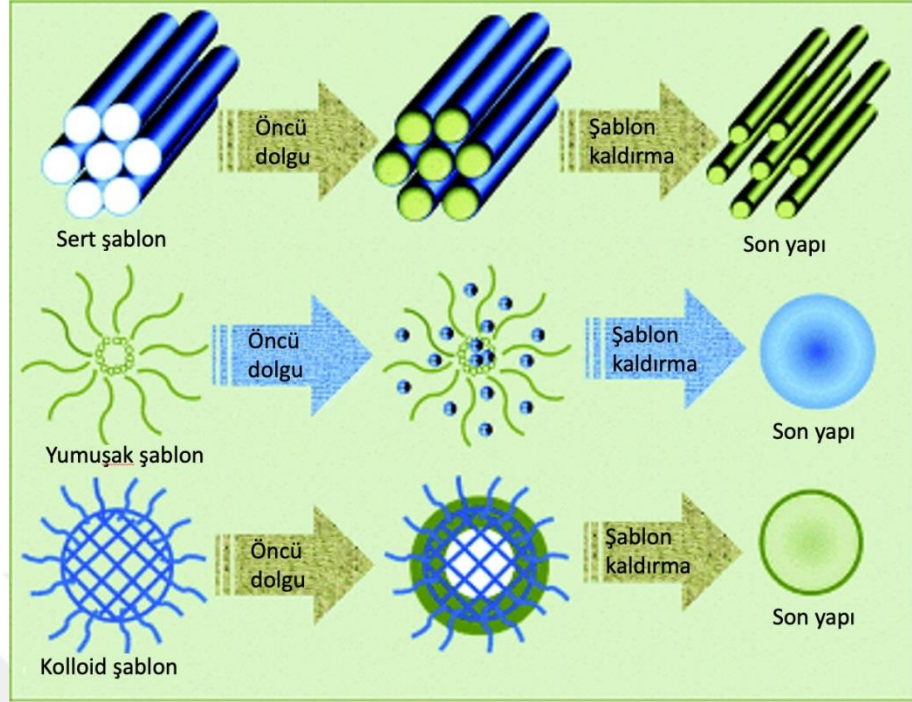
Şekil 3.3. Alev sentezinde kullanılan sistemin şematik gösterimi (Chen ve vd., 2002)

3.2.1.2.3. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemleri, karbon bazlı nanomalzemelerin üretiminde büyük öneme sahiptir. KBB'de, buhar fazı öncülerinin kimyasal reaksiyonu yoluyla alt tabaka yüzeyinde ince bir film oluşturulur (Jones ve Hitchman, 2009). Bir öncü, yeterli uçuculuğa, yüksek kimyasal saflığa, buharlaşma sırasında iyi stabiliteye, düşük maliyete, tehlikesiz bir yapıya ve uzun bir raf ömrüne sahipse KBB için uygun kabul edilir. Ayrıca, ayrışması artık safsızlıklara neden olmamalıdır oluşturulur (Jones ve Hitchman, 2009). Örneğin, karbon nanotüplerin üretilmesinde KBB, bir substrat bir fırına yerleştirilir ve yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılır. Ardından, karbon içeren (hidrokarbonlar gibi) bir gaz, öncü olarak sisteme yavaş yavaş verilir. Yüksek sıcaklıklarda, gazın ayrışması, substrat üzerinde karbon nanotüpler oluşturmak üzere yeniden birleşen karbon atomlarını serbest bırakır (Shah ve Tali, 2016). Bununla birlikte, katalizör seçimi elde edilen nanomalzemenin morfolojisi ve tipinde önemli bir rol oynar. KBB bazlı grafenin hazırlanmasında, Ni ve Co katalizörleri çok katmanlı grafen sağlarken, Cu katalizörü tek katmanlı grafen sağlar (Ago, 2015). Genel olarak KBB, yüksek kaliteli nanomalzemeler üretmek için mükemmel bir yöntemdir ve iki boyutlu nanomalzemelerin üretimi için iyi bilinir (Machac ve vd., 2020).

3.2.1.2.4. Yumuşak ve sert kalıplama yöntemleri

Yumuşak ve sert şablon yöntemleri, nano gözenekli malzemeler üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yumuşak şablon yöntemi, nanoyapılı malzemelerin üretimi için basit bir geleneksel yöntemdir. Yumuşak şablon yöntemi, basit uygulaması, nispeten ılımlı deney koşulları ve bir dizi morfolojiye sahip malzemelerin geliştirilmesi nedeniyle avantajlı olarak kabul edilmiştir (Liu ve vd., 2013). Yumuşak şablonlama yönteminde, blok kopolimerler, esnek organik moleküller ve anyonik, katyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler gibi bol miktarda yumuşak şablon kullanılarak nano gözenekli malzemeler üretilmektedir (Li ve vd., 2016). Yumuşak kalıplar ve öncüller arasındaki en belirgin etkileşimler, hidrojen bağı, van der Waals kuvvetleri ve elektrostatik kuvvetler yoluyla meydana gelmektedir (Poolakkandy ve Menamparambath, 2020). 3D özel olarak düzenlenmiş sıvı kristal misellerin yumuşak şablonları, 3D sıralı gözenekli yapıları sentezlemek için kullanılır. Klasik örneklerden biri, alkiltrimetilamonyum yüzey aktif madde kullanılarak üretilen katmanlı (MCM-50), kübik (MCM-48) ve altıgen (MCM-41) sıralı mezogözenekli silikalar gibi gözenekli katıları içermektedir (Poolakkandy ve Menamparambath, 2020). Genel olarak, yumuşak kalıplama yöntemiyle düzenli gözenekli malzemelerin sentezi için, kooperatif kendi kendine şekillenme ve gerçek sıvı kristal kalıplama adı verilen iki süreç benimsenir (Li ve vd., 2016). Yüzey aktif madde ve ön madde konsantrasyonları, yüzey aktif maddenin öncü maddeye oranı, yüzey aktif madde yapısı ve çevresel koşullar gibi 3 boyutlu düzenlenmiş misellerden türetilen gözenekli malzeme yapılarını çeşitli faktörler etkileyebilir (Liu ve vd., 2013). Nanogözenekli malzeme gözenek boyutları, sürfaktan karbon zincir uzunluğunu değiştirerek veya yardımcı gözenek genişletici ajanlar ekleyerek; Mezogözenekli polimerik karbonlu nanoküreler, tek kristal nanoçubuk, gözenekli alümina ve mezogözenekli N-katkılı grafen gibi bir dizi nanoyapılı malzeme, yumuşak şablon yöntemiyle üretilmektedir (Alves-Rosa ve vd., 2013; Tang ve vd., 2019).

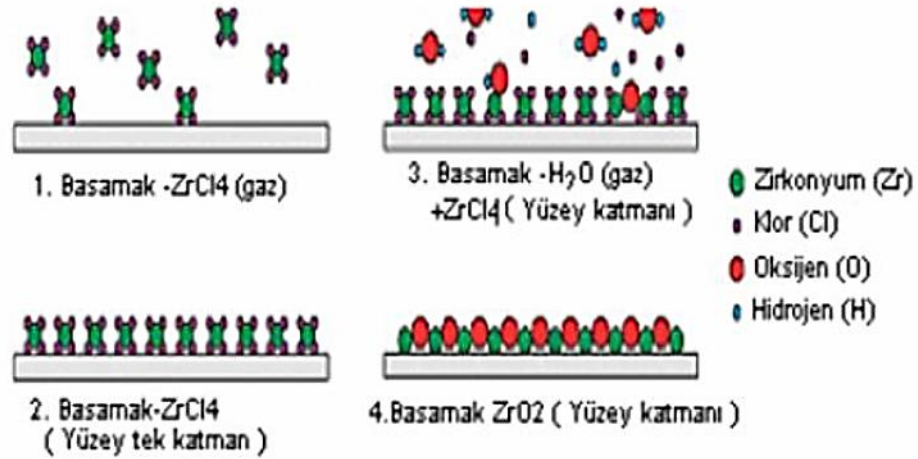


Şekil 3.4. Farklı şablon türleri kullanılarak malzemelerin sentezinin şematik bir gösterimi (Poolakkandy ve Menamparambath, 2020).

Sert şablon yöntemi aynı zamanda nano-döküm olarak da adlandırılır. İyi tasarlanmış katı malzemeler şablon olarak kullanılır ve katı şablon gözenekleri, gerekli uygulamalar için nanoyapıları elde etmek üzere öncü moleküllerle doldurulur (Şekil 3.4). Sert şablonun seçimi, iyi düzenlenmiş gözenekli malzemeler geliştirmek için kritik öneme sahiptir. Bu tür sert kalıpların, haberci dönüştürme işlemi sırasında mezogözenekli bir yapıyı muhafaza etmesi ve üretilen nanoyapıyı bozmadan kolaylıkla çıkarılabilmesi beklenmektedir. Karbon siyahı, silika, karbon nanotüpler, parçacıklar, kolloidal kristaller ve ahşap kabuklarla sınırlı olmamak üzere, sert şablonlar olarak bir dizi malzeme kullanılmıştır (Szcześniak ve vd., 2020). Şablonlama yöntemleri aracılığıyla nanoyapılar elde etmek için sentetik yolda üç ana adım bulunmaktadır. İlk adımda, uygun orijinal şablon geliştirilir veya seçilir. Daha sonra, onları inorganik bir katıya dönüştürmek için şablon mezogözeneklere hedeflenen bir öncü doldurulur. Son adımda, gözenekli kopyayı elde etmek için orijinal şablon kaldırılır. Mezogözenekli şablonlar kullanılarak nanoteller, nanoçubuklar, 3D nanoyapılı malzemeler, nanoyapılı metal oksitler ve diğer birçok nanoparçacık gibi benzersiz nanoyapılı malzemeler üretilmektedir (Hurst ve vd., 2006).

3.2.1.2.5. Atom tabaka çökeltmesi

Atom tabaka çökeltmesi yönteminde buharlaştırılmış malzeme hazırlanmış yüzey üzerine çöelme işlemi uygulanmaktadır. Bir molekül kalınlıkta film tabakası her işlem sonucunda oluşturulmaktadır (Ateş, 2015).



Şekil 3.4. Atom tabaka çökeltmesi (Ateş, 2015).

3.2.1.2.6. Elektro-Patlama

Elektro- patlatma yönteminin yavaş ve pahalı olmasında dolayı sadece belli alanlarda ve belirli malzemelerin kütsel halinde kullanılması önerilmektedir. Bu yöntem yüksek akım altında uygulanarak metalik teller oluşturulabilmektedir. Üretim yüksek sıcaklıklara ulaşma ve kısa zaman aralığı nda gerçekleşmektedir (Kanama, 2007).

3.2.1.2.7. Lazer Ablasyonu

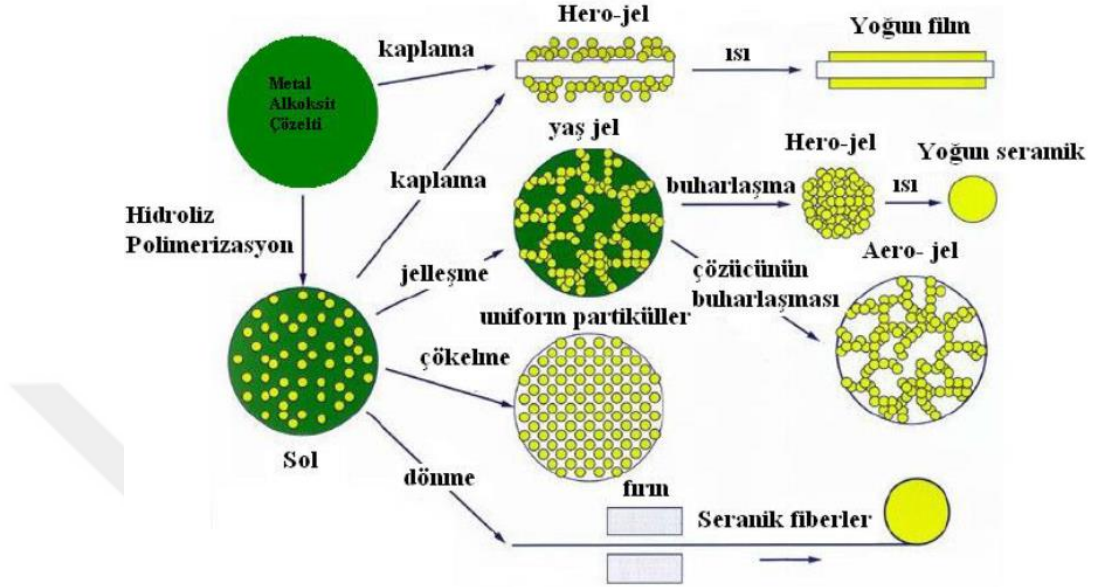
Lazer ablasyon sentezi, hedef malzemeye çarpan güçlü bir lazer ışını kullanarak nanoparçacık üretimini içermektedir. Lazer ablasyon işlemi sırasında, lazer ışınımının yüksek enerjisi nedeniyle kaynak malzeme veya öncül buharlaşarak nanopartikül oluşumuna neden olmaktadır. Asil metal nanopartiküllerin üretimi için lazer ablasyonunun kullanılması, dengeleyici maddelere veya diğer kimyasallara ihtiyaç olmadığından yeşil bir teknik olarak kabul edilebilir (Zhang, Chaker ve Ma, 2017). Bu

teknikle metal nanoparçacıklar, karbon nanomalzemeler, oksit kompozitler ve seramikler gibi çok çeşitli nanomalzemeler üretilmektedir (İsmail ve vd., 2020; Duque ve vd., 2019; Su ve Chang, 2018). Sıvılarda darbeli lazer ablasyonu, yüzey aktif maddeler veya ligandlar kullanmadan monodispers koloidal nanopartikül solüsyonları üretmek için heyecan verici bir yaklaşımdır. Ortalama boyut ve dağılım gibi nanoparçacık özellikleri, akıcılık, dalga boyu ve lazer tuzu ilavesi ayarlanarak ayarlanabilir (Park ve vd., 2017).

3.2.1.2.8. Sol-Jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, nanomalzemelerin geliştirilmesi için yaygın olarak kullanılan bir ıslak kimyasal tekniktir. Bu yöntem, çeşitli yüksek kaliteli metal oksit bazlı nanomalzemelerin geliştirilmesi için kullanılır. Bu yöntem sol-jel yöntemi denir çünkü metal oksit nanopartiküllerin sentezi sırasında sıvı öncü bir sol'a dönüşür ve sol sonuçta jel adı verilen bir ağ yapısına dönüştürülür (Dank ve vd., 2016). Sol-jel yöntemi kullanılarak nanomalzemelerin üretimi için geleneksel öncüler metal alkoksitlerdir. Nanopartiküllerin sentez süreci sol-jel yöntemi birkaç adımda tamamlanabilir. İlk adımda, metal oksidin hidrolizi su içinde veya alkol yardımıyla bir sol oluşturmak üzere gerçekleşir. Bir sonraki adımda, yoğunlaşma meydana gelir ve bu da eskimeye bırakılan gözenekli yapılar oluşturmak için solvent viskozitesinde bir artışa neden olur. Yoğunlaştırma veya çoklu yoğunlaştırma işlemi sırasında, çözeltide metal-hidroks- veya metal-okso-polimer oluşumuyla sonuçlanan hidroks- ($M-OH-M$) veya okso- ($M-O-M$) köprüleri oluşur (Tseng ve vd., 2010). Yaşlanma sürecinde yapı, özellikler ve gözeneklilikteki değişikliklerle polikondenzasyon devam etmektedir. Yaşlanma sırasında gözeneklilik azalır ve koloidal parçacıklar arasındaki mesafe artar. Yaşlandırma işleminden sonra, jelden su ve organik çözücülerin uzaklaştırıldığı kurutma gerçekleşir. Son olarak, nanopartiküller elde etmek için kalsinasyon gerçekleştirilir (Parasha ve vd., 2020). Şekil 3.6., sol-jel yöntemi kullanılarak film ve toz oluşumunu göstermektedir. Sol-jel yöntemiyle elde edilen nihai ürünü etkileyen faktörler, öncü maddenin doğası, hidroliz hızı, yaşlanma süresi, pH ve H_2O ile öncü arasındaki molar orandır (de Coelho Escobar ve vd., 2014). Sol-jel yöntemi ekonomiktir ve üretilen malzemenin doğası gereği homojen olması, işlem sıcaklığının düşük olması

ve yöntemin kompozitler ve karmaşık nanoyapılar üretmenin kolay bir yolu olması gibi birçok başka avantajı bulunmaktadır (Parasha ve vd., 2020).

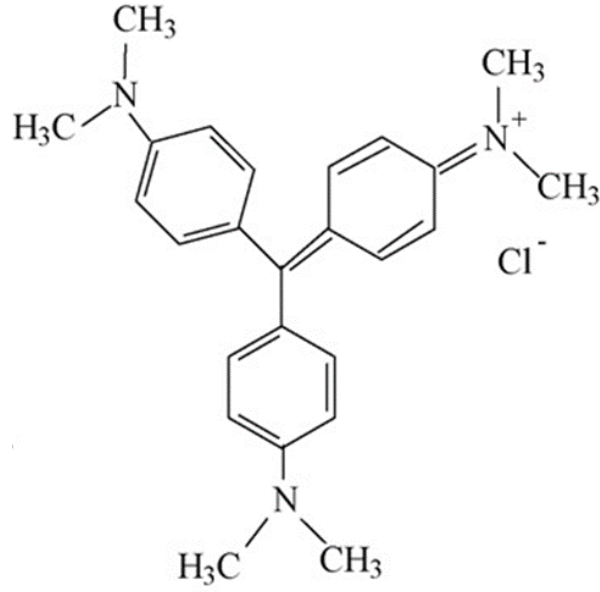


Şekil 3.5. Sol-jel teknolojisi ve bu teknolojiyle üretilebilecek malzemelerin gösterimi (Parasha ve vd., 2020).

3.3. Boyar Maddeler

3.3.1. Kristal viyole (KV)

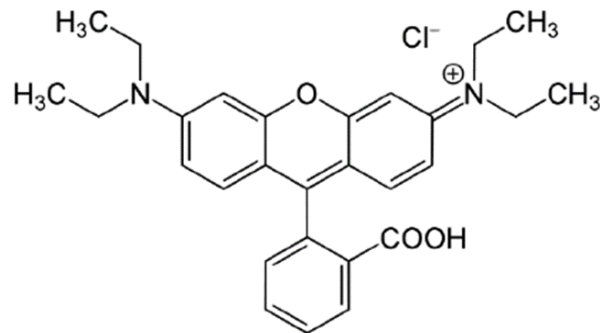
Kristal viyole (KV) boyası, sentetik bir katyonik boyadır ve sulu çözeltide mor rengi iletir. Triarilmetan grubuna ait olan Basic Violet 3, centiyan menekşesi ve metil menekşe 10B olarak da bilinir. Bu boya, tekstil endüstrisinde pamuk, yün, ipek, naylon boyamak için, matbaa mürekkepleri imalatında ve ayrıca veterinerlik tıbbında dermatolojik bir ajan olan biyolojik leke için yaygın olarak kullanılmaktadır. KV toksiktir ve cilt yoluyla emilerek tahrişe neden olabilir. Solunması ve yutulması halinde zararlıdır. Aşırı durumlarda, böbrek yetmezliğine, kalıcı körlüğe ve kansere yol açan ciddi göz tahrişine yol açabilir. Bu nedenle bu boyanın sudan ve atık sudan uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır (Chakrabarti ve vd., 2022).



Şekil 3.6. Kristal viyole kimyasal yapı

3.3.2. Rodamin B

Rodamin B (RhB), bazik kırmızı bir boya olup, suda yüksek düzeyde çözülebilmektedir. Gıda ve tekstil maddelerinde reklendirici olarak kullanılan bu boya floresan özelliktedir. Ayrıca rodamin boyalar lazer boya olarak da ifade edilmektedir. Rodamin boyalar geniş floresan ve yüksek absorpsiyon katsayısı nedeni ile pH'ın optik ölçümlerinde floresan prob amacıyla kullanılmaktadır. RhB'nin sahip olduğu bu özellikler teknoloji alanında kullanımlarını artırmaktadır. RhB yüksek bir yok olma katsayısı, kimyasal olarak güçlü ve ucuz olması olduğundan dolayı biyolojik işlemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Battula,2021).



Şekil 3.7. Rodamin B kimyasal yapı

Rodamin B diğer boyalar ile karşılaştırıldığında toksisitesi etkisinin daha yüksek olduğu bilinmektedir. Rodamin B'nin yüksek kalıcılık özelliğinde dolayı fotokatalizör eklenmesinin bozulma oluşturmadağı bildirmiştir. Ayrıca suya eklendiklerinde ışık ve su arasındaki dengeyi bozduğundan biyolojik dengenin bozulmasına neden olmaktadır (Ajiboye ve vd. 2021).

3.4. Katalizörler

Fotokataliz tekniğinde kullanılan iki tip fotokatalizör vardır. Bunlar homojen ve heterojen fotokatalizörler olarak sınıflandırılmıştır. Literatürde heterojen fotokatalizörün homojen fotokatalizöre göre daha iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir (Kim ve vd. 2004). Yarı iletken metal oksitler, elektron tam valans bandı ve boş iletim bandı ile karakterize edilen benzersiz bir elektronik yapı içeren heterojen fotokatalizör olarak kabul edilir. TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , CeO_2 , SnO , Al_2O_3 gibi yarı iletkenler ve bunların katkıları fotokatalizör olarak kullanılır. Yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesi, büyük ölçüde elektriksel yapıya, valans bandı ile iletim bandı arasındaki enerji bant aralığına, görünür ve UV ışığı emme kabiliyetine, elektron deliğı rekombinasyonuna ve yük taşıyıcı fenomenine bağlıdır. Bu özellikler bir fotokatalizör seçiminde dikkate alınır.

3.4.1. Homojen katalizörler

Ürün ve reaktanların aynı fazlarda bulunduğu katalizmler homojen katalizör olarak adlandırılır. Katalizör içinde ürün ve reaktanlar sıvı fazda yer almaktadır. Homojen kataliz, katalizörün molekülleri ve ligandları arasındaki kompleksleşme ve yeniden düzenlenmesi sonucunda meydana gelmektedir. Kimyadaki organo metalik yöntemler ile kolayca ayrılmaları kolayca tanımlanmış türler içermelerinden kaynaklanmaktadır. Sıvı faz basınç ve sıcaklık üzerinde oluşturdıkları kısıtlamlardan dolayı tepkimede üretilmelerinde zorluklar bulunmaktadır. Bu durum katalizörün tepkimeden uzaklaştırılmasında güçlükler meydana getirmektedir. Bundan dolayı homojen katalizörlerin endüstri kullanım alanları sınırlıdır. Homojen katalizörlerden gıda ve ilaç alanında yararlanılmaktadır. Bu alanlar dışında nadir olarak hidroformilasyon, asetik asit üretimi ve olefin üretiminde kullanılmaktadır (Richardson,1992).

3.4.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörlerde reaktanlar ve ürünler farklı fazda bulunurlar. Genel olarak katı katalizörler sıvı veya gaz reaktanlar ile bazen de her iki reaktan ile birlikte kullanılır. Farklı bir fazda katalizörün reaksiyona girmesi mekanizmayı daha karmaşık hale getirir. Difzyon absorpsiyonu ve adsorpsiyonu heterojen katalizörün hızının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Bu parametreler heterojen katalizin laboratuvar ortamında gerçekleştirilmesini zor hale getirmektedir. Bu katalizörlerde reaktanların kaybolması ve ürünlerin oluşması kolaylıkla gözlemlenebilir. Fakat aktif yüzeyin hızının ve enerjilerinin belirlenmesi, reaktif ara maddelerin bileşenleri gibi parametreler sürekli değişkenlik içerisinde olduklarından ötürü gözlem için ayrı teknik ve deneyler gereklidir (Richardson, 1992). Homojen ve heterojen katalizörler birbirinden farklı karakteristik özellikleri mevcuttur.

3.5. Fotokataliz

Fotokataliz, kirleticileri sudan, havadan ve topraktan uzaklaştırmak için gelecek vaat eden çevre dostu bir tekniktir. Bu teknikte, fotokatalitik malzemeler yardımıyla toksik kirleticilerin giderilmesi için güneş enerjisi kullanılabilir. Son on yılda fotokataliz ile ilgili 16000'den fazla makale yayınlandı ve her yıl yayın sayısı da artmaktadır (Rueda-Marquez ve vd., 2020).

Fotokataliz, fotokatalizör malzemeleri ve ışık enerjisi tarafından desteklenen bir tür fotokimyasal reaksiyondur. Fotonlar, fotokatalizör malzemesinin yüzeyini ışınladığında, fotokatalizörün yüzeyinde bir dizi redoks reaksiyonu meydana gelir. Yarı iletken fotokatalizör, elektronla dolu bir valans bandı ve boş bir iletim bandı ile karakterize edilen benzersiz bir elektronik yapıya sahiptir. Güneş enerjisi bir fotokatalizörün yüzeyine düştüğünde, valans bandının elektronları hareketlenir. Elektronlar bant aralığı enerjisine eşit veya daha fazla enerji alırlarsa, elektronlar valans bandında boşluklar (h^+) bırakarak iletim bandına yükseltilir. h^+ (delik), yarı iletken tipine ve pH'a bağlı olarak +1,0 ila +3,5 V (normal hidrojen elektroduna karşı ölçülen, oda sıcaklığında NHE) arasında değişen redoks potansiyeline sahip güçlü oksitleyici ajan olarak kabul edilir (Hoffmann ve vd., 1995) . Bu (h^+) güçlü oksitleyici ajan, organik kirleticiyi doğrudan ayrıştırabilir veya su ile reaksiyona girerek, organik kirleticileri CO_2 , H_2O ve

toksik olmayan maddelere ayrıştırıran 2,8 V redoks potansiyelleri içeren güçlü oksitleyici ajan hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) üretir.

3.5.1. Fotokatalitik bozunma ve etki eden parametreler

3.5.1.1. Katalizör yüzey alanı ve partikül büyüklüğü

Fotokatalitik reaksiyonlar, katalizör yüzeyinde gerçekleştiği için, katalitik aktivite doğrudan adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey alanına ve buna bağlı olarak partikül boyutuna da bağlı olmaktadır. Partikül büyüklüğü arttıkça, katalizör yüzeyinde elektron veya boşluk reaksiyona girmeden önceki kütle transfer mesafesi artar. Sonuç olarak, büyük partiküller için fotokatalitik aktivite oranı azalabilir. Bu nedenle, kristalin yüzey alanı ve partikül boyutunun yanı sıra, farklı katalizörlerin dışında aynı katalizörün farklı çeşitlerini de değerlendirirken sentez yöntemleri gibi dikkate alınması gereken başka kontrol parametreleri de olabilmektedir (Umar ve Aziz, 2013; Duyar, 2015).

3.5.1.2. Katalizör miktarı

Fotokatalizör miktarı, heterojen fotokatalitik reaksiyon hızını doğru orantılı olarak etkileyen önemli bir parametredir. Bununla birlikte, belirli bir konsantrasyon seviyesinin üzerinde reaksiyon oranının bile azaldığı ve katalizör konsantrasyonundan bağımsız hale geldiği gözlenmiştir. Doygunluk seviyesinin üzerinde katalizör eklenmiş olan sistemlerde, ışık foton adsorpsiyonu azalır ve böylece ışınlanmaya maruz kalan katalizör yüzey alanı azalarak reaksiyon yavaşlar. Hem gereksiz fazla katalizör kullanımından kaçınmak, hem de etkili bir fotokataliz için optimum miktarlarda fotokatalizör eklenmelidir. Fotokatalizörün en uygun dozaj dozunun belirlenmesi; reaktör geometrisine, ışık kaynağının yoğunluğuna ve faz bileşimi, parçacık boyutu ve safsızlıklar gibi fotokatalizör özelliklerine bağlıdır. Ayrıca, gerekli olan katalizör miktarı ortamdaki kirlilik derişimi ile de doğrudan ilişkilidir (Umar ve Aziz, 2013; Duyar, 2015).

3.5.1.3. Substrat cinsi ve konsantrasyonu

Fotokatalitik bozunma hızı kirleticilerin doğası, konsantrasyonu ve diğer bileşikler bağlı olarak farklılaşmaktadır. Kirletici konsantrasyonun belli düzeye kadar artırılması

fotokatalitik aktiviteyi artırmaktadır. Fakat doyma noktasının üzerindeki seviyede katalizör yüzeyini doyurmaktadır. Bu durum kirlilik moleküllerinin parçalanmasını sağlayan OH ve O₂ radikaller oluşumunu egellemekte ve fotokatalitik aktiviteyi azaltmaktadır. Bu durum fotokataliz işleminin kirleticikonsantrasyonu ve kimyasal özelliklerine göre planlanması gerektiğini göstermektedir (Chen ve vd., 2008; Umar ve Aziz, 2013; Duyar, 2015).

3.5.1.4. Işık yoğunluğu

Fotokatalitik reaksiyonun başlayabilmesi için fotokatalizörün sahip olduğu bant boşluğu enerjisine eşit ve daha fazla bir ışınla uyarılması gerekmektedir. Reaksiyon kinetiği kullanılan ışık şiddetine ve katalizöre bağlı olarak farklılık göstermektedir. Düşük ışık yoğunluğunda (0-20mW/cm²) reaksiyon hızı, artan ışık yoğunluğuyla doğrusal olarak artış göstermektedir. Belirli bir değerin üstündeki orta ışık yoğunluğunda (yaklaşık 25mW/cm²) reaksiyon hızı, ışık yoğunluğunun kareköküne bağlı olacaktır. Artan ışık yoğunluğunda elektron ve boşluk ayırım reaksiyonları yeniden bir araya gelme reaksiyonlarıyla rekabet edecek duruma gelmesi nedeniyle reaksiyon hızı üzerinde daha düşük etkiye sebep olmaktadır (Chen ve vd., 2008; Umar ve Aziz, 2013; Duyar, 2015).

3.5.1.5. Ortam pH'ı

Çözeltinin pH düzeyi valans bantlarının konumu, katalizör parçacıkları, agregaların boyutu ve iletkenliği etkilemektedir. Bunun yanı sıra çözelti içindeki ayrışma durumu ve organik bileşiklerin adsorpsiyon özelliklerini de etkilemektedir. Ph değerinin elektron alıcıların varlığı, kirleticilerdeki farklılıklar, destekleyici matrislerin türü ve fotokatalizörler farklılığına bağlı olarak değişiklik gösterdiği bilinmektedir. Bu durum uygun pH seçiminin sistem uygulamsı yapılmadan önce belirlenmesi gerektiğini göstermektedir (Chen ve vd., 2008; Umar ve Aziz, 2013; Duyar, 2015).

3.6. Titanyum Dioksit (TiO₂)

TiO₂ her türlü boya, matbaa mürekkebi, plastik, kağıt, sentetik elyaf, kauçuk, kondenserler, boya kalemleri, seramik, elektronik bileşenler ile gıda ve kozmetikte bulunan beyaz bir renkli bir bileşiktir (Zainab, 2015). Pigment olarak kullanıldığında

titanyum beyazı, Pigment Beyazı 6 veya CI 77891 olarak adlandırılır. TiO_2 doğal olarak anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç kristal formda bulunur. TiO_2 malzemesi üzerine yapılan araştırmalar fotovoltaiik, fotokataliz, foto-elektrokromik ve sensör gibi kullanıldığını belirtmiştir. Bu kullanımlar genel olarak "enerji" ve "çevresel" tipler olarak sınıflandırılabilir (Souza, 2021).

Malzemenin boyutu nanometre ölçeğine kadar küçüldüğünde yeni fiziksel ve kimyasal özellikler ortaya çıkmaktadır. Küçük parçacık boyutunun yüzey alanı, TiO_2 'ye dayalı birçok cihaz için yararlıdır ve esas olarak yüzeyde veya arayüzlerde meydana gelen ve önemli miktarda malzeme yüzeyine bağlı olan cihazlar ve etkileşimli ortam arasında kolay etkileşim sağlar (Cirera, 2000). Bu nedenle TiO_2 , geniş kullanılabilirliği, biyouyumluluğu, düşük maliyeti, toksik olmaması ve yüksek kimyasal kararlılığı nedeniyle çeşitli alanlarda uygulama bulan, ticari olarak temin edilebilen en popüler nano boyutlu malzemelerden biridir (Karki ve vd., 2006).

3.6.1. TiO_2 Nanoparçacık Sentezi

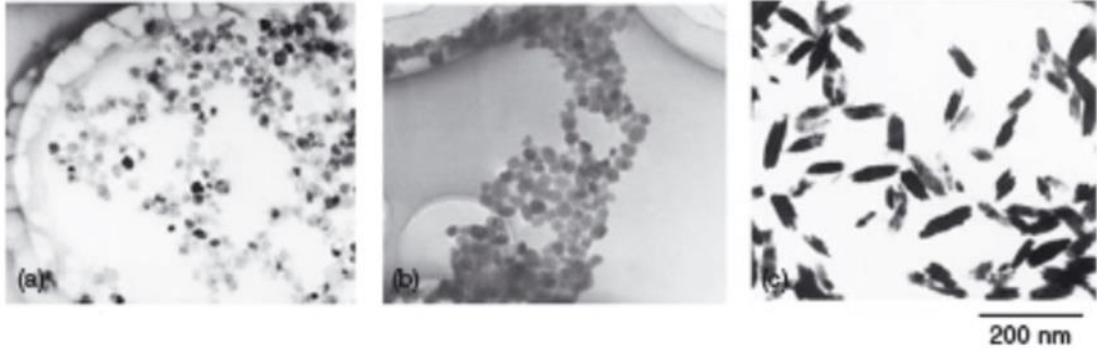
TiO_2 nanoparçacıklarının sentezlenmesinde farklı yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler aşağıda açıklanmıştır.

Sol-Gel yöntemi: Sol-jel sentezi, basit çalışması, orta reaksiyon koşulları ve ölçeklenebilir üretimi nedeniyle TiO_2 nanomalzemelerini hazırlamak için en yaygın kullanılan yöntemdir. Parçacıkların veya ağ polimerlerinin entegre bir ağı (veya jeli) için bir öncü görevi gören koloidal bir çözeltiye dönüştürülür. Tam polimerizasyon ve solvent kaybı, sıvı soldan katı jel fazına geçişe yol açmaktadır (Cho ve vd., 2011).

Sugimoto ve vd. (2003), sol-jel işleminde titanyum (IV) iyonlarının hidrokso kompleks evrimini ve TiO_2 nanoparçacıklarının verimini, parçacık boyutunu ve şeklini etkileyen çeşitli faktörleri kapsamlı bir şekilde araştırmıştır. Tipik bir sentezde, titanyum izopropoksit (TTIP) ve trietanolamin (TEOA) içeren karışıma $[\text{TTIP}]:[\text{TEOA}] = 1:2$ molar oranında iki kez damıtılmış su eklenerek $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ti}^{4+}$ içeren bir stok çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra 10 mL stok solüsyon bir Pyrex şişesine aktarılmış ve ardından 10 mL çift distile su eklenmiştir. Solüsyonun pH değeri HClO_4 veya NaOH solüsyonu ile ayarlanmıştır. Nihai çözelti (pH ~ 9.6), jelleşmeyi (ilk yaşlandırma) elde etmek için vidalı kapaklı bir Pyrex şişesinde 100°C 'de 24 saat bekletilmiştir. Son

olarak, hazırlanan yüksek viskoziteli jel teflon astarlı bir otoklava aktarılmış ve TiO_2 partiküllerini çekirdeklendirmek ve büyötmek için (ikinci yaşlandırma) $140\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 72 saat bekletilmiştir. Bu işlem, standart bir hazırlama olarak tanımlanmıştır. Şekil kontrol edici veya sürfaktan kullanılmışsa, HClO_4 veya NaOH ve şekil kontrol edici, 10 mL stok solüsyonla karıştırılmadan önce 10 mL çift damıtılmış suya eklenir. Sodyum stearat, oda sıcaklığında sınırlı çözünürlüğe sahip olduğundan, bir süspansiyon oluşturmak üzere TTIP/TEOA karışımına eklenmiştir. 2 saat sonra çok ince parçacıklar gözlenir (Sugumoto ve vd., 2003).

Ayrıca başlangıç pH'ı, TiO_2 parçacıklarının şekli kadar parçacık boyutunu da büyük ölçüde etkileyebilir. Başlangıç pH'ı 9,6'dan 11,5'e çıkarıldığında, TiO_2 'nin parçacık boyutu artar ve şekli küboidalden elipsoide dönüşmektedir. TiO_2 partiküllerinin şekli, dietilentriamin (DETA), sodyum oleat ve sodyum stearat gibi şekil kontrolörleri tarafından etkili bir şekilde kontrol edilebilmektedir. Fazla oranda DETA kullanımı ile TiO_2 embriyolarına güçlü bir şekilde adsorbe edilen DETA tarafından TiO_2 'nin çekirdeklenmesinin engellenmesi nedeniyle TiO_2 kristallerinin oluşumunu engelleyecektir (Sugumoto ve vd., 2003).



Şekil 3.8. Standart bir preparasyonda başlangıç pH'ının TiO_2 kristallerinin parçacık boyutu ve şekli üzerindeki etkisi: (a) pH 9.6, (b) pH 10.5 ve (c) pH 11.5 (Sugumoto ve vd., 2003).

Hidrotermal/solvotermal yöntem: Hidrotermal ve solvotermal işlemler genellikle teflon astarlı paslanmaz çelik otoklavlarda, yüksek basınç oluşturmak için genellikle çözücünün kaynama sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Çoğu zaman, sıcaklık ve basınç, çözücülerin kritik noktasının üzerinde olacak ve süperkritik

akışkanların oluşumuna yol açmaktadır. Bu, çoğu katı öncünün çözünürlüğünü önemli ölçüde artırabilir ve çok çeşitli inorganik malzemelerden nanoyapıların çökmesine izin verir (Wang ve vd., 2014). Hidrotermal ve solvotermal yöntemlerin tanımına göre, kullanılan çözücüler farklılık gösterir. Genel olarak, hidrotermal teknikler solvent olarak su kullanırken, solvotermal prosesler susuz solventler kullanır. Bununla birlikte, hidrotermal ve solvotermal süreçlerin çoğu, su ve organik çözücülerin bir karışımı içinde gerçekleştirilir (Yang ve vd., 2014).

Dinh ve vd. (2009) titanyum butoksit (TB), oleik asit (OA) ve oleylaminin (OM) molar oranını ayarlayarak farklı şekillere sahip TiO_2 nanokristallerinin üretimi için solvotermal tekniğe dayalı çok yönlü bir sentetik yöntem geliştirmiştir. Tipik bir işlemde, X mmol OA, Y mmol OM ve 100 mmol mutlak etanol ($X + Y = 50$) karışımına TB ilave edilmiştir. Kesik eşkenar dörtgen şekilli TiO_2 'yi sentezlemek için 5 mmol TB 25 mmol OA, 25 mmol OM ve 100 mmol mutlak etanol içeren 40 mL'lik bir Teflon bardağa eklenmiştir. Solüsyon 10 dakika karıştırıldıktan sonra 40 mL Teflon kap, 20 mL etanol ve su karışım solüsyonu ile 100 mL Teflon astarlı paslanmaz çelik otoklava yerleştirilmiştir. Daha sonra sistem $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 18 saat ısıtılmış ve elde edilen beyaz çökelti birkaç kez etanol ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur (Dinh ve vd., 2009).

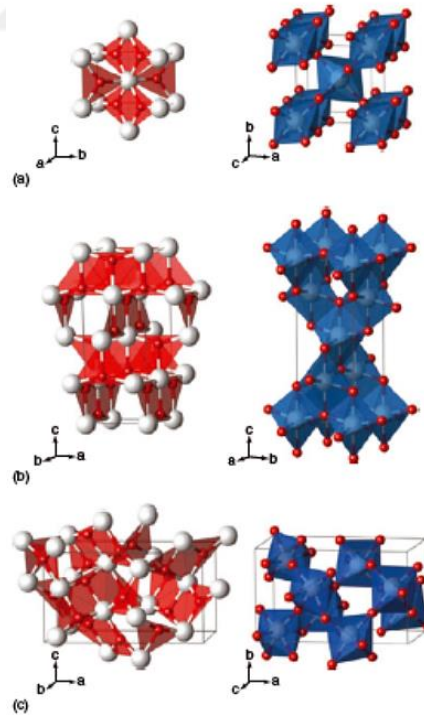
Mikroemülsiyon ve misel bazlı yöntemler, TiO_2 kristallerinin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Cargnello ve vd. 2013; Yan ve vd., 2011; Elghniji ve vd., 2012). Mikroemülsiyonlar, yüzey aktif maddelerin bir sıvının ikincisiyle karışmayan küçük damlacıklarını stabilize etmek için kullanıldığı, yağ, su ve amfifilik yüzey aktif maddelerin termodinamik olarak kararlı dağılımlarıdır (Cargnello ve vd. 2013).

Chen ve vd. (2011), boyutu ayarlanabilir mezogözenekli titanyum dioksit mikrokürelerin yüzey aktif cismi tarafından yönlendirilen kendi kendine oluşumu ile ilgili çalışma yapmışlardır. Mikroküre sentezi için tipik bir prosedür aşağıdaki gibidir. 45 mL etanol, 1 g TB ve 1 g desilamin (DA) içeren bir stok solüsyonu hazırlanmış ve daha sonra 15 mL su, 2 saat şiddetli karıştırma altında stok solüsyona damla damla ilave edilmiştir. Beyaz çökelti santrifüj ile toplanmış ve fazla etanol ile yıkandıktan sonra doğal olarak kurutulmuştur. 1.6 g TiO_2 mikroküreleri, 20 mL etanol ve 10 mL deiyonize su karışımına dağıtılmış ve ardından 1.0 mL %25 amonyak çözeltisi eklenmiştir.

Karışımlar teflon kaplı bir otoklavda (50 mL) kapatılmış ve yüksek kristalli TiO_2 kristalleri elde etmek için 160°C 'de 16 saat ısıtılmıştır. Hazırlanan ürün santrifüj ile toplanarak, fazla etanolle yıkandıktan sonra doğal olarak kurutulmuştur. Yalnızca TB miktarının 0,5'ten 3,0 g'a çıkarılmasıyla, mikrokürelerin ortalama boyutu 200 nm ve 400 nm'den kontrolsüz bir şekilde $1\mu\text{m}$ 'nin üzerine çıktığı bildirilmiştir (Chen ve vd., 2011).

3.6.2. TiO_2 Nanoparçacık Özellikleri

Titanyum dioksit sıklıkla anataz, rutil, brokit ve $\text{TiO}_2(\text{B})$ olmak üzere dört mineral formunda bulunur. İlk üç tip ana kristal tipleridir. Şekil 3.10'da gösterildiği gibi, anataz, rutil ve brokit yapılarının tümü, hafifçe bozulmuş TiO_6 oktahedron yapı bloklarının bağlantısı üzerine inşa edilmiştir. İyi simetriye sahip anataz (tetragonal, $I4_1/amd$) ve rutilden (tetragonal, $P4_2/mnm$) farklı olarak, brokit (ortorombik, $Pbca$) düşük simetridedir. Rutil ve brokit köşe ve kenar paylaşan TiO_6 birimleri sergilerken, anataz TiO_6 birimlerinin kenarlarının üç yönde paylaşılmasıyla oluşturulur (Landmann ve vd., 2012).



Şekil 3.9. (a) rutil, (b) anataz ve (c) brokitin çokyüzlü gösterimi (Landmann ve vd., 2012).

Çeşitli polimorflar arasında rutil, 35 nm'nin üzerindeki parçacıklar için en kararlı faz iken, anataz 10–20 nm'nin altındaki nanoparçacıklar için termodinamik olarak en kararlı faz olarak kabul edilir (Yin ve vd., 2013).

Titanyum dioksit, TiO_2 kafesindeki oksijen boşlukları nedeniyle, geniş bir bant aralığına (>3 eV) sahip n-tipi bir yarı iletkenidir. Fotokataliz ve fotovoltaiik gibi önemli uygulamalarının çoğu, ışık adsorpsiyon yeteneği ile ilgilidir. Saf yarı iletkenlerde ışık absorpsiyonunun ana mekanizması, bantlar arası elektron geçişleridir. Absorpsiyon, bant merkezleri arasındaki doğrudan elektron geçişlerinin kristal simetrisi tarafından baskılandığı TiO_2 'de özellikle küçüktür (Chen ve Mao, 2007). Fotokatalitik verimliliğe esas olarak ışık adsorpsiyonu ve yük transferi karar verir. Bununla birlikte, TiO_2 , ışıkla uyarılan yük taşıyıcıların hızlı bir şekilde yeniden birleştirilmesinden ve geniş bant aralığı nedeniyle yalnızca UV ışığına (güneş radyasyonunun %5'inden daha azını oluşturan) karşı sınırlı ışık adsorpsiyonu yeteneğine sahiptir (Pelaez ve vd., 2012).

3.6.3. TiO_2 nanoparçacık uygulamaları

Titanyum dioksit, fotosentez, fotokatalitik kendi kendini saflaştırma, çevresel iyileştirme, ışık kaynaklı süper hidrofilitiklik ve foto katalitik antibakteriyel gibi birçok uygulamaya sahiptir (Bonnet ve vd., 2015; Hashimoto ve vd., 2005). Ayrıca, yüksek kırılma indisi nedeniyle çeşitli ince film optik cihazlar ve silikon güneş pilleri için yansıma önleyici kaplama olarak kullanılması da diğer önemli bir uygulamadır (Carp ve vd., 2004).

Titanyum dioksit toz, kristal veya ince film şeklinde üretilir. Hem tozların hem de filmlerin yapısındaki kristalitlerin boyutları nanometreden mikrometreye değişmektedir (Carp ve vd., 2004). Nano-boyutlu kristalitler topaklanma eğiliminde olabilir ve bu da bir dağılma adımına ihtiyaç duyulmasına neden olur. Titanyum dioksitin endüstriyel üretimi, yirminci yüzyılın başlarında toksik kurşun oksitler yerine beyaz boya pigmenti olarak titanyum dioksitin kullanılmasıyla başlamıştır. Boyalar (toplam üretimin %51'i), plastik (%19) ve kağıt (%17) ana sektörlerken, tekstil, gıda, deri, ilaç ve gıda boyası (E-171) bir dizi ikincil son kullanım sektörüdür (Carp ve vd., 2004; Schulz ve vd., 2002).

3.7. Gümüş Sülfür (Ag₂S)

3.7.1. Ag₂S nanoparçacık sentezi

Ag₂S NP'lerinin hazırlanması için bildirilen ilk sentetik yollar 25 yıl öncesine dayanmaktadır. Fakat CdSe veya PbS gibi daha kapsamlı olarak çalışılan diğer kalkojenid NP'lere kıyasla yen çalışılmaya başlanmıştır (Vogel ve vd., 1994). Bu NP'lere olan ilgi, düşük toksisiteleri ve NIR emisyonları nedeniyle son 10 yılda esas olarak biyolojik bağlamda artmıştır.

Ag₂S NP'lerin sentezi ilk olarak Dr. Henglein grubu tarafından basit bir birlikte çökeltme reaksiyonu kullanılarak bildirilmiştir. Ag₂S'nin düşük çözünürlüklü ürünü (K_s=6.3.10⁻⁵¹) nedeniyle hızla oluşur. Daha sonra M. P. Pileni ters mikroemülsiyon sisteminin kullanıldığını bildirmiştir (Pileni ve vd., 1997). Bu sentez için polar faz (su), yüksek stabilitesi nedeniyle en çok kullanılan gümüş tuzu olan AgNO₃'ü içermektedir. Polar olmayan ortam, toluen içinde bir dodekantiol çözeltisinden oluşmaktadır. Emülsiyonu oluşturmak için sürfaktan olarak dioktil sülfosüksinat (AOT) kullanılmıştır. Farklı boyutlara ve emisyon aralıklarına sahip Ag₂S NP'lerin hazırlanması, bu iki sentetik prosedürden herhangi biri aracılığıyla başarıyla gerçekleştirilmiştir.

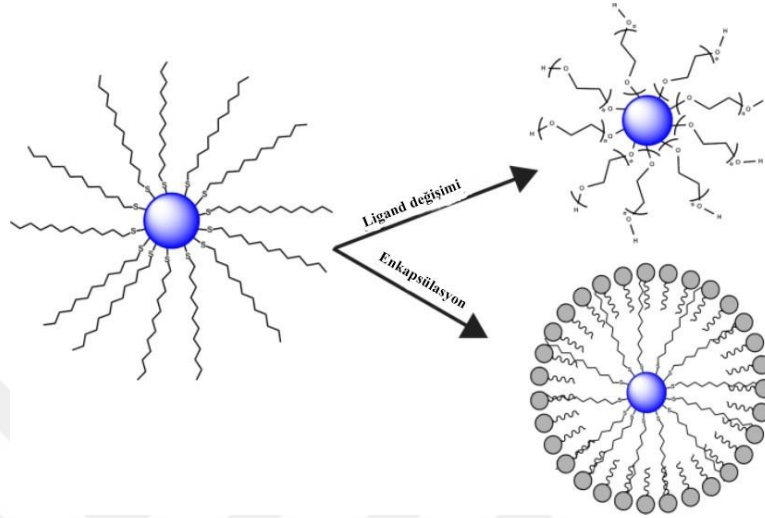
Ag₂S NP'lerini polar ortamda sentezlemenin ana avantajı, suda çözünürlükleridir. Hidrofilik yüzey ligandları, biyolojik olarak aktif biyomoleküller ile işlevselleşmelerinin yolunu kolaylaştıran biyolojik ortamlarda kullanımlarına izin vermektedir. Ag₂S NP'lerin polar ortamda sentezi için ısınma sentetik yolları, esas olarak kullanılan 1,2-dimerkaptosüksinik asit (DMSA) veya 3-merkaptopropiyonik asit (MPA) gibi küçük tiyolatlı moleküllerin termal ayrışmasına dayanmaktadır (Hocaoglu ve vd., 2014; Jiang ve vd., 2012). Bu iki molekülün karboksilatla sonlanması, bu NP'lerin doğrudan işlevselleştirilmesine izin vermektedir. Örneğin, Tang ve vd. (2015) EDC/NHS kimyası yoluyla, NP'lerin tümör bölgesinde nasıl biriktiğini gözlemleyerek, tümör hücrelerinde yukarı regüle edilen reseptörünü hedefleyen cRGDFK peptidini bağlamışlardır. Zhang ve vd. (2018), negatif yüklü MPA grupları ile küçük tümörlerde bir büyüme faktörünü hedefleyen bir bağın pozitif yüklü histidin ucu arasındaki elektrostatik bağı ortaya koymuştur. Ag₂S NP'ler için sıcak enjeksiyon sentezleri söz konusu olduğunda, reaksiyon sıcaklığı 100°C ile sınırlıdır. Enjeksiyon normalde Na₂S

veya hidrazin içinde çözülmüş kükürt tozu içeren bir çözeltiden oluşur (Kongve vd., 2015; Wang ve vd., 2012; Gui ve vd., 2014).

Polar olmayan ortamlardaki sentez yöntemleri de bu tür NP'lerin sentezi için yaygın olarak kullanılmaktadır. En popüler yollar, ilk olarak Du ve vd. (2010) tarafından rapor edilen, tiyollerin varlığında ve yokluğunda Ag₂S NP'lerin oluşumuna izin veren ticari bir tuz olan gümüş (I) dietilditiyokarbamat (AgDDTC) bazlı ısıtmadır. Polar olmayan ortamdaki sıcak enjeksiyon yolları da bu tür NP'ler için rapor edilmiştir. Bis(trimetilsilil) sülfid (TMS) gibi son derece reaktif bir kükürt kaynağı kullanılarak, monodispers NP'ler sentezlenebilir. Jiang ve vd. (2012) 700 ila 1200 nm arasında büyük PL ayarlanabilirliğine izin veren sentetik bir prosedür tanımlanmışlardır. (NH₄)₂S gibi diğer yüksek oranda reaktif kükürt kaynağının enjeksiyonunun da Ag₂S NP'ler için yararlı bir öncü olduğu rapor edilmiştir (Zhang ve vd., 2012). Bununla birlikte, TMS ve (NH₄)₂S, yüksek reaktiviteleri ve toksisiteleri nedeniyle NP sentezinde istenmeyen kimyasallardır. Bu durum iyi kontrol edilen inert koşullar gerektirir. Bu nedenle, bu NP'lerin sentezi için kükürt tozu veya Toluen, Oleylamin veya Trioktilfofin içinde çözülmüş kükürt gibi diğer daha hafif kükürt öncüleri kullanılmıştır (Doh ve vd., 2016; Ruiz ve vd., 2019). Hidrofilik NP'ler elde etmek için ligand değişimi veya kapsülleme olmak üzere iki ana strateji bulunmaktadır.

Ligand değişimi yaklaşımında, NP'lerin sentezinde kullanılan hidrofobik organik moleküller, ara ürünlerin oluşturulmasına, boyut ve şeklin kontrol edilmesine katılabilmekte veya son NP'lerin yüzeyini pasifleştirerek sulu çözünürlük sağlayan yenileriyle değiştirilebilmektedir. Metodoloji, yarı iletken yüzeye orijinalinden daha yüksek bağlanma enerjisine sahip yüksek fazla ligandların kullanılmasını gerektirir. Ligand değiştirme işlemi sırasında PLQY kaybını en aza indirmek için hidrofilik ligandın ve ligand değiştirme prosedürünün seçimi çok önemlidir. PLQY'deki azalma, ışımsal olmayan eksiton deaktivasyon işlemlerinin olasılığını artıran yüzey tuzağı durumları olarak işlev gören yüzey kusurlarının oluşması nedeniyle eşlik eden bir etkidir. PLQY düşüşünün diğer olası kaynakları, belirli bir yüzey atomuna bağlı molekülün bağli enerji seviyeleri gibi diğer parametreleri içerir (Munro ve vd., 2007; Jeong ve vd., 2005). Isıtma yollarıyla sentezlenen Ag₂S NP'ler söz konusu olduğunda, sulu ortamda tamamen kararlı NP'ler elde etmek için iki aşamalı bir ligand değişim prosedürü geliştirilmiştir (Hong ve vd., 2012). Birinci ligand değişimi, dihidrolipoik

asit (DHLLA) gibi çok işlevli tiyol içeren bir molekül kullanılarak gerçekleştirilir. Bundan sonra, karboksilat ucu (NC'nin yüzeyine bağlı olmayan), çok işlevli bir PEG bazlı polimeri ortaya çıkarmak için etkinleştirilir.

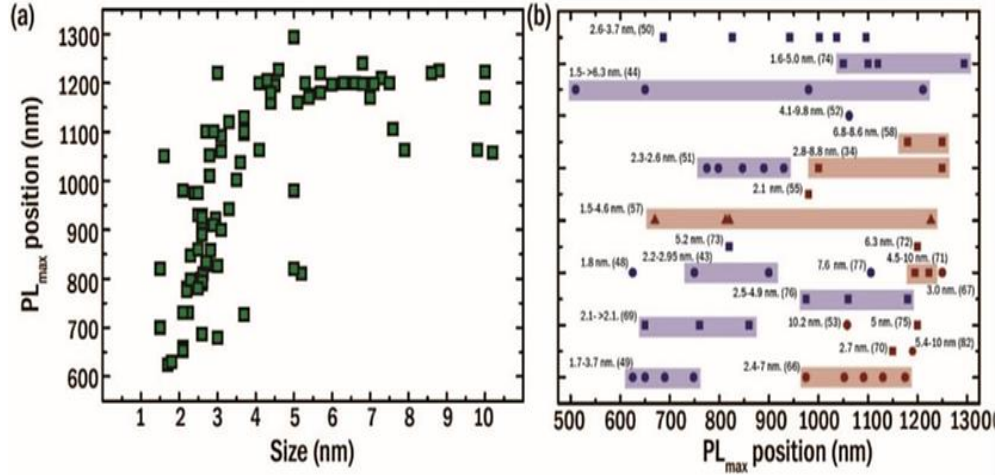


Şekil 3.10. NP'lerin suda çözünmesi için farklı stratejiler (Ruiz ve vd., 2019).

NP'lerin kapsüllenmesi, hidrofobik ligandların sıkıca bağlanması veya ligand değişim işleminin PL'nin önemli ölçüde söndürülmesine neden olması durumunda takip edilebilecek alternatif bir prosedürdür. NP'lerin kapsüllenmesi için onları içerecek matrise bağlı olarak farklı stratejiler geliştirilmiştir. SiO₂ kürelerinin içine NP'lerin yerleştirilmesi, küre boyutunu dar bir boyut dağılımıyla kontrol etme olasılığı nedeniyle popüler bir stratejidir (Nann ve vd., 2004). Bu strateji aynı zamanda biyolojik varlıklara zarar verebilecek metalik iyonların salınmasını önlemeye de katkıda bulunur. Polivinil alkol (PVA), poli(laktik-koglikolik-asit) (PLGA) veya poli(etilen oksit) (PEO) bazlı farklı kopolimerler gibi amfifilik polimerler de NP kapsüllerinin oluşumu için kullanılmıştır (Bollhorst ve vd., 2017). Kapsülleme mekanizması NP'lerin pasifleştirici ligand küresi ile bu polimerlerin etkileşimini içerir. Bu nedenle NP'lerin yüzeyini etkilemez. Bu da yüzey durumlarının oluşumunu büyük ölçüde azaltır. NP'lerin kapsüllenmesi için keşfedilen diğer stratejiler, fosfolipidlerin kullanımı veya bunların PEG bazlı polimerlerle modifikasyonlarından oluşur (Dubertret ve vd., 2002). Bu moleküller aynı zamanda amfifiktir ve yüksek biyoyumluluk, farklı boyutlarda misel oluşturma olasılığı ve diğerleriyle yüksek etkileşim gibi bazı ekstra avantajlar göstermektedir.

3.7.2. Ag₂S nanoparçacık özellikleri

Bu kadar çeşitli sentez yollarının varlığı nedeniyle, literatürde farklı optik özelliklere sahip Ag₂S NP'lerin sentezini bildiren çok sayıda çalışma bulmak mümkündür. Parçacık boyutu ile emisyon özellikleri arasında bir korelasyon kurmak için, Şekil 12a'da boyutlarının bir fonksiyonu olarak Ag₂S NP'lerin merkezi emisyon dalga boyu gösterilmektedir. ~4 nm'nin altındaki boyutlara sahip Ag₂S NP'ler için emisyon pik pozisyonunda güçlü varyasyonlar göstermektedir. Buna karşılık, boyutları 4 nm'nin üzerinde olan Ag₂S NP'leri, çoğu raporda 1050 ve 1250 nm arasında lokalize edilmiş emisyon tepe noktaları sunmaktadır. Ag₂S için 2 nm'ye yakın bir Bohr eksiton yarıçapı dikkate alınarak iyi açıklanabilir. Bu nedenle, 4 nm'den küçük NP'lerin floresansı, azalan boyutlar için emisyonun maviye kaymasıyla sonuçlanan güçlü kuantum sınırlama etkilerinden etkilenir. Öte yandan, 4 nm'den daha büyük çaplara sahip Ag₂S NP'ler, "yığın" birimler olarak veya zayıf bir kuantum sınırlama rejimi içinde davranırlar ve floresans emisyon dalga boyları tamamen Ag₂S'nin içsel bant aralığı tarafından verilir. Bununla birlikte, sentetik yolun Ag₂S NP'lerin optik özelliklerinde kritik bir rol oynadığı görülmektedir. Metalik tuzların organik ortamda (normalde 1-dodekantiyol varlığında) ayrışmasına dayalı sentetik yollarla üretilen Ag₂S NP'leri, boyutları 4'ten küçük olsa bile NIR-II aralığında (1000–1500 nm) emisyon bantları gösterir. Buna karşılık, polar ortamda (su, etilen glikol) gerçekleştirilen sentez yollarının çoğu, maviye kaydırılmış emisyon bantları (500-1300 nm) ve daha yüksek PL ayarlanabilirliği ile Ag₂S NP'leri vermektedir. Bu, Şekil 3.12b'de gösterilen seçilmiş örneklerde gösterilmiştir. Burada mavi ve kırmızı çizgiler, sırasıyla polar ve organik ortamda gerçekleştirilen sentezlere karşılık gelir. Çizgilerin her birine gömülü noktalar, kareler ve üçgenler, sentez yöntemlerine bağlı olarak farklı NP boyutlarının merkezi emisyon dalga boylarına karşılık gelir. Bu sonuçlar, sentez yoluna bağlı olarak nihai optik özelliklerdeki eşitsizliği anlamak için yoğun sentetik ve morfolojik çalışmalara duyulan ihtiyacın altını çizmektedir (Wu ve vd., 2014; Ruiz ve vd., 2019).



Şekil 3.11. Ag₂S NP'lerin bazı fiziksel özellikleri. a) Ag₂S NP'lerin PL maksimumlarının referanslarda belirtilen boyutlarıyla karşılaştırılması b) Sentetik yaklaşıma bağlı olarak PL maksimumunun spektral konumu (■ -sıcak enjeksiyon için, ● - ısıtma için ve ▲ - büyüme için) ve ortamın polaritesi (Shen ve vd., 2019)

3.7.3. Ag₂S nanoparçacık uygulamaları

Ag₂S NP'leri, biyolojik görüntüleme ve seçici hedeflemede, terapötik maddeler olarak ve lüminesans termometrisi için başarıyla kullanılmıştır.

NIR problemleri kullanılarak görüntülerin elde edilmesi, son yıllarda birkaç faktöre bağlı olarak artmıştır (Zhao ve vd., 2018). Farklı hücre hatları kullanılarak farklı in vitro deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk hidrofilik Ag₂S NP'leri sentezlendiğinden, şimdi biyoloji ve biyotıpta geniş bir ilgi alanı için kullanılmaktadır. Bu NP'ler, nakledilen mezenkimal kök hücrelerin takibinde kullanılmıştır (Chen ve vd., 2013). Bu yöntemde NP'ler, karaciğer yetmezliğinde kök hücrenin terapötik etkisinin gözlemlenmesine izin verecek şekilde hücrelerin DNA'larını etkilemeden veya apoptoza neden olmadan hücre içine yerleştirilmiştir. Başka bir deneyde, bu NP'ler, NIR PL'lerinden sağlanan yüksek çözünürlük sayesinde küçük bir tümörde anjiyogenezin gözlemlenmesine etkili bir şekilde izin vermiştir (Li ve vd., 2014). Ayrıca, bu malzeme yalnızca floresan tabanlı görüntüleme sağlamakla kalmaz, aynı zamanda fotoakustikte potansiyel bir görüntüleme probu olarak tanımlanmıştır (Wu ve vd., 2016).

NP'lerin küçük boyutlarından yararlanmak ve onları farklı tıbbi koşullarda terapötik ajanlara dönüştürmek için farklı stratejiler geliştirilmektedir. Ag₂S söz konusu olduğunda, bu NP'lerin kullanıldığı ana alanlar fototermal terapiler (PTT) ve ayrıca bir ilaç dağıtım ünitesi olarak kullanılmaktadır (Chenghao ve vd., 2018). NIR ışığının

kullanımı ve yüksek penetrasyonu sayesinde NP'ler tümöre ulaştığında, ilaç salınarak tümör hücrelerini öldürmektedir. Bu, yalnızca lazer ışığının uygulandığı yerde salındıklarından, bu ilaçların ikincil etkisinden kaçınmanın etkili bir yoludur. Ag₂S'nin ışınlanmasının, yerel hücre ölümüne neden olan ROS türlerinin katalize edilmesini sağlamaktadır (Cheng ve vd., 2019).

Lüminesans nanotermometri, lüminesan NP'lerin bir uygulamasıdır. NP'ler tarafından yayılan ışığın farklı özelliklerindeki değişiklik, malzemenin kendine özgü özellikleri ve ayrıca çevresi hakkında bilgi taşır. Mikron altı ölçekte temasa dayalı sıcaklık okumalarının sınırlamaları, bu yöntemlerin hücre içi sıcaklık dalgalanmaları, mikrodevrelerin ve mikroakışkanların sıcaklık haritalaması gibi sorunları ele almasını engellemektedir (Brites ve vd., 2012). Lüminesans termometrisi, yerel bir sıcaklık arasındaki bağlantı nedeniyle biyolojide yararlı bir tekniktir. Bazı artikülasyon hastalıklarına ait tümörlerin varlığı, çevre dokularda iltihaplanmaya neden olarak çevrelerine göre bir sıcaklık artışına neden olmaktadır (Ring ve Ammer, 2012). Yüzeysel veya yüzeye yakın yaralanmaların varlığı, doğrudan termografik kameralar kullanılarak incelenebilir. Ancak ilgilenilen bölge vücudun derinliklerinde bulunuyorsa farklı bir teknik geliştirilmelidir. Son yıllarda CdSe/CdS QD'ler, PbS/CdS/ZnS QD'ler ve lantanid iyonları içeren nanoyapılar gibi derin bölgelerdeki sıcaklığı ölçebilen farklı NP türleri kullanılmaktadır (Brites ve vd., 2012).

3.8. g-C₃N₄

Sentetik polimer olarak g-C₃N₄, düşük maliyeti, kolay hazırlanması, iyi stabilitesi ve benzersiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle, kimya ve malzeme bilimi alanında, özellikle fotokataliz için giderek ilgi görmeye başlamıştır. İki temel tektonik birim (s-triazin (C₃N₃) halkaları ve tri-s-triazin (C₆N₇) halkaları) genellikle C₃N₄'ün spesifik mimarisi olarak kabul edilmektedir (Wang ve vd., 2012). Genel olarak, g-C₃N₄ malzemeleri, üre, melamin, tiyoüre, siyanimid ve disyanamid gibi nitrojence zengin öncüller olarak küçük organik moleküller ile termal yoğunlaştırma yoluyla kolayca hazırlanabilmektedir (Reddy ve vd., 2019).

Sentez yollarını anlamak için Zhang ve vd. (2012), öncü olarak üre veya tiyoüre kullanarak gC₃N₄'ü hazırlamış ve sentezin esas olarak nükleofilik ekleme, polikondenzasyon ve polimerizasyonu içerdiğini keşfetmiştir. Üre veya tiyoüre

molekülleri ilk önce ilave ve kondensasyon reaksiyonları ile melamine dönüştürülmüştür. Disiyandiamid molekülleri ise doğrudan melamine yoğunlaştırılmıştır. Sıcaklık artışıyla melamin yeniden düzenlenerek tri-s-triazin birimleri oluşturulmuş ve ag-C₃N₄'e polimerize edilmiştir. C₃N₄ genellikle disiyandiamid, siyanamid, üre, melamin veya tiyoürenin farklı sıcaklıklarda (450–550 °C) termal polimerizasyonu ile sentezlenmektedir (Dong ve vd., 2018a; Zhao ve vd., 2018). Benzer şekilde, reaksiyon yollarını ve mikroskobik mekanizmayı derinlemesine incelemek için farklı sıcaklıklarda test edilen reaksiyon ara ürünleriyle birlikte polimerik g-C₃N₄'ü elde etmek için siyanamid de kullanılmaktadır (Wang ve vd., 2009).

Siyanamid moleküllerinin polikondensasyonundan sırasıyla ~234 ve ~203 °C'de melamin ve disiyandiamid üretilmektedir (Ong ve vd., 2016). Daha sonra ~335 °C'de melamin ile ilgili tüm ara maddeler ortaya konularak, bu türler ~390 °C'de temel tri-s-triazin halkalarına dönüştürülmüştür. 520 °C'ye ısıtıldıktan sonra, bu temel birimlerin polimerizasyonundan g-C₃N₄ ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, kararsız hale gelerek iskelet 600 °C'nin üzerinde kademeli olarak çökmüştür. g-C₃N₄, 700 °C'nin ötesinde tamamen küçük moleküllere (örn. CO₂ ve NH₃) ayrılmaktadır. Bu nedenle, farklı öncülerden, termoliz sıcaklıklarından ve sıcaklık artış yollarından türetilen g-C₃N₄ numuneleri benzersiz performanslar sergilemektedir. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla g-C₃N₄'ün bant aralığının daraldığını ve ışık emiliminin güçlendiği bildirilmiştir (Mo ve vd., 2015). Melamin doğrudan 650 °C'de ısıtılarak hazırlanan g-C₃N₄, 4-klorofenol (4-CP) ve metilen mavisi (MB) için en iyi fotodegradasyon aktivitesi ve olağanüstü bir stabilite gösterdiği belirtilmiştir. H₂, NH₃ ve Ar gibi reaksiyon atmosferi, düzensiz yapılar ve kusurlar oluşturarak g-C₃N₄'ün özelliklerini ve içsel yapılarını etkileyen diğer bir hayati parametredir. Örneğin, disiyandiamidin H₂ altında termal yoğunlaşması ile daha fazla nitrojen boşluğu tasarlanmıştır (Tay ve vd., 2015). CO₂, katmanlar arasındaki hidrojen bağı etkileşimini geliştirmek için NH_x bölgelerinin oluşumundan faydalanırken, tri-s-triazin halkalarının kendi kendine bozunması da engellenmiştir (Xu ve vd., 2019). g-C₃N₄'ün fizikokimyasal özelliklerini optimize etmek için nitrojen açısından zengin öncüler ayrıca protonasyon ve kükürt aracılı sentez gibi termal tavlama işlemlerinden önce ön işleme tabi tutulmaktadır. g-C₃N₄'ün sentezindeki tüm bu reaktif faktörler, optimum yoğunlaşma derecesi, daha dar

bant aralığı ve hatta gelişmiş fotokatalitik davranışlar için nanomimari alanında kontrol edilebilmektedir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. g-C₃N₄ Sentezi:

5g melamin ağzı açık bir kroze konuldu. Kül fırını ısıtma hızı, 3 saatte 25 °C'den 580 °C'ye çıkacak şekilde ve ortamdan Ar gazı geçirilerek numune sıcaklığı 580 °C'ye getirildi. Sonra numune 580 °C'de 30 dak bekletildi ve 30 dakika içerisinde oda sıcaklığına soğutuldu. g-C₃N₄ açık sarı toz bir numune olarak elde edildi

4.2. Ag₂S /g-C₃N₄/TiO₂ nanokompozitin sentezi:

55 mL saf su içerisine 921 mg g-C₃N₄ ilave edilerek 30 dakika boyunca dağıtıldı ve üzerine 225 mg AgNO₃ eklendi ve sonra 30 dakika karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra 150 mg C₂H₅NS ilave edildi ve yine 30 dakika karıştırıldı. 30 dakikanın sonunda 10 mL 1M TiCl₄ ilave edildi ve 2 saat boyunca karıştırıldı. 2 saat sonra toplam karışım otoklava alınarak 14 saat boyunca 170 °C'de bekletildi. 14 saat sonunda katı numune uygun membran filtre kullanılarak süzülde, sırasıyla saf su ve etil alkol ile yıkandı. Toz numune 80 °C'de 24 saat kurutuldu.

Numunelerin yüzey morfolojileri ve elementel bileşimleri, Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (Ouanta FEG 450-FEI) (SEM-EDX) kullanılarak elde edildi. Nanokompozitin toz X-ışını kırınımı (XRD) deseni, oda sıcaklığında Ni filtreli CuK α dönüşümü (λ = 1.54050 oA; 45kV ve 40 mA) ile PANalytical Empyrean difraktometresi kullanılarak kaydedildi. Nanokompozitin FTIR spektrumu, 4 cm⁻¹ çözünürlük ile 4000 ile 400 cm⁻¹ arasında bölgede Thermo Nicolet 6700 spektrofotometresi kaydedilmiştir.

Fotokataliz çalışmalarında Luzchem LZC-4X fotoreaktör cihazında 50 mL 5ppm boya çözeltisi (ayrı ayrı KV ve RhB) içerisine ilgili miktarda Ag₂S/g-C₃N₄/TiO₂ nanokompoziti eklendi. Adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinin sağlanması için karışım karanlıkta 60 dakika karıştırıldı. Ardından başlangıç konsantrasyonu (Co) belirlemek için 1mL çözelti alınıp, 10000 rpm'de sentifürüjlendikten sonra hemen boyarmaddelerin maksimum dalga boyunda (KV için 590nm ve RhB için 554nm) absorpsanları ölçüldü.

Daha sonra UVA ışını açıldıktan sonra belirlenen zaman aralıklarında karışımdan 1 mL'lik çözelti alınıp santifürlendikten sonra UV-görünür spektrofotometresinde absorbansları ölçüldü ve Lambert-Beer eşitliğiyle konsantrasyonları belirlendi (C_t).

Eşitlik (4.2.1)'e göre hesaplamalar yapıldı ve tüm fotobozunma çalışmaları aynı koşullar altında üç kez tekrarlandı.

$$Bozunma (\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (4.2.1)$$

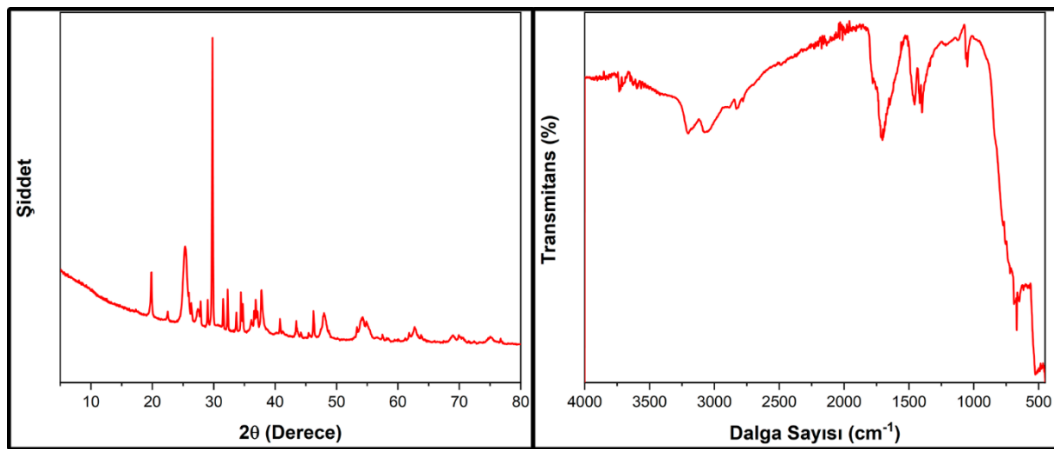
Bu eşitlikte C_0 ve C_t , sırasıyla başlangıç ve t anında MtB'nin konsantrasyonlarıdır.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Karakterizasyon

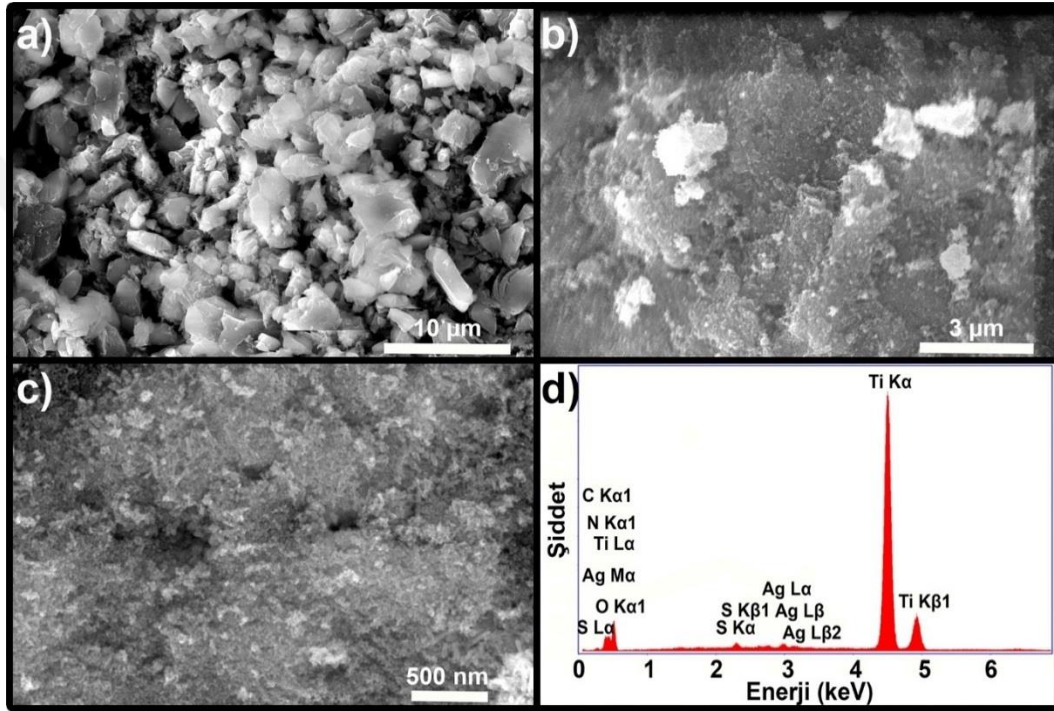
$\text{Ag}_2\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanokompozitinin XRD ve FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 5.1 (a) ve Şekil 5.1 (b)'de verilmiştir. Nanokompozitin XRD spektrumunda 25.3, 37.9, 48.1, 54.1, 55.2° açılarında TiO_2 nanokristallerinin sırasıyla (101), (004), (200), (105), (211) ve (204) kırınımına karşılık gelen pikler gözlenmiştir ve JCPDS No. 21-1272 kartıyla uyumludur (Çırak vd., 2019). 28.8, 31.1, 33.6, 34.3, 36.8, 40.7 ve 43.4° açılarındaki XRD pikleri de Ag_2S nanoyapılarının varlığını göstermektedir (JCPDS No 14-0072) (Xie vd. 2010). g- C_3N_4 'den kaynaklanan XRD piki ise 27.4° açısında tespit edilmiştir. $\text{Ag}_2\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanokompozitinde bütün bileşenlere ait kırınım piklerinin gözlenmesi kompozitin başarıyla sentezlendiğini ispatlamaktadır.

$\text{Ag}_2\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanokompozitinin FTIR spektrumunda 1250-1750 cm^{-1} ve 3000-3500 cm^{-1} aralığındaki pikler sırasıyla CN gerilme titreşimleri ve çakışmış NH ile OH gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1640 cm^{-1} 'deki IR piki g- C_3N_4 'nin C=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanırken 1560, 1406, 1325 ve 1240 cm^{-1} 'deki pikler ise C-N gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir (Yingqi Ma, 2022). 920 cm^{-1} 'deki pik sitrazin birimlerine aittir. 1020 ve 670 cm^{-1} 'deki pikler TiO_2 nanoparçacıklarının Ti-O ve O-Ti-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Özdemir vd., 2022). Ag_2S parçacıklarına ait Ag-S gerilmesi yaklaşık 240 cm^{-1} geldiğinde IR spektrumunda tespit edilmemiştir (Yingqi Ma 2022).



Şekil 5.1. $\text{Ag}_2\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanokompozitinin XRD ve FTIR spektrumu

Saf $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ve $\text{Ag}_2\text{S}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanokompozitinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.2.(a). ve Şekil 5.2.(b-c).’de verilmiştir. Şekil 5.2.(a)’da görüldüğü gibi $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mikro boyutunda düz tabakalı yapıya sahip iken $\text{Ag}_2\text{S}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanokompozitinde TiO_2 ve Ag_2S nanoparçacıkları $g\text{-C}_3\text{N}_4$ yüzeyinde yer almaktadır. Şekil 5.2 (d)’de ise $\text{Ag}_2\text{S}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanokompozitinin EDX spektrumu verilmiştir. Numunenin EDX verilerinde C, N, O, S, Ag ve Ti elementlerinin varlığı bu nanokompozitin oluşumunu göstermektedir.

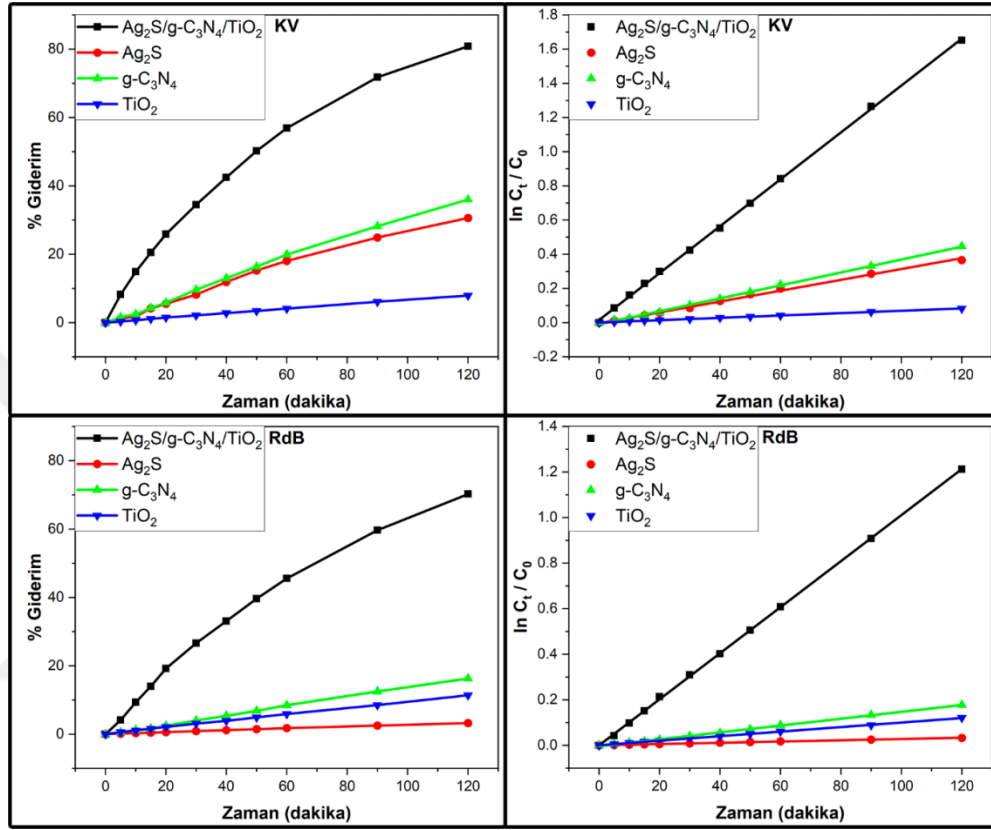


Şekil 5.2. Saf C_3N_4 (a) ve $\text{Ag}_2\text{S}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanokompozitinin SEM görüntüleri ve $\text{Ag}_2\text{S}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanokompozitinin EDX spektrumu

Fotokataliz ve Mekanizma Çalışmaları

Ag_2S , $g\text{-C}_3\text{N}_4$, TiO_2 ve $\text{Ag}_2\text{S}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanokompozitinin varlığında (5 mgL^{-1} başlangıç boya konsantrasyonu ve 25 mgL^{-1} katalizör miktarı) KV ve RhB boyarmaddelerinin UVA ışınları altında fotobozunma verimleri Şekil 5.3’de gösterilmiştir. $\text{Ag}_2\text{S}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün varlığında her iki boyar madde için bozunma verimleri başlangıç katalizörlere nispeten önemli derecede artmıştır. Bu sinerjik etkiyle KV ve RhB boyalarının bozunma verimleri 120 dakika içerisinde sırasıyla % 72 ve % 68’e ulaşmıştır. KV ve RhB boyarmaddelerinin yalancı birinci dereceden kinetik verileri (k hız sabitleri ve R² değerleri) Tablo 1’de verilmiştir.

Fotobozunmanın her iki boya için yalancı birinci dereceden kinetik izlediği tespit edilmiş ve KV'nin fotobozunmasına ait hız sabitinin RhB'nin fotobozunmasına ait hız sabitinden daha büyük olduğu belirlenmiştir.



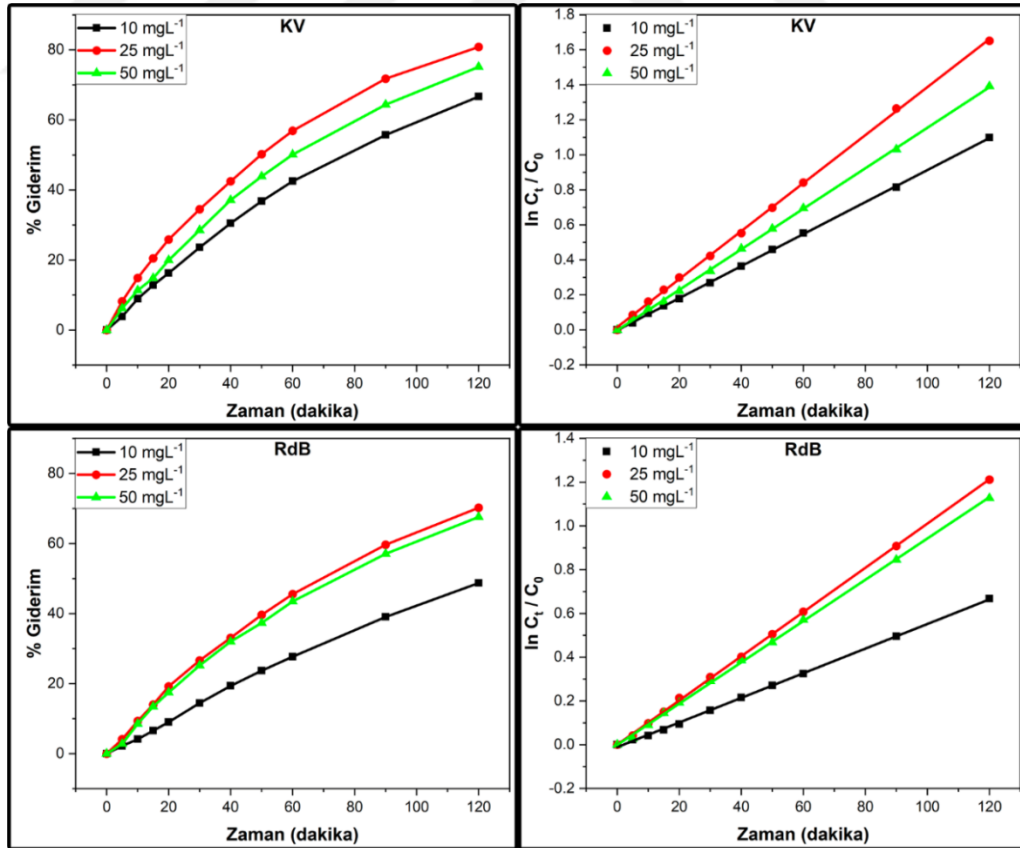
Şekil 5.3. Çeşitli katalizörler varlığında KV ve RhB boyarmaddelerinin 5 mgL^{-1} başlangıç boya konsantrasyonu, 25 mgL^{-1} katalizör miktarı ve 120 dakikalık UVA ışımından sonra fotobozunma verimleri ve yalancı birinci dereceden kinetikleri

Tablo 5.1. KV ve RhB boyarmaddelerinin yalancı birinci dereceden kinetik verileri

Numune	KV		RhB	
	$k \text{ (dak}^{-1}\text{)}$	R^2	$k \text{ (dak}^{-1}\text{)}$	R^2
$\text{Ag}_2\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$	0,01371	0,9996	0,01011	0,9998
Ag_2S	0,00317	0,9958	0,00027	0,9981
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	0,00378	0,9988	0,00151	0,9989
TiO_2	0,00068	0,9995	0,00099	0,9995

KV ve RhB boyarmaddelerinin $\text{Ag}_2\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ fotokatalizör varlığında fotobozunmalarına katalizör miktarının etkisini araştırmak için bir seri deney yapılmış

ve 10, 25 ve 50 mgL^{-1} katalizör dozajlarında (5 mgL^{-1} başlangıç boya konsantrasyonunda) elde edilen bozunma verimleri Şekil 5.4’de gösterilmiştir. Her iki boyarmadde için katalizör miktarı 10 mgL^{-1} ’den 25 mgL^{-1} ’ye artırıldığında fotobozunma verimin arttığı; katalizör miktarı 25 mgL^{-1} ’den 50 mgL^{-1} ’e artırıldığında ise fotobozunma verimin azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, katalizör miktarı arttıkça, daha fazla elektron-boşluk çiftlerinin oluşumu ile bunlara bağlı olarak fotokatalizde etkili diğer radikal türlerinin de oluşumunun artması ve dolayısıyla reaksiyon veriminin artmasıyla açıklanabilir. Ancak, katalizör miktarındaki daha fazla artış, reaksiyon karışımının bulanıklığını arttırarak, ışığın katalizörün yüzeyine nüfuz etmesini azaltır. Böylece daha yüksek bir katalizör miktarında ise reaksiyon veriminde azalma gözlenir (Çağlar vd., 2021). Ayrıca bu fotobozunmalara ait yalancı birinci dereceden kinetik verileri (k hız sabitleri ve R^2 değerleri) Tablo 2’de verilmiştir. Bütün katalizör dozajlarında KV boyarmaddesine ait hız sabitlerinin ilgili katalizör miktarında RhB’nin hız sabitlerinden daha büyük olduğu belirlenmiştir.

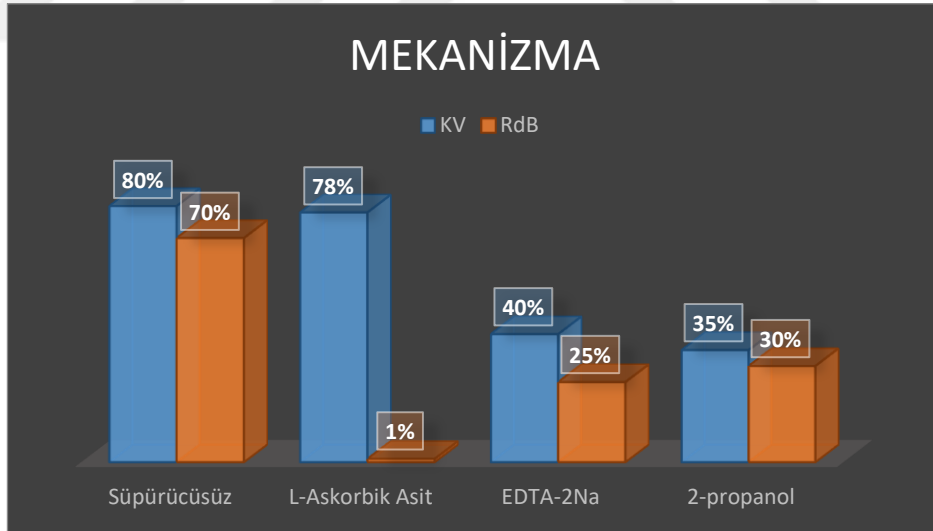


Şekil 5.4. KV ve RhB’nin fotobozunmasına katalizör miktarının etkisi ve kinetiği

Tablo 5.2. Farklı katalizör miktarının varlığında fotobozunmalara ait kinetik verileri

Numune	KV		RdB	
	k (dak ⁻¹)	R ²	k (dak ⁻¹)	R ²
10 mgL ⁻¹	0,00915	0,9998	0,00563	0,9994
25 mgL ⁻¹	0,01371	0,9996	0,01011	0,9998
50 mgL ⁻¹	0,01157	0,9997	0,00944	0,9995

Fotokatalizde, süperoksit radikallerinin ($\cdot\text{O}_2^-$), hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) ve boşlukların (h^+) kirleticilerin fotobozunmasında rol alan başlıca reaktif türler oldukları bilinmektedir (Çağlar vd., 2021). Bu sebepten ötürü, KV ve RhB boyarmaddelerinin fotobozunmasına ait sorumlu reaktif tür veya türleri tespit etmek ve olası mekanizmayı önermek için reaktif türleri yakalayan kimyasallar kullanılmıştır. 2-propanol, L-askorbik asit ve etilendiamintetraasetik asit disodyum tuzu sırasıyla hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$), süperoksit radikallerinin ($\cdot\text{O}_2^-$) ve boşlukların (h^+) süpürücüleri olarak kullanılmıştır.

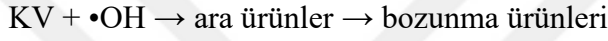
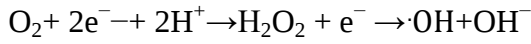
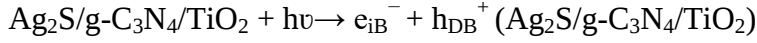


Şekil 5.5. KV ve RhB'nin fotobozunmalarına radikal tutucuların etkisi

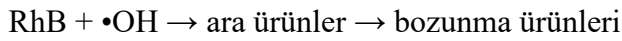
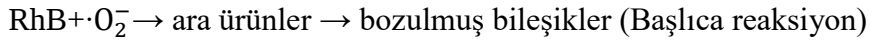
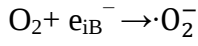
Şekil 5.5, kullanılan radikal tutucuların olmadığı ve bunların kullanıldığı UVA altında KV ve RhB boyarmaddelerinin $\text{Ag}_2\text{S/g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ fotokatalizör üzerinde fotokatalitik bozunmasına ait fotokatalitik verimleri göstermektedir. Bu verilerden KV'nin

fotobozunmasında hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) ve boşlukların (h^+) önemli etkiye sahip olduğu, süperoksit radikallerinin ($\cdot\text{O}_2^-$) ise kaydadeğer etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir. RhB'nin fotobozunmasında ise süperoksit radikallerinin ($\cdot\text{O}_2^-$) başlıca rol oynadığı, hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) ve boşlukların (h^+) ise ikincil bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre iki farklı boyarmadde için önerilen mekanizmalar aşağıdadır.

KV için;



RhB için;



6. SONUÇLAR

TiO₂ ve Ag₂S nanoparçacıkları ile dekore edilmiş grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄) XRD, SEM-EDX ve FTIR teknikleri ile karakterize edildi. Bu verilere göre TiO₂ ve Ag₂S nanoparçacıklarının g-C₃N₄ üzerinde kaplandığı görülmüştür. Ag₂S/g-C₃N₄/TiO₂ katalizör yüzeyinde KV ve RhB boyaalarının bozunma verimleri 120 dakika içerisinde sırasıyla % 72 ve % 68'e ulaşmıştır ve bozunmaların yalancı birinci dereceden kinetik izlediği tespit edilmiştir. Radikal tutucu deneylerinde KV'nin fotobozunmasında hidroksil radikallerinin (.OH) ve boşlukların (h⁺) önemli etkiye sahip olduğu, RhB'nin fotobozunmasında ise süperoksit radikallerinin ($\cdot\text{O}_2^-$) başlıca rol oynadığı belirlenmiştir. Bu çalışmanın diğer fotokataliz çalışmalarına ışık tutacağı öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ago, H. (2015). "CVD growth of high-quality single-layer graphene", *In Frontiers of graphene and carbon nanotubes*, 3-20.
- Ajiboye T.O., Oyewo O.A., and Onwudiwe D.C. (2021) "Adsorption and photocatalytic removal of rhodamine b from wastewater using carbon-based materials", *FlatChem*, 29,100277.
- Lin, P., Moore, D., & Allhoff, F. (2009). "What is nanotechnology and why does it matter?: from science to ethics", *John Wiley & Sons*.
- Aluya, J. (2015). "Nanotechnology implications and global leadership perspectives", *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 10(1), 31-37.
- Alves-Rosa, M. A., Martins, L., Pulcinelli, S. H., and Santilli, C. V. (2013) "Design of microstructure of zirconia foams from the emulsion template properties", *Soft Matter*, 9(2), 550-558.
- Arjunkumar, B., Ramalingam, G., Ramesh, M., Ponraj, J. S., and Rao, K. V. (2020) "Investigation of uni-directional nanorods composed microspheres and branched TiO₂ nanorods towards solar cell application", *Materials Letters*, 273, 127900.
- Ates, H. (2015) "Nano Parçacıklar ve Nano Teller", *GU J Sci Part:C*, 3(1)(437-442).
- Baig, N., Kammakakam, I., and Falath, W. (2021) "Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges", *Materials Advances*, 2(6), 1821-1871.
- Barhoum, A., Shalan, A. E., El-Hout, S. I., Ali, G. A., Abdelbasir, S. M., Abu Serea, E. S., and El-Hout, S. I. (2019). "A broad family of carbon nanomaterials: classification, properties, synthesis, and emerging applications", *Handbook of nanofibers*, 1-40.
- Battula H., Bommi S., Bobde Y., Patel T., Ghosh B., and Jayanty S., (2021) "Distinct rhodamine b derivatives exhibiting dual effect of anticancer activity and fluorescence property", *Journal Of Photochemistry And Photobiology* , 6, 100026.
- Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M., and Molecules, F.R (2019) "The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical–physical applications to nanomedicine", *Molecules*, 25, 112.
- Bollhorst, T., Rezwan, K., and Maas, M. (2017) "Colloidal capsules: nano- and microcapsules with colloidal particle shells", *Chemical Society Reviews*, 46 (8), 2091-2126.

- Brites, C. D. S., Lima, P. P., Silva, N. J. O., Millan, A., Amaral, V. S., Palacio, F., and Carlos, L. D. (2012) "Thermometry at the nanoscale", *Nanoscale*, 4(16), 4799-4829.
- Cargnello, M., Doan-Nguyen, V. V., Gordon, T. R., Diaz, R. E., Stach, E. A., Gorte, R. J., and Murray, C. B. (2013) "Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts", *Science*, 341(6147), 771-773.
- Carp, O., Huisman, C. and Reller, A. (2004) "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1-2), 33-177.
- Chakrabarti, S., Adak, S., and Bandyopadhyay, A. (2022) "Composite tiles from waste plastics and fly-ash: modelling the influence of composition on mechanical and physical properties", *International Journal of Materials Engineering Innovation*, 13(1), 43-57.
- Chen D., Sivakumar M., and Ray A. K., (2008), "heterogeneous photocatalysis in environmental remediation", *Dev. Chem. Eng. Miner. Process*, 8(5/6), 505-550.
- Chen, G., Tian, F., Zhang, Y., Zhang, Y., Li, C., and Wang, Q. (2013) "Tracking of transplanted human mesenchymal stem cells in living mice using near-infrared Ag₂S quantum dots", *Advanced Functional Materials*, 24 (17), 2481-2488.
- Chen, M., Xie, Y., Lu, J., Xiong, Y., Zhang, S., Qian, Y., and Liu, X. (2002) "Synthesis of rod-, twinrod-, and tetrapod-shaped CdS nanocrystals using a highly oriented solvothermal recrystallization technique", *Journal of Materials Chemistry*, 12(3), 748-753.
- Chen, X., and Mao, S. S. (2007) "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications", *Chemical reviews*, 107(7), 2891-2959.
- Cheng, K., Zhang, X.-S., An, J., Li, C., Zhang, R.-Y., Ye, R., Ye, B.-J., Liu, B., and Zhao, Y.-D. (2019) "Hitherto unexplored photodynamic therapy of Ag₂S and enhanced regulation based on polydopamine in vitro and vivo", *Chemistry – A European Journal*, 25 (31), 7553-7560.
- Chenghao, L., Guihuan, C., Bing, Y., and Hailin, C. (2018) "Recent Advances of Low Biological Toxicity Ag₂S QDs for biomedical application", *Advanced Engineering Materials*, 0 (0), 1700940.
- Cho, I. S., Chen, Z., Forman, A. J., Kim, D. R., Rao, P. M., Jaramillo, T. F., and Zheng, X. (2011) "Branched TiO₂ nanorods for photoelectrochemical hydrogen production", *Nano letters*, 11(11), 4978-4984.
- Cirera, A. (2000) "New technologies and their characterization for nanostructured TiO₂ gas sensor devices", PhD. Thesis, *Universitat de Barcelona*, Barcelona.

- Danks, A. E., Hall, S. R., and Schnepp, Z. J. M. H. (2016) “The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis”, *Materials Horizons*, 3(2), 91-112.
- de Coelho Escobar, C., and Dos Santos, J. H. Z. (2014) “Effect of the sol–gel route on the textural characteristics of silica imprinted with rhodamine b”, *Journal of separation science*, 37(7), 868-875.
- Dinh, C. T., Nguyen, T. D., Kleitz, F., and Do, T. O. (2009) “Shape-controlled synthesis of highly crystalline titania nanocrystals”, *ACS nano*, 3(11), 3737-3743.
- Doh, H., Hwang, S., Kim, S. (2016) “Size-tunable synthesis of nearly monodisperse Ag₂S nanoparticles and size-dependent fate of the crystal structures upon cation exchange to AgInS₂ nanoparticles”, *Chemistry of Materials*, 28 (22), 8123-8127.
- Dong, H., Guo, X., Yang, C., and Ouyang, Z. (2018) “Synthesis of g-C₃N₄ by different precursors under burning explosion effect and its photocatalytic degradation for tylosin”, *Appl. Catal. B Environ.* 230, 65–76.
- Dong, W., Gao, H., Dong, Z., Zheng, Z., Wu, Y., Zhu, X., and Liu, Y. (2022) “Photocatalytic applications of heterostructure Ag₂S/TiO₂ nanotube arrays for U (VI) reduction and phenol degradation”, *Journal of Solid State Chemistry*, 310, 123010.
- Du, Y., Xu, B., Fu, T., Cai, M., Li, F., Zhang, Y., and Wang, Q. (2010) “Near-infrared photoluminescent Ag₂S quantum dots from a single source precursor”, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (5), 1470-1471.
- Dubertret, B., Skourides, P., Norris, D. J., Noireaux, V., Brivanlou, A. H., and Libchaber, A. (2002) “In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles”, *Science*, 298 (5599), 1759-1762.
- Duque, J. S., Madrigal, B. M., Riascos, H., and Avila, Y. P. (2019) “Colloidal metal oxide nanoparticles prepared by laser ablation technique and their antibacterial test”, *Colloids and Interfaces*, 3(1), 25.
- Duyar N., (2015) “Hidrotermal Yöntemle ZnO Üretimi ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*.
- Elghniji, K., Ksibi, M., and Elaloui, E. (2012) “Sol–gel reverse micelle preparation and characterization of N-doped TiO₂: Efficient photocatalytic degradation of methylene blue in water under visible light”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 178-182.
- Gahlot, S., Dappozze, F., Mishra, S., and Guillard, C. (2021) “High surface area g-C₃N₄ and g-C₃N₄-TiO₂ photocatalytic activity under uv and visible light: Impact of individual component”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105587.

- Gannoruwa, A., Ariyasinghe, B., and Bandara, J. (2016) “The mechanism and material aspects of a novel Ag₂O/TiO₂ photocatalyst active in infrared radiation for water splitting”, *Catalysis Science and Technology*, 6(2), 479-487.
- Gaur, M., Misra, C., Yadav, A.B., Swaroop, S., Maolmhuaidh, F.Ó., Bechelany, M., and Barhoum, A. (2021) “Biomedical applications of carbon nanomaterials: Fullerenes, quantum dots, nanotubes, nanofibers, and graphene”, *Materials*, 14, 5978.
- Gui, R., Wan, A., Liu, X., Yuan, W., and Jin, H. (2014) “Water-soluble multidentate polymers compactly coating Ag₂S quantum dots with minimized hydrodynamic size and bright emission tunable from red to second near-infrared region”, *Nanoscale*, 6 (10), 5467-5473.
- Guo, X., Duan, J., Li, C., Zhang, Z., and Wang, W. (2020) “Fabrication of g-C₃N₄/TiO₂ photocatalysts with a special bilayer structure for visible light photocatalytic application”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 599, 124931.
- Hamimed, S., Abdeljelil, N., Landoulsi, A., Chatti, A., Aljabali, A. A., and Barhoum, A. (2022). “Bacterial cellulose nanofibers: biosynthesis, unique properties, modification, and emerging applications”, *Handbook of nanocelluloses: classification, properties, fabrication, and emerging applications*, 1-38.
- Harish, V., Tewari, D., Gaur, M., Yadav, A.B., Swaroop, S., Bechelany, M., Barhoum, A. (2022) “Review on nanoparticles and nanostructured materials: Bioimaging, biosensing, drug delivery, tissue engineering, antimicrobial, and agro-food applications”, *Nanomater*, 12, 457.
- Hasan, S. (2015) “A Review on Nanoparticles: Their Synthesis and Types”, *Res. J. Recent Sci*, 4, 1–3.
- He, R., Zhou, J., Fu, H., Zhang, S., and Jiang, C. (2018). “Room-temperature in situ fabrication of Bi₂O₃/g-C₃N₄ direct Z-scheme photocatalyst with enhanced photocatalytic activity”, *Applied Surface Science*, 430, 273-282.
- Hocaoglu, I., Demir, F., Birer, O., Kiraz, A., Sevrin, C., Grandfils, C., and Yagci Acar, H. (2014) “Emission tunable, cyto/hemocompatible, near-IR-emitting Ag₂S quantum dots by aqueous decomposition of DMSA”, *Nanoscale*, 6(20), 11921-11931.
- Hong, G., Robinson, J. T., Zhang, Y., Diao, S., Antaris, A. L., Wang, Q., and Dai, H. (2012) “In vivo fluorescence imaging with Ag₂S quantum dots in the second near-infrared region”, *Angewandte Chemie International Edition*, 51(39), 9818-9821
- Hurst, S. J., Payne, E. K., Qin, L., and Mirkin, C. A. (2006) “Multisegmented one-dimensional nanorods prepared by hard-template synthetic methods”, *Angewandte Chemie International Edition*, 45(17), 2672-2692.

- Ijaz, I., Gilani, E., Nazir, A., and Bukhari, A. (2020) “Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles”, *Taylor Fr*, 13, 59–81.
- Ismail, R. A., Mohsin, M. H., Ali, A. K., Hassoon, K. I., and Erten-Ela, S. (2020) “Preparation and characterization of carbon nanotubes by pulsed laser ablation in water for optoelectronic application”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 119, 113997.
- Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y.S., Dufresne, A., and Danquah, M.K. (2018) “Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations”, *Beilstein J.*, 9, 1050–1074.
- Jeevanandam, J., Ling, J. K. U., Tiong, M., Barhoum, A., San Chan, Y., Acquah, C., and Danquah, M. K. (2022). “Nanocelluloses: Sources, types, unique properties, Market, and regulations”, *Handbook of Nanocelluloses: Classification, Properties, Fabrication, and Emerging Applications*, 4(5), 1.
- Jeong, S., Achermann, M., Nanda, J., Ivanov, S., Klimov, V. I., and Hollingsworth, J. A. (2005). “Effect of the thiol–thiolate equilibrium on the photophysical properties of aqueous CdSe/ZnS nanocrystal quantum dots”, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (29), 10126-10127.
- Jiang, P., Tian, Z.-Q., Zhu, C.-N., Zhang, Z.-L., and Pang, D.-W. (2012) “Emission-tunable near-infrared Ag₂S quantum dots”, *Chemistry of Materials*, 24 (1), 3-5.
- Jones, A. C., and Hitchman, M. L. (2009) “Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications”, *Royal society of chemistry*.
- Hashimoto, K., Irie, H., and Fujishima, A. (2005) “TiO₂ Photocatalysis: A historical overview and future prospects”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12), 8269–8285.
- Kanama, D. (2007) “EU nanoroadmap: issues and outlook for technology roadmaps in the nanotechnology field”, *NISTEP Science and Technology Foresight Center*.
- Karki, K., Gnanasekar, K. I., and Rambabu, B. (2006) “Nanostructure semiconductor oxide powders and thin films for gas sensors”, *Appl. Sur. Sci*, 399, 193.
- Khan, I., Saeed, K., and Khan, I. (2019) “Nanoparticles: Properties, applications and toxicities”, *Arab. J. Chem*, 12, 908–931.
- Kong, L., Liu, W., Chu, X., Yao, Y., Zhu, P., and Ling, X. (2015) “Glutathione-directed synthesis of luminescent Ag₂S nanoclusters as nanosensors for copper(ii) ions and temperature”, *RSC Advances*, 5(98), 80530-80535.

- Kumar, P. S., Sundaramurthy, J., Sundarajan, S., Babu, V. J., Singh, G., Allakhverdiev, S. I., and Ramakrishna, S. (2014) "Hierarchical electrospun nanofibers for energy harvesting, production and environmental remediation", *Energy and environmental science*, 7(10), 3192-3222.
- Landmann, M., Rauls, E. W. G. S., and Schmidt, W. G. (2012) "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 ", *Journal of physics: condensed matter*, 24(19), 195503.
- Lele, A. (2009) "Role of nanotechnology in defence", *Strategic Analysis Strategic Analysis*, 33(2), 229-241.
- Li, C., Sun, Z., Xue, Y., Yao, G., and Zheng, S. (2016) "A facile synthesis of g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ hybrid photocatalysts by sol-gel method and its enhanced photodegradation towards methylene blue under visible light", *Advanced Powder Technology*, 27(2), 330-337.
- Li, C., Zhang, Y., Wang, M., Zhang, Y., Chen, G., Li, L., Wu, D., and Wang, Q. (2014) "In vivo real-time visualization of tissue blood flow and angiogenesis using Ag_2S quantum dots in the NIR-II window", *Biomaterials*, 35(1), 393-400.
- Li, N., Wang, Z., Zhao, K., Shi, Z., Gu, Z., and Xu, S. (2010) "Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method", *Carbon*, 48(1), 255-259.
- Li, W., Liu, J., and Zhao, D. (2016) "Mesoporous materials for energy conversion and storage devices", *Nature Reviews Materials*, 1(6), 1-17.
- Liang, F., Shimizu, T., Tanaka, M., Choi, S., and Watanabe, T. (2012) "Selective preparation of polyhedral graphite particles and multi-wall carbon nanotubes by a transferred arc under atmospheric pressure", *Diamond and Related Materials*, 30, 70-76.
- Liang, F., Tanaka, M., Choi, S., and Watanabe, T. (2017) "Formation of different arc-anode attachment modes and their effect on temperature fluctuation for carbon nanomaterial production in DC arc discharge", *Carbon*, 117, 100-111.
- Lieber, C. M., and Chen, C. C. (1994) "Preparation of fullerenes and fullerene-based materials", *In Solid state physics*, 48, 109-148.
- Liu, X., Zhu, L., Wang, X., and Meng, X. (2020) "One-step synthesis of $\text{Ag}_2\text{S}-\text{TiO}_2$ and its photocatalytic degradation of ethyl paraben wastewater", *Environmental Science and Pollution Research*, 27(12), 13590-13598.
- Liu, X., Zhu, L., Wang, X., and Meng, X. (2020a) "Photocatalytic degradation of wastewater by molecularly imprinted $\text{Ag}_2\text{S}-\text{TiO}_2$ with high-selectivity", *Scientific Reports*, 10(1), 1-10.
- Liu, Y., Goebel, J., and Yin, Y. (2013) "Templated synthesis of nanostructured materials", *Chemical Society Reviews*, 42(7), 2610-2653.

- Lyu, H., Gao, B., He, F., Ding, C., Tang, J., and Crittenden, J. C. (2017) “Ball-milled carbon nanomaterials for energy and environmental applications”, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(11), 9568-9585.
- Bonnet, M., Massard, C., Veisseire, P. P., Camares, O., and Awitor, K. O. (2015) “Environmental toxicity and antimicrobial efficiency of titanium dioxide nanoparticles in suspension”, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 6(03), 213-224.
- Machac, P., Cichon, S., Lapcak, L., and Fekete, L. (2020) “Graphene prepared by chemical vapour deposition process”, *Graphene Technology*, 5(1), 9-17.
- Malik, M. A., Wani, M. Y., and Hashim, M. A. (2012) “Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials: 1st Nano Update”, *Arabian journal of Chemistry*, 5(4), 397-417.
- Mamba, G., and Mishra, A. K. (2016) “Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: a new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 347-377.
- Matsumoto, R., Adachi, S., Sadki, E. H. S., Yamamoto, S., Tanaka, H., Takeya, H., and Takano, Y. (2020) “Maskless Patterning of gallium-irradiated superconducting silicon using focused ion beam”, *ACS Applied Electronic Materials*, 2(3), 677-682.
- Meftahi, A., Momeni Heravi, M.E., Barhoum, A., Samyn, P., Najarzadeh, H., and Alibakhshi, S. (2022) “Cellulose Nanofibers”, *Handb. Nanocelluloses*, 233–262.
- Mishra, A., Mehta, A., Basu, S., Shetti, N. P., Reddy, K. R., and Aminabhavi, T. M. (2019) “Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)–based metal-free photocatalysts for water splitting: a review”, *Carbon*, 149, 693-721.
- Mo, Z., She, X., Li, Y., Liu, L., Huang, L., Chen, Z., Zhang, Q., Xu, H., and Li, H. (2015) “Synthesis of gC₃N₄ at different temperatures for superior visible/uv photocatalytic performance and photoelectrochemical sensing of MB solution”, *RSC Adv.* 5, 101552–101562
- Munro, A. M., Jen-La Plante, I., Ng, M. S., and Ginger, D. S. (2007) “Quantitative study of the effects of surface ligand concentration on CdSe nanocrystal photoluminescence”, *The Journal of Physical Chemistry*, 111(17), 6220-6227.
- Nam, J. H., Jang, M. J., Jang, H. Y., Park, W., Wang, X., Choi, S. M., and Cho, B. (2020) “Room-temperature sputtered electrocatalyst WSe₂ nanomaterials for hydrogen evolution reaction”, *Journal of Energy Chemistry*, 47, 107-111.
- Nann, T., and Mulvaney, P. (2004) “Single quantum dots in spherical silica particles”, *Angewandte Chemie International Edition*, 43(40), 5393-5396.

- Ngô, C., and Van de Voorde, M. (2014) “Nanotechnology in a nutshell from simple to complex systems”, *Atlantis Press*, Paris.
- Nguyen, T. D., Mao, S., Yeh, Y. W., Purohit, P. K., and McAlpine, M. C. (2013) “Nanoscale flexoelectricity”, *Advanced Materials*, 25(7), 946-974.
- Ong, W.J., Tan, L.L., Ng, Y.H., Yong, S.T., and Chai, S.P. (2016) “Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)- based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability?”, *Chem. Rev.* 116, 7159–7329.
- Ostermann, R., Cravillon, J., Weidmann, C., Wiebcke, M., and Smarsly, B. M. (2011) “Metal–organic framework nanofibers via electrospinning”, *Chemical Communications*, 47(1), 442-444.
- Pal, S. L., Jana, U., Manna, P. K., Mohanta, G. P., and Manavalan, R. (2011) “Nanoparticle: An overview of preparation and characterization”, *Journal of applied pharmaceutical science*, 228-234.
- Paramasivam, G., Palem, V.V., Sundaram, T., Sundaram, V., Kishore, S.C., and Bellucci, S. (2021) “Nanomaterials: Synthesis and applications in theranostics”, *Nanomaterials*, 11, 3228
- Parashar, M., Shukla, V. K., and Singh, R. (2020) “Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(5), 3729-3749.
- Park, H., Reddy, D. A., Kim, Y., Lee, S., Ma, R., Lim, M., and Kim, T. K. (2017) “Hydrogenation of 4-nitrophenol to 4-aminophenol at room temperature: boosting palladium nanocrystals efficiency by coupling with copper via liquid phase pulsed laser ablation”, *Applied Surface Science*, 401, 314-322.
- Patnaik, S., Sahoo, D. P., and Parida, K. (2018) “An overview on Ag modified g-C₃N₄ based nanostructured materials for energy and environmental applications”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1297-1312.
- Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., and Dionysiou, D. D. (2012) “A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349.
- Pileni, M. P., Motte, L., Billoudet, F., Mahrt, J., and Willig, F. (1997). “Nanosized silver sulfide particles: characterization, self-organization into 2D and 3D superlattices”, *Materials Letters*, 31(3), 255-260.
- Pimpin, A., and Srituravanich, W. (2012) “Review on micro-and nanolithography techniques and their applications”, *Engineering Journal*, 16(1), 37-56.

- Poolakkandy, R. R., and Menamparambath, M. M. (2020) “Soft-template-assisted synthesis: a promising approach for the fabrication of transition metal oxides”, *Nanoscale Advances*, 2(11), 5015-5045.
- Rajendran, R., Vignesh, S., Sasireka, A., Suganthi, S., Raj, V., Baskaran, P., and AlFaify, S. (2021) “Designing Ag₂O modified g-C₃N₄/TiO₂ ternary nanocomposites for photocatalytic organic pollutants degradation performance under visible light: Synergistic mechanism insight”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 629, 127472.
- Reddy, K.R., Reddy, C.H.V., Nadagouda, M.N., Shetti, N.P., Jaesool, S., and Aminabhavi, T.M. (2019) “Polymer graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based semiconducting nanostructured materials: synthesis methods, properties and photocatalytic applications”, *J. Environ. Manag.* 238, 25–40.
- Richardson J.T. (1992) “Principles of catalyst development”, *University Of Houston*, Houston ,Texas,1-15.
- Ring, E., and Ammer, K. (2012) “Infrared thermal imaging in medicine”, *Physiological measurement*, 33(3), 33.
- Ruiz, D., Mizrahi, M., Santos, H. D. A., Jaque, D., Jones, C. M. S., Marqués-Hueso, J., Jacinto, C., Requejo, F. G., Torres-Pardo, A., González-Calbet, J. M., and Juárez, B. H. (2019) “Synthesis and characterization of Ag₂S and Ag₂S /Ag₂ (S,Se) NIR nanocrystals”, *Nanoscale*, 11(18), 9194-9200.
- Ruiz, D., Mizrahi, M., Santos, H. D. A., Jaque, D., Jones, C. M. S., Marqués-Hueso, J., Jacinto, C., Requejo, F. G., Torres-Pardo, A., González-Calbet, J. M., and Juárez, B. H. (2019) “Synthesis and characterization of Ag₂S and Ag₂S/Ag₂(S,Se) NIR nanocrystals”, *Nanoscale*, 11(18), 9194-9200.
- Schulz, J., Hohenberg, H., Pflücker, F., Gärtner, E., Will, T., Pfeiffer, S., and Wittern, K. P. (2002) “Distribution of sunscreens on skin”, *Advanced drug delivery reviews*, 54, 157-163.
- Shah, K. A., and Tali, B. A. (2016) “Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 67-82.
- Shen, Y., Lifante, J., Ximendes, E., Santos, H. D., Ruiz, D., Juárez, B. H., and Del Rosal, B. (2019). “Perspectives for Ag₂S NIR-II nanoparticles in biomedicine: from imaging to multifunctionality”, *Nanoscale*, 11(41), 19251-19264.
- Sheng, Y., Wei, Z., Miao, H., Yao, W., Li, H., and Zhu, Y. (2019) “Enhanced organic pollutant photodegradation via adsorption/photocatalysis synergy using a 3D g-C₃N₄/TiO₂ free-separation photocatalyst”, *Chemical Engineering Journal*, 370, 287-294.

- Soleimani Zohr Shiri, M., Henderson, W., and Mucalo, M. R. (2019) “A review of the lesser-studied microemulsion-based synthesis methodologies used for preparing nanoparticle systems of the noble metals, Os, Re, Ir and Rh”, *Materials*, 12(12), 1896.
- Son, H. H., Jeong, U., Seo, G. H., and Kim, S. J. (2016) “Oxidation effect on the pool boiling critical heat flux of the carbon steel substrates”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 93, 1008-1019.
- Souza, D. C. S. D. (2021) “Desenvolvimento de agente multifuncional fotocatalítico à base de partículas de TiO₂ para aplicação em materiais de uso hospitalar”, 1-79.
- Su, S. S., and Chang, I. (2018) “Review of production routes of nanomaterials”, *Commercialization of nanotechnologies—a case study approach*, 15-29.
- Sugimoto, T., Zhou, X., and Muramatsu, A. (2003) “Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel–sol method: 3. formation process and size control”, *Journal of colloid and interface science*, 259(1), 43-52.
- Szabó, Z., Volk, J., Fülöp, E., Deák, A., and Bársony, I. (2013) “Regular ZnO nanopillar arrays by nanosphere photolithography”, *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 11(1), 1-7.
- Szczeńniak, B., Borysiuk, S., Choma, J., and Jaroniec, M. (2020) “Mechanochemical synthesis of highly porous materials”, *Materials Horizons*, 7(6), 1457-1473.
- Tang, R., Xue, J., Xu, B., Shen, D., Sudlow, G. P., and Achilefu, S. (2015) “Tunable ultrasmall visible-to-extended near-infrared emitting silver sulfide quantum dots for integrin-targeted cancer imaging”, *ACS Nano*, 9(1), 220-230.
- Tang, T., Zhang, T., Li, W., Huang, X., Wang, X., Qiu, H., and Hou, Y. (2019) “Mesoporous N-doped graphene prepared by a soft-template method with high performance in Li–S batteries”, *Nanoscale*, 11(15), 7440-7446.
- Tay, Q., Kanhere, P., Ng, C.F., Chen, S., Chakraborty, S., Huan, A.C.H., Sum, T.C., Ahuja, R., and Chen, Z. (2015) “Defect engineered g-C₃N₄ for efficient visible light photocatalytic hydrogen production”, *Chem. Mater.* 27, 4930–4933.
- Tseng, T. K., Lin, Y. S., Chen, Y. J., and Chu, H. (2010) “A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal”, *International journal of molecular sciences*, 11(6), 2336-2361.
- Umar, M., and Aziz, H. A. (2013). “Photocatalytic degradation of organic pollutants in water”, *Organic pollutants-monitoring, risk and treatment*, 8, 196-197.
- Vogel, R., Hoyer, P., and Weller, H. (1994) “Quantum-sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors”, *The Journal of Physical Chemistry*, 98(12), 3183-3188.

- Wal, R. L. V., Berger, G. M., and Ticich, T. M. (2003) “Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes and nanofibers”, **In *Seventh International Workshop on Microgravity Combustion and Chemically Reacting Systems***.
- Wang, C., Wang, Y., Xu, L., Zhang, D., Liu, M., Li, X., Sun, H., Lin, Q., and Yang, B. (2012) “Facile aqueous-phase synthesis of biocompatible and fluorescent Ag₂S nanoclusters for bioimaging: tunable photoluminescence from red to near infrared”, **Small**, 8(20), 3137-3142.
- Wang, X., Blechert, S., and Antonietti, M., (2012) “Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis”, **ACS Catal**, 2, 1596–1606.
- Wang, X., Li, Z., Shi, J., and Yu, Y. (2014) “One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanowires, nanorods and nanobelts”, **Chemical reviews**, 114(19), 9346-9384.
- Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J.M., Domen, K., and Antonietti, M., (2009) “A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light”, **Nat. Mater**, 8, 76–80.
- Wender, H., Migowski, P., Feil, A. F., Teixeira, S. R., and Dupont, J. (2013) “Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends”, **Coordination Chemistry Reviews**, 257(17-18), 2468-2483.
- Wu, C., Zhang, Y., Li, Z., Li, C., and Wang, Q. (2016) “A novel photoacoustic nanoprobe of ICG@PEG-Ag₂S for atherosclerosis targeting and imaging in vivo”, **Nanoscale**, 8(25), 12531-12539.
- Wu, P.-J., Yu, J.-W., Chao, H.-J., and Chang, J.-Y. (2014) “Silver-based metal sulfide heterostructures: Synthetic approaches, characterization, and application Prospects”, **Chemistry of Materials**, 26(11), 3485-3494.
- Wu, Z. S., Ren, W., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., Liu, B., and Cheng, H. M. (2009) “Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation”, **ACS nano**, 3(2), 411-417.
- Xu, J., Fujitsuka, M., Kim, S., Wang, Z., and Majima, T. (2019) “Unprecedented effect of CO₂ calcination atmosphere on photocatalytic H₂ production activity from water using g-C₃N₄ synthesized from triazole polymerization”, **Appl. Catal. B Environ.** 241, 141–148.
- Xu, K., and Chen, J. (2020) “High-resolution scanning probe lithography technology: a review”, **Applied Nanoscience**, 10(4), 1013-1022.
- Yadav, S. K., and Jeevanandam, P. (2015) “Synthesis of Ag₂S–TiO₂ nanocomposites and their catalytic activity towards rhodamine b photodegradation”, **Journal of Alloys and Compounds**, 649, 483-490.

- Yadav, T. P., Yadav, R. M., and Singh, D. P. (2012) “Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites”, *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3), 22-48.
- Yan, K., Qiu, Y., Chen, W., Zhang, M., and Yang, S. (2011) “A double layered photoanode made of highly crystalline TiO₂ nanooctahedra and agglutinated mesoporous TiO₂ microspheres for high efficiency dye sensitized solar cells”, *Energy and Environmental Science*, 4(6), 2168-2176.
- Yang, J., Duan, X., Guo, W., Li, D., Zhang, H., and Zheng, W. (2014) “Electrochemical performances investigation of NiS/rGO composite as electrode material for supercapacitors”, *Nano Energy*, 5, 74-81.
- Yi, S., Dai, F., Zhao, C., and Si, Y. (2017) “A reverse micelle strategy for fabricating magnetic lipase-immobilized nanoparticles with robust enzymatic activity”, *Scientific reports*, 7(1), 1-9.
- Yin, Z. F., Wu, L., Yang, H. G., and Su, Y. H. (2013) “Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide”, *Physical chemistry chemical physics*, 15(14), 4844-4858.
- Yingqi, M., Jin, L., Jun, Cai., Lian, Z., Yinhai, L., and Qimin, M. (2022) “Z-scheme g-C₃N₄/ZnS heterojunction photocatalyst: One-pot synthesis, interfacial structure regulation, and improved photocatalysis activity for bisphenol A”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 653, 130027.
- Zainab, N. J. (2015) “Synthesis of TiO₂ nanoparticles by sol-gel method using laser ablation for nano paint application”, PhD thesis, *Physics Department*, University of Baghdad.
- Zhang, D., Xu, G., and Chen, F. (2015) “Hollow spheric Ag–Ag₂S/TiO₂ composite and its application for photocatalytic reduction of Cr (VI)”, *Applied Surface Science*, 351, 962-968.
- Zhang, D., Ye, K., Yao, Y., Liang, F., Qu, T., Ma, W., and Watanabe, T. (2019) “Controllable synthesis of carbon nanomaterials by direct current arc discharge from the inner wall of the chamber”, *Carbon*, 142, 278-284.
- Zhang, H., Hyun, B.-R., Wise, F. W., and Robinson, R. D. (2012) “A generic method for rational scalable synthesis of monodisperse metal sulfide nanocrystals”, *Nano Letters*, 12(11), 5856-5860.
- Zhang, J., Chaker, M., and Ma, D. (2017) “Pulsed laser ablation based synthesis of colloidal metal nanoparticles for catalytic applications”, *Journal of colloid and interface science*, 489, 138-149.
- Zhang, Y., Zhao, N., Qin, Y., Wu, F., Xu, Z., Lan, T., Cheng, Z., Zhao, P., and Liu, H. (2018) “Affibodyfunctionalized Ag₂S quantum dots for photoacoustic imaging of epidermal growth factor receptor overexpressed tumors”, *Nanoscale*, 10(35), 16581-16590.

- Zhang, Y.W., Liu, J.H., Wu, G., and Chen, W. (2012) “Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production”, *Nanoscale*, 4, 5300–5303.
- Zhao, J., Zhong, D., and Zhou, S. (2018) “NIR-I-to-NIR-II fluorescent nanomaterials for biomedical imaging and cancer therapy”, *Journal of Materials Chemistry*, 6(3), 349-365.
- Zhao, Z., Ma, Y., Fan, J., Xue, Y., Chang, H., Masubuchi, Y., and Yin, S. (2018) “Synthesis of graphitic carbon nitride from different precursors by fractional thermal polymerization method and their visible light induced photocatalytic activities”, *J. Alloys Compd*, 735, 1297–1305.

