

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bi₂S₃ NANOÇUBUKLARI DEKORE EDİLMİŞ BENTONİT
NANOKOMPOZİTİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE
FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI**

Selin ERSOY

Danışman: Prof. Dr. Sema ÇAĞLAR

Nanobilim ve Nanoteknoloji

ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2022

Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Bi₂S₃ NANOÇUBUKLARI DEKORE EDİLMİŞ BENTONİT NANOKOMPOZİTİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI

Selin ERSOY

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

Danışman: Prof. Dr. Sema ÇAĞLAR

Bu çalışmada, Bi₂S₃ nanoçubukların görünür bölge ışınları altındaki fotokatalitik performansını arttırmak için Bi₂S₃ nanoçubuklarının bentonit üzerine dekore edilmesiyle bentonit-Bi₂S₃ nanokompozitini hazırladık. Ham bentonit, Bi₂S₃ nanoçubuk ve bentonit-Bi₂S₃ nanokompozit numunelerinin yapısal, morfolojik, optik ve elektrokimyasal özellikleri XRD, TEM, SEM-EDX, XPS, UV-DRS, PL, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, kronoamperometri, zeta potansiyeli ve BET teknikleriyle incelendi. Bentonit-Bi₂S₃ nanokompozit ve diğer numunelerin fotokatalitik performansları görünür bölge ışınları altında karşılaştırmalı olarak kristal viyole ve Rodamin B boyalarının fotobozunmasıyla araştırıldı. Elde edilen bentonit-Bi₂S₃ nanokompozitin kristal viyole ve Rodamin B için fotokatalitik bozunma verimlerinin saf Bi₂S₃ nanoçubuklara göre daha iyi olduğu belirlenir. Bentonit-Bi₂S₃ nanokompozit üzerinde boya moleküllerinin fotobozunmasına ait mekanizma önerildi.

2022,73 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Bentonit, Bi₂S₃, fotoparçalanma, karakterizasyon, mekanizma nanoçubuklar

ABSTRACT

Master Thesis

STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS OF Bi₂S₃ NANORODS DECORATED BENTONITE NANOCOMPOSITE

Selin ERSOY

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

Supervisor: Prof. Dr. Sema ÇAĞLAR

In this study, we prepared bentonite-Bi₂S₃ nanocomposite via decoration of Bi₂S₃ nanorods on bentonite for the first time to enhance the photocatalytic performance of Bi₂S₃ nanorods under visible light irradiation. XRD, TEM, SEM-EDX, XPS, UV-DRS, PL, electrochemical impedance spectroscopy, chronoamperometry, zeta potential, and BET techniques were used to compare analysis of structural, morphological, optical, electrochemical and textural properties of raw bentonite, bare Bi₂S₃ nanorods and bentonite-Bi₂S₃ nanocomposite. The photocatalytic performances of bentonite-Bi₂S₃ nanocomposite and bare samples were also investigated and comparatively evaluated by photodegradations of crystal violet and rhodamine B dyes under visible light irradiation. The photocatalytic degradation efficiencies of fabricated bentonite-Bi₂S₃ nanocomposite for crystal violet and rhodamine B were determined more superior compared with those of bare Bi₂S₃ nanorods. A mechanism of dye molecules on bentonite-Bi₂S₃ nanocomposite was suggested.

2022,73 Pages

Keywords: Bentonite, Bi₂S₃ nanorods, Characterization, Photodegradation, Mechanism

TEŞEKKÜR

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

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

Tez çalışmam süresince bana destek veren, Dr. Öğr. Üyesi Agah Oktay ÖZDEMİR'e, Doç.Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR'a, Öğr. Gör. Fatih İÇER'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 destekleyen canım aileme, eşim Sayın Abdul Gani ERSOY'a kızım Asel Duru ERSOY'a ve oğlum Mehmet Akif Ersoy'a sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Selin ERSOY

Şubat, 2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
3. KURAMSAL TEMELLER	7
3.1. Nanoteknoloji.....	7
3.2. Nanomalzemeler	8
3.2.1. Nanomalzemelerin üretim yöntemleri	9
3.2.1.1. Yukarıdan aşağıya doğru (top down).....	10
3.2.1.2. Aşağıdan yukarıya doğru (bottom up)	10
3.2.1.2.1. Sıvı fazda üretim yöntemleri	11
3.2.1.2.1.a. Sol-jel tekniği ile üretim	11
3.2.1.2.1.b. Hidrotermal sentez	12
3.3. Killer	13
3.4. Boyar Maddeler.....	15
3.5. Katalizörler	16
3.5.1. Homojen katalizörler	17
3.5.2. Heterojen katalizörler	17
3.6. Fotokataliz	18
3.6.1. Fotokatalitik bozunma	21
3.6.2. Fotokatalitik bozunmaya etki eden parametreler	21
3.6.2.a. Katalizör cinsi.....	21
3.6.2.b. Katalizör miktarı.....	22

3.6.2.c. Substrat cinsi ve başlangıç konsantrasyonu	23
3.6.2.d. Işık yoğunluğu	24
3.6.2.e. Ortam pH'ı	25
3.6.2.f. İnorganik bileşikler.....	26
4. MATERYAL VE YÖNTEM	27
4.1. Materyal.....	27
4.1.1. Bentonit bizmut sülfür (bent-Bi ₂ S ₃) nanokompozitinin hazırlanması.....	27
4.2. Yöntem	27
4.2.1. Karakterizasyon teknikleri	27
4.2.2. Fotokatalitik bozunma çalışmaları	29
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	30
5.1. Numunelerin XRD Verileri	30
5.2. Numunelerin SEM-FESEM-EDX ve TEM Analizleri.....	31
5.3. Numunelerin XPS Analizi	34
5.4. Numunelerin Yüzey Alanları.....	36
5.5. Numunelerin Zeta Potansiyel Ölçümleri	37
5.6. Numunelerin UV-Görünür Dağınık Yansıma ve Fotoluminesans(PL) Spektrumları	39
5.7. Numunelerin Fotoakım Çalışmaları	41
5.8. Numunelerin Fotokatalitik Performansları	42
5.9. Fotokatalizörün Kararlılığı ve Yeniden Kullanılabilirliği	48
5.10. Mekanizma.....	50
6. SONUÇ	55
KAYNAKLAR.....	59

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1.	Saç Teli (Gümüşderelioğlu, 2007).....	7
Şekil 3.2.	a. 3-D Karbon, elmasın yapısı- sp^3 hibritleşmesi, b. 2-D Karbon, Grafitin geometrik geometrik yapısı- sp^2 hibritleşmesi, c. 1-D Karbon nanotüp, d. 0-D Karbon, fullerenler.....	8
Şekil 3.3.	Nanomalzeme üretimi	10
Şekil 3.4.	Sol-Jel tekniğinin temel adımları ve son ürünlerin şematik gösterimi (Chen, Q. ve Soutar, A. M.,2009).....	12
Şekil 3.5.	Silikatların sınıflandırılması (Bailey, 1980; Rieder vd.,1998).	14
Şekil 3.6.	a. Tetrahedral birim hücre, b. Oktahedral birim hücre (Grim, 1959).....	15
Şekil 3.7.	a. Tetrahedral birim hücre, b. Tetrahedrallerin hegzagonal düzenlenmesi ile oluşan tetrahedral tabakası, c. Oktahedral birim hücre, d. Oktahedral yapıtaşlarının oluşturduğu oktahedral tabakası (Grim, 1968).....	15
Şekil 3.8.	Bazı Sentetik Boyar Maddelerin Kimyasal Yapıları.....	16
Şekil 3.9.	Kimyasal reaksiyona katalizör etkisi (Karaçalı, 2015).	17
Şekil 3.10.	Fotokataliz ve fotosentez arasındaki ilişki	19
Şekil 3.13.	Elektromanyetik spektrum (Taoda, 2008).....	25
Şekil 5.1.	(a) Ham Bentonit, (b) Bi_2S_3 nanoçubuk ve (c) Bent- Bi_2S_3 nanokompozitin XRD kırınım desenleri.....	31
Şekil 5.2.	(a) Ham Bentonit, (b) Bi_2S_3 nanoçubuklar, (c, d, e) Bent- Bi_2S_3 nanokompozitin SEM görüntüleri, (f) Bent- Bi_2S_3 nano kompozitin EDX spektrumu.....	32
Şekil 5.3.	(a-c) Bent- Bi_2S_3 nano kompozitin TEM görüntüleri ve (d) HRTEM görüntüsü	33
Şekil 5.4.	(a) Bent- Bi_2S_3 nano kompozit XPS spektrumu, (b) Bi_{4f} , (c) Si_{2p} ve (d) O_{1s}	35
Şekil 5.6.	Oda sıcaklığında pH'ın bir fonksiyonu olarak numunelerin zeta potansiyel eğrileri.....	38
Şekil 5.7.	(a) UV-Görünür Kubelka-Munk grafikleri, (b) numunelerin bant aralığı enerjileri için $(F(R)hv)^2$ 'ye karşı hv grafiği, (c) Bent- Bi_2S_3 nano kompozitin değerlik bandı XPS ölçümü ve (d) Bent- Bi_2S_3 nano kompozitin bant yapısı diyagramları	40
Şekil 5.8.	Örneklerin PL spektrumları	41
Şekil 5.9.	(a) 0.1-10.000 Hz frekans aralığında fotokatalizörlerin Nyquist grafikleri, (b) 0,5 V ön gerilim uygulayarak fotokatalizörlerin geçici foto akım eğrileri ..	42
Şekil 5.10.	Boyaların bozunması üzerine pH'nın etkisi	43

Şekil 5.11. Başlangıç boya konsantrasyonunun bozunma üzerine etkisi	44
Şekil 5.12. Fotokatalizör miktarının boyaların bozunması üzerine etkisi	45
Şekil 5.13. CV ve RhB'nin Bentonit, Bi_2S_3 nanoçubukları ve Bent- Bi_2S_3 nanokompozit üzerindeki parçalanma verimleri ve yalancı birinci derece kinetik grafikleri	46
Şekil 5.14. Fotokatalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği	49
Şekil 5.15. Bent- Bi_2S_3 fotokatalizörün dördüncü foto bozunmadan sonraki (a) XRD spektrumları, (b) SEM görüntüsü	49
Şekil 5.16. Bent- Bi_2S_3 nanokompozit üzerinde CV ve RhB'nin fotobozunması boyunca reaktif türlerin yakalanma deneyi	50
Şekil 5.17. (a) Fotokatalizörlü ve (b) fotokatalizörsüz tereftalik asidin floresans spektrumları	51
Şekil 5.18. Fotokatalitik reaksiyon mekanizması için önerilen şematik gösterim	53

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. Heterojen ve homojen katalizörlerin kıyaslamalı özellikleri (Örün,2018)... 18	18
Tablo 5.1. Numunelerin yüzey alanı ölçüm verileri 37	37
Tablo 5.2. RhB ve CV'nin fotoparçalanması için görünen yalancı birinci dereceden hız sabitleri ($k_{\text{gör}}$) ve korelasyon katsayıları (R^2). 48	48
Tablo 5.3. Çeşitli Bi_2S_3 katalizörlerinin çeşitli boya ların fotoparçalanmasına karşı fotokatalitik performansının karşılaştırmalı verileri..... 54	54

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
%	Yüzde
e	Elektron
eV	Elektron volt
h^{+}	Boşluk
$h\nu$	Fotonun enerjisi
$\cdot\text{O}_2^{-}$	Süperoksit Radikalleri
$\cdot\text{OH}$	Hidroksil Radikalleri

Kısaltmalar

B	Bentonit
CR	Kongo kırmızısı
CV	Kristal viyole
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
EDTA-2Na	Etilendiamintetraasetik Asit Disodyum Tuzu
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FESEM	Alan Emisyonu Taramalı Elektron Mikroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
FTO	Florin Katkılı Kalay Oksit
IPA	İzopropil Alkol
LA	L-askorbik asit
LDH	Çift Katmanlı Hidroksit Bileşikleri
PL	Fotoluminesans Spektroskopisi
RhB	Rodamin B
SAED	Seçilen Alan Elektron Kırınımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TAA	Tiyoasetamid
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu

UV	Mor Ötesi
UV DRS	UV-Görünür Dağılık Yansıma Spektroskopisi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Toz Kırınımı



1. GİRİŞ

Tekstil, kauçuk, boya, deri, kâğıt ve kozmetik gibi çeşitli endüstriyel alanlar, ciddi su kirliliği ve çevre sorunlarına neden olmasıyla insan sağlığını, su yaşamını ve ekolojik dengeyi ciddi bir şekilde etkileyen toksik boyalar içermektedir (Lellis vd., 2019; Opafola vd., 2021; Piccin vd., 2016; Maiti vd., 2017). Atık su içeren toksik boyaları arıtmak için çökeltme, adsorpsiyon, membran filtrasyon, kimyasal oksidasyon, ultrasonikasyon, biyoredimantasyon ve heterojen fotokataliz gibi çeşitli teknikler son yıllarda kullanılmış ve geliştirilmiştir (Mittal vd., 2021; Khumalo vd., 2019; Menon vd., 2021; Tekin vd., 2020; Giwaa vd., 2021). Bunların arasında heterojen fotokataliz; yüksek verimi, yeniden kullanılabilirliği, operasyonel basitliği, az enerji ihtiyacı, düşük maliyeti, çevre dostu gibi özelliklerinden dolayı çeşitli kirletici ve bunların karışımları için uygulanmaktadır (Zhou vd., 2019; Ahmad vd., 2015; Suresh vd., 2021). Bu sebeple atık sulardaki boya kirleticilerinin uygun ışık kaynakları altında bozunması için büyük ölçüde tercih edilmektedir. Fotokatalitik proseste temel olarak TiO_2 , WO_3 , ZnO , Fe_2O_3 , CuO , ZnS , CdS , SnO_2 ve ZrO_2 gibi yarı iletkenlerin ışınlanmasıyla boya moleküllerini basit zararsız ürünlere indirmek için aktif delikler, hidroksil ve süper oksit radikallerinin üretilmesine dayanır (Shen vd., 2021; Tao vd., 2020; Marzouqi vd., 2021; Chen vd., 2017; Dey ve Das, 2020; Sahu vd., 2019). Ancak bu yarıiletkenlerin sadece UV bölgesi ışınlanmasında uyarılabilen geniş bant aralığı değerleri, görünür ışık, güneş ışığı ve yakın kızılötesi ışıklar gibi hafif ışınlama koşulları altında pratik fotokatalitik uygulamalarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, mükemmel görünür ışık ile fotokatalizörler elde etmek için çeşitli metal veya metal olmayan katkılama, metal kompleksleri veya organik türler ile duyarlılık, uygun yapısal tasarım, asil metal yükleme, yüzey modifikasyonu ve nano boyutlu formların üretimi gibi farklı modifikasyon stratejileri kullanılmıştır. (Shen vd., 2020; Kızıltas vd., 2020; Acedo-Mendoza vd., 2020; Lakhera vd., 2018; Yang vd., 2020). Ancak yukarıda bahsedilen stratejiler çoğunlukla karmaşık deney koşulları ve yüksek maliyetler gerektirir. Bu nedenle, birçok araştırma grubu, titanyum bazlı olmayan fotokatalizör olarak yeni görünür ışıkla çalışan fotokatalizör üretimine büyük önem vermiştir. Özellikle hem A_2B_3 kimyasal formülüne sahip metal kalkojenitler ($\text{A}=\text{As}$, Sb ve Bi ; $\text{B}=\text{S}$, Se ve Te) hem de Bi bazlı yarı iletken malzemeler, fotovoltaik güneş pili, termoelektrik ve fotokatalitik uygulamalarda benzersiz optoelektronik ve fotokimyasal

özellikler son zamanlarda büyük ilgi görmüştür (Sharma ve Khare,2018; Luo vd., 2013). Bunlar arasında bizmut sülfür (Bi_2S_3), dar bant aralığı değeri (1.3eV, görünür ışıkla çalışan özellik), düşük çözünürlüğü ve iyi kimyasal kararlılığı nedeniyle fotokatalitik uygulamalar için ilginç bir yarı iletken malzemedir (Sharma ve Khare,2018; Ayodhya ve Veerabhadram, 2020; Qu vd., 2020; Mousavi vd., 2019; Shen vd., 2020). Bununla birlikte, Bi_2S_3 fotokatalizörün sulu çözeltide kolay toplanması ve diğer birçok nanoparçacık fotokatalizörü gibi yüksek delik-elektron çiftleri rekombinasyon hızı, fotokatalitik performansını düşürür. Üstün görünür ışık absorpsiyon özelliklerini kullanamaz hale getirir ve pratik fotokataliz uygulamalarında yeniden kullanılabilirliğini yok eder. Bi_2S_3 nanoparçacık fotokatalistlerinin dispersiyonunu arttırmak ve fotokatalitik performansını iyileştirmek için, yüksek yüzey alanları, yüksek adsorpsiyon kabiliyeti ve diğer uygun özellikleri nedeniyle katı destek malzemeleri olarak karbon nanotüp, grafen, grafen oksit, aktif karbon zeolit, silika ve killer kullanılmıştır (Zhao vd., 2017; Liu vd., 2015; Chen vd., 2016; Askari vd., 2020; Albuquerque vd., 2008).Hazırlanan fotokatalizör kompozitinin geliştirilmiş performansı, yararlı katalitik aktif bölgelere bağlı olarak hedef moleküllerin artan adsorpsiyon hızı, geliştirilmiş kimyasal stabilite, etkili nanopartiküllerin destek üzerinde düzgün dağılımı ile azaltılmıştır. Çıplak partikül boyutları ile nanomalzemeler karşılaştırıldığında geliştirilmiş yüzey alanı ile ilgili olabilir. Son yıllarda, bir alümina oktahedral tabakayı sandviçleyen iki silika tetrahedral tabakadan oluşan 2:1 tipi katmanlı fillosilikat grubuna ait çoğunlukla montmorillonit içeren bentonit, yüksek adsorpsiyon kabiliyeti, geniş yüzeyi nedeniyle nanoparçacık fotokatalizörünü dekore etmek için umut verici bir platform olarak tercih edilmiştir. Killer düşük maliyet, iyi kimyasal kararlılık, çevre dostu doğa ve kolay bolluğun yanı sıra fotokatalitik aktiviteyi arttırmak için katalitik aktif bölgelere sahip olma alanıdır (Caglar vd.,2018). Bu nedenle bentonit, ZnS /bentonit, CdS /bentonit, TiO_2 /bentonit, MoS_2 /bentonit, In_2O_3 /bentonit, ZnFe_2O_4 /bentonit, BiVO_4 /bentonit gibi yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip yeni nanokompozit fotokatalizörlerin üretimi için Bi_2WO_6 /bentonit, $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ -bentonit bir platform olarak başarıyla kullanılmıştır (Ghiaci vd., 2009; Li vd., 2020; Uddin vd., 2021; Guo vd., 2016; Guo vd., 2019; Qu vd., 2013; Yang vd., 2019; Ma vd., 2016; Ma vd., 2020; Ma vd., 2016). Ancak, bildiğimiz kadarıyla, görünür ışınlama altında hem CV hem de RhB'nin fotokatalitik bozunması için Bi_2S_3 nanoçubuklarla dekore edilmiş bentonit kompozitinin hazırlanmasına ilişkin bir

Çalışma bulunmamaktadır. Yukarıdaki rapor çalışmaların ışığında, ilk kez yeni bir Bi_2S_3 /bentonit nanokompozit fotokatalizör sentezledik ve yapısal, morfolojik, elektronik ve dokusal özelliklerini toz X-ışını Kırınımı (XRD), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı Spektroskopisi (SEM-EDX), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), UV-Görünür dağınık yansıma spektroskopisi (UV DRS), fotolüminesans spektroskopisi (PL), elektrokimyasal empedans spektroskopisi, kronoamperometri, zeta potansiyeli ve saf Bi_2S_3 nanoçubuklarla karşılaştırarak yüzey alanı ölçüm tekniklerini araştırdık. Ayrıca, bentonit- Bi_2S_3 nanokompozit ve Bi_2S_3 nanoçubukların fotokatalitik performansı ve stabilitesi, model kirleticiler olarak hem CV hem de RhB boya moleküllerinin görünür ışık altında fotoparçalanması ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve ardından kinetik çalışmalar yapılmıştır. Uygun parametrelerin belirlenmesi için pH, bentonit- Bi_2S_3 fotokatalizör miktarı ve ilk boya konsantrasyonunun fotoparçalanma verimliliği üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Ek olarak, bentonit- Bi_2S_3 nanokompozit üzerinde boya moleküllerinin fotoparçalanmasına uygun bir mekanizma önermek için reaktif tür yakalama deneyleri yapıldı.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Arumugam vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada, Bi_2S_3 nanoyapılarının (nano çubuklar ve nanopartiküller) farklı morfolojileri, 120°C 'de kısa reaksiyon süreleriyle (10, 20 ve 30 dakika) sentezlenmiştir. Yapılar, reaksiyon süresi arttığında nano çubuklardan nanopartiküllere dönüştürülmüştür. Bi_2S_3 nanoyapıları, başlangıç reaktanları olarak bizmut nitrat ve tiyoüre, reaksiyon ortamı olarak etilen glikol ve reaktif olarak polivinilpirolidon ile oluşturulmuştur. Fotokatalitik aktivite çalışmaları, sentezlenen Bi_2S_3 nano çubuklarının, UV ışınları altında metilen mavisi boya çözeltisinin parçalanmasında mükemmel fotokatalitik performans sergilediğini ortaya koymuştur.

Li vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada, ilk kez yeni Z şeması hetero yapılarının $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Zn-Al LDH}$ nanopartiküllerinin bir mekanik kimyasal yolla sentezini ve metilen mavisi boyasının organik kirletici maddenin bozunması için görünür ışıkla çalışan fotokatalizörler olarak yüksek verimlilik gösterilmiştir. Saf Bi_2S_3 ile karşılaştırıldığında, $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{LDH}$ nanoparçacıklarından büyük ölçüde geliştirilmiş fotokatalitik aktivite gözlenmiştir. Etkin LDH bazlı Z-şeması fotokatalitik sistemlerin mekanik kimyasal yöntemle kolayca hazırlanması çevresel iyileştirmeye çok katkıda bulunabilir.

Vadivel vd. (2015) tarafından yapılan çalışmada, Bi_2S_3 nano çubuklar-grafen kompozit malzeme, basit bir aşamalı çökeltme yöntemi ile sentezlenmiştir. Kristalite, yapısal ve morfolojik özellikler XRD, FESEM, HR-TEM, XPS ve Raman spektroskopisi teknikleri ile incelenmiştir. KŞ'nin fotokatalitik aktivitesi, görünür ışık altında malahit yeşil boya sulu çözeltisinin fotokatalitik degradasyonu ile değerlendirilmiştir. Grafen içeriğinin Bi_2S_3 nano çubuklarının foto elektrokimyasal özelliği üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Bi_2S_3 nano çubukları ve Bi_2S_3 nano çubuklarındaki yük ayırma verimliliğini artıran grafen tabakaları arasındaki sinerjistik etkiye atfedilen BG kompozitinin foto akım ve fotokatalitik özellikleri arttırılmıştır.

Zhou vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada, Yaklaşık 200-400 nm çapında Bi_2S_3 nano kürelerin kestane benzeri desenleri, oda sıcaklığında hazırlanan bir yüzey yoluyla DMF içinde, yüzey aktif maddesi dörütlü amonyum tuzu ile sentezlenmiştir. Elde edilen Bi_2S_3 ürünleri sırasıyla TEM, SEM, XRD, UV-Görünür ve FT-IR ile karakterize edilmiştir.

Zhao vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada, yeni bir Bi_2S_3 mikroküresi, büyük miktarda üre destekli solvo termal yöntemle üretilmiştir. Sentezlenen Bi_2S_3 mikroküresi, XRD, SEM, FT-IR ve termal gravimetrik analiz ve DTA-TG ile karakterize edilmiştir. Daha sonra, Bi_2S_3 mikroküresinin fotokatalitik performansları, görünür ışıktaki metil oranj simülasyonu çözeltisinin fotokatalitik degradasyonu ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar, Bi_2S_3 mikroküresinin, ayrışma oranı 180 dakika içinde %91,07'ye ulaşabilen sulu çözeltilerden metil oranjın uzaklaştırılması için potansiyel düşük maliyetli bir kataliz olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Bu çalışma, güneş enerjisine dönüşüm ve çevre kirliliğinde değerli bir aday olarak kullanılabilen görünür ışığa duyarlı Bi_2S_3 mikroküresinin fotokatalitik üretimi için basit bir yaklaşım olduğunu göstermiştir.

Chao vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, Bi_2S_3 / BiOCl kompozitleri, kolay bir poliol geri akış işlemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünler, SEM, TEM, XRD, UV-Görünür DRS ile karakterize edilmiştir. Burada, yeni bir Bi_2S_3 / BiOCl nanokompozit filmi FTO (Flor Doped Kalay Oksit) substrat üzerine bırakılarak bir bağlantı oluşturulmuştur. Sonuçlar, Bi_2S_3 / BiOCl kompozitlerine dayanan yeni foto dedektör tipinin yeni nesil yüksek performanslı optoelektronik cihazlarda büyük potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Tartışılan algılama mekanizmasına göre, iyi optoelektronik performans Bi_2S_3 / BiOCl kompozitlerinin yanı sıra FTO elektrotları ve Bi_2S_3 / BiOCl ürünleri arasındaki kuantum bağlantısına bağlanabilmiştir.

Phuruangrat vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada, Bizmut sülfid nanoçubukları ve nano yapılandırılmış çiçekler, sırasıyla 1 ve 2 ml %65 HNO_3 içeren bizmut nitrat pentahidrat ve tiyoüre çözeltilerinin hidrotermal reaksiyonu ile sentezlenmiştir. X-ışını kırınımı (XRD), seçilen alan elektron kırınımı, alan emisyonu taramalı elektron mikroskopisi (FESEM), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) ve yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) kullanılarak ürünler kristal biçimde Bi_2S_3 olarak belirtilmiştir. Nanoçubukların ve nanoçubukların çiçek benzeri kümelerinin şekillerinde, nanoçubukların büyüme yönünde olmuştur.

Velanganni vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada, oldukça şeffaf hetero yapıları Bi_2S_3 / ZnO yarı iletken ince filmler, çeşitli çökeltme döngülerine sahip bir ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu ve kimyasal banyo biriktirme ile başarılı bir şekilde

üretiştir. Bi_2S_3 / ZnO ince filmleri, (XRD), UV-Görünür spektroskopisi, SEM, EDAX ve HRTEM ile karakterize edilmiştir. Hetero yapılandırılmış Bi_2S_3 / ZnO ince filmleri, metilen mavisi boya bozunması için görünür hafif fotokatalizler için kullanılmıştır. Hetero yapılandırılmış nano fotokatalizörler, elektron boşluğunun etkisi ve fotokatalitik aktivitenin artmasına yol açarak küçük rekombinasyon oranlarına yönelmiştir.

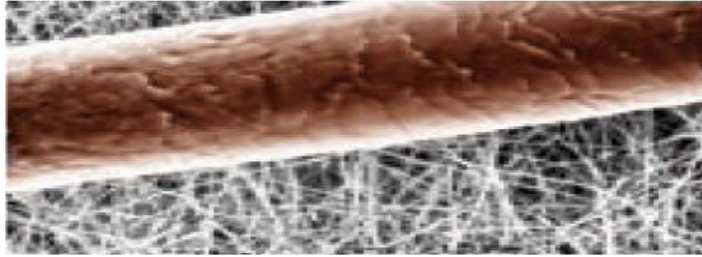
Liu vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada, yeni fotokatalizör Bi_2S_3 / TiO_2 / RGO kompozitleri, kolay bir solvotermal yöntem ile başarılı bir şekilde imal edilmiştir. Sonuçlar, Bi_2S_3 'ün görünür ışık altında etkinleştirilebilen optik bir filtre olarak işlev görebildiğini doğrulamıştır. Grafen elektronların ayrılması için iletken elektron kanalları sağlayabilir ve elektronların ve boşlukların rekombinasyonunu engelleyebilir. Bi_2S_3 / TiO_2 / RGO kompozitleri, TiO_2 nanopartiküllerine göre fotokatalitik verimde yaklaşık 3 kat artışla, belirtilen fotokatalizörler arasında en yüksek fotokatalitik aktiviteyi göstermiştir.

3. KURAMSAL TEMELLER

3.1. Nanoteknoloji

Bilim insanları, eski zamanlardan bu yana yaşamı kolaylaştırmak için fazlasıyla araştırma yapmaktadır. Bu araştırmalar da genelde büyük malzemelerden başlar. Nano teknolojinin keşfedilmesiyle, yeni icatlardaki malzemeler istenilen boyutta küçültülebilmektedir. Tüm bilim dalları için yeni bir keşif olacaktır (Karahaneler, 2014). Nanoteknoloji ile birlikte sanayi, bilişim teknolojileri, sağlık sektörü gibi birçok alanda yeni ürünler geliştirilecektir (Yazıcı, 2009). Bu sayede boyutları küçük olup hafif, sağlam, kaliteli, uzun ömürlü ve ucuz ürünler elde edilecektir. (Baykara vd., 2010).

Yunancadan gelen “nano” kelimesi “hiç” ya da “hiçlik” anlamına gelmektedir. Ayrıca “nano” kelimesi “küçük yaşlı adam veya cüce” anlamı da içermektedir (Çıracı, 2005). Nano birimi fiziksel büyüklük olarak bir milyarda birine yani metrenin milyarda birine eşittir. İnsan saç teli çapının 10 binde bir uzunluğu bir nanometreye denk düşmektedir. 100 veya 1000 atomun bir araya gelmesiyle nano ölçekte bir nesne meydana gelir (Çıracı, 2005).



Şekil 3.1. Saç Teli (Gümüşderelioğlu, 2007).

Nano teknoloji doğadaki atomik dizilimi taklit eder. Nano teknoloji sayesinde atomlar veya moleküller tek tek alınıp incelenerek her istenen ürün yapılabilir. Genel olarak nano teknoloji; çeşitli araçların, malzemelerin ve yapıların moleküler düzeyde işlenmesi, oluşturulması ve yönlendirilmesidir (Kut ve Güneşoğlu, 2005).

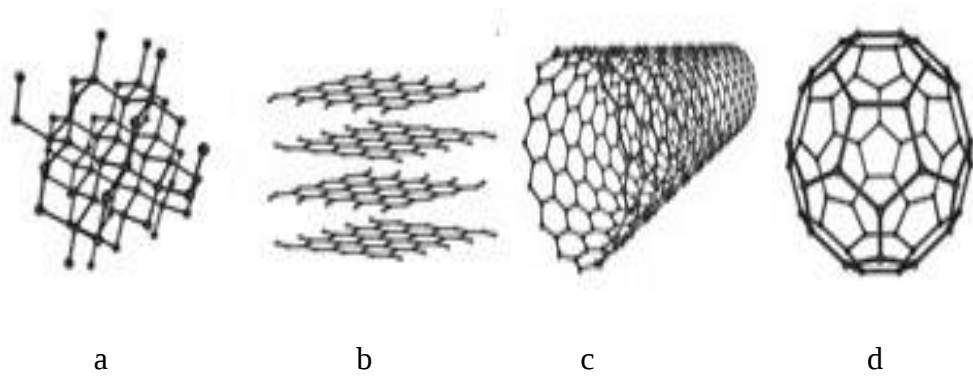
Nano parçacıklar gözle görülemeyecek kadar küçüktür hatta virüslerden bile çok daha küçüktür. Bundan dolayı başka nesnelerde geçerli olan fiziksel ve kimyasal yasalar nano yapılarındaki nesnelerde geçerli değildir. (Vural, 2003).

3.2. Nanomalzemeler

Kullanmakta olduğumuz tüm malzemeler, araçlar büyük boyutlu yapılardan oluşur. Bu yapılardan çok daha farklı ve daha üstün özelliklere sahip olan nano yapıları malzemelere nano malzeme denmektedir (Baykara vd.,2010). Nano malzemelerin elde edilmesinde farklı üretim metotları kullanılmaktadır. Bu sebeple nano malzemelerin oluşturulmasında farklı üretim metotları geliştirilmiştir.

Fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip olan nano malzemeler geliştirilen yeni üretim metotlarıyla elde edilmektedir. Öncelikli olarak çalışmalarda doğadaki yapılardan ilham alınır. Tabiattaki sistemler incelenerek ve genel ihtiyaca göre buluşlar ve icatlar yapılarak yeni nano malzemeler elde edilir (Köksal ve Köseoğlu,2014).

Doğal olarak oluşan karbon ve gümüş gibi nano boyutlu atom parçacıkları, homojen yapılardan elde edilir. Homojen yapıların nano malzeme olabilmesi için nano boyutta yani 100 nanometreden daha küçük olmalıdır (Ayhan,2004). Nano ölçekteki yapılar, nano üretimde kullanılan malzemelerin farklı şekillerde düzenlenmesiyle oluşur. Malzemelerin atom ve molekül yapıları üzerinde yapılan değişikliklerle farklı yapıların işlevsel hale getirilmesiyle nano malzeme üretimi gerçekleştirilmektedir (Baykara vd.,2010). Nano malzemeler, içyapılarına ve boyutlarına göre farklı şekilde sınıflandırılırken molekül yapısı ve boyutları da dikkate alınır. Nano malzemelere bakıldığında, farklı boyutlardaki bu yapıların bazı özelliklerinde değişimlerin olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.2. a. 3-D Karbon, elmasın yapısı- sp^3 hibritleşmesi, b. 2-D Karbon, Grafitin geometrik geometrik yapısı- sp^2 hibritleşmesi, c. 1-D Karbon nanotüp, d. 0-D Karbon, fullerenler (http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_65.html).

Nanomalzemelerin içyapılarına bakıldığında, atomlarının son yörüngesindeki serbest elektronların serbestlik derecesi malzemelerin boyutlarını etkilemiştir. Malzemelerin içyapılarında, serbest elektronlarının hareketlenmesiyle değişimlerin olduğu gözlenmiştir. Ayrıca atomlarında son yörüngesinde bulunan serbest elektronlar üç eksen yönünde hareket edebiliyorsa bu yapılar katı maddeli (üç boyutlu) yapılardır. Serbest elektronlar, iki eksen yönünde hareket edebiliyorsa iki boyutlu malzemelerdir. Serbest elektronlar tek eksen yönünde hareket edebiliyorsa bir boyutlu nanotüp ve nanotel gibi yapılardır. Eğer serbest elektronların, herhangi bir eksen yönünde hareketi yoksa sıfır boyutlu nanotop gibi yapılar olarak adlandırılırlar (Şekil 3.2. a-d) (Baykara vd.,2010).

3.2.1. Nanomalzemelerin üretim yöntemleri

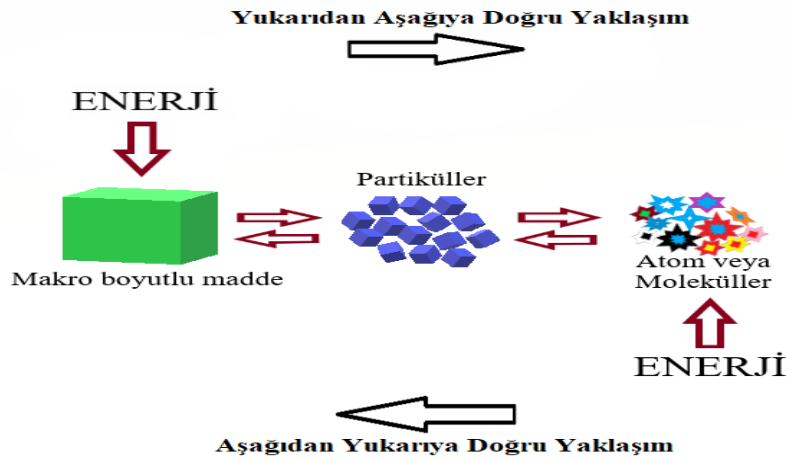
Doğada bulunan doğal yapıların molekül yapıları bütün halindedir. Doğal nano malzemelerin yapısındaki moleküller kimyasal ve elektriksel bağlarla bir bütün gibi bir araya gelerek toplanır. Bu moleküllerin laboratuvarda istenilen şekilde işlenmesiyle nano boyuttaki yapılar oluşur.

Laboratuvar ortamında nano malzeme elde edilmeden önce doğrulanmış gözlemler incelenir. Bunun sonucunda elde edilen bilgilerle küçük boyutlu yapılara ulaşılır (Köksal ve Köseoğlu,2014). Nano boyuttaki nano malzemelerle çalışmadan önce malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bu malzemelerden elde edilen bilgiler bu yapılardaki risklerin fark edilmesini, nano malzemeler arasında bulunan benzerlik ve farklılık ölçütlerinin de belirlenmesini sağlar.

Bilim insanları, nano malzemelerin sebep olduğu yapısal, biyokimyasal, fiziksel ve davranışsal özellikler gibi etkileri tam olarak belirleyememişlerdir (Moghis,2012). Deneysel yöntemler ile yapılan çalışmalardan çıkan sonuçların karşılaştırılması neticesinde nano yapılar hakkında bilgi elde edilmektedir. Yeni yapıların üretime uygunluğu belirlendikten sonra imalata geçmeden önce yeni oluşan malzeme için ilk örnek oluşturulmaya çalışılmaktadır. Bunun sonucunda oluşan nano yapılardaki üretimlerin uygun bulunmasıyla nano malzeme üretimi başlamaktadır. Bunun için iki farklı yöntem belirlenmiştir (Tüylek,2016).

3.2.1.1. Yukarıdan aşağıya doğru (top down)

Bu yöntemle ucuz nano malzeme elde edilmesi çok zordur ve nano malzemenin üretim aşaması çok uzun zaman almaktadır. Çok fazla malzeme üretimi gerçekleştirilmek isteniyorsa bu yöntem uygun değildir. Bu yöntemle büyük boyuttaki malzemeler nano boyutlara getirilerek nano yapıda malzeme üretimi gerçekleştirilir. Bunların olması içinde dışarıdan kimyasal ve mekaniksel işlemlere tabi tutulup enerji uygulanması da gerekmektedir. Uygulanan bu enerjinin miktarı da çok yüksektir (Tüylek,2016). Yukarıdan aşağıya doğru yöntemi, fiziksel üretim yöntemi olarak da ifade edilebilir. Bu yöntem ayrıca yüksek enerji, mekanik, kimyasal işlemler, ısı (termik) ve doğal yöntemler olarak adlandırılır (Wolfgang Fritzsche,2004). Bu üretim yöntemleri, mekanik aşındırma, elektro patlama, dağlama, ısı (termik) yöntem, dönen soğuk yüzeyde katılaştırma, gaz atomizörü, yüksek enerji, litografi, aşırı ultraviyole ve yumuşak litografi gibi yöntemlerin kullanılmasıyla elde edilir (Hosokawa,2007).



Şekil 3.3. Nanomalzeme üretimi

3.2.1.2. Aşağıdan yukarıya doğru (bottom up)

Aşağıdan yukarıya doğru üretim yöntemi, parçaların birleştirilmesi yöntemidir. Atom ve molekül yapılarında yapılan işlemlerle nano boyutta nano yapılar elde edilir ve kimyasal reaksiyon sonucunda yeni nano malzemeler oluşturulur (Şekil 3.3) (Wolfgang Fritzsche,2004). Bu yöntemle elde edilen nano malzemeler diğer yöntemlerle elde edilene göre çok daha ucuzdur ve doğal olarak bulunmuş malzemelerden üretilir. Kimya, biyoloji

alanlarında kullanılmaktadır. Bu yöntemin doğada çok fazla örnekleri bulunmaktadır. Yöntemin oluş ve davranış biçimleri laboratuvar ortamında üretime elverişlidir (Tüylek,2016).

Hayatı sürdürürken belirli koşullarda kendi kendini yenileyebilen yöntem çok daha avantajlıdır. Aşağıdan yukarıya olan üretim yöntemlerine, asal gaz yoğunlaştırma, alev sentezi, kimyasal buhar yoğunlaştırma, moleküler huzme, atom tabaka çökeltmesi, yanma, yaş kimyasal sentez, elektro-patlama, lazer ablasyonu, sol-jel ve ultrasonik sprey piroliz örnek verilebilir (Hosokawa,2007).

3.2.1.2.1. Sıvı fazda üretim yöntemleri

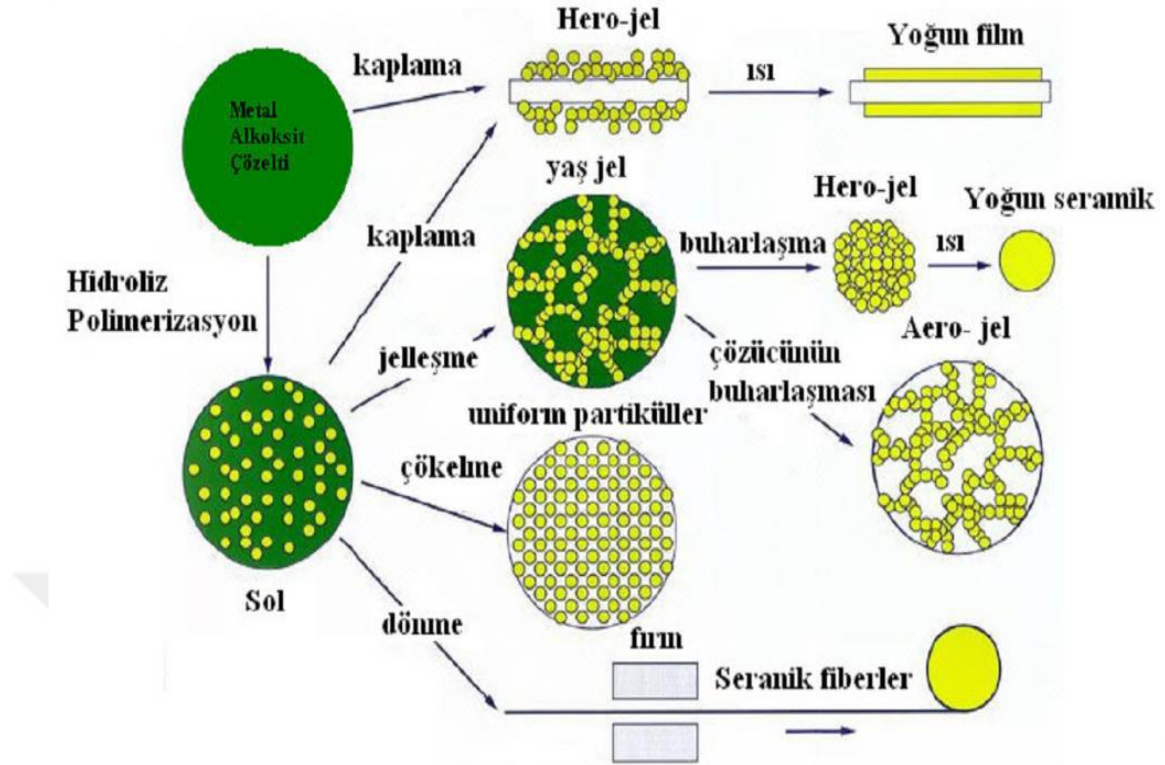
3.2.1.2.1.a. Sol-jel tekniği ile üretim

Sıvı fazın en önemli özelliği, malzemelerin bir araya gelerek belirli oranlarda birbirini etkileyecek en uygun ortamı oluşturmastır (Onar,2018). Sol-jel yöntemi de sıvı fazdaki hem avantajlı hem de ekonomik bir yöntemdir. Bu yöntemle birlikte farklı şekil ve yapılarda metal oksit nanoparçacıklar üretilebilir (Sarıbel,2017).

Farklı özelliklere sahip üretilen malzemeler; ince tozlar, tekil seramik ve camlar, yoğun film tabakaları, seramik fiberler ve aerojel. “SOL” sıvı ve katı taneciklerden elde edilen süspansiyon hali, “JEL” oluşan süspansiyonun katıya dönüştükten sonraki halidir. Kısaca sıvı fazdan katı faza geçişi temsil eder.

Bu yöntem, diğer üretim yöntemlerinden daha kolay, laboratuvar ortamlarında (oda sıcaklığı) yapılabilen, nanomalzeme üretimde ekonomik olup düşük sıcaklıkta gerçekleşen bir yöntemdir. 1970 yıllarında jelin cama dönüştürülmesi yöntemi ilk kez kullanılmıştır. Düşük enerjiyle üretilen nanomalzemeye ilgi artmaya başlamıştır.1800 yıllarına gelindiğinde Alman firma cam yapımında kullanmaya başlamıştır. Genellikle seramik üretiminde tercih edilmektedir (Onar,2018).

Sol-jel yöntemine genel olarak bakıldığında; etanol veya su bazlı asidik veya bazik çözelti içerisinde katalizör kullanılarak ya da kullanılmadan nitrat, sülfat vb. metal oksit ön başlatıcıların hidrolizi ve sonrasında kondenzasyonu (iki molekülün içerisinde bulunan küçük su molekülü gibi küçük bir molekülü dışarı atarak kendi aralarında birleşmesi olayı) durumuna bağlıdır (Onar,2018).



Şekil 3.4. Sol-Jel tekniğinin temel adımları ve son ürünlerin şematik gösterimi (Chen, Q. ve Soutar, A. M.,2009).

3.2.1.2.1.b. Hidrotermal sentez

Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında sulu çözeltilerin kristalizasyonu ile gerçekleşen bir işlemdir. Hidrotermal sentez, otoklav 'da gerçekleştiğinden su hem bazı durumlarda katı fazların bileşeni hem de katalizör olabilir (Somiya,2000). Hidrotermal sentezin temel esası sol-jel reaksiyonları olduğundan sol-jel yönteminin farklı bir uygulaması da diyebiliriz. Aralarındaki fark ise, yarı iletken tanecik sentez tepkimesinin, yüksek basınç altında 150-250°C gibi düşük sıcaklıklarda tepkimenin sona ermesidir. Bu yöntemle birlikte sentezlenen tozlar, çok saf ve yüksek kristal yapıdadır ve homojen dağılıma sahip taneciklerden meydana gelir. Bu taneciklerin yapılarını kontrol etmek mümkündür. Ayrıca çok küçük tanecik dağılımına da sahip olduklarından istenildiği gibi uygun ince filmler için gerekli özellikleri mevcuttur (Duyar,2015). Hidrotermal yöntemin bazı avantajları vardır. Enerji tasarrufu sağlamak, saf ürün elde etmek, homojen çöktürme yapabilmek, nanoboyutta tanecik elde edebilmek, karmaşık olmayan deney düzeneğiyle yeni fazların ve kararlı komplekslerin sentezini sağlayabilmektedir (Duyar,2015).

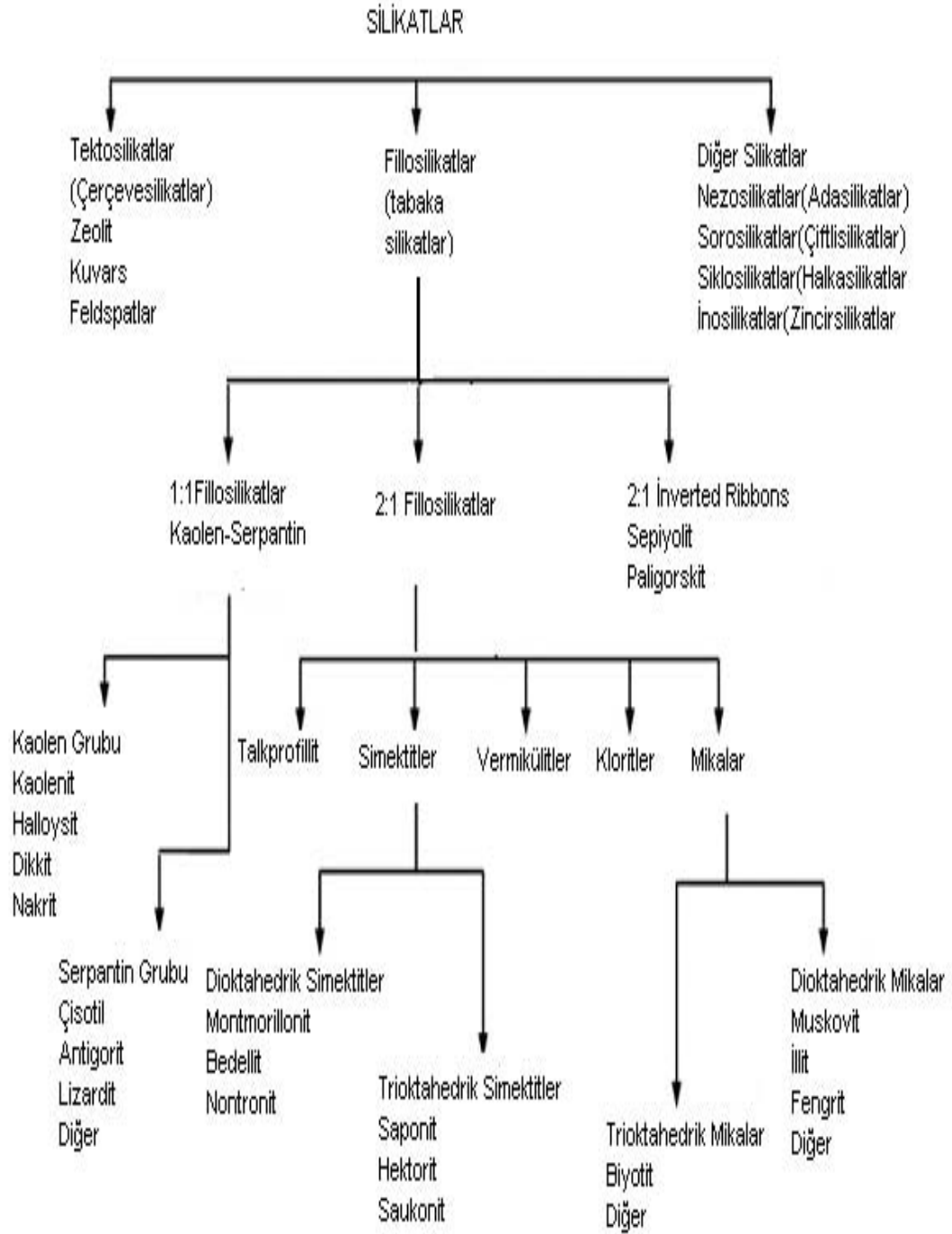
Bu yöntemin sol-jel yöntemine göre dezavantajı ise sentezler yapılırken otoklav gibi pahalı bir sistemin kullanılmasıdır. Nanoyapılardaki sentezler tam anlamıyla kapalı ortamlarda gerçekleştirildiğinden, sentezde kullanılan organik çözücülerin miktarlarındaki azalmayı engellemektedir. Başka bir sentez içinde çözücüler tekrar kullanılabilir. Pahalı olmasından dolayı dezavantajlı sayılan otoklavın en büyük avantajı ise, sentezlenen nanoboyuttaki taneciklerin amfilik özellikte olmasıdır. Tepkime basınç altında 150-250°C sıcaklıklarda olduğundan, oluşan nanoboyutlu tanecikler, yüzeylerinde alkil ve hidroksil gruplarından bir miktar bulunmaktadır. Alkil ve hidroksil gruplar ile nanotanecikler, şeffaf solleri ya polar ya da apolar çözücü sistemlerinde kolayca elde edilebilirler (Duyar,2015).

3.3. Killer

Tane boyutu 2 mikrondan küçük olan, ısıtıldığında plastik hale gelip, pişirildiğinde sertleşerek hidrate alüminyum silikat minerallerinden oluşan kayalara kil denilmektedir. Killer bazen tek bir kil mineralinden oluşurken bazen de birkaç kil mineralinin karışımı ile oluşurlar (Çinku,2008).

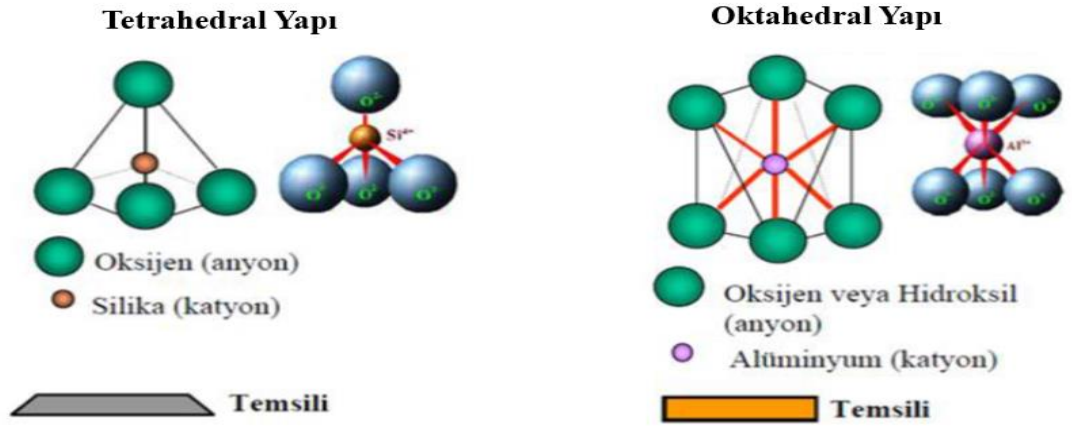
Killer, silikat grubundaki minerallerin en önemlisidir. Silikatların genel sınıflandırılması aşağıdaki Şekil 3.5'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi adsorbent olarak en çok kullanılan killer smektit grubu ve kaolen grubu killeridir. Smektit grubunda montmorillonitler yer alır. Ana bileşeni montmorillonit olan killere de bentonit denilmektedir. Smektit grubundaki killer 2:1 tabakalıdır. İki silika tabakası ve bir alüminyum tabakasından meydana gelmiştir.

Kil mineralleri farklı iki birim hücreden oluşurlar. Biri tetrahedral (düzgün dört yüzlü) diğeri oktahedral (düzgün sekiz yüzlü) olup Şekil 3.6'daki gibi gösterilmiştir (Brindley ve Brown 1980). Tetrahedronların merkezinde silisyum atomu, köşelerde ise dört adet oksijen atomu bulunur. Tetrahedronların tabanları aynı düzlemde olup köşelerinden oksijen köprüleriyle birlikte altılı halkalar vererek birleşmesiyle ortaya çıkan yapıya tetrahedron katmanı (T) veya merkezinde silisyum bulunduğu silika katmanı denilmektedir. Oktahedronlarda, merkezde alüminyum atomu, köşelerde de altı adet oksijen atomu/hidroksil bulunmaktadır (Özgüven, 2011).

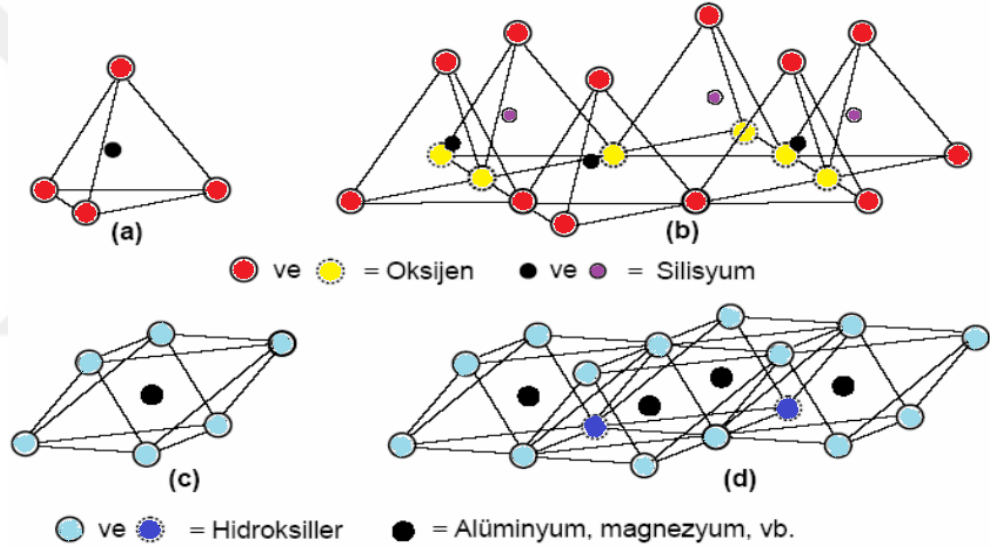


Şekil 3.5. Silikatların sınıflandırılması (Bailey, 1980; Rieder vd.,1998).

Oktahedrallerin ise birer yüzeyleri aynı düzlemde kalmasıyla köşelerinden oksijen köprüleri birleşmesinden oluşan yapıya oktahedral katmanı (O), gibsit katmanı ya da alümina katmanı denilmektedir. Tetrahedral ve oktahedral katmanlarının oluşumu Şekil 3.7'deki gibidir (Özgüven, 2011).



Şekil 3.6. a. Tetrahedral birim hücre, b. Oktahedral birim hücre (Grim, 1959).



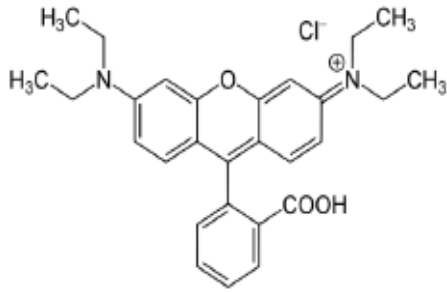
Şekil 3.7. a. Tetrahedral birim hücre, b. Tetrahedrallerin hegzagonal düzenlenmesi ile oluşan tetrahedral tabakası, c. Oktahedral birim hücre, d. Oktahedral yapıtaşlarının oluşturduğu oktahedral tabakası (Grim, 1968).

3.4. Boyar Maddeler

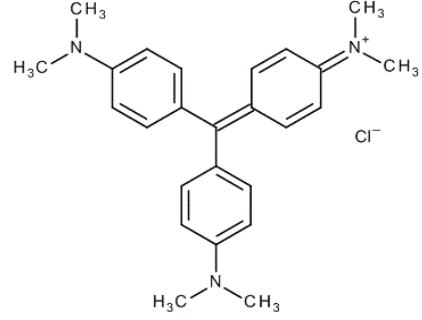
Boyarlar genellikle kompleks aromatik moleküler yapılardır. Çok kararlıdır ve çok zor parçalanırlar (Perkowski vd.,1996). Çevre kirliliğine sebep olan bu materyaller aynı zamanda sağlık içinde zararlıdır (Bayraktar,2012).

Rodamin B hayvan ve insan sağlığı içinde zararlıdır. Tekstil, ilaç, gıda endüstrilerinde ve mikrobiyolojik çalışmalarda renklendirici boyarmadde olarak kullanılmaktadır. Rodamin

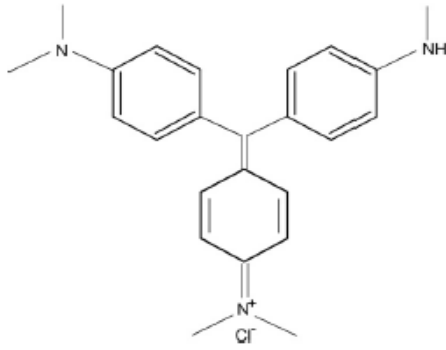
B yüksek oranda çözülebilir (Bayraktar,2012). Aynı zamanda floresan etkisiyle su yollarının takibini yaparak hidrojeolojik çalışmalarda da tercih edilir (Richardson vd., 2004).



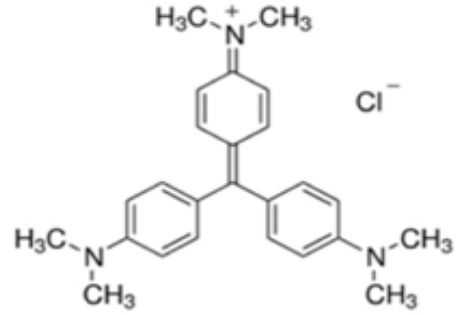
Rodamin B'nin yapısı



Kristal viyolenin yapısı



Metil viyolenin yapısı

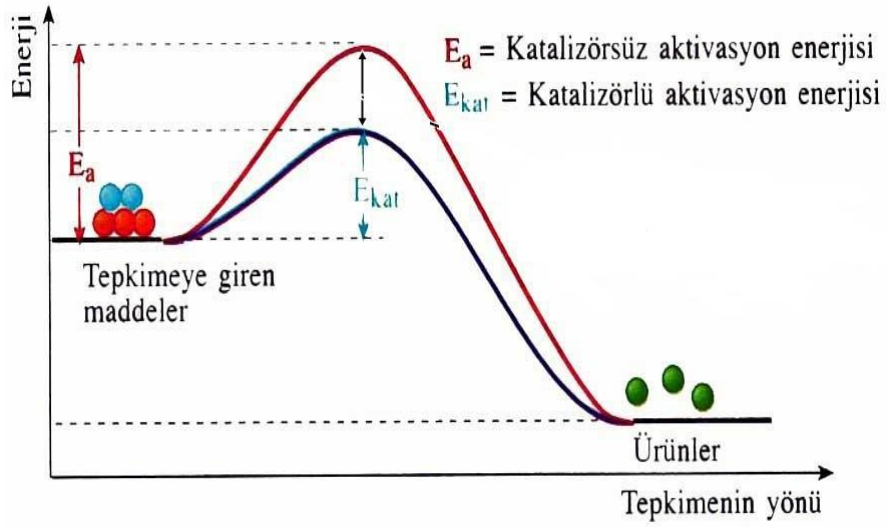


Malahit yeşilinin yapısı

Şekil 3.8. Bazı Sentetik Boyar Maddelerin Kimyasal Yapıları

3.5. Katalizörler

Kimyasal bir tepkimenin aktivasyon enerjisini daha düşük başka mekanizma üzerinden yürütmesine yol açarak kimyasal bir tepkimenin hızını değiştiren, tepkime sonunda herhangi bir değişikliğe uğramadan geri kazanılabilen ve kimyasal yapısında hiçbir değişim olmaksızın fiziksel yapısı değişerek ayrılabilen maddelere katalizör denilmektedir. Katalizörlerinde tepkime üzerindeki değişimine kataliz (katalizleme) denir (Örün,2018). Şekilde katalizörlerin kimyasal tepkimenin enerjisi üzerinde oluşturduğu etki gösterilmektedir.



Şekil 3.9. Kimyasal reaksiyona katalizör etkisi (Karaçalı, 2015).

Termodinamik olarak gerçekleşebilen bir reaksiyonun, katalizörler aktivasyon enerjisini düşürerek tepkimenin daha hızlı oluşmasını sağlar. Katalizörsüz oluşan reaksiyonlarda gerçekleşir fakat katalizörlü reaksiyona göre daha yavaştır (Örün,2018). Katalizörlü tepkimelerde, Şekil 3.9'daki gibi reaktantlar ile ürünler arasında düşük enerji olduğundan tepkime daha hızlı gerçekleşir.

Biyolojik reaksiyonlar ve endüstriyel reaksiyonların büyük bir kısmı katalitiktir. Tekstil, gıda, deterjan, ilaç, plastik ve yakıt gibi çok çeşitli ürünler kataliz ile üretilen ürünlerdir. Katalizörlü tepkimelerde, kimyasal reaksiyon dengeye ulaşırken hızını arttırarak harcanmadan kalabilen maddelerdir. Katalizörler reaksiyonun hızını değiştirirken dengesini değiştirmezler (Birinci,2015).

3.5.1. Homojen katalizörler

Homojen katalizörlerin reaktif ve ürünler aynı fazda yer alırlar (Köse,2013). Bundan dolayı her an katalizör ve reaktif molekülleri birbirleri ile çarpışabilmektedir (Ay,2011). Katalizörden dolayı reaksiyonu sınırlayıcı bir etken bulunmamaktadır.

3.5.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörler de reaktif ve ürünler farklı fazda yer alırlar, bu reaksiyon sonunda kolaylıkla ayrılabilirler ve çoğunlukla katıdır. Fakat reaksiyon koşulları genellikle zor

olduğundan (yüksek sıcaklık ve basınç gibi) ve katalizörün seçiciliğinin düşük olmasından dolayı bir dezavantajlarındandır (Avşar,2008).

Tablo 3.1. Heterojen ve homojen katalizörlerin kıyaslamalı özellikleri (Örün,2018).

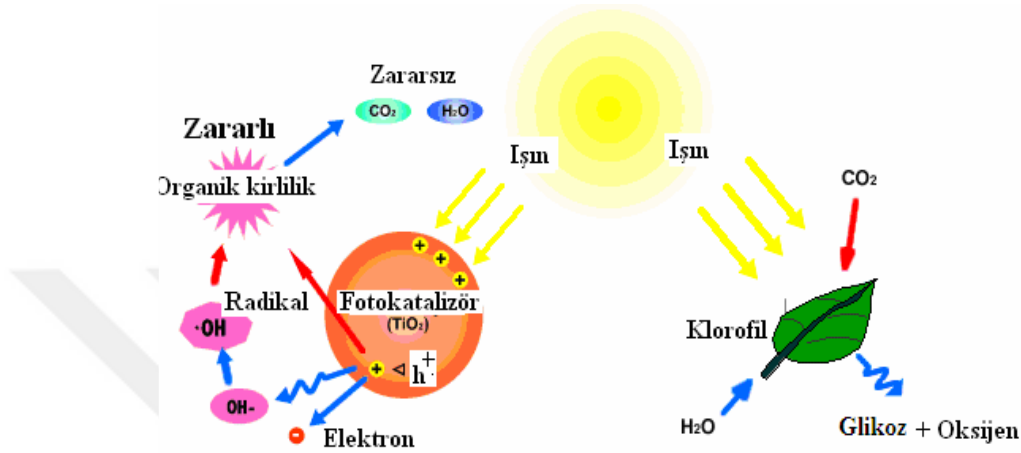
Heterojen Katalizörler	Homojen Katalizörler
Hazırlanması kolay	Hazırlanması kompleks
Çok kararlı	Kararsız olabilirler
Ürünlerden ve ortamdan ayrılması kolay	Ürünlerden ve ortamdan ayrılması zor
Karakterizasyonu zor	Karakterizasyonu kolay
Sadece yüzey atomları kullanılabilir	Bütün atomları kullanılır
Seçimlilik düşük	Seçimlilik yüksek

3.6. Fotokataliz

Fotokataliz; bir yarı iletken katalizör malzeme eşliğinde UV veya güneş ışınları yardımıyla zararlı organik maddelerin zararsız ürünlere (su, karbondioksit, mineral tuzlar) parçalaması olayıdır (Çirlengiç,2014). Bu fotokatalitik reaksiyonlarda ışık enerjisi katalizör aracılığıyla elektrokimyasal enerjiye dönüşür. Fotokimya 10^{-7} - 10^{-6} m dalga boyu aralığındaki ışınların oluşturduğu kimyasal olayları inceleyen bilim dalıdır ve oluşturduğu kimyasal tepkimelere de fotokimyasal reaksiyon denir (Çirlengiç,2014). Bitkilerde meydana gelen fotosentez olayı fotokimyasal reaksiyona örnektir. Fotosentezde, bitkiler suyun oksitlenmesi ile oksijen üretir ve güneş enerjisi ile CO₂ miktarını azaltır (Şekil 3.10) (Köseoğlu, 2011).

Organik ve inorganik kirlilikleri sudan uzaklaştırmak için birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerden süreç esnasında en az yan/zararlı ürün oluşturan fotokataliz süreci olmuştur (Mills ,1997; Bahnmann, 1994; Pichat ,1997). Yenilikçi olan fotokataliz su, hava ve toprak içinde toksik kirliliklerin bozulması çalışmalarında tercih edilmeye başlanmıştır. Özellikle renk giderimi ve boyaların imhası, KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı)

giderimi, tehlikeli organiklerin minerilezasyonu, siyanür gibi tehlikeli organiklerin imhası, ağır metallerin arıtımı, zararlı mantarların, herbisitlerin ve pestisitlerin bozulması, suyun arıtılması ve dezenfeksiyonu, kötü kokulu bileşiklerin yok edilmesi, toprak ıslahı (arıtımı), saflaştırma ve kapalı alan arıtımı, kanser hücreleri ve virüslerin imhası konularında fotokataliz prosesi araştırılmıştır (Fujishima vd., 2000).

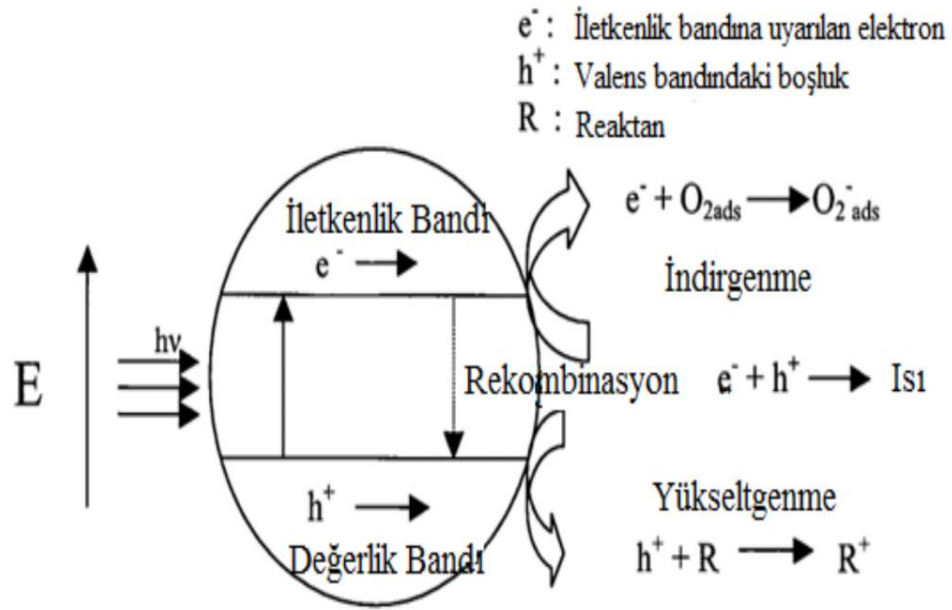


Şekil 3.10. Fotokataliz ve fotosentez arasındaki ilişki

Bu teknolojinin önemli avantajları; yenilenebilir ve kirlilik içermeyen solar enerji kullanım kapasitesi ile geleneksel enerji/yoğunluk arıtım metotları için iyi bir alternatiftir. Diğer avantajı da klasik arıtım yöntemlerinde oluşan; bir ortamdan diğerine kirliliklerin aktarılmasının aksine zararsız ürünlerin oluşması, farklı atık su akışlarında farklı kirlilik bileşiklerini yok etmek için kullanılabilir olması, bir dereceye kadar katı (toprak) arıtımında kullanılabildiği gibi sulu ve gaz fazlı arıtmalar için de kullanılabilmesi, reaksiyon koşullarının hafifliği, reaksiyon süresinin ılımlı ve kimyasal giriş gerekliliğinin daha az olması, ikincil atık üretiminin çok az, metallerin geri kazanımı aşamasında düşük toksik/ toksik olmayan metal formlarının elde edilebilir olmasıdır. Bu gibi avantajları sebebi ile fotokataliz prosesi bilim dünyasında önemli bir yere sahiptir. Fotokatalizör, UV ışığı ile birlikte yüzeyinde kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) ortam oluşturabilen yarı iletken malzemedir (Çirlengiç,2014). (UV) Morötesi ışığına maruz kaldığında ışığı emerek yüksek enerjili bir yapıya dönüştürmekte, enerjiyi etrafındaki reaktif maddelere transferini yaparak kimyasal tepkimeyi başlatmaktadır. Açığa çıkan yüksek oksitlenme gücüyle temas ettiği zararlı organik maddeleri etkisiz hale getirerek; karbon dioksit, su ve diğer küçük moleküllere dönüştürerek parçalamaktadır (Çirlengiç,2014). Titanyum

dioksit (TiO₂), galyum fosfor (GaP), galyum arsenik (GaAs), kadmiyum sülfür (CdS), stronsiyum titanat (SrTi₃), çinko oksit (ZnO), demir oksit (Fe₂O₃) ve tungsten oksit (WO₃) fotokatalizörde en çok tercih edilen malzemelerdendir (Hoffmann vd., 1995).

Fotokataliz denildiğinde akla ilk gelen TiO₂ olmaktadır. TiO₂, ekonomik olması, yüksek foto iletkenliğe sahip olması, kolay elde edilebilir olması, yüksek kırma indisinin olması, geniş bant aralığının olması gibi özelliklerinden dolayı en çok tercih edilen yarı iletken malzemelerdendir. Bu özellikler sayesinde yüksek sıcaklık gaz sensörleri, güneş pilleri, lityum pillerinde anot olarak, anti bakteriyel olarak, kemik implantlarında biyosensör ve biyo uyumlu malzeme olarak, gıda maddeleri, kozmetiklerde ve boyalarda beyaz pigment olarak birçok yerde tercih edilmektedir. Fotokatalitik aktivite gösteren yarı iletken, başka bir faz ile teması sonucunda, yarı iletkende tekrar yük dağılımı oluşmaktadır (Çirlengiç,2014).



Şekil 3.11. Fotokatalizörün ışık ile uyarılması sonucu oluşan redoks reaksiyonları

Hareketli yük taşıyıcılarının, yarı iletken ve temas ettiği faz arasında transfer olduğunda, yarı iletkenin elektronik bant potansiyelinin, yüzeye yakın olan bölgelerde yük birikmesi ve/veya tükenmesiyle bozulabilmektedir. Sonuç olarak, bantlar yukarı yüzeye doğru veya aşağı yüzeye doğru yaklaşmaktadırlar (Sayılkan, 2007). Özellikle, V katkısı olan TiO₂,

yarı iletkenlik ve fotokatalitik özellik göstermektedir. Bu gibi sistemler altlıkların üstüne ince filmler şeklinde hazırlanıp elektrotlar ve saydam kaplamalar olarak kullanılmaktadır. Böylece yarıiletken ve fotokatalitik malzemeler kaplama olarak kullanıldığında kaplamanın uzun ömürlü olması ve tekrar tekrar kullanılabilmesi için avantaj sağlamaktadır (Çirlengiç,2014).

3.6.1. Fotokatalitik bozunma

Heterojen fotokatalitik bozunma, organik kirleticilerin CO₂, H₂O ve HCl gibi anorganik asitlere parçalanması ile arıtımda kullanılmaktadır. Bu yöntemde, suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığın ve yarı iletkenlerin birlikte kullanılması gerekmektedir (Sever, 2011). Fotokatalitik bozunma, reaksiyonlarında genellikle metal oksitler kullanılır. TiO₂ bu tür reaksiyonlarda en çok tercih edilen fotokatalizörlerden biridir.

3.6.2. Fotokatalitik bozunmaya etki eden parametreler

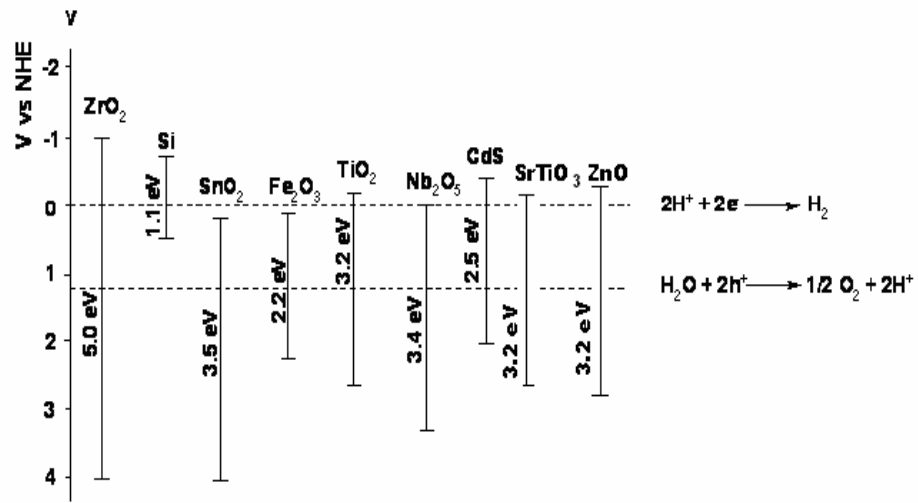
Fotokatalitik yükseltgenme reaksiyonlarının kararlı ve tekrarlanabilir olması için bozunma mekanizmasının optimize edilmesi önemlidir (Metinyurt, 2011). Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi, katalizör cinsi, katalizör miktarı, substratın cinsi ve başlangıç konsantrasyonu, ışık yoğunluğu, ortam pH'ı, inorganik bileşenler gibi birçok faktörden etkilenmektedir (Çirlengiç,2014).

3.6.2.a. Katalizör cinsi

Organik moleküllerin fotokatalitik bozunma reaksiyonları fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleşmektedir (Akbal ve Onar, 2003). Fotokatalizörün toplam yüzey alanının ve buna bağlı olarak tanecik boyutunun fotokatalitik aktiviteye etkisi vardır (Metinyurt, 2011). Tanecik boyutu küçük olan yarıiletkenlerde, iletkenliğin bant enerji seviyesi normalden daha fazlayken, değerlik bant seviyesi değişmez (Çirlengiç,2014). Bu sebeple tanecik boyutunun büyümesiyle bant boşluk enerjisinin de artacağından yarı iletken, üzerine düşen ışığında küçük bir kısmını absorplayabilmektedir. Böylece yarı iletkeninde fotokatalitik etkinliğinde giderek azalmaktadır (Almquist, 2002). Yarı iletken fotokatalizör olduğundan fazlasıyla metal oksitler ve sülfidler kullanılır (TiO₂, ZrO₂,

FeO₂, SiO₂, NbO₅, CdS, SnO₂ vb.). Bant boşluğunun enerjisi, fotokatalizörün etkinliğinde oldukça önemlidir. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Bu enerji, yarı iletkenlere özel sabit bir değeri olup her yarı iletkende farklı değer göstermektedir (Çirlengiç,2014).

Fotokatalizör yüzeyinden, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine, adsorplanan maddeye elektron transferine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır. Şekil 3.12'de yarı iletkenlerden bazılarının bant boşluğu enerjileri görülmektedir (Sayılkan vd., 2007).



Şekil 3.12. Bazı yarı iletkenlere ait bant enerji seviyeleri (Sayılkan vd., 2007).

Fotokatalitik degradasyon reaksiyonu fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleştiğinden parçacık boyutu ve topaklanma büyüklüğü, heterojen fotokataliz için çok önemlidir (Akbal, 2003). TiO₂ çok kullanılan bir fotokatalizördür. TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi, yarıiletkenin yüzeyine ve pek çok yapısal özelliğine bağlıdır. Kristal cinsi, yüzey alanı, parçacık boyutu dağılımı, gözeneklilik, bant boşluğu ve yüzeydeki hidroksil yoğunluğu bu yapısal özelliklerden bazılarıdır (Metinyurt, 2011).

3.6.2.b. Katalizör miktarı

Fotokatalizör konsantrasyonunun, fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının hızı üzerinde oldukça büyük bir etkisi vardır (Krýsa vd., 2004). Heterojen fotokatalitik reaksiyonlarda katalizör miktarı arttıkça degradasyon hızı da artmaktadır. Ancak fotokatalizör çok büyük miktarlarda olduğunda ışık saçılması ve perdeleme etkisi gibi

sebeplerle hız azalmaktadır (Metinyurt, 2011). Ayrıca miktar arttıkça topaklanma artıp yüzey alanında küçülme oluşacağından çok yüksek katalizör miktarı degradasyon hızını olumsuz etkilemektedir. Yani katalizör miktarı fazla olduğunda adsorpsiyon bölgeleri artacağından hız da artar, eğer miktar çok fazla olursa hız olumsuz etki yapabilir. Sonuç olarak, fotokatalitik tepkimelerinde yarı iletkenin yüzeyine düşen ışın fotonlarının tam anlamıyla soğurulabilmesi ve gereksiz yere çok miktarda yarı iletkenin kullanılmaması için, maksimum aktiviteli katalizör miktarı belirlenmelidir (Sayılkan vd., 2007).

3.6.2.c. Substrat cinsi ve başlangıç konsantrasyonu

Fotokatalitik olarak kullanılacak bir fotokatalizörün aktivitesi, ortamdaki kirleticinin miktarına da (substrat cinsi ve substratın başlangıç konsantrasyonu) bağlıdır. Fotokatalizör yüzeyine kolaylıkla adsorplanabilen organik moleküller, yüzeyde doğrudan oksidasyona daha elverişlidirler (Büyükpınar, 2011). Fotokatalizör yüzeyinde daha iyi adsorplanabilen organik maddeler daha kolay yükseltgenirler. Bundan dolayı aromatik maddelerin fotokatalitik degradasyon hızları süstitüe gruba bağlıdır (Metinyurt, 2011). Priya ve Madras (2006) farklı nitrofenollerin fotokatalitik degradasyonu incelenmiş ve sonuç olarak degradasyon hızlarının 4- Nitrofenol> 2-Nitrofenol> 3-Nitrofenol> 2,4-Dinitrofenol olarak değiştiği tespit edilmiştir. Genel olarak belli bir seviyeye kadar, kirletici konsantrasyonundaki artışın, kirleticinin parçalanma hızını artırdığını, fakat derişimdeki bu artışın aynı zamanda kirliliğin parçalanma hızında önemli bir azalmaya sebep olduğu gözlenmiştir. Kirleticinin başlangıç konsantrasyonu belirli bir değere kadar arttığında, yükseltgeyici türlerle kirliliği oluşturan moleküllerin arasındaki tepkime hızı da artmaktadır. Böylelikle ortamdaki kirletici kolaylıkla yükseltgenip parçalanarak zararsız maddelere dönüşebilmektedir. Fakat, kirlilik oluşturan molekül derişimi belli bir değerin üzerindeyse, yarı iletkenin katalitik aktivitesinde azalmalar görülmektedir. Bunun sebebi kirlilik oluşturan moleküller, yarı iletken yüzeyine düşen ışınla aktif hale geçen bölgelerin kapatılıp, kirleticinin yükseltgenerek parçalanmasını sağlayan OH⁻ radikallerinin oluşmasını engellemektedir. Bir başka ihtimal ise, ortamda bulunan kirlilik moleküllerinin derişiminin artmasıyla, katalitik aktivitenin oluşumunu sağlayan UV ışınlarında önemli bir kısmı, TiO₂ moleküllerine göre, kirliliği oluşturan moleküllerden daha fazla absorplanmaktadır (Çirlengiç,2014). Yarı iletken yüzeyindeki kirlilik moleküllerinin parçalanmasını sağlayan OH⁻ ve O₂⁻ radikallerinin oluşumunun

engellenmesiyle, fotokatalitik parçalanma tepkime hızının yavaşlamasına neden olmaktadır (Sakthivel vd., 2003; Daneshvar vd., 2003).

Diğer bir çalışmada, çözeltide yüksek derişimde bulunan metal iyonunun, yarı iletken yüzeyindeki aktif bölgelerin azalmasıyla fotokatalitik aktiviteyi düşürmesidir (Sayılkan vd., 2007). Substrat konsantrasyonundaki artışın reaksiyon hızına olumsuz etkisi vardır. Artan konsantrasyon katalizör yüzeyinde adsorplanarak aktif bölgeleri etkisizleştirecek ara ürünlerin oluşumuna neden olabilir. Düşük konsantrasyon ise bu olumsuz etkilerden hiçbirini gerçekleştirmediğinden reaksiyon hızına etki etmez ve sınırlayıcı bir etkisi yoktur (Metinyurt, 2011).

3.6.2.d. Işık yoğunluğu

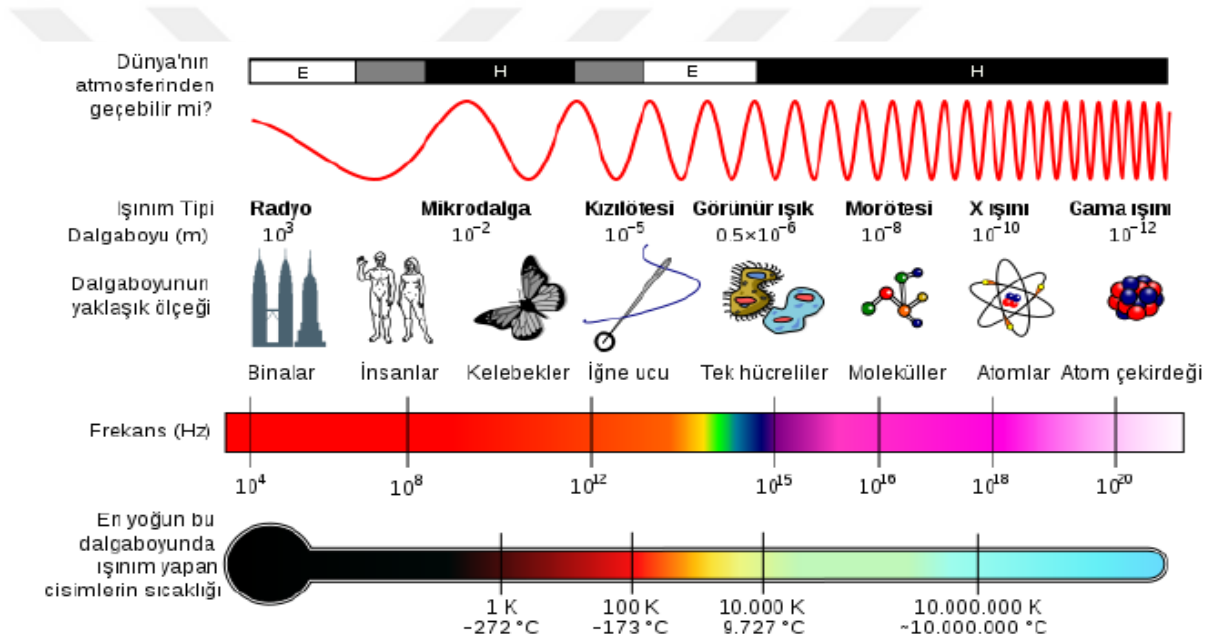
Fotokatalitik reaksiyonların hızı, büyük oranda fotokatalizörün ışık absorpsiyonuna bağlıdır (Curco vd., 2002). Hız ışının yoğunluğuyla aynı oranda artmaktadır. Reaksiyonda kullanılan ışığın cinsi ya da özellikleri mekanizmada etkisi olmazken ışık yoğunluğu arttıkça degradasyon hızında da artış gözlenmiştir (Büyükpınar, 2011). Sebebi ise, fotokatalitik reaksiyon hızının fotokatalizörün absorpladığı foton miktarına bağlı olmasıdır. Ayrıca artan ışık yoğunluğu, hidroksil radikali oluşumunu da arttırarak reaksiyon hızını da olumlu yönde etkilemektedir (Taoda, 2008).

Işık yoğunluğu, verilen bir dalga boyunda yarı iletken fotokatalizörün absorpladığı ışık miktarını belirlemektedir (Metinyurt, 2011). Fotokatalizin başlangıcı yani elektron-boşluk çiftlerinin oluşumu, ışık yoğunluğuna bağlıdır (Gaya ve Abdullah, 2008). Fotokatalitik aktivitenin başlatılmasında yarı iletkenlerin, sahip oldukları bant boşluğu enerjisine eşit veya daha büyük olan ışınla uyarılması gerekir (Büyükpınar, 2011). Fotokatalitik degradasyon da absorplanan foton miktarının artması, degradasyon oranında da artışa neden olur (Krýsa vd., 2004), (Qamar vd., 2006). Tepkimede kullanılan yarı iletkenin türüne göre, kullanılan ışığın şiddetine bağlı olarak katalizör yüzeyi, düşük ışın şiddetine sahip bir ışınla ışınladığında, parçalanma tepkime hızı ışının yoğunluğuyla doğrusal olarak artmaktadır (Çakıroğlu, 2011). Orta şiddette ışınla ışınlandırıldığında hız, ışık yoğunluğunun karesiyle orantılı olarak artmaktadır (Sayılkan, 2007). Fotokataliz reaksiyonunda, yeterli ışık olması her durumda iyi olabilir. Ancak ışık elde edebilmek için diğer enerjileri tüketmek yararlanma değerini yarıya kadar indirebilir. En iyi olan

güneş ışığı ve aydınlatmalarını kullanabilmektir. Fotokatalizde gerekli olan ışığın dalga boyu 10^{-7} ile 10^{-6} mikron arasında değişmektedir. Bu durumda elektromanyetik spektrumda Şekil 3.13'teki gibi görünür bölgeyle UV bölgesini kapsamaktadır (Taoda, 2008).

3.6.2.e. Ortam pH'ı

Ph, fotokatalitik işlemlerin etkinliğini önemli oranda etkilemektedir (Koizumi ve Taya,2002). Bunun sebebi pH değişimiyle birlikte fotokatalizörün yüzey yükü, hidrofilikliği, kirleticinin net yükü, adsorpsiyon durumu ve üretilen hidroksil radikali miktarının da değişime uğramasıdır (Metinyurt, 2011).



Şekil 3.13. Elektromanyetik spektrum (Taoda, 2008).

TiO₂ yüzeyi asidik ortamda (pH<6,9) pozitif yüklü; bazık ortamda (pH>6,9) negatif yüklü olur (Metinyurt, 2011). Yüzey üzerindeki elektrik yüklerinin değişmesi, degradasyon reaksiyonları sırasında oluşan radikal miktarını, fotokatalizör yüzeyine adsorplanan kirletici miktarını etkilemektedir (Büyükpınar, 2011). Ayrıca, işlemde fotokatalizörü zehirleyen uzun ömürlü ara ürünler oluşuyorsa pH'daki değişiklikler deaktivasyon problemleri doğurabilmektedir (Carp, 2004). Kısaca reaksiyon sırasında uygun pH'da çalışılmak çok büyük önem taşımaktadır (Çirlengiç,2014). Fotokatalizörün yüzey yükü,

oluşacak toprakların boyutunu belirlediğinden dolayı pH reaksiyon hızına da direkt etkisi olmaktadır (Muneer, 2007). TiO_2 'nin düşük pH değerlerinde daha yüksek oksidasyon aktivitesine sahip olmakta fakat çok düşük pH değerlerindeki aşırı H^+ miktarı reaksiyon hızını azaltabilmektedir (Sun vd., 2006).

3.6.2.f. İnorganik bileşikler

Atık sular ve doğal sular gibi gerçek su sistemleri çok karmaşıklardır ve hem organik hem de inorganik maddeleri içermektedirler. Katyonlar ve anyonlar gibi çözünmüş inorganik maddeler fotokatalitik işlemlerin oranını ve etkisini çok fazla etkileyebilirler. Ayrıca son zamanlarda içme suyu üretilmek için pek çok inorganik madde içeren deniz suyu kullanılmaya başlanmıştır (Çirlengiç,2014).

Fotokatalitik aktivite olan yarı iletkenin, başka faz ile temas etmesi durumunda, yarı iletken içerisinde de tekrar bir yük dağılımı gerçekleşmektedir. Hareketli yük taşıyıcılarıda, yarı iletken ve temas ettiği faz arasında transferinde, yarı iletkenin elektronik bant potansiyeli, yüzeye yakın bölgelerde yükün birikmesine ve tükenmesiyle bozulabilmektedir. Sonuç olarak, bantlarda yukarı yüzeye (iletkenlik bandı seviyesine) veya aşağı yüzeye (valans bandı seviyesine) doğru yaklaşabilmektedirler (Çakıroğlu, 2011). Fotokataliz ortamında bulunan su molekülleri de fotokatalitik degradasyona etkisi olmaktadır. Bu ortamdaki su molekülleri, yarı iletkenin ultraviyole ışınlarıyla etkileşmesinden sonra, yüzeyden oksijen atomlarının ayrılmasıyla oluşan boşluklara, yükseltgen olarak etki yapacak olan hidroksil radikallerini oluşturmak üzere yüzeyden ayrılmaktadır. Sonrasında yarı iletken yüzeyine adsorplanan kirlilik moleküllerinin tam bir mineralizasyona uğrayacağı parçalanma tepkimesi gerçekleşmektedir. Yarı iletkenin yüzeyine adsorplanarak bağlanacak suyun molekülleri olmadığı bir reaksiyonda, yükseltgen olarak davranarak kirlilik moleküllerinin parçalanıp zararsız ürünlere dönüşmesinde önemi olan hidroksil ve/veya peroksit radikallerinin oluşumu gerçekleşmez. Bundan dolayı, fotokataliz tepkimeside önemli ölçüde yavaşlamaktadır (Sayılkan, 2007).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

Bizmut(III) nitrat pentahidrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), tiyoasetamid (TAA) ve etilen glikol Sigma-Aldrich'ten satın alındı. Tüm kimyasallar analitik saflıktaydı ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan alındığı gibi kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda çift distile deiyonize su kullanılmıştır. Bentonit kili Ünye/Ordu (Türkiye) yatağından elde edilmiştir. Montmorillonit içeriğini arttırmak ve diğer safsızlıkları gidermek için öğütme, dekantasyon ve süzme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. Bentonit bizmut sülfür (bent- Bi_2S_3) nanokompozitinin hazırlanması

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.002 mol) 25 ml etilen glikol içinde 50°C 'de 30 dakika süreli çözündürme işlemi yapılmıştır. Daha sonra bu çözeltiye, 30 dakika sürekli karıştırılarak 1 g bentonit ilave edilmiştir. Aynı anda, tiyoasetamid (0,006 mol) 25 ml etilen glikol içinde çözülmüştür. Daha sonra, 50°C 'de manyetik karıştırmaya devam edilerek Bi-bentonit karışımına yavaş yavaş TAA çözeltisi ilave edilmiştir. Dispersiyon, Teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklava aktararak, 160°C 'de 14 saat tutulmuştur. Daha sonra karışım 10000 rpm'de santrifüj edilerek ayrılmış, üç kez etanol ile yıkanmış ve daha sonra bentonit- Bi_2S_3 nanokompozitini elde etmek için gece boyunca 80°C 'de kurutulmuştur. Saf Bi_2S_3 nanoçubukları, bentonit eklenmeden yukarıda tanımlandığı gibi sentezlenmiştir.

4.2. Yöntem

4.2.1. Karakterizasyon teknikleri

Fotokatalizörlerin X-ışını kırınım desenleri, oda sıcaklığında PANalytical Empyrean difraktometre üzerinde Ni filtrenmiş Cu K_α radyasyonu ($\lambda=1,54050 \text{ \AA}$; 45kV ve 40 mA) kullanılarak alınmıştır.

Numunelerin yüzey morfolojileri, Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (Ouanta FEG 450-FEI) kullanılarak alınmıştır.

Bent-Bi₂S₃ nanokompozitinin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve değerlik bantlı XPS ölçümleri, monokromatik bir Al anot X-ışını tabancası kullanılarak (Thermo Scientific) kaydedilmiştir.

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) ve seçilmiş alan elektron kırınım (SAED) görüntüleri, 300 kV'luk bir hızlandırıcı voltajda çalıştırılan FEI Tecna G2 F30 elektron mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir.

Numunelerin UV-Görünür dağınık yansıma spektrumları Shimadzu UV-3600 Plus UV-Görünür spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Numunelerin floresan yoğunlukları, 400 nm uyarma dalga boyunda Shimadzu RF-5301PC spektrofluorofotometre kullanılarak elde edilmiştir.

Örneklerin elektroforetik hareketliliği ve zeta potansiyel değerleri Nano-ZSP (Malvern, UK) zeta potansiyel analizörü kullanılarak oda sıcaklığında ve çeşitli pH değerlerinde (2–12) ölçülmüştür.

Numunelerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, Quantachrome Autosorb-IQ-2 analizörü (Florida, ABD) kullanılarak 77 K'de (–196°C) elde edilmiş ve numuneler ölçümlerden önce 2 saat 120°C'de vakum altında dışarı verilmiştir. Spesifik yüzey alanlarının hesaplanması, Brunauer-Emmett-Teller (BET) modeli adsorpsiyon verilerine göre bağıl basınçta (P/P_0) = 0,005-0,35 temel alınmıştır. Mikro gözenekli yüzey alanları ve mikro gözenek hacimleri Harkins ve Jura denklemi kullanılarak t-plot analizi ile hesaplanırken, mezo gözenekli yüzey alanları ve hacimleri BJH yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler Gamry 1000 Potansiyostat ile yapılmıştır. Toz malzemeler 1 cm x 1 cm florin katkılı kalay oksit (FTO) elektrotları üzerine dağıtılmıştır.

Kısaca, her bir fotokatalizörden 20 mg, ultrasonik çalkalama altında 200 uL %5 jelatin çözeltisi içinde süspanse edilmiştir. Tüm solüsyonlar FTO camlarına aktararak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Foto anot olarak Bentonit, Bi₂S₃ ve Bent-Bi₂S₃ örneklerinin, karşı elektrot olarak Pt telinin ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrotunun kullanıldığı elektrokimyasal ölçümler için geleneksel üç elektrot sistemi kullanılmıştır. Geçici fotoakım ölçümleri için 0,5 V ön gerilim uygulanmıştır. Elektrokimyasal

empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, 0,1 ile 10000 H frekans aralığında açık devre voltajı kullanılarak kaydedilmiştir.

4.2.2. Fotokatalitik bozunma çalışmaları

Bent-Bi₂S₃ nanokompozit ve diğer numunelerin fotokatalitik performansı, elde edilen optimal koşullarda görünür LED kaynakları altında CV ve RhB boyalarının foto parçalanması ile araştırılmıştır.

Işınlamadan önce, boya moleküllerinin fotokatalist yüzeyleri üzerinde adsorpsiyon/desorpsiyon dengesini sağlamak için boya molekülleri ve fotokatalizler karanlıkta 60 dakika karıştırılmıştır. Boyaların başlangıç konsantrasyonunun (C₀) belirlenmesi için, her bir çözeltiden 2 ml süspansiyon numunesi alınmıştır. Santrifüjleme ile çözeltiden ayrılmış ve ardından her bir süspansiyon, sabit bir hızda manyetik olarak karıştırılarak ışınlamaya maruz bırakılmıştır.

Belirlenen zaman aralıklarında, 1 mL süspansiyonlar alınarak ve fotokatalizörü çıkarmak için 10000 rpm'de santrifüjleme ile ayrılmıştır ve konsantrasyonları (C_t), RhB ve CV için sırasıyla 554 nm ve 590 nm' deki absorbansları ölçülerek hesaplanmıştır. Boyaların fotoparçalanma verimleri "Eş. 4.1"e göre belirlenmiştir ve tüm fotoparçalanma çalışmaları aynı koşullar altında üç kez tekrarlanmıştır.

$$\text{Fotoparçalanma verimliliği} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Fotokatalitik proseste, OH radikallerinin tayini için görünür ışık altında tereftalik asit ile floresans tekniği uygulanmıştır. 50 mg Bi₂S₃ nanokompozit, 2mM tereftalik asit ve 0,5 mM NaOH içeren 100 mL sulu bir çözelti içinde süspanse edilmiştir.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Numunelerin XRD Verileri

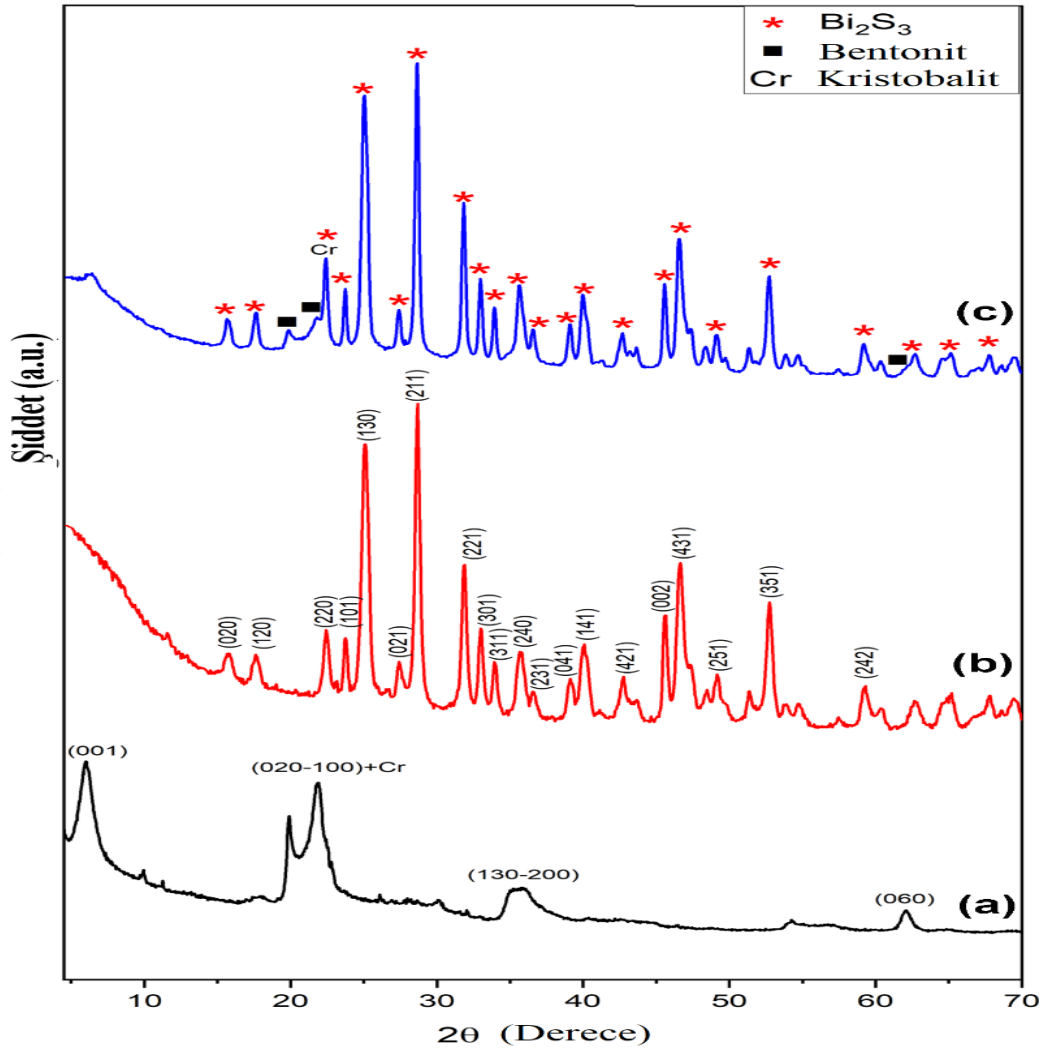
Ham Bentonit, saf Bi_2S_3 nanoçubuklar ve Bent- Bi_2S_3 nano kompozitin karşılaştırmalı XRD desenleri Şekil 5.1(a-c) de verilmiştir. Bentonitin XRD spektrumunda (001), (020-100), (130-200) ve (060) düzlemlerine karşılık gelen 7,04, 20,31, 36,89 ve 61,81 (2θ)'da sırasıyla 13,44, 4,37, 2,43 ve 1,50 Å mesafelere karşılık gelen pikler gözlenmiştir. Ayrıca kristobalite ait kırınım pikleri 22,16 ve 27,17(2θ)'da görülmüştür. Bentonitin 1,50 Å mesafeli d_{060} kırınımı ise bentonitin Al bakımından zengin dioktahedral Ca-montmorillonitten oluştuğunu göstermektedir (Caglar vd., 2015; Cubuk vd., 2015).

Bi_2S_3 nanoçubuklarının 15,75, 17,63, 22,43, 23,74, 25,08, 28,65, 31,84, 39,97, 46,71 ve 52,19 (2θ)'da (020), (120), (220), (101), (130), (211), (221), (141), (431) ve (351) kırınımına karşılık gelen şiddetli XRD pikleri, Bi_2S_3 'ün Pbnm uzay gruplu ortorombik fazı ile uyumludur (JCPDS kart no 17- 0320) (Luo vd.,2013; Li vd.,2013; Cao vd.,2011).

Bi_2S_3 nanoçubuklarının şiddetli, dar ve keskin kırınım pikleri, nanoçubukların kristalinitesinin yüksek olduğunu gösterirken başka safsızlıklara ait kırınım piklerinin olmayışı ise Bi_2S_3 nanoçubuklarının yüksek saflıkta oluştuğunu göstermektedir. Bi_2S_3 nanoçubuklarının bentonit yüzeyine dekorasyonundan sonra hem bentonite ait XRD pikleri hem de Bi_2S_3 nanoçubuklara ait XRD pikleri gözlenmiştir. Bu durum Bent- Bi_2S_3 nanokompozitin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ispatlamaktadır.

Bentonit yüzeyindeki Bi_2S_3 nanoçubuklarına ait XRD piklerinin konumları ve şiddetlerinde önemli bir fark olmaması ise Bi_2S_3 nanoçubuklarının orijinal ortorombik fazını koruduğunu ve Bi_2S_3 nanoçubukları ile bentonit arasında kimyasal bir etkileşimin olmadığını göstermektedir. Eğer bizmut sülfür nanoçubukları, tabakalı yapıyı bozmadan bentonit tabakaları arasına girseydi bentonitin 001 kırınımına ait temel piki daha şiddetli ve keskin tespit edilirdi. Oysa Bi_2S_3 nanoçubuklarının bentonit üzerine dekore olmasıyla hazırlanan Bent- Bi_2S_3 nanokompozitte, sentez sırasında Bi_2S_3 nanoçubukları ve/veya öncü kimyasalların etkisiyle bentonit katmanlarının ayrı ayrı dağılmasıyla yani katmanlı yapının pul pul dökülmesinden dolayı zayıf ve geniş d_{001} piki oluşmuştur. Bi_2S_3 -bentonit nanokompozitte bentonit tabakalarının pul pul dökülmesi ilerideki TEM Bent- Bi_2S_3

görüntüleriyle de doğrulanmıştır ve literatürle uyum içerisindedir (Guo vd., 2016; Mishra vd., 2018; Mishra vd., 2017).

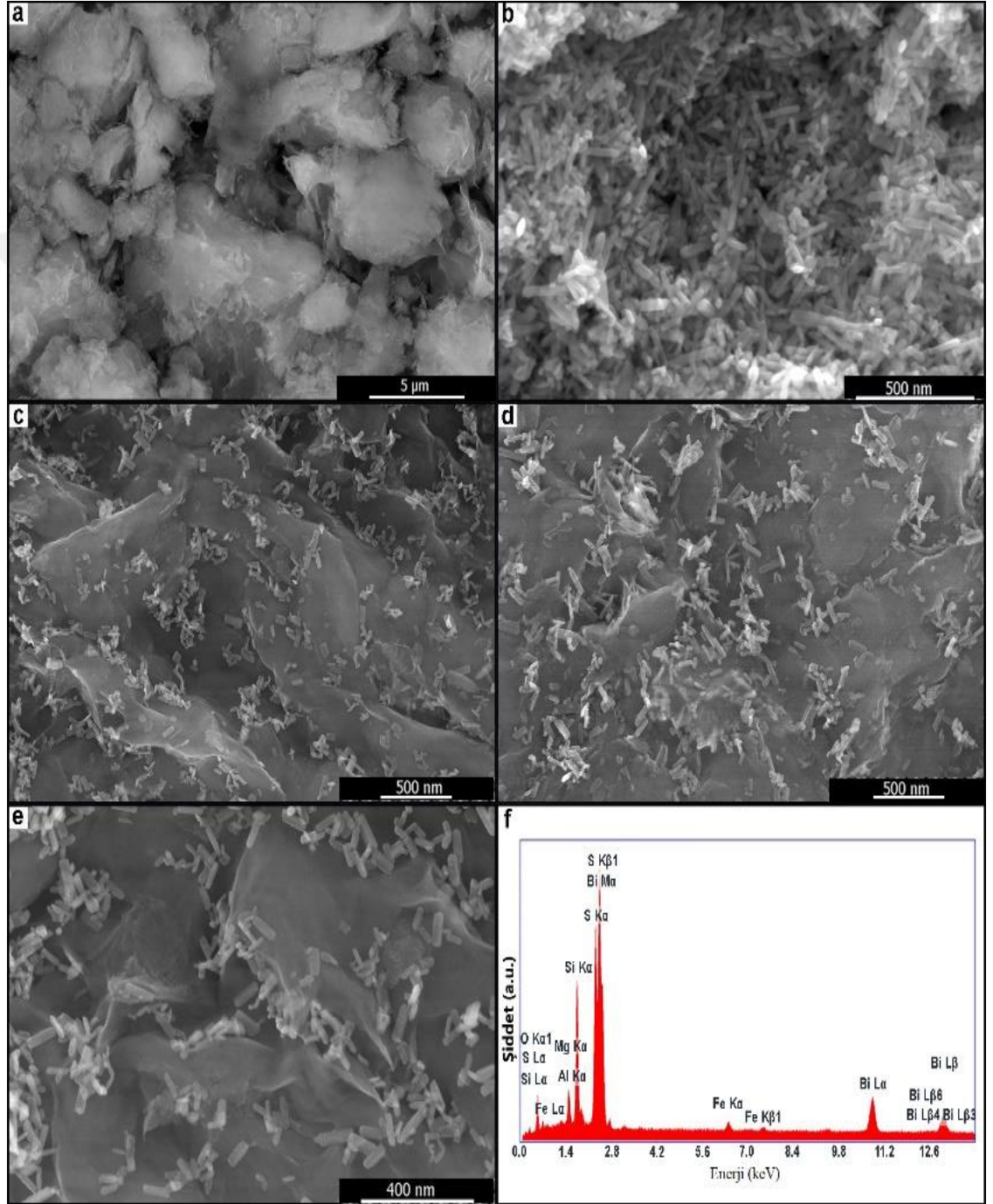


Şekil 5.1. (a) Ham Bentonit, (b) Bi_2S_3 nanoçubuk ve (c) Bent- Bi_2S_3 nanokompozitin XRD kırınım desenleri

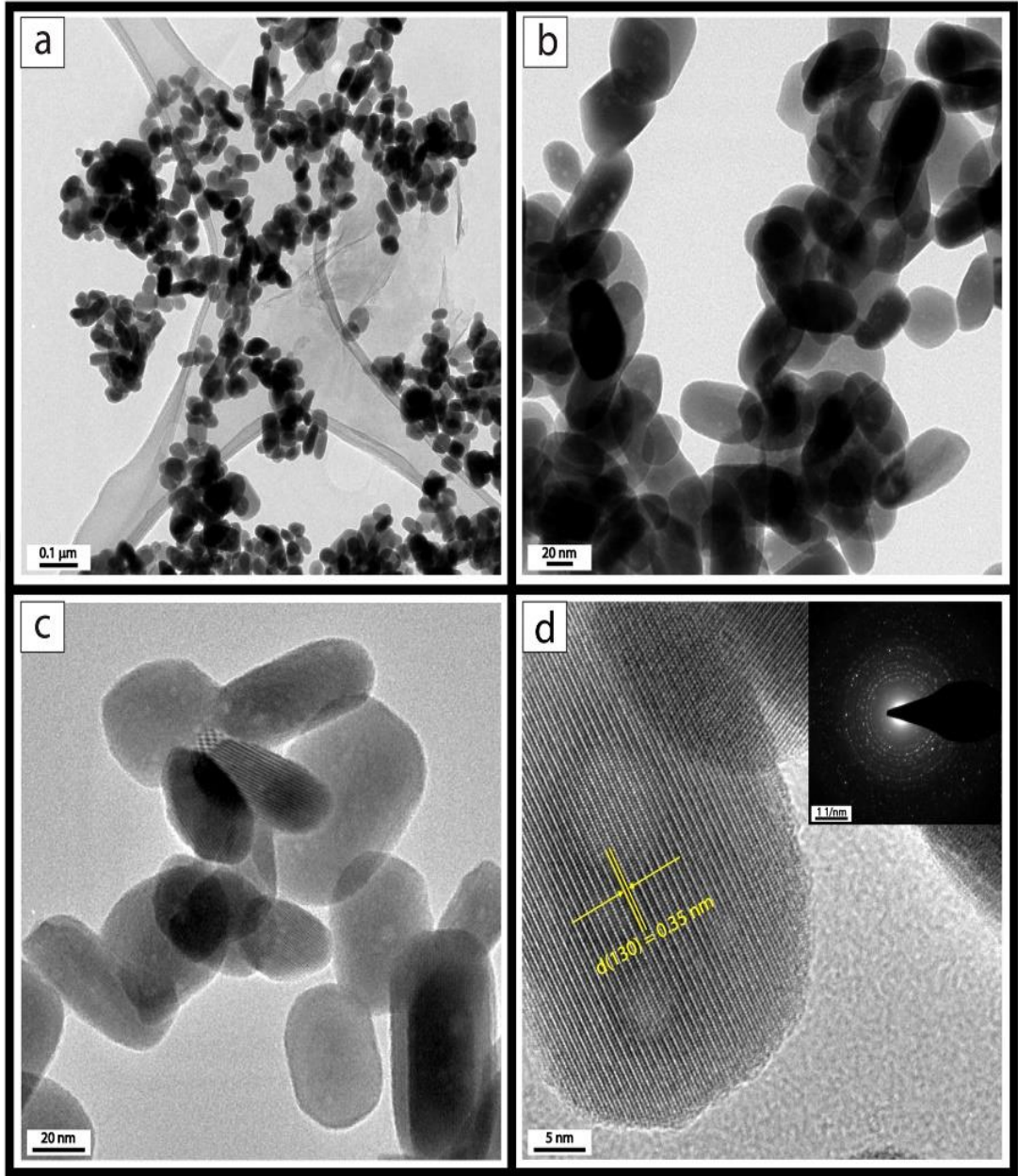
5.2. Numunelerin SEM-FESEM-EDX ve TEM Analizleri

Numunelerin yüzey morfolojileri, partikül boyutları, mikro ve nano yapıları sırasıyla Şekil 5.2 (a-e) ve Şekil 5.3 (a-d)'de verilen FESEM, TEM-HRTEM görüntüleriyle değerlendirilmiştir. Ham bentonitin FESEM görüntüsünde bentonitin hayli gözenekli ve tek tip pul morfolojide olduğu görülmektedir (Şekil 5.2.a). Saf Bi_2S_3 nanoçubukları ise yaklaşık 50 nm genişliğinde ve 150-200 nm arasında uzunluğa sahip hayli düzgün nano çubuk dağılımı ortaya koymuştur (Şekil 5.2.b). Şekil 5.2.(c-e)'de görülebileceği gibi Bi_2S_3 nanoçubukları bentonit katmanları üzerinde başarılı bir şekilde dekore edilmiştir. Bent-

Bi_2S_3 nanokompozitinin SEM ve TEM görüntülerinden açıkça görüldüğü gibi, Bi_2S_3 'ün karakteristik nano çubuk yapısı korunmuş ve dekorasyon işleminden sonra orijinal morfolojik görünümünde kayda değer bir değişiklik görülmemiştir. Bununla birlikte, Bent- Bi_2S_3 nanokompozitinde bentonit yüzeyindeki Bi_2S_3 nanoçubuklarının hem boyutları hem de agregasyonu azaltılmıştır (Wang vd.,2015; Li vd.,2017).



Şekil 5.2. (a) Ham Bentonit, (b) Bi_2S_3 nanoçubuklar, (c, d, e) Bent- Bi_2S_3 nanokompozitin SEM görüntüleri, (f) Bent- Bi_2S_3 nano kompozitin EDX spektrumu



Şekil 5.3. (a-c) Bent-Bi₂S₃ nano kompozitin TEM görüntüleri ve (d) HRTEM görüntüsü

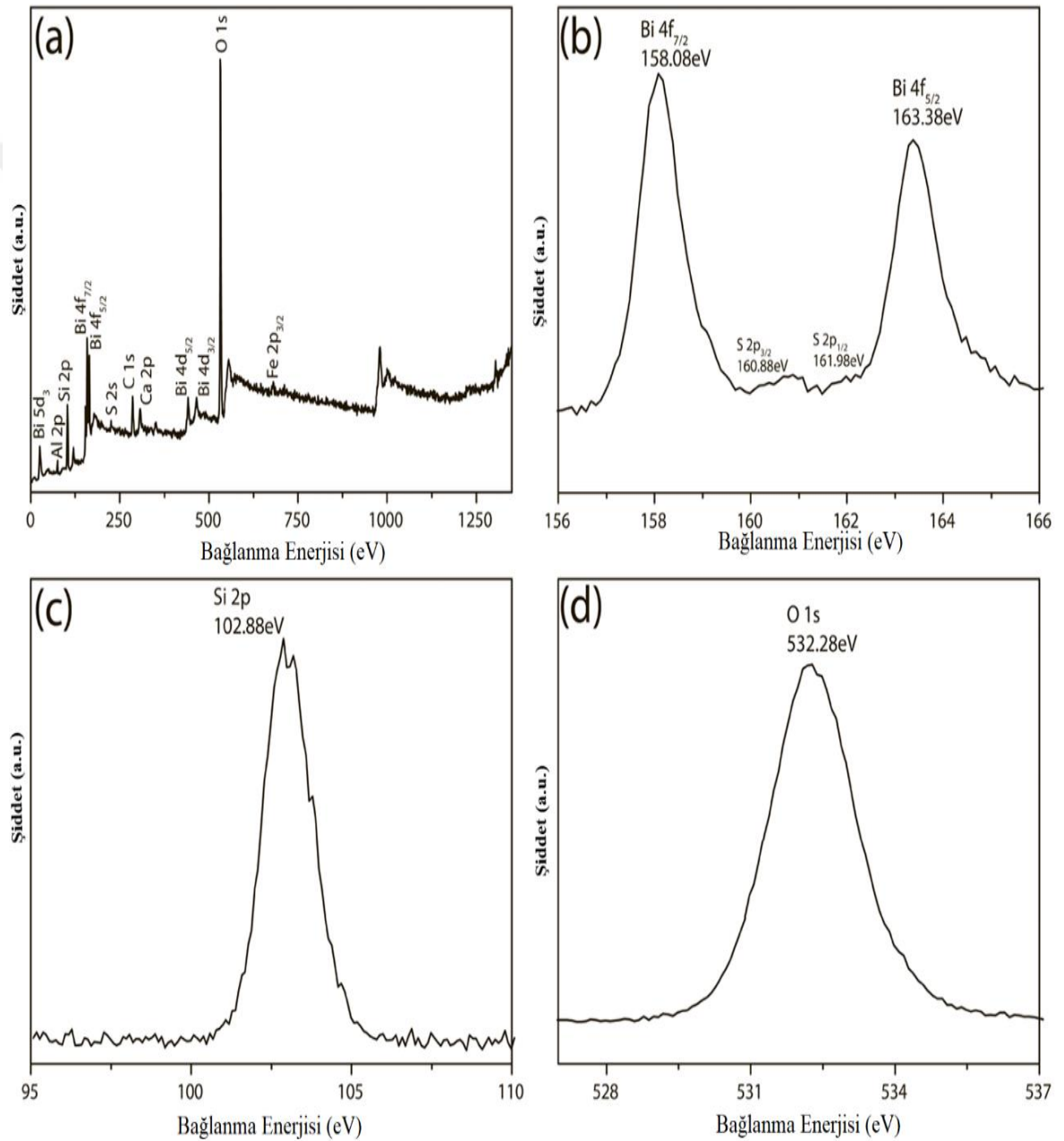
Bu durum, iyi dağılımlı ve minimum agregasyonlu Bi₂S₃ nanoçubuklarının oluşumu için bentonit platformunun uygun bir yüzey sağladığını göstermektedir (Vadivel vd.,2015; Xuan vd., 2015). Buna ilaveten, Bent-Bi₂S₃ nanokompozitinin SEM ve TEM görüntülerinden, pul pul dökülmüş bentonitin pürüzsüz ve şeffafa yakın ince bir tabaka haline dönüştüğü ve Bi₂S₃ nanoçubuklarıyla dekore olduğu görülmektedir (Ma vd.,2016). Bent-Bi₂S₃ nanokompozitteki nanoçubukların boyutlarının 30-50 nm genişlik ve 90-120 nm uzunluk arasında değiştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, nanokompozit oluşumunu daha

ileri düzeyde doğrulamak ve Bi_2S_3 nanoçubuklarını daha iyi tanımlanmak için Bent- Bi_2S_3 nano kompozitinin HRTEM görüntüsü de alınmıştır (Şekil 5.3.d). HRTEM görüntüsünde düzlemler arası boşluk 0.354 nm olarak belirlenmiştir ve bu değer ortorombik Bi_2S_3 nano çubukların (130) düzlemine karşılık gelmektedir. Bent- Bi_2S_3 nanokompozitinin SAED desenleri (Şekil 5.3d'nin içindeki) nanokompozitin polikristalin yapıda oluştuğuna işaret etmektedir. Yukarıdaki sonuçlara göre, bentonit platformunun kullanımı sadece Bi_2S_3 nanoçubuklarının agregasyonunu azaltmakla kalmayıp, aynı zamanda nanoçubukların boyutlarını da azalttığı ve boya moleküllerinin adsorpsiyonu için aktif merkezli yüzey sağladığı görülmüştür. Bu sebeple, Bent- Bi_2S_3 nanokompozitinin kirleticilerin foto-bozunması için iyi bir fotokataliz özelliği göstereceği öngörülmüştür. Bunlara ilaveten EDX analizinde, Bent- Bi_2S_3 nanokompozitinin Al (ağırlıkça %2,23), Si (ağırlıkça %11,32), Fe (ağırlıkça %1,52), O (ağırlıkça %21,94), Bi (ağırlıkça %50,54) ve S (ağırlıkça %12,45) içerdiği belirlenmiştir (Şekil 5.2f). Al, Si, Fe ve O atomları bentonit platformundan kaynaklanırken, Bi ve S atomları ise (1,92:3,08 stokiyometrik oranı ile) dekore edilmiş Bi_2S_3 nanoçubuklarından (%62,99 ağırlıkça) kaynaklanmaktadır.

5.3. Numunelerin XPS Analizi

Bent- Bi_2S_3 nanokompozit sentezini ispatlamak, nanokompozitin yüzeydeki elementlerinin bileşimini ve yükseltgenme basamaklarını tespit etmek için Bent- Bi_2S_3 nanokompozitin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) alınmıştır. Bent- Bi_2S_3 nanokompozitin XPS spektrumunda Al, Si, O, Fe, Bi ve S elementlerinin varlığı tespit edilmiştir. Al, Si, O ve Fe elementleri bentonit kilinden kaynaklanırken, Bi ve S elementleri bizmut sülfürden kaynaklanmaktadır. Bu durum bentonit yüzeyinde Bi_2S_3 nanoçubuklarının oluşumunu kanıtlamaktadır (Şekil 5.4). Al_{2p} , Si_{2p} , Bi_{4f} , S_{2s} , Ca_{2p} , O_{1s} ve Fe_{2p} 'nin bağlanma enerjileri sırasıyla 75,04, 103,19, 158,43, 225,48, 352,00, 532,00 ve 714,94 eV'de yer almaktadır (Şekil 5.4). Bununla birlikte, 285,96 eV'lik bağlanma enerjisindeki pik, aletin kalibrasyonu için kullanılan referansın C_{1s} 'ine aittir. Ayrıca Bi, S, Si ve O elementlerinin yükseltgenme basamakları hakkında daha ileri bilgi sağlamak için Bi_{4f} , S_{2p} , Si_{2p} ve O_{1s} 'ün yüksek çözünürlükteki XPS spektrumları alınmıştır (Şekil 5.4 b-d). Bi_{4f} bölgesinin yüksek çözünürlüklü XPS'sinde, 158,08 eV ve 163,38 eV'de (5,3eV fark) ile yer alan karakteristik iki şiddetli pikler sırasıyla $\text{Bi}_{4f_{7/2}}$ ve $\text{Bi}_{4f_{5/2}}$ 'ye atfedilmiştir ve Bi_2S_3 için tipik Bi^{3+} değerlik durumu uyumludur (Helal vd.,2017). Ayrıca, $\text{Bi}_{4f_{7/2}}$ ve

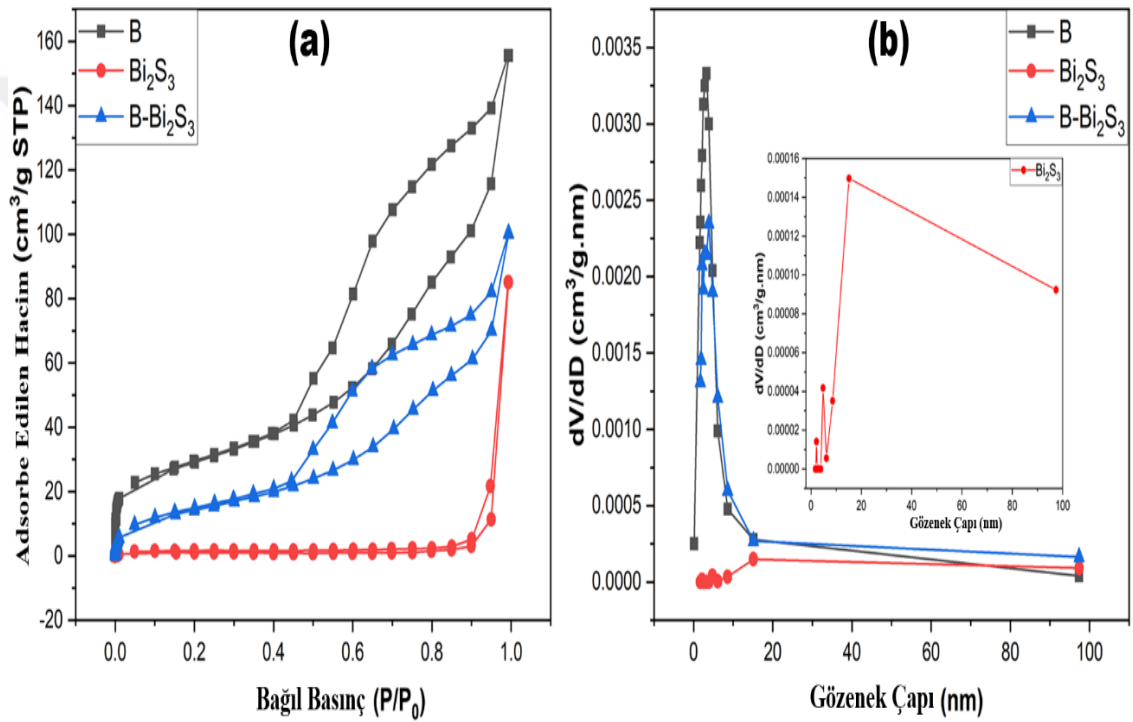
$\text{Bi}4f_{5/2}$ arasında tespit edilen 161,98 ve 160,88 eV'deki iki tepe sırasıyla $\text{S}2p_{1/2}$ ve $\text{S}2p_{3/2}$ 'ye atanmıştır. Ayrıca, $\text{Si}2p$ 'nin 102,88 eV'deki pik bentonit ait SiO_2 türlerine aittir (Ma vd.,2020). Bunlara ilaveten, 532,28 eV'de gözlenen $\text{O}1s$ piki, başka bir tür olmaksızın bentonit yapısındaki SiO_2 'nin kafes oksijeni ile ilgiliyken, 225,48eV'de gözlenen $\text{S}2s$ piki Bi_2S_3 'teki S^{2-} ye işaret etmektedir. Sonuç olarak, XRD, TEM, SEM-EDX ve XPS verileri, bentonit yüzeyinin başka herhangi bir safsızlık türleri olmadan Bi_2S_3 nanoçubuklarla dekore edildiğini göstermiştir.



Şekil 5.4. (a) Bent- Bi_2S_3 nano kompozit XPS spektrumu, (b) $\text{Bi}4f$, (c) $\text{Si}2p$ ve (d) $\text{O}1s$

5.4. Numunelerin Yüzey Alanları

Fotokataliz işleminde boya moleküllerinin bozunması, katalizörün adsorpsiyon yeteneği, sahip olduğu aktif katalitik bölgelerinin sayısı ve yüzey alanı gibi yapısal özellikleriyle ilişkilidir. Bent-Bi₂S₃ nano-kompozitindeki bentonit ve Bi₂S₃ nanoçubukların bu özelliklere etkisini anlamak için tüm numunelerin yüzey alanları, gözenek boyut dağılımları, gözenek alanları, gözenek hacimleri ve gözenek genişlikleri, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin analiziyle karşılaştırmalı olarak belirlendi (Şekil 5.5.a) ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.5. a. Numunelerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve (b) karşılık gelen gözenek çapı dağılım eğrileri

Bentonitin spesifik BET yüzey alanı 101,95 m²g⁻¹'dir ve bunun 84,57 m²g⁻¹ mezogözenek yüzey alanlarından ve 6,25 m²g⁻¹'i ise mikro gözenek yüzey alanlarından oluşmaktadır. Bi₂S₃ nanoçubukların dekorasyonundan sonra Bent-Bi₂S₃ nanokompozitinin spesifik BET yüzey alanı 52,14 m²g⁻¹'e düşmüştür. Bu durum uygun boyutlardaki Bi₂S₃ nanoçubukların bentonit yüzeyindeki gözenekleri kapatmasıyla ilişkilidir. Bi₂S₃ yüzey alanı 4,25 m²g⁻¹ ve Bent-Bi₂S₃ nanokompozitin yüzey alanı ise 52,14 m²g⁻¹ 'dır. Bent-Bi₂S₃ nanokompozitin yüzey alanı, Bi₂S₃ nanoçubukların yüzey alanına göre yaklaşık 13

kat artmıştır. Ayrıca nanokompozitin toplam gözenek hacmide ($0,155 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) saf Bi_2S_3 nanoçubukların toplam gözenek hacmine ($0,135 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) nispeten artış göstermiştir. Bununla birlikte, Bent- Bi_2S_3 nanokompozitinin ortalama gözenek genişliği (11,90 nm) saf Bi_2S_3 nanoçubukların ortalama gözenek genişliği (124,13 nm) ile karşılaştırıldığında muazzam derecede azalmıştır. Bent- Bi_2S_3 nanokompozitin saf Bi_2S_3 nano-çubuklara nispeten daha yüksek yüzey alanına, daha büyük toplam gözenek hacmine ve daha küçük ortalama gözenek genişliğine sahip olması; Bent- Bi_2S_3 nanokompozit yüzeyinde boya moleküllerinin adsorpsiyonunu ve göçünü artıracığından kirleticilerin fotobozunmasındaki fotokatalitik etkinliğini de doğrudan artırır. Buna ilaveten, Bent- Bi_2S_3 nanokompozitinin yüzeyindeki hidroksil türleri fotojenere boşluklar ile etkileşerek boya moleküllerinin bozunması için gerekli hidroksil radikallerinin oluşmasını sağlayabilir. Ayrıca artan yüzey alanı ve aktif merkezler boyanın adsorpsiyonunu arttırdığı gibi fotokimyasal olarak oluşan boşluk ve reaktif radikal türlerin adsorbe olan boya moleküllerine daha kolayca ulaşmasını sağlayarak nanokompozitin fotokatalitik aktifliğini olumlu yönde etkiler.

Tablo 5.1. Numunelerin yüzey alanı ölçüm verileri

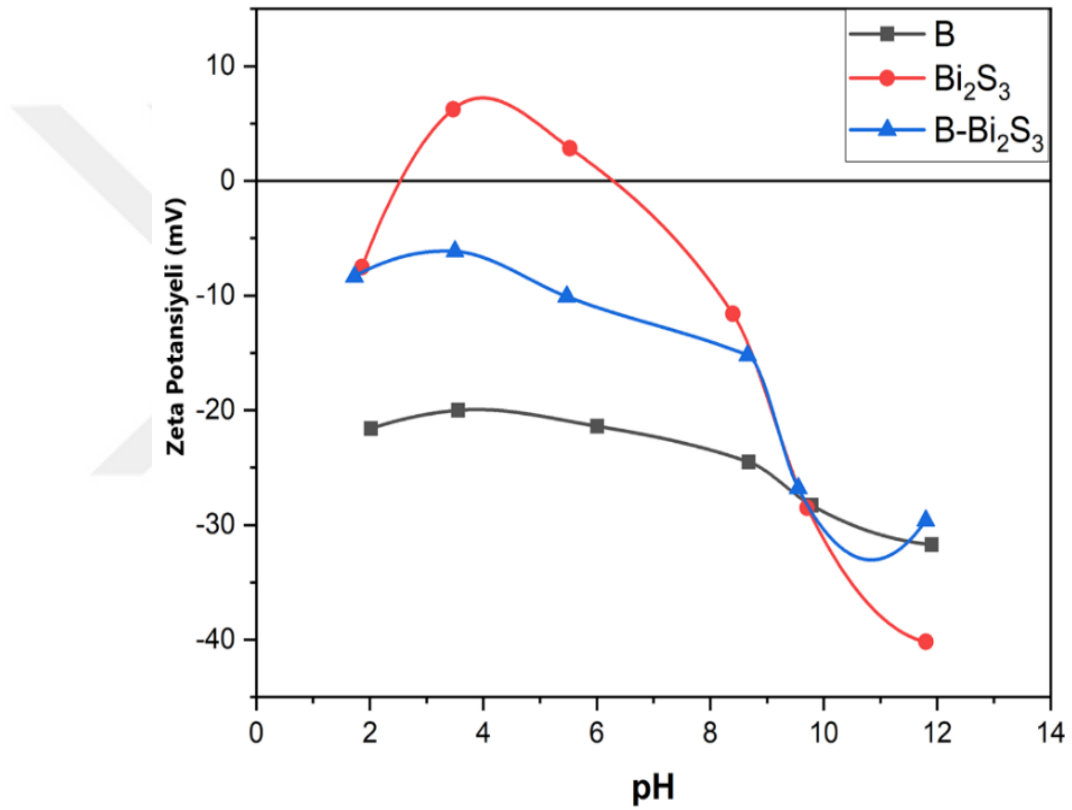
Örnek	S^{BET} (m^2g^{-1})	S^{mp} (m^2g^{-1})	S^{BJHmp} (m^2g^{-1})	V^{mp} (cm^3g^{-1})	V^{BJHmp} (cm^3g^{-1})	V^{Total} (cm^3g^{-1})	APW (nm)
Saf Bent.	101,95	6,25	84,57	0,003	0,227	0,241	9,45
Bi_2S_3	4,25	-----	5,243	-----	0,131	0,135	124,13
Bent- Bi_2S_3	52,14	-----	53,23	-----	0,154	0,155	11,90

5.5. Numunelerin Zeta Potansiyel Ölçümleri

Fotokatalizörün net yüzey yükünün fotoparçalanma üzerindeki etkisini araştırmak için numunelerin zeta potansiyel değerleri 2 ile 12 pH aralığında ölçülmüştür. Şekil 5.6'da gösterildiği gibi, bentonit tüm pH'larda sadece negatif zeta potansiyel değerlerine sahiptir. Siloksan bazal yüzündeki kalıcı negatif yükün hakim olduğu görülmektedir (Delgado vd.,2007; Torn vd.,2003). Bi_2S_3 nanoçubukların zeta potansiyel değeri pH 2,74 ile 6,09 arasında pozitif iken $\text{pH} < 2,74$ ve $\text{pH} > 6,09$ olduğunda negatiftir.

Halbuki Bi_2S_3 nanoçubuklarının bentonit yüzeyinde dekorasyonu sonucu hazırlanan Bent- Bi_2S_3 nanokompoziti tüm pH değerlerinde sadece negatif zeta potansiyel

değerlerine sahiptir. Bu durum pozitif yüklü katyonik boyaların Bent-Bi₂S₃ fotokatalizörünün yüzeyine adsorpsiyonunu teşvik eder. Böylece, reaktif radikal türleri yakalama kabiliyetini arttırmak ve son olarak boya moleküllerinin fotoparçalanma verimlerini iyileştirmek için katyonik boya molekülleri Bent-Bi₂S₃ nanokompozit yüzeyinde kolayca birikirler. Ayrıca negatif yüklü bentonit yüzeyi ile pozitif yüklü boşluk (h⁺) türleri arasındaki elektrostatik etkileşim neticesinde boşluk ve elektron türlerinin rekombinasyonu engellenebilir ve bu durumda boya moleküllerinin fotobozunma verimini artırır.



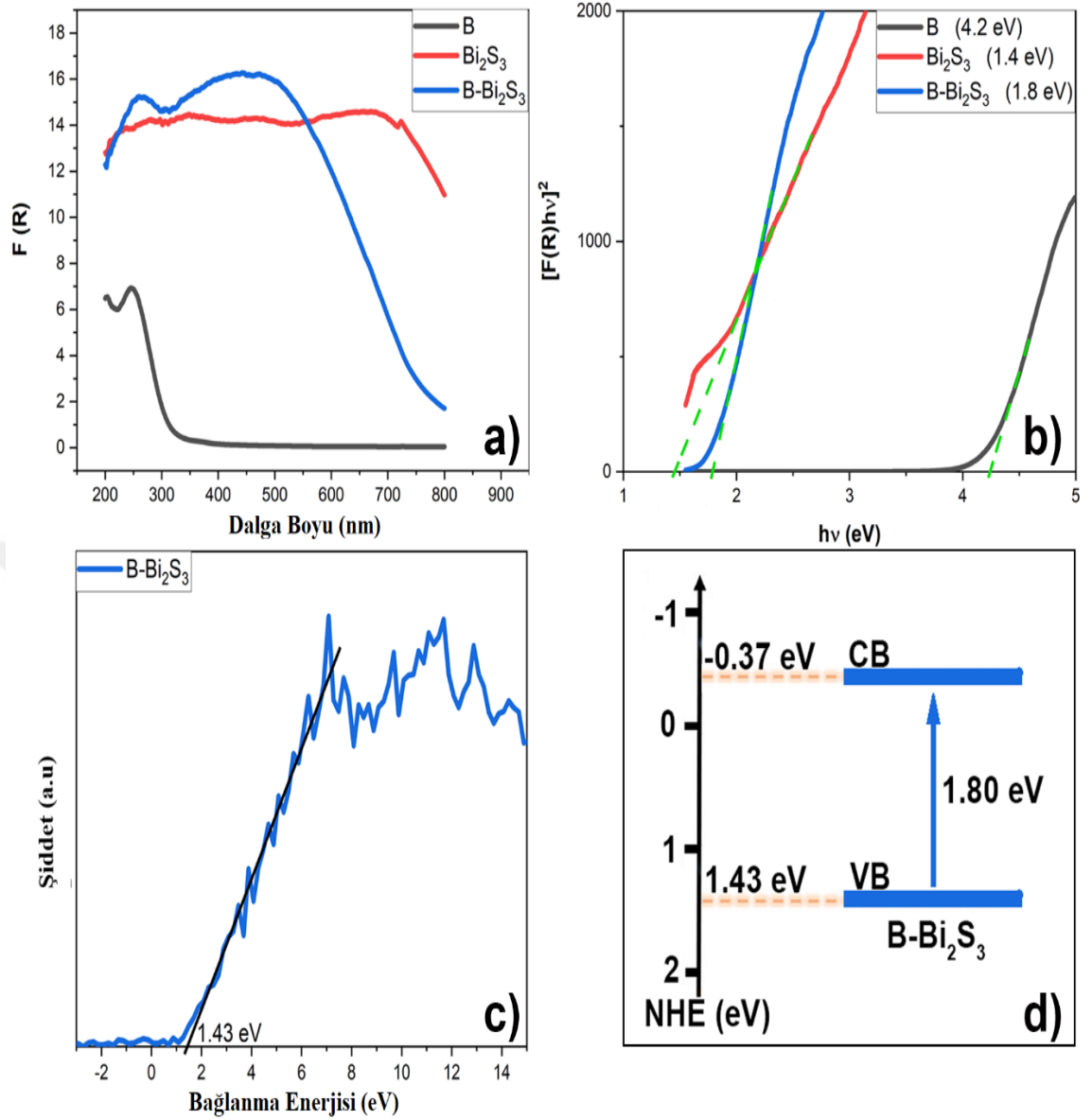
Şekil 5.6. Oda sıcaklığında pH'nın bir fonksiyonu olarak numunelerin zeta potansiyel eğrileri

Ayrıca boyaların yükleri ve moleküler formları da adsorpsiyon ve fotoparçalanma proseslerini önemli bir şekilde etkilediği bilinmektedir. Bilindiği üzere RhB molekülleri pH 4'ün altında katyonik monomerik moleküler yapıya ve 4'ün üzerindeki pH'larda ise zwitter-iyonik yapıya sahipken, CV molekülleri pH 0,8'in üzerinde katyonik formlara sahiptir (Caglar vd.,2018; Gan ve Yau Li,2013). Çalışmamızdaki optimum pH'da (2,2) her iki boya molekülü katyonik monomerik formlara sahip olduğundan negatif yüklü Bent-Bi₂S₃ yüzeyine adsorpsiyonları istemlidir ve fotobozunmayı arttırmıştır.

5.6. Numunelerin UV-görünür Dağınık Yansıma ve Fotoluminesans (PL) Spektrumları

Bentonit, Bi_2S_3 nanoçubukları ve Bent- Bi_2S_3 nanokompozitinin elektronik absorpsiyon özellikleri, UV-görünür dağınık yansıma spektrumları kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, numunelerin ışık absorpsiyon özelliklerini araştırmak için Bentonit, Bi_2S_3 nanoçubuk ve Bent- Bi_2S_3 nanokompozitinin yansıma spektrumları Kubelka-Munk denkleminde $[F(R_\infty) = (1-R)^2/2R]$ göre Kubelka-Munk fonksiyonuna $F(R_\infty)$ (absorpsiyon ile ilgili bir terim) dönüştürülmüştür ve burada R yansıma değerleridir. Şekil 5.7.a'dan görülebileceği gibi, bentonit oktahedral tabakasında bulunan iyonların yük transfer geçişlerinden ötürü sadece UV bölgesinde soğurma göstermiştir (Tun vd., 2019). Halbuki, Bi_2S_3 nanoçubukları, 200 ile 800 nm arasında hem UV hem de görünür bölgede güçlü absorpsiyon sergilemiştir.

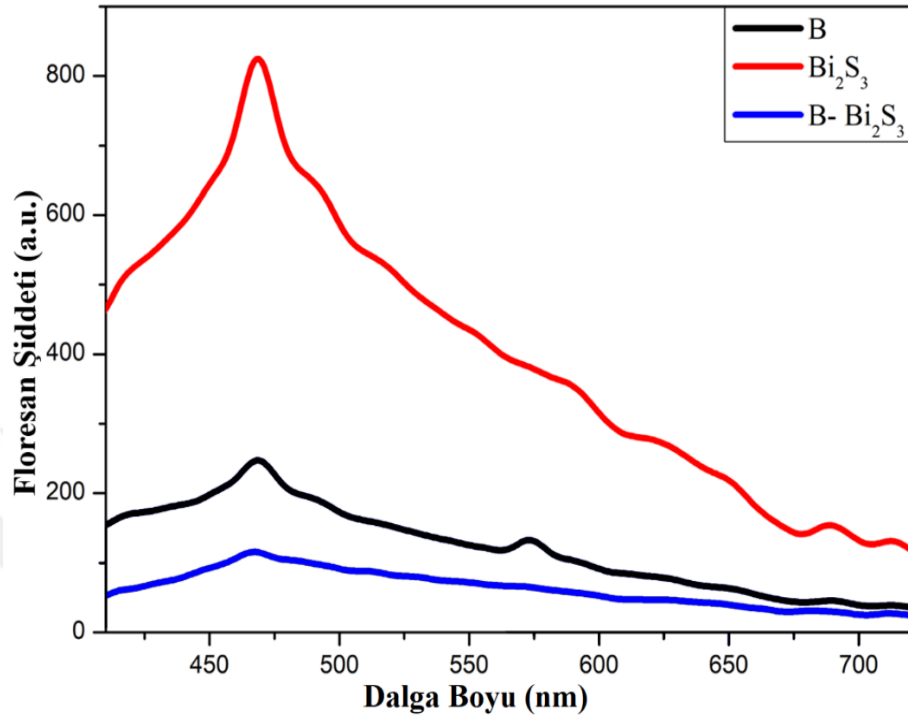
Bent- Bi_2S_3 nanokompozitinin 200-650 nm aralığındaki hem UV hem de görünür ışınları absorpsiyonu Bi_2S_3 nanoçubuklarına ve bentonite göre artış göstermiştir. Bu durumda Bi_2S_3 nanoçubuklarının, bentonit yüzeyleri üzerindeki dekorasyonu, Bent- Bi_2S_3 nanokompozitinin ışın absorpsiyon özelliklerini geliştirdiğini göstermektedir. Böylece, sentezlenen nanokompozit daha fazla görünür ışık absorbe ederek elektron-boşluk çiftinin oluşumunu artırır. Bu oluşan elektron-boşluk çiftleride oksijen ve/veya su molekülleri ile etkileşerek fotokatalizde boyanın bozunmasında rol alan radikal türlerini oluşturur. Ayrıca, Kubelka-Munk eşitliği $[F(R_\infty) \cdot (h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)]$ kullanılarak $“(F(R)h\nu)^2”$ e karşı $“h\nu”$ değerlerinin grafiğe geçilmesiyle elde edilen eğrinin doğrusal kısmının sıfıra ekstrapole edilmesiyle numunelerin optik bant aralık enerjileri (E_g) hesaplanmıştır (Şekil 5.7.b). Bentonit, Bi_2S_3 nanoçubukları ve Bent- Bi_2S_3 nanokompozitin bant aralık değerleri sırasıyla 4,20, 1,40 ve 1,80 eV olarak belirlenmiştir. Bent- Bi_2S_3 nanokompozitinin bant aralığı görünür ışıktaki aktif fotokatalizör oluştuğunu göstermektedir. Nanokompozitin değerlik bant potansiyelini belirlemek için değerlik bandı XPS analizi yapılmıştır (Shi vd., 2020; Hong vd., 2020; Guo vd., 2020). Bent- Bi_2S_3 nanokompozitinin değerlik bandı (VB) enerji seviyesi 1,43 eV (SHE'ye karşı) olarak bulunmuştur (Şekil 5.7. c). Ayrıca iletim bandı (CB) enerji seviyesi $E_g = E_{VB} - E_{CB}$ Guo vd. (2020), Shi vd. (2020), Wang vd. (2020), Yang vd. (2020) formülünden -0,37 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara dayanarak, Bent- Bi_2S_3 nanokompozitinin enerji bant yapısı diyagramı Şekil 5.7d'de verilmiştir.



Şekil 5.7. (a) UV-Görünür Kubelka-Munk grafikleri, (b) numunelerin bant aralığı enerjileri için $(F(R)h\nu)^2$ 'ye karşı $h\nu$ grafiği, (c) Bent- Bi_2S_3 nano kompozitin değerlik bandı XPS ölçümü ve (d) Bent- Bi_2S_3 nano kompozitin bant yapısı diyagramları

Şekil 5.8’de, bentonitin, Bi_2S_3 nanoçubuklarının ve Bent- Bi_2S_3 nanokompozitinin oda sıcaklığında 380 nm uyarma dalga boyundaki PL spektrumları verilmiştir. Bilindiği üzere fotokatalizörlerin PL şiddeti boşluk-elektron çiftlerinin yük ayrımı ve rekombinasyonu ile ilişkilidir. Bent- Bi_2S_3 nanokompozitin PL spektrum şiddeti Bi_2S_3 nano-çubuklara nispeten oldukça düşüktür. Bent- Bi_2S_3 nanokompozit için düşük spektrum şiddeti foto-uyarılmış boşluk-elektron çiftlerinde daha iyi ayrım olduğunu göstermektedir. Bu durum nanokompozit üzerindeki Bi_2S_3 ’ün değerlik bandındaki pozitif yüklü boşluklar ile negatif

yüklü bentonit yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşim ötürü boşluk-elektron çiftlerinin yeniden birleşmesinin baskılanmasından kaynaklanmaktadır (Prashanthi vd.,2012).



Şekil 5.8. Örneklerin PL spektrumları

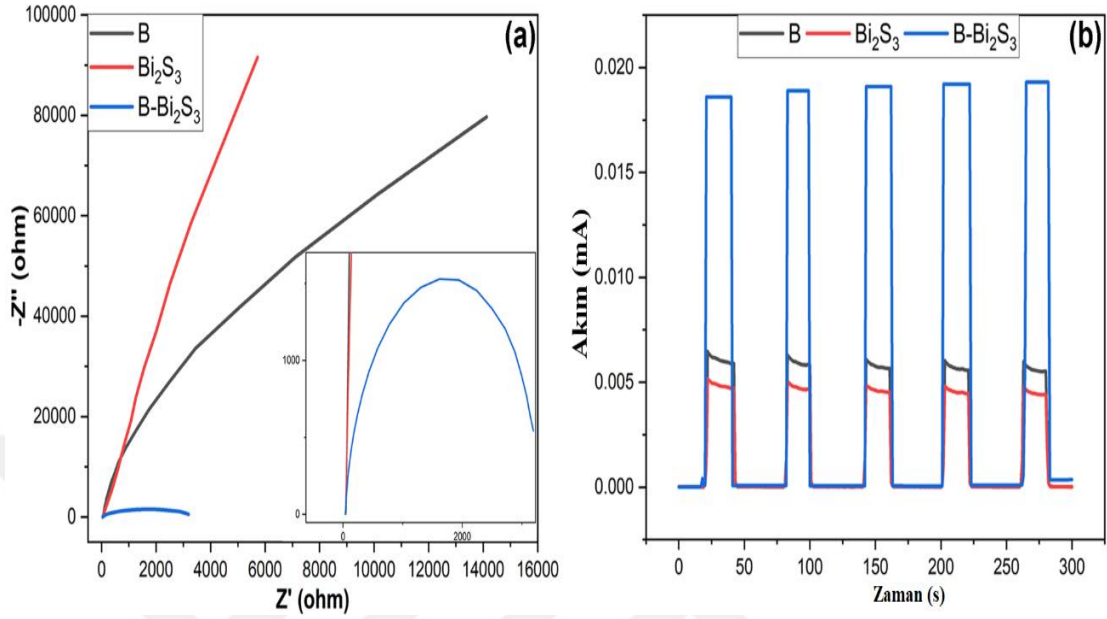
5.7. Numunelerin Fotoakım Çalışmaları

Bi₂S₃ nanoçubukları dekore olmuş bentonit nanokompozitinin yük ayırma ve taşıma süreçlerinin tam olarak anlaşılabilmesi için geçici fotoakım ve EIS ölçümleri karşılaştırmalı olarak kaydedilmiştir.

Bentonit, Bi₂S₃ ve Bent-Bi₂S₃ numuneleri için Nyquist grafikleri Şekil 5.9 'da verilmiştir. Nyquist grafiklerinin yarıçapları yük transfer direnci ile ilgilidir, dolayısıyla daha küçük ark yarıçapları hızlı elektron transfer kinetiğini göstermiştir.

Bent-Bi₂S₃ nanokompozit için en küçük yük transfer direnci, muhtemelen PL ölçümleriyle gösterildiği gibi foto-üretimli yük taşıyıcılarının etkin yük ayırma ve taşınması nedeniyle gözlenmiştir. Bu durum fotokatalizörlerin mevcut zaman (I-t) özelliklerine yansımıştır ve tekrarlanan açma-kapama döngüleri fotoakım eğrileri Şekil 5.9. b'de verilmiştir. Tüm elektrotlar, UV aydınlatması açma-kapama koşulları altında

UV ışığı fotoakım tepkisi sergilenmiştir. UV aydınlatması açıkken, elektrot malzemelerinden foto indüklenen yük aktarımı nedeniyle akım hızla yükselmiştir.



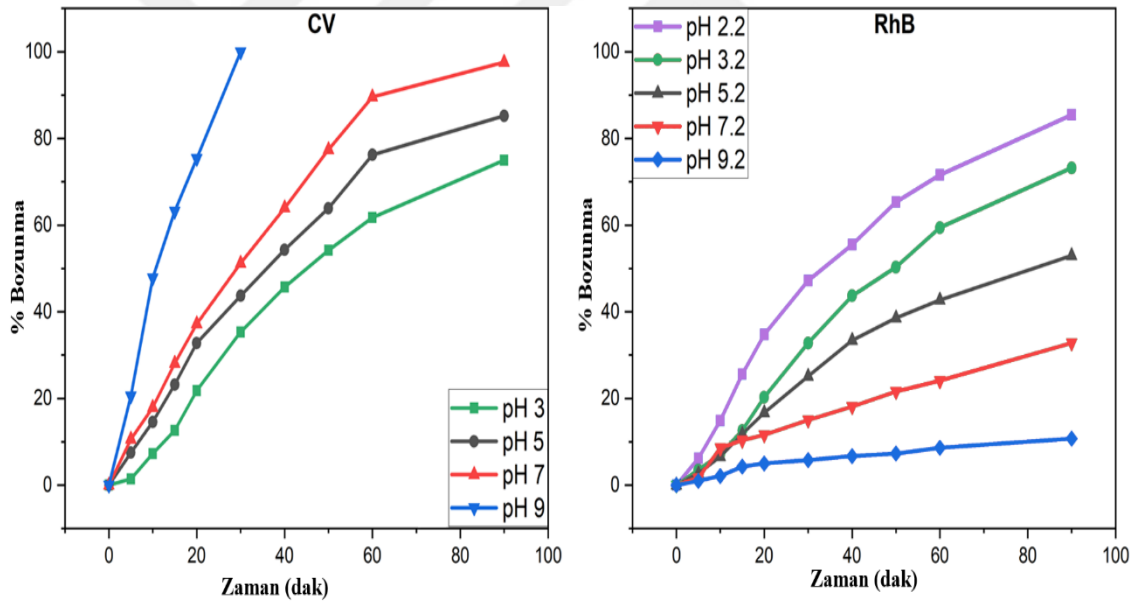
Şekil 5.9. (a) 0.1-10.000 Hz frekans aralığında fotokatalizörlerin Nyquist grafikleri, (b) 0,5 V ön gerilim uygulayarak fotokatalizörlerin geçici foto akım eğrileri

Fotokatalizörler arasında, Bent-Bi₂S₃ nanokompozit, gelişmiş ışık absorpsiyonu ve daha düşük yük transfer direnci nedeniyle en yüksek tepkiyi vermiştir. Bu sonuçlar EIS verileriyle iyi bir uyum içinde olduğunu göstermiştir. Bent-Bi₂S₃ nanokompozitin iyi bir elektron-boşluk ayrılmasına sebep olmasından ötürü iyi bir fotokatalizör olarak davranmıştır.

5.8. Numunelerin Fotokatalitik Performansları

Boyaların fotokatalitik bozunmasının katalizör miktarı, çözelti pH'sı ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi parametrelerden etkilendiği bilinmektedir. Bu sebeple, RhB ve CV'nin Bent-Bi₂S₃ nanokompozit üzerindeki fotokatalitik bozunmasına pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve katalizör miktarının etkileri araştırılmıştır. Çözeltilerin ilk pH'sı, esas olarak fotokatalizörün yüzey yük özelliklerini ve boya moleküllerinin iyonlaşma durumunu etkiler. RhB ve CV moleküllerinin fotoparçalanması üzerine çözeltinin ilk pH'nın etkisi sırasıyla 2,2 ile 9,2 ve 3,0 ile 9,0 pH aralığında araştırılıp ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.10'da gösterilmiştir. Çözelti pH'sı 9,2'den 2,2'ye azaldığında RhB'nin

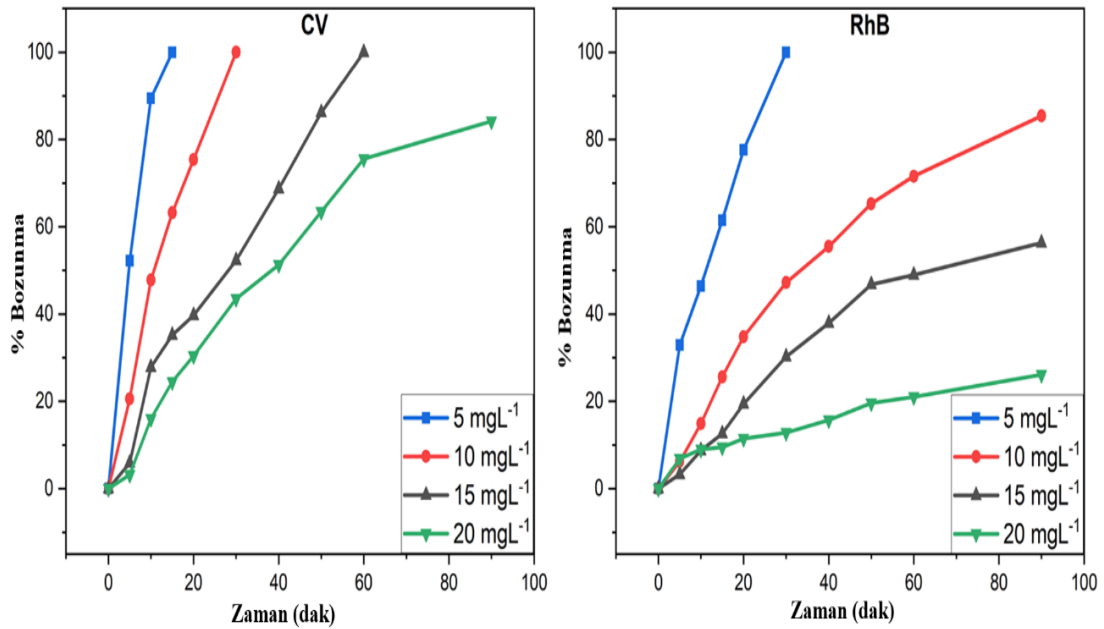
bozunma veriminin 90 dakikalık bir reaksiyon süresinde %11'den %84'e yükseldiği görülmüştür. CV'nin fotobozunması için ise çözelti pH'ı 3,0'dan 9,0'a arttırıldığında bozunma verimi ise 30 dakikalık bir reaksiyon süresinde %35'ten %100'e yükseldiği belirlenmiştir. RhB ve CV için optimum pH değerleri sırasıyla 2,2 ve 9,0 olarak bulunmuştur. Zeta sonuçlarından da tespit edildiği gibi, Bent-Bi₂S₃ tüm pH değerlerinde negatif yüzey yüküne sahiptir. Bu sebeple, bu boyaların fotoparçalanma verimleri öncelikle pH değerleri ile değişen boyaların iyonik formuna ve yüküne bağlıdır. pH 4'ün altında, RhB pozitif yüklü monomerik yapıya sahiptir ve katyonik RhB moleküllerinin adsorpsiyonu artar, bu da pH 2,2'de daha yüksek fotoparçalanma verimine yol açar (Caglar vd.,2018). pH 0,8'in üzerindeki sulu çözeltide katyonik CV türleri bulunur Guzman-Duque vd. (2011) ve katyonik CV boyası ile negatif yüklü Bent-Bi₂S₃ fotokatalizörü arasındaki elektrostatik çekimi arttırmış, bu sayede CV'nin fotoparçalanma verimini de arttırmıştır.



Şekil 5.10. Boyaların bozunması üzerine pH'nın etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonunun boyaların fotobozunması üzerine etkisi, görünür bölge ışığı altında 5 mg katalizör varlığında başlangıç boya konsantrasyonu 5 mgL⁻¹'den 20 mgL⁻¹'e değiştirilerek araştırılmıştır (Şekil 5.11). Her iki boyanın da fotoparçalanması artan başlangıç boya konsantrasyonu ile kademeli olarak azalmıştır. Bu durum, artan boya konsantrasyonuna bağlı olarak boya moleküllerinin Bent-Bi₂S₃ katalizör yüzeyindeki aktif merkezleri daha fazla işgal etmesi ve adsorbe edilmemiş boya moleküllerinin

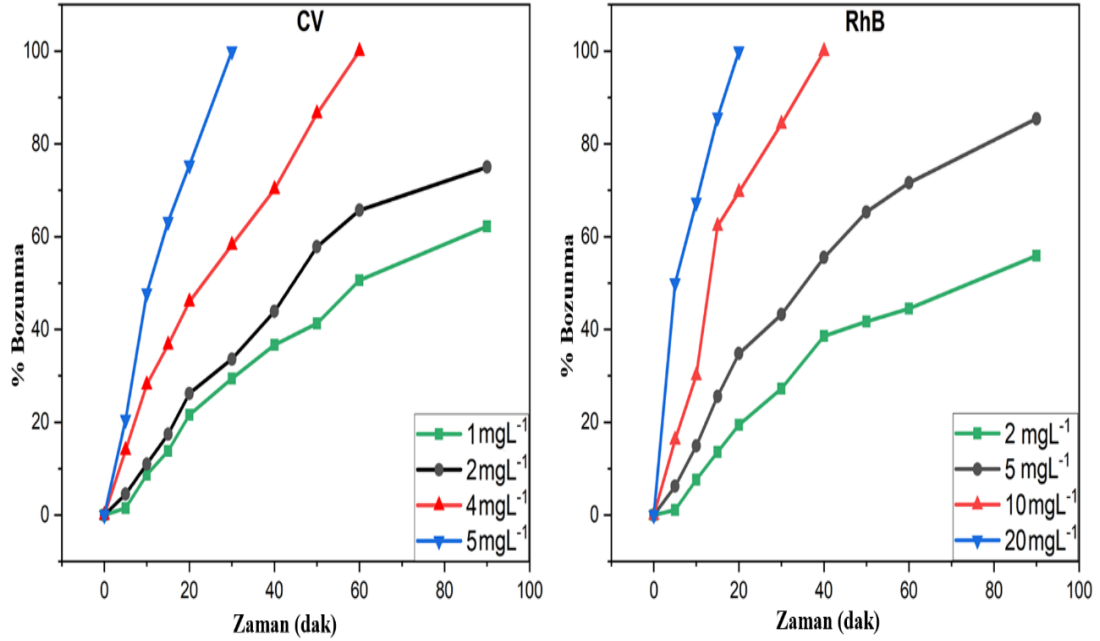
miktarının artmasıyla açıklanabilir. Ayrıca artan başlangıç boya konsantrasyonu çözeltinin şeffaflığının azalmasına ve ışığın fotokatalizör yüzeyine ulaşımını zorlaştırmaktadır. Dolayısıyla katalizör yüzeyine ulaşan ışık miktarının azalması da reaktif radikal türlerinin oluşumunu ve fotobozunmayı azaltmaktadır. 5 mgL⁻¹ CV konsantrasyonunda 15 dakikalık ışınlamada %100 fotoparçalanma verimliliğine ulaşılırken RhB için bu başlangıç konsantrasyonunda 20 dakika içinde %100 fotoparçalanma verimliliğine ulaşılmıştır. Ancak, kinetik parametrelerin belirlenmesi ve foto bozunma çalışmalarının daha pratik uygulamaları için her iki boyanın çalışmalarda başlangıç boya konsantrasyonu 10 mgL⁻¹ olarak seçilmiştir.



Şekil 5.11. Başlangıç boya konsantrasyonunun bozunma üzerine etkisi

Fotokatalizör miktarının her iki boyanın fotoparçalanması üzerindeki etkisini araştırmak için, RhB için 2 ile 20 mgL⁻¹ ve CV için 1 ile 5 mgL⁻¹ arasında değişen farklı fotokatalizör miktarlarıyla bir dizi yapılmıştır. 2, 5, 10 ve 20 mgL⁻¹ katalizör miktarına karşılık gelen RhB'nin bozunma verimi 30 dakika içerisinde sırasıyla %27, %37, %84 ve %100 olarak belirlenmiştir. CV'nin bozunma verimleri 1, 2, 4 ve 5 mgL⁻¹ katalizör miktarı için aynı sürede sırasıyla %30, %34, %58 ve %100 olarak belirlenmiştir. Şekil 5.12'de görüldüğü gibi, artan fotokatalizör miktarıyla RhB ve CV boyalarının Bent-Bi₂S₃ nanokompozit üzerinde bozunması artmıştır. Bu durum, artan katalizör miktarıyla katalitik aktif merkezlerin sayısının artması ile ilişkilidir. Artan katalitik aktif merkezlerin sayısı hem

adsorbe boya moleküllerinin artmasına hem de Bent-Bi₂S₃ fotokatalizör yüzeyi üzerinde daha fazla e/h⁺ oluşumuna yol açmaktadır. Çalışmamızda, daha iyi karşılaştırma yapmak amacıyla, her iki boyanın bozunması için uygun katalizör miktarı 5 mgL⁻¹ olarak seçilmiştir.

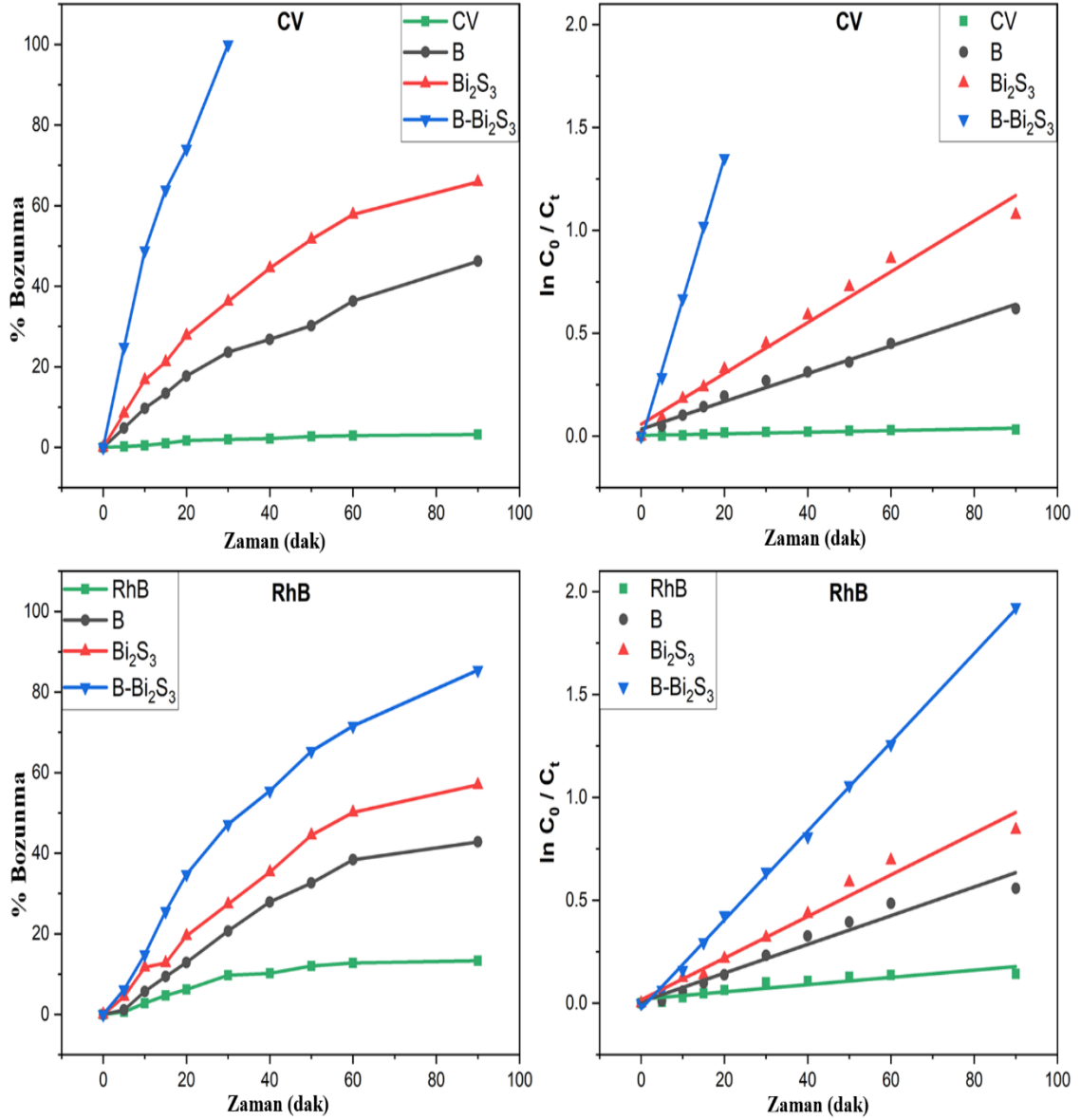


Şekil 5.12. Fotokatalizör miktarının boyaların bozunması üzerine etkisi

Hazırlanan Bent-Bi₂S₃ nanokompozitinin fotokatalitik performansını araştırmak için, zamanın bir fonksiyonu olarak görünür ışık altında RhB ve CV boyaalarının fotokatalitik bozunmaları incelenmiştir. Ayrıca, ham Bentonit ve saf Bi₂S₃ nanoçubukları üzerinde her iki boyanın fotoliz ve fotoparçalanmaları da benzer koşullar altında Bent-Bi₂S₃ nanokompozit ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. RhB ve CV boyaalarının tüm katalizörler üzerindeki fotoparçalanma verimleri, boyaaların 60 dakikalık adsorpsiyon/desorpsiyon dengelenmesinden sonra (karanlıkta 60 dakika) tasvir edilmiştir. Şekil 5.13'te gösterildiği gibi hem RhB hem de CV boyaaları, görünür ışık altında (herhangi bir katalizör olmadan) fotoliz ile tek başına ihmal edilebilir bir bozunmaya sahiptir. Bu boyaaların gelen foton tarafından uyarılmasının, boyaaların foto degradasyonları üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir.

Şekil 5.13, bentonit, Bi₂S₃ ve Bent-Bi₂S₃ nanokompozit katalizörleri üzerinde RhB ve CV moleküllerinin bozunmasına dair zamana bağlı fotokatalitik verimlerini göstermektedir

(Shawky vd.,2019; Li vd.,2019). Ham bentonitin 90 dakikalık ışınlama altındaki, fotobozunma verimleri ve katalitik etkinin RhB ve CV için sırasıyla %37 ve %47 olarak tespit edilmiş, bu durumun kil yapısındaki yüzey hidroksillerinin ve elektron alıcı gruplarının varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.13. CV ve RhB'nin Bentonit, Bi₂S₃ nanoçubukları ve Bent-Bi₂S₃ nanokompozit üzerindeki parçalanma verimleri ve yalancı birinci derece kinetik grafikleri

Bi₂S₃ nanoçubukların varlığında ise RhB ve CV'nin fotokatalitik bozunma verimleri aynı süre içerisinde sırasıyla %55 ve %65 olarak elde edilmiştir. Bi₂S₃ nanoçubuklarına ait bu düşük bozunma verimleri, fotojenere edilmiş e/h⁺ çiftlerinin hızlı rekombinasyonu,

yüksek agregasyon miktarı ve Bi₂S₃ nanoçubukların düşük yüzey alanına sahip olması gibi çeşitli faktörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, Bent-Bi₂S₃ nanokompozit katalizörü varlığındaki fotobozunma verimi aynı deneysel koşullar altında, bentonit ve Bi₂S₃ nano çubuklarına nispeten hem RhB hem de CV molekülleri için önemli ölçüde artmıştır. Bent-Bi₂S₃ nanokompozitinin fotokatalitik performansındaki bu önemli artış, fotolüminesans sonuçlarında gösterildiği gibi fotojenere olmuş e/h⁺ çiftlerinin yüksek düzeyde ayrılması, nanoçubukların bentonit yüzeyinde kolay dağılması ve nanoçubukların gözenek boyutunun azalması ile açıklanabilir. Ayrıca platform olarak kullanılan bentonit, boya moleküllerinin adsorpsiyonu, göçü ve bozunması sırasında ekstra temas yüzeyi sağlamıştır.

Bu durumun moleküllerin kimyasal yapısıyla ilişkili olduğu görülmektedir (Ayodhya ve Veerabhadram; 2020). Heterojen fotokatalitik bozunma reaksiyonları, genel olarak Langmuir-Hinshelwood kinetik modeliyle tanımlanmıştır (Vasanth Kumar vd.,2008). Eğer başlangıçtaki reaktant konsantrasyonu düşükse, bu Langmuir-Hinshelwood kinetik denklemi, gerekli ihmallere ve integral işlemi uygulandıktan sonra, yalancı birinci dereceden kinetik denkleme dönüştürülebilir (Vasanth Kumar vd.,2008). Bu nedenle, bu çalışmada kullanılan her iki boyanın da başlangıç konsantrasyonları düşük olduğundan, RhB ve CV boyaalarının fotoparçalanma kinetiği ve kinetik parametrelerinin tanımlanması için yalancı birinci derece reaksiyon kinetik modeli uygulanmıştır.

Bu bozunma reaksiyonlarının deneysel verileri, aşağıda verilen yalancı birinci dereceden reaksiyon “Eş.5.2” kinetik modeline çok iyi uymuştur;

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = k_{g\ddot{or}} \times t \quad (5.2)$$

Yukarıdaki denklemde, C_t ve C₀, sırasıyla farklı ışınlama sürelerindeki boya konsantrasyonu ve ışınlamadan önce (adsorpsiyon desorpsiyon dengesinden hemen sonra) ilk boya konsantrasyonudur. Görünen yalancı birinci dereceden hız sabiti (k_{gör}), Şekil 5.13'te gösterildiği gibi ln(C₀/C_t) ile zamana (t) karşı doğrusal grafiğin eğiminden hesaplanmıştır.

Her iki boyanın bozunma reaksiyonları için elde edilen görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 5.2'de verilmiştir. Bentonit, Bi₂S₃ ve Bent-Bi₂S₃

nanokompozitleri için RhB bozunmasına ait $k_{\text{gör}}$ değerleri 0,0070, 0,0101 ve 0,0216 dk^{-1} iken, CV'nin bozunmasına ait $k_{\text{gör}}$ değerleri Bentonit, Bi_2S_3 ve Bent- Bi_2S_3 nanokompozitleri için bozunması için sırasıyla 0,0068, 0,0124 ve 0,0687 dk^{-1} olarak belirlenmiştir.

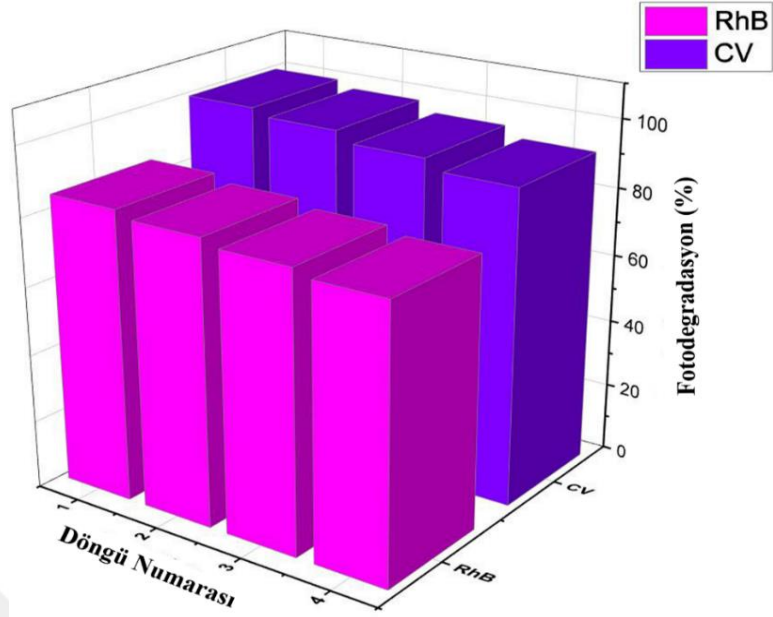
Bent- Bi_2S_3 nanokompozitin RhB ve CV bozularına ait $k_{\text{gör}}$ değerleri Bentonit ve saf Bi_2S_3 katalizörlerinininkinden oldukça yüksektir. Bent- Bi_2S_3 nanokompozitinin RhB bozunması için bozunma hızının Bi_2S_3 'e göre 2 kat ve bentonite göre 3 kat daha hızlı olduğu; yine Bent- Bi_2S_3 nanokompozitinin CV bozunması için bozunma hızının Bi_2S_3 'e göre 5 kat ve bentonite göre 10 kat daha hızlı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca CV moleküllerinin Bent- Bi_2S_3 nano kompoziti üzerindeki fotokatalitik bozunmasının RhB moleküllerinin bozunmasından daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun CV molekülünün RhB 'ye nispeten daha basit moleküler yapıya sahip olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz (Sharma ve Khare,2018).

Tablo 5.2. RhB ve CV'nin fotoparçalanması için görünen yalancı birinci dereceden hız sabitleri ($k_{\text{gör}}$) ve korelasyon katsayıları (R^2).

Numune	$k_{\text{gör}} (\text{min}^{-1})$ <i>RhB / CV</i>	R^2 <i>RhB / CV</i>
Saf Bentonit	0,0070 / 0,0068	0,960 / 0,987
Bi_2S_3	0,0101 / 0,0124	0,976 / 0,980
Bent- Bi_2S_3	0,0216 / 0,0687	0,998 / 0,999

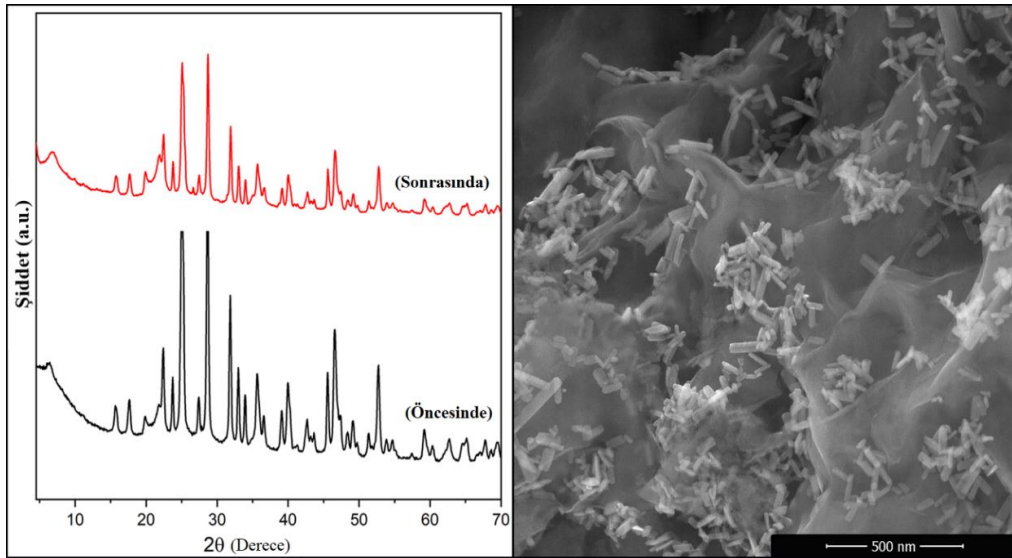
5.9. Fotokatalizörün Kararlılığı ve Yeniden Kullanılabilirliği

Fotokatalizörün kararlılığı pratik uygulamalarda heterojen katalizörlerin geri dönüşümü için büyük bir öneme sahiptir. Bu sebeple, görünür ışık altında Bent- Bi_2S_3 nanokompozit üzerinde RhB ve CV bozularının bozunması için dört fotoparçalanma döngüsü değerlendirilmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.14'te sunulmuştur. Boyaların tamamen foto degradasyonundan sonra, Bent- Bi_2S_3 fotokatalizörü santrifüj ile ayrılıp ve deiyonize su ile etanolla yıkanarak, ayrıldıktan sonra bir sonraki döngüde kullanılmak üzere kurutulmuştur. Bent - Bi_2S_3 fotokatalizörünün dört çevrim için fotoparçalanma verimleri ilk döngüye yakındır.



Şekil 5.14. Fotokatalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği

Hazırlanan katalizörün boyaların fotokatalitik bozunması için mükemmel kararlılık ve yeniden kullanılabilirlik özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Bent-Bi₂S₃ fotokatalizörünün kararlılığını ve yeniden kullanılabilirliğini doğrulamak için katalizden önceki ve dördüncü döngüden sonra kullanılan katalizörler XRD ve SEM teknikleriyle incelenmiştir (Şekil 5.15.a ve 5.15.b).

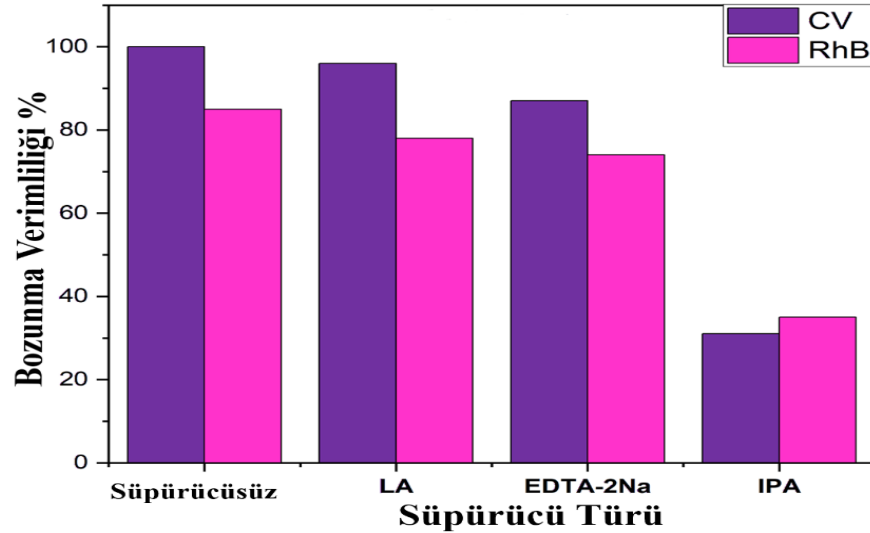


Şekil 5.15. Bent-Bi₂S₃ fotokatalizörün dördüncü foto bozunmadan sonraki (a) XRD spektrumları, (b) SEM görüntüsü

Önceki ve dördüncü deney sonucundaki katalizörün XRD pik pozisyonlarında ve şiddetlerinde herhangi bir değişimin olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca, dört geri dönüşüm çalışmasından sonraki katalizörün SEM görüntüsünde fotokatalizör üzerindeki nanoçubukların boyutunda ve görünümünde önemli bir fark gözlenmemiştir.

5.10. Mekanizma

RhB ve CV moleküllerinin Bent-Bi₂S₃ nano kompoziti üzerinde bozunmasına ait mekanizmayı ortaya koymak için bir dizi reaktif tür yakalama deneyi yapılmıştır. L-askorbik asit (LA), izopropil alkol (IPA) ve etilendiamintetraasetik asit disodyum tuzu (EDTA-2Na), sırasıyla süperoksit radikali ($\cdot O_2^-$), hidroksil radikali ($\cdot OH$) ve boşlukların (h^+) süpürücüsü olarak kullanılmıştır. Şekil 5.16, görünür ışık ışınları altında süpürücüler varlığında ve süpürücüler olmadan Bent-Bi₂S₃ nanokompozit üzerinde RhB ve CV boyalarının fotoparçalanma verimlerini göstermektedir. Hem RhB hem de CV çözeltilerinin fotokatalitik bozunma etkinlikleri, görünür ışık altında 60 dakikalık ışınlama süresi içinde IPA ilavesiyle önemli ölçüde azalırken (RhB %85'ten %35'e, CV %100'den %31'e), her iki boyanın da fotokatalitik bozunma etkinlikleri EDTA ve LA'nın fotoparçalanma süreçlerine dahil edilmesiyle ise biraz azalmıştır.

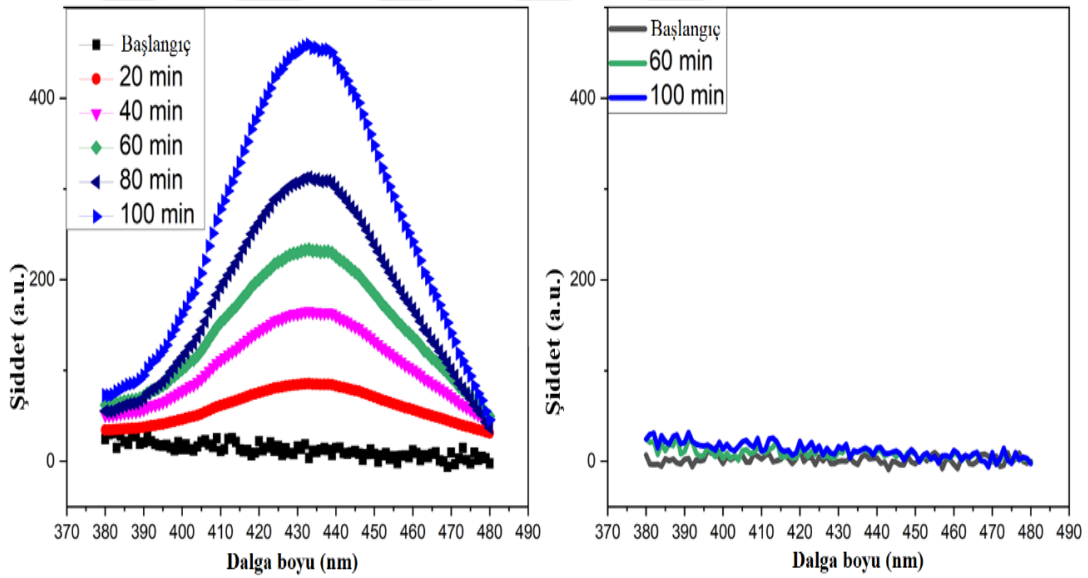


Şekil 5.16. Bent-Bi₂S₃ nanokompozit üzerinde CV ve RhB'nin fotobozunması boyunca reaktif türlerin yakalanma deneyi

Bu bulgular, hidroksil radikallerinin ($\cdot OH$) bozunma işleminden sorumlu ana türler olduğunu, boşluk (h^+) ve süperoksit radikal ($\cdot O_2^-$) türlerinin ise bu işlemlerde ikincil

etkilere sahip olduğunu göstermiştir. Boşluk ve süperoksit radikalleri, RhB'nin bozunmasına CV'nin bozunmasından daha etkili olmuştur.

Fotokatalitik proseste $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşumunu doğrulamak için, ayrıca görünür ışık ışınlaması altında tereftalik asitli floresans tekniği gerçekleştirilmiştir (Xiao ve Ouyang,2009; Chin vd.,2018; Caglar vd.,2021). Tereftalik asitin 430 nm'de floresan emisyonu yoktur. Ancak tereftalik asit $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile kolayca reaksiyona girererek 2-hidroksitereftalik asit molekülünü oluşturur ve bu molekül 430 nm dalga boyunda floresans emisyon sinyaline sahiptir (Xiao ve Ouyang,2009; Chin vd.,2018; Caglar vd.,2021). Bent-Bi₂S₃ nanokompozit varlığında ve kontrol deneyi olarak katalizörsüz tereftalik asit çözeltisinin 380-480 nm (315 nm'de uyarma) dalga boyu aralığındaki floresan emisyon spektrumları aynı koşullar altında her 20 dakikada bir numune alınarak izlenmiştir. (Şekil 5.17.a, b).



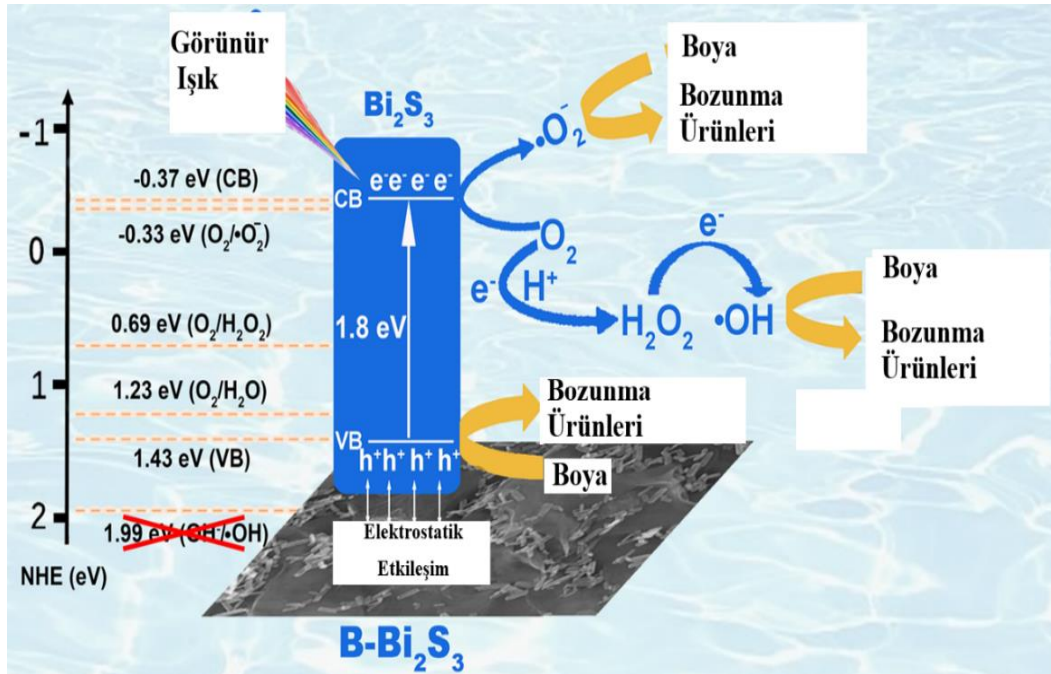
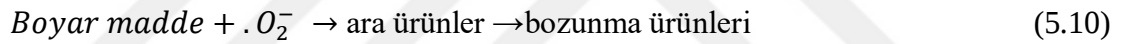
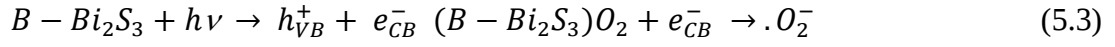
Şekil 5.17. (a) Fotokatalizörlü ve (b) fotokatalizörsüz tereftalik asidin floresans spektrumları

Şekillerde gösterildiği gibi, 2-hidroksitereftalik asidin karakteristik emisyon piki, görünür ışık ışınlaması altında ortaya çıkmıştır ve floresans şiddeti, katalizör varlığında ışınlama süresi ile kademeli olarak artmıştır ve kontrol deneyi için 430 nm'de 2-hidroksitereftalik asit emisyon piki ise gözlemlenmemiştir. Deney sonuçları, Bent-Bi₂S₃ nanokompozit tarafından üretilen ve $\cdot\text{OH}$ radikallerinin reaktif tür yakalama sonuçlarıyla da tutarlı olarak fotoparçalanma sürecinde başlıca role sahip olduğu doğrulanmıştır.

Mekanizma deneylerinin sonuçlarına değerlik bandı XPS'den elde edilen Bent-Bi₂S₃ nanokompozitinin elektronik bant yapısına ve UV-görünür dağınık yansıma analizlerine dayanarak, her iki boya için de uygun olası fotoparçalanma mekanizmaları önerilmiştir (Şekil 5.18). Görünür ışık fotonlarının absorpsiyonu, elektronları (e_{VB}^-) Bent-Bi₂S₃ nanokompozitinin değerlik bandından iletim bandına (e_{CB}^-) uyararak Bi₂S₃ nanoçubuklarının değerlik bandında (h_{VB}^+) pozitif yüklü boşlukların üretilmesine yol açmıştır ‘‘Eş. 5.3’’. Bi₂S₃’ün değerlik bandındaki pozitif yüklü fotojenere boşluklar ile negatif yüklü bentonit yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin yanı sıra fotojenere edilmiş elektronlar ve negatif yüklü bentonit arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri, fotojenere edilmiş elektron-boşluk çiftlerinin ayrılmasına katkıda bulunmuştur (Ma vd.,2016). Bent-Bi₂S₃ ’ün iletim bandındaki foto-uyarılmış elektronlar, moleküler oksijeni (O₂) süperoksit radikallerine (O_2^-) indirgeyebilir, çünkü Bent-Bi₂S₃ ’ün iletim bandı potansiyeli (-0,37 eV’ye karşı NHE) ile karşılaştırıldığında daha negatiftir. (O₂/O₂⁻ ’nin standart redoks potansiyeli -0.33 eV ve NHE) ‘‘Eş. 5.4’’ (Guo vd.,2020; Shi vd.,2020). Bununla birlikte, Bent-Bi₂S₃’ün değerlik bandında oluşturan boşluklar (h_{VB}^+), değerlik bandı potansiyeli nedeniyle hidroksil radikalleri ($\cdot OH$) üretmek için çözeltideki su moleküllerini veya hidroksil anyonunu (OH^-) yükseltgeyemez. Çünkü boşlukların potansiyeli (+1,43 eV ve NHE), H₂O/ $\cdot OH$ (2.72 eV ve NHE) ve $OH^-/\cdot OH$ (+1.99 eV ve NHE) standart redoks potansiyellerinden daha negatiftir (Sharma ve N. Khare,2018; Tun vd.,2020).

Yakalama ve tereftalik asit deneylerinin sonuçlarıyla, Bent-Bi₂S₃ nanokompozit üzerinde fotoparçalanma sürecinde hidroksil radikallerinin ($\cdot OH$) oluşumu doğrulanmıştır. Bu sebeple, O₂, H⁺ ve elektronların reaksiyonundan üretilen H₂O₂ oluşumu ile hidroksil radikalleri ($\cdot OH$) üretildiği düşünülmektedir. İlk olarak, Bent-Bi₂S₃’ün valans bandında (h_{VB}^+) oluşturulan boşlukla, moleküler oksijen (O₂) ve hidrojen iyonları (H⁺) üretmek için su moleküllerini oksitleyebilir, çünkü boşlukların değerlik bandı potansiyeli (+1,43 eV ve NHE) O₂/H₂O ’nun standart oksidasyon potansiyelinden daha pozitifdir (1,23 eV’ye karşı NHE) ‘‘Eş 5.5’’ (Sharma ve Khare,2018; Tun vd.,2020). Daha sonra Bent-Bi₂S₃ ve H⁺ türlerinin iletim bandındaki fotojenere elektronlar, Bent-Bi₂S₃ ’ün iletim bandı potansiyelinin O₂/H₂O₂ ’nin redoks potansiyelinden (+0,69 eV ve NHE) daha yüksek

olması nedeniyle moleküler oksijeni (O_2) hidrojen peroksit (H_2O_2) moleküllerine oksitlemiştir. “Eş. 5.6” (Sharma ve Khare,2018; Tun vd.,2020).



Şekil 5.18. Fotokatalitik reaksiyon mekanizması için önerilen şematik gösterim

Üretilen hidrojen peroksit molekülleri ayrıca elektronlarla reaksiyona girerek hidroksil radikalleri ($\cdot OH$) oluşturur “Eş. 5.7”. Üretilen hidroksil radikalleri esas olarak her iki boya türünün de foto-degradasyonundan sorumludur “Eş. 5.8”. Bunlara ilaveten, Bi_2S_3 'ün değerlik bandında oluşan boşlukar ve iletkenlik bandında üretilen süperoksit radikallerinin bir kısmı da boya moleküllerini parçalar “Eş. 5.9 ve Eş. 5.10”.

Çalışmamızda kullanılan Bent- Bi_2S_3 nanokompozitinin fotokatalitik performansı farklı literatürde çalışılan bazı Bi_2S_3 fotokatalizörleri ile karşılaştırılmış ve veriler tablo 5.3 'te verilmiştir (Helal vd.,2017; Vadivel vd.,2014; Peng vd.,2021; Li vd.,2016; Ayodhya ve Veerabhadram ,2018; Wang vd.,2013; Zhu vd.,2018; Liu vd.,2019). Tablo 5.3'te görüldüğü gibi, çalışmamızda kullanılan Bent- Bi_2S_3 nanokompozit RhB ve CV'nin fotoparçalanmasında iyi bir performansa sahiptir.

Tablo 5.3. Çeşitli Bi_2S_3 katalizörlerinin çeşitli boyaların fotoparçalanmasına karşı fotokatalitik performansının karşılaştırmalı verileri

Sıra No	Fotokatalizler	Boya	Işık kaynağı	Bozulma süresi (dak)	Bozulma yüzdesi (%)	Referans
1	Bi_2S_3 /RGO	CV	Görünür	100	97	Vadivel vd., 2014
2	$BiVO_4/Bi_2S_3/Mo S_2$	RhB	Görünür	120	78	Peng vd.,2021
3	Bi_2S_3/Bi_2WO_6	RhB	Görünür	120	77,2	Li vd.,2016
4	GO- Bi_2S_3	CV/RhB	Gün ışığı	60	75,32/72, 84	Ayodhya vd.,2018
5	$Bi_2O_2CO_3/Bi_2S_3$	RhB	Görünür	180	87	Wang vd., 2013
6	$Bi_2S_3/g-C_3N_4$	RhB/MB	Görünür	120	83,2/88,2	Zhu vd., 2018
7	$Bi_2S_3/BiOCl/g-C_3N_4$	MO	Görünür	100	82	Liu vd., 2019
8	Fe_2O_3/Bi_2S_3	MB	Görünür	300	90	Helal vd.,2017
9	Bent- Bi_2S_3	CV/RhB	Görünür	30/90	100/85	Çalışma

6. SONUÇ

Bentonit-Bi₂S₃ kompoziti, Bi₂S₃ nanoçubukların bentonit üzerine dekore edilmesiyle sentezlenmiş ve çeşitli teknikler kullanılarak detaylı olarak karakterize edilmiştir.

Bi₂S₃ nanoçubuklarının bentonit yüzeyine dekorasyonundan sonra hem bentonite hem de Bi₂S₃ nanoçubuklara ait XRD pikleri gözlenmiştir. Bu durum Bent-Bi₂S₃ nanokompozitinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ispatlamaktadır.

Numunelerin yüzey morfolojileri, partikül boyutları, mikro ve nano yapıları FESEM, TEM-HRTEM görüntüleriyle değerlendirilmiştir.

Bent-Bi₂S₃ nanokompozitin XPS spektrumunda Al, Si, O, Fe, Bi ve S elementlerinin varlığı tespit edilmiştir. XRD, TEM, SEM-EDX ve XPS verileri, bentonit yüzeyinin başka herhangi bir safsızlık türleri olmadan Bi₂S₃ nanoçubuklarla dekore edildiğini göstermiştir.

Bent-Bi₂S₃ nanokompozitin saf Bi₂S₃ nanoçubuklara nispeten daha yüksek yüzey alanına, daha büyük toplam gözenek hacmine ve daha küçük ortalama gözenek genişliğine sahip olması; Bent-Bi₂S₃ nanokompozit yüzeyinde boya moleküllerinin adsorpsiyonunu ve göçünü artıracığından kirleticilerin fotobozunmasındaki fotokatalitik etkinliğini de doğrudan arttırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca artan yüzey alanı ve aktif merkezlerin boyanın adsorpsiyonunu arttırdığı gibi fotokimyasal olarak oluşan boşluk ve diğer reaktif radikal türlerin adsorbe olan boya moleküllerine daha kolayca ulaşmasını sağlayarak nanokompozitin fotokatalitik aktifliğini olumlu yönde etkilediği düşünülmüştür.

Fotokatalizörün net yüzey yükünün fotoparçalanma üzerindeki etkisini araştırmak için numunelerin zeta potansiyel değerleri 2 ile 12 pH aralığında ölçülmüştür. Çalışmamızdaki optimum pH'da (2,2) her iki boya molekülü katyonik monomerik formlara sahip olduğundan negatif yüklü Bent-Bi₂S₃ yüzeyine adsorpsiyonlarının artması fotobozunmayı arttırmıştır.

Bent-Bi₂S₃ nanokompozitinin 200-650 nm aralığındaki hem UV hem de görünür ışınları absorpsiyonu Bi₂S₃ nanoçubuklarına ve bentonite göre artış göstermiştir. Böylece, sentezlenen nanokompozit daha fazla görünür ışık absorbe ederek elektron-boşluk çiftinin oluşumunu arttırmıştır. Bu oluşan elektron-boşluk çiftleride oksijen ve/veya su

molekülleri ile etkileşerek fotokatalizde boyanın bozunmasında rol alan radikal türlerini açığa çıkarmıştır. Bent-Bi₂S₃ nanokompozitinin bant aralığı görünür ışıktaki aktif olan fotokatalizör oluştuğunu göstermektedir. Bent-Bi₂S₃ nanokompozitinin değerlik bandı (VB) enerji seviyesi 1,43 eV (SHE'ye karşı) olarak bulunmuştur. Ayrıca iletim bandı (CB) enerji seviyesi $E_g = E_{VB} - E_{CB}$ formülünden -0,37 eV olarak hesaplanmıştır.

Bent-Bi₂S₃ nanokompozitin PL spektrum şiddeti Bi₂S₃ nanoçubuklara nispeten oldukça düşüktür. Bent-Bi₂S₃ nanokompozit için düşük spektrum şiddeti foto-uyarılmış boşluk-elektron çiftlerinde daha iyi ayırım olduğunu göstermektedir. Bu durum nanokompozit üzerindeki Bi₂S₃'ün değerlik bandındaki pozitif yüklü boşluklar ile negatif yüklü bentonit yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimden ötürü boşluk-elektron çiftlerinin yeniden birleşmesinin baskılanmasından kaynaklanmaktadır.

Fotokatalizler arasında, Bent-Bi₂S₃ nanokompozit, gelişmiş ışık absorpsiyonu ve daha düşük yük transfer direnci nedeniyle en yüksek tepkiyi vermiştir. Bu sonuçlar EIS verileriyle iyi bir uyum içinde olduğunu göstermiştir. Bent-Bi₂S₃ nano kompoziti verimli yük ayırma, hızlı elektron taşıma performansı ile fotokataliz için faydalı bulunmuştur.

RhB ve CV moleküllerinin fotoparçalanması üzerine çözeltinin ilk pH'nın etkisi araştırılmıştır. RhB'nin bozunma veriminin 90 dakikalık bir reaksiyon süresinde %11'den %84'e yükseldiği görülmüştür. CV'nin bozunma verimi ise 30 dakikalık bir reaksiyon süresinde %35'ten %100'e yükseldiği belirlenmiştir.

Başlangıç boya konsantrasyonunun boyaların fotobozunması üzerine etkisi, görünür bölge ışığı altında araştırılmıştır. Her iki boyanın da fotoparçalanması artan başlangıç boya konsantrasyonu ile kademeli olarak azalmıştır.

5 mgL⁻¹ CV konsantrasyonunda 15 dakikalık ışınlamada %100 fotoparçalanma verimliliğine ulaşılırken RhB için bu başlangıç konsantrasyonunda 20 dakika içinde %100 fotoparçalanma verimliliğine ulaşılmıştır.

Fotokatalizör miktarının her iki boyanın fotoparçalanması üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Her iki boya, 30 dakika içerisinde artan katalizör miktarıyla bozunma verimleri %100 olarak tespit edilmiştir.

RhB ve CV boyaalarının tüm katalizörler üzerindeki fotoparçalanma verimleri, boyaaların 60 dakikalık adsorpsiyon/desorpsiyon dengelenmesinden sonra (karanlıkta 60 dakika) belirlenmiştir.

Ham bentonitin 90 dakikalık ışınlama altındaki, fotobozunma verimleri ve katalitik etkinin RhB ve CV için sırasıyla %37 ve %47 olarak tespit edilmiş, kil yapısındaki yüzey hidroksillerinin ve elektron alıcı gruplarının varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bi₂S₃ nanoçubukların varlığında ise RhB ve CV'nin fotokatalitik bozunma verimleri aynı süre içerisinde sırasıyla %55 ve %65 olarak elde edilmiştir. Bi₂S₃ nanoçubuklarına ait bu düşük bozunma verimleri, fotojenere edilmiş e/h⁺ çiftlerinin hızlı rekombinasyonu, yüksek agregasyon miktarı ve Bi₂S₃ nanoçubukların düşük yüzey alanına sahip olması gibi çeşitli faktörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bent-Bi₂S₃ nanokompozit katalizörü varlığındaki fotobozunma verimi aynı deneysel koşullar altında, bentonit ve Bi₂S₃ nano çubuklarına nispeten hem RhB hem de CV molekülleri için önemli ölçüde artmıştır. Bent-Bi₂S₃ nanokompozitinin fotokatalitik performansındaki bu önemli artış, fotoluminesans sonuçlarında gösterildiği gibi fotojenere olmuş e/h⁺ çiftlerinin yüksek düzeyde ayrılması, nanoçubukların bentonit yüzeyinde kolay dağılması ve nanoçubukların gözenek boyutunun azalması ile açıklanabilir. Ayrıca platform olarak kullanılan bentonit, boya moleküllerinin adsorpsiyonu, göçü ve bozunması sırasında ekstra temas yüzeyi sağlamıştır.

Bent- Bi₂S₃ nanokompozitin RhB ve CV boyaalarına ait k_{gör} değerleri Bentonit ve saf Bi₂S₃ katalizörlerinininkinden oldukça yüksek bulunmuştur. Bent-Bi₂S₃ nanokompozitinin RhB bozunması için bozunma hızının Bi₂S₃'e göre 2 kat ve bentonite göre 3 kat daha hızlı olduğu; yine Bent-Bi₂S₃ nanokompozitinin CV bozunması için bozunma hızının Bi₂S₃'e göre 5 kat ve bentonite göre 10 kat daha hızlı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca CV moleküllerinin Bent-Bi₂S₃ nano kompoziti üzerindeki fotokatalitik bozunmasının RhB moleküllerinin bozunmasından daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

Görünür ışık altında Bent-Bi₂S₃ nanokompozit üzerinde RhB ve CV boyaalarının bozunması için dört fotoparçalanma döngüsü değerlendirilmiştir. Hazırlanan katalizörün

boyaların fotokatalitik bozunması için mükemmel kararlılık ve yeniden kullanılabilirlik özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir.

RhB ve CV moleküllerinin Bent-Bi₂S₃ nano kompoziti üzerinde bozunmasına ait mekanizmayı ortaya koymak için bir dizi reaktif tür yakalama deneyi yapılmıştır. Deney verilerinde, hidroksil radikallerinin ($\cdot OH$) bozunma işleminden sorumlu ana türler olduğu, boşluk (h^+) ve süperoksit radikal ($\cdot O_2^-$) türlerinin ise bu işlemlerde ikincil etkilere sahip olduğu tespit edilmiştir. Boşluk ve süperoksit radikalleri, RhB'nin bozunmasına CV'nin bozunmasından daha etkili olmuştur.

Fotokatalitik proseste $\cdot OH$ radikallerinin oluşumunu doğrulamak için, ayrıca görünür ışık ışınlaması altında tereftalik asitli floresans tekniği gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları, Bent-Bi₂S₃ nanokompozit tarafından üretilen ve $\cdot OH$ radikallerinin reaktif tür yakalama sonuçlarıyla da tutarlı olarak fotoparçalanma sürecinde başlıca role sahip olduğunu desteklemiştir.

Her iki boya için de uygun olası fotoparçalanma mekanizmaları önerilmiş ve her iki boya için fotobozunma mekanizmaların çok benzer olduğu bulunmuştur. Yakalama ve tereftalik asit deneylerinin sonuçlarıyla, Bent-Bi₂S₃ nanokompozit üzerinde fotoparçalanma sürecinde hidroksil radikallerinin ($\cdot OH$) oluşumu doğrulanmıştır. Bu sebeple, O₂, H⁺ ve elektronların reaksiyonundan üretilen H₂O₂ oluşumu ile hidroksil radikalleri ($\cdot OH$) üretildiği düşünülmektedir. Çalışmamızda kullanılan Bent-Bi₂S₃ nanokompozit RhB ve CV'nin fotoparçalanmasında iyi bir performansa sahiptir.

KAYNAKLAR

- Acedo-Mendoza, A.G., Infantes-Molina, A., Vargas-Hernandez, D., Chavez-Sanchez, C.A., Rodríguez-Castellon, E. and Tanori-Cordova, J.C. (2020) “Photodegradation of methylene blue and methyl orange with CuO supported on ZnO photocatalysts: The effect of copper loading and reaction temperature”, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 119, 105257.
- Ahmad, A., Mohd-Setapar, S.H., Chuong, C.S., Khatoon, A., Wani, W.A., Kumar, R. and Rafatullah, M. (2015) “Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater”, *RSC Adv.*, 5, 30801–30818.
- Akbal, F. and Onar, A.N. (2003) “Photocatalytic Degradation of Phenol”, *Environmental Monitoring and Assessment*, 83: 295-302.
- Albuquerque, R., Neves, M.C., Mendonca, M.H., Trindade, T. and Monteiro, O.C. (2008) “Adsorption and catalytic properties of SiO₂/Bi₂S₃ nanocomposites on the methylene blue photodecolorization process”, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 328, 107–113.
- Al Marzouqi, F., Al-Balushi, N.A., Kuvarega, A.T., Karthikeyan, S. and Selvaraj, R. (2021) “Thermal and hydrothermal synthesis of WO₃ nanostructure and its optical and photocatalytic properties for the degradation of Cephalixin and Nizatidine in aqueous solution”, *Mater. Sci. Eng. B*, 264, 114991.
- Almquist, C.B. and Biwas, P. (2002) “Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on Its Photoactivity”, *Journal of Catalysis*, 212: 145-156.
- Arumugam, J., Dhayal Raj, A. and Irudayaraj, A.A. (2018) “Reaction time dependent investigation on the properties of the Bi₂S₃ nanoparticles: Photocatalytic application”, *Materials Today: Proceedings*, 5, 16094–16099.
- Askari, N., Beheshti, M., Mowla, D. and Farhadian, M. (2020) “Fabrication of CuWO₄/Bi₂S₃/ZIF₆₇ MOF: A novel double Z-scheme ternary heterostructure for boosting visible-light photodegradation of antibiotics”, *Chemosphere*, 251, 126453.
- Aşık, B. (2012) “Ultrasonik sprej piroliz (usp) yöntemi ile nano yapıları kurşun oksit üretimi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 27,35.
- Avcı, S. B. (2009) “Soda ve MgO ile aktiflendirilmiş ara tip bentonitlerin sondaj ve döküm bentoniti karakteristiklerinin incelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 2.
- Avşar, G. (2008) “Orijinal nitelikte florlanmış fosfor ve radyum (I) komplekslerinin sentezi ve süper kritik karbon dioksit ortamında hidrojenasyon reaksiyonlarında

kullanımı'', Doktora Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana,8.

Ay, B. (2011) "Dikarboksilik asit grupları içeren geçiş metal komplekslerinin hidrotermal sentezi, UV etkileşimlerinin ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi'', Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana,24.

Ayhan, A. (2004) "Yeni Bir Teknolojik Çağın Kapısı Aralanırken: Nanoteknoloji'', **İpek Yolu Dergisi**, Konya, 194.

Ayodhya, D. and Veerabhadram, G. (2018) "Highly efficient sunlight-driven photocatalytic degradation of organic pollutants and fluorescence detection of Hg²⁺ using multifunctional GO-Bi₂S₃ nanostructures'', **J. Photochem Photobiol A Chem.**,356,545-555.

Ayodhya, D. and Veerabhadram, G. (2020) "BSA mediated Ag@Bi₂S₃ composites: synthesis, characterization, photodegradation of mixed dyes via metal-semiconductor interface, antimicrobial and antioxidant activities'', **Materials Today Chemistry**,17, 100320.

Bahnemann, D., Cunningham, J., Fox, M.A., Pelizzetti, E., Pichat, P., Serpone, N., in: G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby (Eds) (1994) "**Aquatic and Surface Photochemistry**", Baco Raton, F.L., 21, 261-316.

Bailey, SW. (1980) "Summary of Recommendations of AIPEA (Association Internationale Pour l'Étude Des Argiles) Nomenclature Committee On Clay''**Am Mineral**, 65: 1– 7.

Baykara, T., Günay, V. ve Musluoğlu, E. (2010) Nanoteknoloji ve nano-malzeme süreçleri, **Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Enstitüsü**, Gebze,123-135.

Bayraktar, A.K. (2012) "Doğal ve aktifleştirilmiş kızılâğaç talaşı ile sulardan kurşun (II), nikel (II), metilen mavisi ve Rodamin B'nin uzaklaştırılması'', Yüksek Lisans Tezi, **Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Trabzon, 8-10.

Beşergil, B. "Karbon-Karbon Kompozitler, CCC (carbon-carbon composites, CCC)'' http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_65.html Son erişim tarihi:15.12.2021.

Birinci, O.O. (2015) "Fotokatalitik hidrojen üretiminde alaşım nanokristallerin aktivitesinin araştırılması'', Yüksek Lisans Tezi, **Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Konya,3.

Brindley, G.W. and Brown, G. (1980) "Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification'', **Mineralogical Society**, 305-356.

- Büyükpınar, Ç. (2011) “Yüzeyi farklı karboksilik asitlerle modifiye edilerek yeni TiO₂ fotokatalizörlerin hazırlanması ve karakterizasyonu”, Yüksek lisans Tezi, **Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul,8-11.
- Caglar, B., Caglar, S., Keles Guner, E., Ersoy, S., Ozdemir, A.O., Ozdokur, K.V., Dogan, B., Icer, F. and Cırak, C. (2021) “Bi₂S₃ nanorods decorated on bentonite nanocomposite for enhanced visible-light-driven photocatalytic performance towards degradation of organic dyes.” **Journal of alloys and compounds**, 885.
- Caglar, B., Cubuk, O., Demir, E., Coldur, F., Catir, M., Topcu, C. and Tabak, A. (2015) “Characterization of AlFe-pillared Unye bentonite: A study of the surface acidity and catalytic property”, **J. Mol. Struct.** ,1089, 59–65.
- Caglar, B., Icer, F., Ozdokur, K.V., Caglar, S., Ozdemir, A.O., Keles Guner, E., Beser, B.M., Altay, A., Çırak, Ç., Dogan, B. and Tabak, A. (2021) “A novel amperometric H₂O₂ biosensor constructed by cress peroxidase entrapped on BiFeO₃ nanoparticles”, **Mater. Chem. Phys.** ,262,124287.
- Caglar, B., Keles Guner, E., Keles, K., Özdokur, K.V., Cubuk, O., Coldur, F., Caglar, S., Topcu, C. and Tabak, A. (2018) “Fe₃O₄ nanoparticles decorated smectite nanocomposite: Characterization, photocatalytic and electrocatalytic activities”, **Solid State Sci.** ,83, 122-136.
- Carp, O., Huisman, C.L. and Reller, A. (2004) “Photoinduced reactivity of titanium dioxide”, **Progress in Solid State Chemistry**, 32: 33-177.
- Cao, X.F., Zhang, L., Chen, X.T. and Xue, Z.L. (2011) “Persimmon-like (BiO)₂CO₃ microstructures: hydrothermal preparation, photocatalytic properties and their conversion into Bi₂S₃”, **Cryst Eng Comm**, 13, 1939-1945.
- Celep, Ş. (2007) “Nanoteknoloji ve tekstilde uygulama alanları”, Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana,21.
- Chao, J, Li, H. and Xing, S. (2019) “Selective synthesis of Bi₂S₃/BiOCl composites as electrode for high performance photodetector”, **Solid State Sciences** ,98, 106034. Chen X., Wu Z., Liu D. and Gao Z., (2017) “Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes”, **Nanoscale Res. Lett.** ,12:143.
- Ch. Dey, P. and Das, R. (2020) “Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange dye on interaction with synthesized ligand free CdS nanocrystals under visible light illumination”, **Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.** ,231, 118122.
- Chen, Q. and Soutar, A. M. (2009) “Progress on nanoceramics by sol-gel process” **Key Engineering Materials**, 391, 79-95.
- Chen, Y., Tian, G., Mao, G., Li, R., Xiao, Y. and Han, T. (2016) “Facile synthesis of well-dispersed Bi₂S₃ nanoparticles on reduced graphene oxide and enhanced photocatalytic activity”, **Appl. Surf. Sci.** ,378 ,231–238.

- Chin, M., Cisneros, C., Araiza, S.M., Vargas, K.M., Ishihara, K.M. and Tian, F. (2018) “Rhodamine B degradation by nanosized zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8)”, *RSC Adv.*, 8, 26987-26997.
- Chimeddorj M. (2007) “Farklı bentonitlerin nem alıcı (desikant) özelliklerinin belirlenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 7.
- Cubuk, O., Caglar, B., Topcu, C., Coldur, F., Sarp, G., Tabak, A. and Sahin, E. (2015) “Structural characterization of hexadecyltrimethylammonium-smectite composites and their potentiometric electrode applications”, *Appl. Surf. Sci.*, 338, 99–112.
- Curcó, D., Giménez, J., Addardak, A., Cervera-March, S. and Esplugas, S. (2002) “Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants”, *Catalysis Today*, 76: 177–188.
- Çakıroğlu, E. (2011) “Titanyum Dioksit Esaslı (TiO₂) fotokatalizör kullanılarak toksik madde içerikli atıksuların detoksifikasyonu” Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 19.
- Çıracı, S. (2005) Metrenin Milyarda Biri” Bilim ve Teknoloji, *Bilim ve Teknik*, 6-10.
- Çinku, K. (2008) “Aktivasyon yöntemleri ile bentonitten su bazlı kıvamlaştırıcı üretiminin araştırılması”, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 4-5.
- Çirlengiç, M. (2014) “Fotokatalitik yöntemlerle atık floresan lambalardan civa geri kazanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 14-17, 23-29.
- Daneshvar, N., Salari, D. and Khataee, A.R. (2003) “Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157: 111.
- Delgado, A.V., González-Caballero, F., Hunter, R.J., Koopal, L.K. and Lyklema, J. (2007) “Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena”, *J. Colloid Interface Sci.*, 309, 194–224.
- Dong, H., Chen, G., Sun, J., Li, C., Yu, Y. and Chen, D. (2013) “A novel high-efficiency visible-light sensitive Ag₂CO₃ photocatalyst with universal photodegradation performances: Simple synthesis, reaction mechanism and first-principles study”, *Appl. Catal. B Environ.*, 134-135, 46–54.
- Duyar, N. (2015) “Hidrotermal yöntemle ZnO üretimi ve fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 22-23.

- Ediz, E. (2018) “Phaseolus vulgaris L.’den gümüş nanopartiküllerin biyosentezi ve antifungal etkinliklerinin incelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara,8.
- Efendiler, H. (2006) "TiO₂ ince filmleri ile kaplanmış yüzeylerin staphylococcus aureus’a karşı fotokatalitik bakterisidal etkilerinin incelenmesi", Doktora Tezi, **Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İzmir,12.
- Ertugay, N. (2018) “Buğday Kepeği Kullanılarak Crystal Violet (CV) Boyar Maddesinin Giderimi: Kinetik Çalışmalar”, **Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 11(3), 435-450.
- Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A. (2000) “Titanium Dioxide Photocatalysis”, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 1, 1-21.
- Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A. (2000) “TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes”, **Electrochim. Acta**, 45 (28), 4683-4690.
- Gan, P. P. and Yau Li, S. F. (2013) “Efficient removal of Rhodamine B using a rice hull-based silica supported iron catalyst by Fenton-like process”, **Chem. Eng. J.**, 229, 351–363.
- Gaya, U.I. and Abdullah, A.H. (2008) “Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems”, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 9: 1–12.
- Ghiaci, M., Sedaghat, M.E., Aghaei, H. and Gil, A. (2009) “Synthesis of CdS- and ZnS-modified bentonite nanoparticles and their applications to the degradation of eosin B., **J Chem Technol Biotechnol** ,84, 1908–1915.
- Giwa, A., Yusuf, A., Baloguna, H. A., Sambudi, N.S., Bilad, M.R., Adeyemi, I., Chakraborty, S. and Curcio, S., (2021) “Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: A comprehensive review”, **Process Saf. Environ. Prot.** ,146, 220-256.
- Grim, R.E. (1959) “Physico-Chemical Properties of Soils: Clay Minerals”, **Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division, ASCE**, Vol.85, No. SM2, p. 1-17.
- Grim, R.E. (1968) “Clay Mineralogy: 2.”, **McGraw-Hill Book Company**, New York, 31-125.
- Guo, F., Huang, X., Chen, Z., Sun, H. and Chen, L. (2020) “Prominent co-catalytic effect of CoP nanoparticles anchored on high-crystalline g-C₃N₄ nanosheets for enhanced visible-light photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater”, **Chem. Eng. J.** ,395,125118.

- Guo, F., Wang, L., Sun, H., Li, M. and Shi, W. (2020) “High-efficiency photocatalytic water splitting by N-doped porous g-C₃N₄ nanosheets polymer photocatalyst derived from urea and N,N-dimethylformamide”, *Inorg. Chem. Front.* ,7 ,1770-1779.
- Guo, Y., Guo, Y., Tang, D., Liu, Y., Wang, X., Li, P. and Wang, G. (2019) “Sol-gel synthesis of new ZnFe₂O₄/Na-bentonite composites for simultaneous oxidation of RhB and reduction of Cr (VI) under visible light irradiation”, *J. Alloys Compd.* ,781 ,1101-1109.
- Guo, Y., Gong, Z., Li, P., Zhang, W. and Gao, B. (2016) “Preparation, characterization and enhancement of the visible-light photocatalytic activity of In₂O₃/Na-bentonite composite”, *Ceram. Int.* ,42 ,8850–8855.
- Guzman-Duque, F., Pétrier, C., Pulgarin, C., Peñuela, G. and Torres-Palma, R.A. (2011) “Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water”, *Ultrason. Sonochem.* ,18 ,440–446.
- Gümüşderelioğlu, M. (2007) “Doku Mühendisliğinde Nanoteknoloji” *Bilim ve Teknik Dergisi*, 2-5.
- Helal, A., Harraz, F. A., Ismail, A.A., Sami, T. M. and Ibrahim, I.A. (2017) “Hydrothermal synthesis of novel heterostructured Fe₂O₃/Bi₂S₃ nanorods with enhanced photocatalytic activity under visible light”, *Appl.Catal. B: Environ.* ,213 ,18–27.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemant, D. W. (1995) “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis”, *Chemical. Reviews.*, 95, 69-96.
- Hong, Y., Wang, L., Liu, E., Chen, J., Wang, Z., Zhang, S., Lin, X., Duan, X. and Shi, J. (2020) “A curly architecture graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) towards efficient visible-light photocatalytic H₂ evolution”, *Inorg. Chem. Front.* ,7,347-355.
- Hosokawa, M. (2007) “Nanoparticle technology handbook”, *Elsevier*, 622.
- Karaçalı, M. “Kimyasal reaksiyona katalizör etkisi”, <http://biologmehmet.blogcu.com/metabolizmaya-giris-3/20466488> Son erişim tarihi:07.09.2017.
- Karahanlar, Ü. (2014) “Doküman ve örme tekstiller üzerine akıllı uygulamalar”, Yüksek Lisans Tezi, *Haliç Üniversitesi Sosyal Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul,2-10.
- Karunakaran, C. and Senthilvelan, S. (2005) “Photooxidation of aniline on alumina with sunlight and artificial UV light”, *Catalysis Communications*, 6(2): 159-165.
- Keleş, K. (2018) “Fe₃O₄ nanoparçacıkları dekore edilmiş bentonitin fotokatalitik ve elektro katalitik aktivitesi, yapısal ve morfolojik karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, *Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzincan,17,21-22.

- Khumalo, N.P., Nthunyaa, L.N., De Canck, E., Derese, S., Verliefde, A.R., Kuvarega, A.T., Mamba, B.B., Mhlanga, S.D. and Dlamini, D.S. (2019) “Congo red dye removal by direct membrane distillation using PVDF/PTFE membrane”, *Sep. Purif. Technol.*, 211, 578-586.
- Kızıltas, H., Tekin, T. and Tekin, D. (2020) “Synthesis, characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ composite with a coreshell structure and evaluation of its photocatalytic activity”, *J. Environ. Chem. Eng.*, 8, 104160.
- Koizumi, Y. and Taya, M. (2002) “Photocatalytic inactivation rate of phage ms2 in titanium dioxide suspensions containing various ionic species.”, *Biotechnol. Lett.*, 24: 459–462.
- Köksal, F. ve Köseoğlu, R. (2014) Nanobilim ve Nanoteknoloji, *Nobel Akademik Yayıncılık*, Ankara, 351s.
- Köse, D. (2013) “Manyetik nanopartikül destekli katalizör sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 21.
- Köseoğlu, B. (2011) “Methylene blue degradation in water using sol-gel made TiO_2 supported oxide photocatalysts”, Yüksek Lisans Tezi, *İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 8.
- Krýsa, J., Keppert, M., Jirkovský, J., Štengl, V. ve Šubrt, J. (2004) “The effect of thermal treatment on the properties of TiO_2 photocatalyst”, *Materials Chemistry and Physics*, 86(2-3): 333-339.
- Kut, D. ve Güneşoğlu, C. (2005) “Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründeki Uygulamaları.” *Tekstil&Teknik Dergisi*, 224-230.
- Lakhera, S.K., Watts, A., Hafeez, H.Y. and Neppolian, B. (2018) “Interparticle double charge transfer mechanism of heterojunction- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ mixed oxide catalysts and its visible light photocatalytic activity”, *Catal. Today*, 300, 58–70.
- Lellis, B., F’ avaro-Polonio, C.Z., Pamphile, J.A. and Polonio, J.C. (2019) “Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms”, *Biotechnol. Res. Innovat*, 3 (2), 275–290.
- Li, C., Huang, Y., Dong, X., Sun, Z., Duan, X., Ren, B., Zheng, S. and Dionysiou, D.D. (2019) “Highly efficient activation of peroxymonosulfate by natural negatively-charged kaolinite with abundant hydroxyl groups for the degradation of atrazine”, *Appl. Catal. B Environ.*, 247, 10-23.
- Li, S., Han, Q., Jia, X., Zahid, A.H. and Bi, H. (2020) “Room-temperature one-step synthesis of tube-like S-scheme $\text{BiOBr}/\text{BiO}(\text{HCOO})\text{Br}-x$ heterojunction with excellent visible-light photocatalytic performance”, *Appl. Surf. Sci.*, 530 147208.
- Li, S., Zhang, G., Zhang, W., Zheng, H., Zhu, W., Sun, N., Zheng, Y. and Wang, P. (2017) “Microwave enhanced Fenton-like process for degradation of

- perfluorooctanoic acid (PFOA) using Pb-BiFeO₃/rGO as heterogeneous catalyst”, *Chem. Eng. J.*, 326, 756–764.
- Li, X., Li, Y., Shenn, J. and Ye, M. (2016) “A controlled anion exchange strategy to synthesize Bi₂S₃ nanoparticles/plate-like Bi₂WO₆ heterostructures with enhanced visible light photocatalytic activities for Rhodamine B”, *Ceram. Int.*, 42, 3154–3162.
- Li, Y., Wei, F., Ma, Y., Zhang, H., Gao, Z., Dai, L. and Qin, G. (2013) “Selected-control hydrothermal synthesis and photoresponse properties of Bi₂S₃ micro/nanocrystals”, *Cryst Eng Comm*, 15, 6611–6616.
- Liu, F., Shao, X. and Yang, S. (2015) “Bi₂S₃–ZnS/graphene complexes: Synthesis, characterization, and photoactivity for the decolorization of dyes under visible light”, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 34, 104–108.
- Liu, S., Liu, Y., Dai, G., Bao, X., Huang, N., Peng, R. and Zhou, Y. (2019) “Synthesis and characterization of novel Bi₂S₃/BiOCl/g-C₃N₄ composite with efficient visible-light photocatalytic activity”, *Mater. Lett.*, 241, 190–193.
- Liu, Y. Shi, Y., Liu, X. and Li, H. (2017) “A facile solvothermal approach of novel Bi₂S₃ / TiO₂/RGO composites with excellent visible light degradation activity for methylene blue”, *Applied Surface Science*, 396, 58–66.
- Li, Z., Zhang, Q., Liu, X., Chen, M., Wu, L. and Ai, Z. (2018) “Mechanochemical synthesis of novel heterostructured Bi₂S₃/Zn-Al layered double hydroxide nanoparticles as efficient visible light reactive Z-scheme photocatalysts”, *Applied Surface Science*, 452, 123–133.
- Luo, Y., Chen, H., Li, X., Gong, Z., Wang, X., Peng, X., He, M. and Sheng, Z. (2013) “Wet chemical synthesis of Bi₂S₃ nanorods for efficient photocatalysis”, *Mater. Lett.*, 105, 12–15.
- Maiti, S., Sinha, S.S. and Singh, M. (2017) “Microbial decolorization and detoxification of emerging environmental pollutant: cosmetic hair dyes”, *J. Hazard. Mater.*, 338, 356–363.
- Ma, J., Huang, D., Zhang, W., Zou, J., Kong, Y., Zhu, J. and Komarneni, S. (2016) “Nanocomposite of exfoliated bentonite/g-C₃N₄/Ag₃PO₄ for enhanced visible-light photocatalytic decomposition of Rhodamine B”, *Chemosphere*, 162, 269–276.
- Ma, J., Liu, Q., Zhu, L., Zou, J., Wang, K., Yang, M. and Komarneni, S. (2016) “Visible light photocatalytic activity enhancement of Ag₃PO₄ dispersed on exfoliated bentonite for degradation of rhodamine B”, *Appl. Catal. B: Environmental*, 182, 26–32.
- Ma, J., Yang, S., Shi, H., Pang, J., Zhang, X., Wang, Y. and Sun, H. (2020) “An efficient and robust exfoliated bentonite/ Ag₃PO₄/AgBr plasmonic photocatalyst for degradation of parabens”, *RSC Adv.*, 10, 16027–16037.

- Menon, P., Singh, N. and Nidheesh, P.V. (2021) “Electro-Fenton assisted sonication for removal of ammoniacal nitrogen and organic matter from dye intermediate industrial wastewater”, *Chemosphere*, 269, 128739.
- Metinyurt, D. (2011) “Salisilik asit ile yüzey modifikasyonu yapılmış TiO₂ fotokatalizörü kullanılarak 4-Nitrofenolün heterojen fotokatalitik degradasyon”, Yüksek lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 31-33.
- Mills, A. and Stephan, L. H. (1997) "An Overview of Semiconductor Photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 1- 35.
- Mills, A., Puntel and Stephan M. (1997) “An overview of semiconductor photocatalysis” *Photochem Photobiol A*, 108:35.
- Mishra, A., Mehta, A., Kainth, S. and Basu, S. (2018) “Effect of different plasmonic metals on photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) by bentonite/M-TiO₂ nanocomposites under UV/visible light”, *Appl. Clay Sci.*, 153, 144–153.
- Mishra, A., Mehta, A., Sharma, M. and Basu, S. (2017) “Impact of Ag nanoparticles on photomineralization of chlorobenzene by TiO₂/bentonite nanocomposite”, *J. Environ. Chem. Eng.*, 5, 644–651.
- Mittal, H., Alili, A.A., Morajkar, P.P. and Alhassan, S.M. (2021) “Graphene oxide crosslinked hydrogel nanocomposites of xanthan gum for the adsorption of crystal violet dye”, *Journal of Molecular Liquids*, 323, 115034.
- Moghis, U. Ahmad. (2012) “Lipids in nanotechnology”, *AOCS Press*, Urbana, 294.
- Mousavi, M., Habibi-Yangjeh, A., Seifzadeh, D., Nakata, K. and Vadivel, S. (2019) “Exceptional photocatalytic activity for g-C₃N₄ activated by H₂O₂ and integrated with Bi₂S₃ and Fe₃O₄ nanoparticles for removal of organic and inorganic pollutants”, *Adv. Powder Technol.*, 30, 524–537.
- Muneer, M., Haque, M.M. (2007) “TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a textile dye derivative, bromothymol blue in aqueous suspensions”, *Dyes and Pigments*, 75: 443-448.
- Onar, V. (2018) “Sol-jel üretimi”, *Nanoteknoloji* 1, 102.
- Opafol, O.T., David, A.O., Ajibade, F.O., Adeyemi, H.O., Solana, O.I. and Odugbose, B.D. (2021) “The utilization of bentonite enhanced termite mound soil mixture as filter for the treatment of paint industrial effluent”, *SN Appl. Sci.*, 3:415.
- Örün, H. (2018) “MnO nanopartiküllerinin sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik proste uygulamaları” Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 11-13.

- Özgüven, F.E. (2011) “Bir bentonitik kil içindeki simektit mineralinin nicel olarak belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara,7-8.
- Özler, F.B. (2007) “Titanyum ve alaşımlarının sol-jel daldırma yöntemiyle yüzey modifikasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul,4.
- Peng, L.-G., Wang, H., Liu, J., Sun, M., Ni, F.-R., Chang, M.-J., Du, H.-L. and Yang, J. (2021) “Fabrication of fibrous BiVO₄/Bi₂S₃/MoS₂ heterojunction and synergetic enhancement of photocatalytic activity towards pollutant degradation”, **J. Solid State Chem.** ,299, 122195.
- Perkowski, J., Kos, L. and Ledakowicz, S. (1996) “Application of Ozone in Textile Wastewater Treatment”, **Ozone: Science and Engineering**, 18, 73–85.
- Phuruangrat, A., Thongtem, T. and Thongtem, S. (2009) “Characterization of Bi₂S₃ nanorods and nano-structured flowers prepared by a hydrothermal method”, **Materials Letters** ,63, 1496–1498.
- Piccin, J.S., Gomes, C.S., Mella, B. and Gutterres, M. (2016) “Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent”, **J. Environ. Chem. Eng.**,4(1)1061–1067.
- Pichat, P. (1997) “Photocatalytic degradation of aromatic and alicyclic pollutants in water: By-products pathways and mechanisms”, **Wat. Sci. Tech.**, 35, 73-78.
- Prashanthi, K., Thakur, G. and Thundat, T. (2012) “Surface enhanced strong visible photoluminescence from one-dimensional multiferroic BiFeO₃ nanostructures”, **Surf. Sci.** ,606, L83–L86.
- Priya, M.H., Madras, G. (2006) “Photocatalytic degradation of nitrobenzenes With combustion synthesized nano-TiO₂”, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 178, 1–7.
- Richardson, S.D., Wilson, C.S. and Rusch, K.A. (2004) “Use of rhodamine water tracer in the marshlandupwelling system”, **Ground Water** ,42, 677-688.
- Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y.S., Frank-Kamenetskii, VA., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, PV., Müller, G., Neiva, AMR., Radoslovich, EW., Robert, J-L., Sassi, FP., Takeda, H., Weiss, Z. and Wones, DR. (1998) “Nomenclature of micas”, **Clays Clay Miner**,46, 586–595.
- Sahu, K., Choudhary, S., Khan, S.A., Pandey, A. and Mohapatra, S. (2019) “Thermal evolution of morphological, structural, optical and photocatalytic properties of CuO thin films”, **Nano-Struct. Nano-Objects** ,17 ,92–102.
- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M. and Murugesan, V. (2003) “Solar photocatalytic degradation of azo dye: 90

comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77: 65.

- Sarıbel, M. (2017) “SnO nanopartiküllerinin sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya,11.
- Sayıllan, F. (2007) “Nano -TiO₂ Fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi”, Doktora Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya,17.
- Sayıllan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., Arpaç, E. and Sayıllan, H. (2007) “Preparation of re-usable photocatalytic filter for degradation of Malachite Green dye under UV and VIS-irradiation” *Journal of Hazardous Material*, 148 (3), 735-744.
- Sever, S. (2011) “İkili Ametal Katkılı Görülür Işık Duyarlı TiO₂ Fotokatalizörlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Aktivitesi” Yüksek lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul,17.
- Sharma, S. and Khare, N. (2018) “Hierarchical Bi₂S₃ nanoflowers: A novel photocatalyst for enhanced photocatalytic degradation of binary mixture of Rhodamine B and Methylene blue dyes and degradation of mixture of p-nitrophenol and p-chlorophenol”, *Adv. Powder Techn.*,29, 3336-3347.
- Shawky, A., El-Sheikh, S. M., Rashed, M. N., Abdo, S. M. and El-Dosoqy, T. I. (2019) “Exfoliated kaolinite nanolayers as an alternative photocatalyst with superb activity”, *J. Environ. Chem. Eng.* ,7, 103174.
- Shen, H., Shao, Z., Zhao, Q., Jin, M., Shen, C., Deng, M., Zhong, G., Huang, F., Zhu, H., Chen, F. and Luo, Z. (2020) “Facile synthesis of novel three-dimensional Bi₂S₃ nanocrystals capped by polyvinyl pyrrolidone to enhance photocatalytic properties under visible light”, *J. Colloid Interface Sci.* ,573, 115–122.
- Shen, J.H., Chuang, H.Y., Jiang, Z.W., Liu, X.Z. and Horng, J.J. (2020) “Novel quantification of formation trend and reaction efficiency of hydroxyl radicals for investigating photocatalytic mechanism of Fe-doped TiO₂ during UV and visible light-induced degradation of acid orange 7”, *Chemosphere* ,251, 126380.
- Shen, J.H., Jiang, Z.W., Liao, D.Q. and Horng, J.J. (2021) “Enhanced synergistic photocatalytic activity of TiO₂/oxidant for azo dye degradation under simulated solar irradiation: A determination of product formation regularity by quantifying hydroxyl radical-reacted efficiency”, *Journal of Water Process Engineering* ,40,101893.
- Shi, W., Liu, C., Li, M., Lin, X., Guo, F. and Shi, J. (2020) “Fabrication of ternary Ag₃PO₄/Co₃(PO₄)₂/g-C₃N₄ heterostructure with following Type II and Z-Scheme dual pathways for enhanced visible-light photocatalytic activity”, *J. Hazard. Mater.* ,389, 121907.

- Shi, W., Li, M., Huang, X., Ren, H., Guo, F., Tang, Y. and Lu, C. (2020) “Construction of $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ p-n heterojunction with nanosheets-on-microrods structure for improved photocatalytic activity towards broad-spectrum antibiotics degradation”, *Chem. Eng. J.* ,394,125009.
- Somiya, S. R. (2000) “Hydrothermal synthesis of fine oxide powders”, *Bulletin of Material Science*, 6, 453-460.
- Sun, J., Wang, X., Sun, J., Sun, R., Sun, S. and Qiao, L. (2006) “Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized Sn (IV)/ TiO_2 /AC photocatalyst”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 260(1-2): 241-246.
- Suresh, R., Rajendran, S., Kumar, P.S., Vo, D.V.N. and Cornejo-Ponce, L. (2021) “Recent advancements of spinel ferrite based binary nanocomposite photocatalysts in wastewater treatment”, *Chemosphere* ,274, 1297342.
- Şişman Açıl F. (2012) “Gümüş ve indiyum doplu titanyum dioksit görünür alan etkin katalizörlerin etkinliklerinin incelenmesi” ,Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul,13.
- Tao, C., Jia, Q., Han, B. and Ma, Z. (2020) “Tunable selectivity of radical generation over TiO_2 for photocatalysis”, *Chem. Eng. Sci.* ,214 115438.
- Taoda, T. (2008) “Development of TiO_2 photocatalysts suitable for practical use and their applications in environmental cleanup” *Res. Chem. Intermed.*, 34 (4), 417-426.
- Taşmakıran, A.F. (2010) “Zirai yan ürünlerin modifiye edilerek yeni adsorbanların hazırlanması ve boyaların adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya,3-11.
- Tekin, D., Tekin, T. and Kızıldaş, H. (2020) “Synthesis and characterization of TiO_2 and Ag/TiO_2 thin-film photocatalysts and their efficiency in the photocatalytic degradation kinetics of Orange G dyestuff”, *Desalination Water Treat.*, 198, 376-385.
- Toprakezer F. (2009) “Nanokompozit sentezinde kullanılacak Na- Bentonit kilinin saflaştırılması” Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana,14.
- Torn, L.H., de Keizer, A., Koopal, L.K., and Lyklema, J. (2003) “Mixed adsorption of poly(vinylpyrrolidone) and sodium dodecylbenzenesulfonate on kaolinite”, *J. Colloid Interface Sci.* ,260, 1–8.
- Tun, P.P., Wang, K., Naing, H.H., Wang, J. and Zhang, G. (2019) “Facile preparation of visible-light-responsive kaolin-supported $\text{Ag}@\text{AgBr}$ composites and their enhanced photocatalytic properties”, *Appl. Clay Sci.* ,175 76–85.
- Tun, P.P., Wang, J., Khaing, T.T., Wu, X. and Zhang, G. (2020) “Fabrication of functionalized plasmonic Ag loaded Bi_2O_3 /montmorillonite nanocomposites for

- efficient photocatalytic removal of antibiotics and organic dyes”, *J. Alloys Compd.* ,818,15283.
- Tüylek, Z. (2016) “Küçük Şeylerin Hikayesi: Nanomalzeme” *Nevşehir Bilim ve Teknoloji D.* ,5(2), 130-141.
- Qamar, M., Muneer, M. and Bahnemann, D. (2006) “Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide”, *Journal of Environmental Management*, 80: 99–106.
- Qu, J.G., Li, N.N., Liu, B.J. and He, J.X. (2013) “Preparation of BiVO₄/bentonite catalysts and their photocatalytic properties under simulated solar irradiation”, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16,99–105.
- Qu, X., Gao, Z., Liu, M., Zhai, H., Shi, L., Li, Y. and Song, H. (2020) “In-situ synthesis of Bi₂S₃ quantum dots for enhancing photodegradation of organic pollutants”, *Applied Surface Science* ,501,144047.
- Uddin, M. K., Mashkoo, F., AlArifi, I.M. and Nasar, A. (2021) “Simple one-step synthesis process of novel MoS₂@bentonite magnetic nanocomposite for efficient adsorption of crystal violet from aqueous solution”, *Mater. Res. Bull.*,139, 111279.
- Vadivel, S., Kamalakannan Keerthi, V.P. and Balasubramaniann, N. (2014) “D-Pencillamine assisted microwaves synthesis of Bi₂S₃ microflowers/RGO composites for photocatalytic degradation-A facile green approach”, *Ceram. Int.* ,40, 14051-14060.
- Vadivel, S., Nirmallesh Naveen, A., Kamalakannan, V.P., Cao, P. and Balasubramanian, N. (2015) “Facile large scale synthesis of Bi₂S₃ nano rods–graphene composite for photocatalytic photoelectrochemical and supercapacitor application”, *Appl. Surf. Sci.* ,351, 635–645.
- Vasanth Kumar, K., Porkodi, K. and Rocha, F. (2008) “Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study”, *Catal. Commun.* ,9, 82–84.
- Velangannia, S., Manikandanb, A., Joseph Princec, J., Neela Mohand, C. and Thiruneelakandan, R. (2018) “Nanostructured ZnO coated Bi₂S₃ thin films: Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye”, *Physica B: Condensed Matter* ,545, 383–389.
- Wang, J., Liu, C., Yang, S., Lin, X. and Shi, W. (2020) “Fabrication of a ternary heterostructure BiVO₄ quantum dots/C60/g-C₃N₄ photocatalyst with enhanced photocatalytic activity”, *J. Phys. Chem. Solids*, 136, 109164.
- Wang, W., Cheng, H., Huang, B., Lin, X., Qin, X., Zhang, X. and Dai, Y. (2013) “Synthesis of Bi₂O₂CO₃/Bi₂S₃ hierarchical microspheres with heterojunctions

- and their enhanced visible light-driven photocatalytic degradation of dye pollutants”, *J. Colloid Interface Sci.* ,402, 34-39.
- Wang, X., Mao, W., Zhang, J., Han, Y., Quan, C., Zhang, Q., Yang, T., Yang, J., Li, X. and Huang, W. (2015) “J. Facile fabrication of highly efficient g-C₃N₄/BiFeO₃ nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activities”, *Colloid Interface Sci.* ,448, 17-23.
- Wolfgang Fritzsche, K. (2004) “Nanotechnology: an introduction to nanostructuring techniques”, *Wiley-VCH*, Weinheim, 272.
- Xiao, Q. and Ouyang, L. (2009) “Photocatalytic activity and hydroxyl radical formation of carbon-doped TiO₂ nanocrystalline: Effect of calcination temperature”, *Chem. Eng. J.* ,148, 248-253.
- Xuan, Z., Shiyue, Y., Yumei, L., Zuoshan, W. and Weifeng, L. (2015) “Microwave-assisted synthesis and enhanced visible-light-driven photocatalytic property of g-C₃N₄/Bi₂S₃ nanocomposite”, *Mater. Lett.*,145 23–26.
- Vural, Ü. (2004) “Trend Belirleyici Yeni Bir Yaklaşım” *Tekstil Teknoloji Dergisi*, 9, 102, 186-187.
- Yang, D., Lu, C., Ma, J., Luo, M., Zhao, Q., Jin, Y. and Xu, X. (2021) “Enhanced nonlinear saturable absorption from Type III van der Waals heterostructure Bi₂S₃/MoS₂ by interlayer electron transition”, *Appl. Surf. Sci.* ,538, 147989.
- Yang, H., Fan, J., Zhou, C., Luo, R., Liu, H., Wan, Y., Zhang, J., Chen, J., Wang, G., Wang, R. and Jiang, C. (2020) “Co₃O₄@CdS Hollow Spheres Derived from ZIF-67 with a High Phenol and Dye Photodegradation Activity”, *ACS Omega*, 5, 17160–17169.
- Yang, S., Liu, C., Wang, J., Lin, X., Hong, Y., Guo, F. and Shi, J. (2020) “Enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄ quantum dots/Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55} nanospheres composite”, *J. Solid State Chem.* ,287, 121347.
- Yang, Q., Dai, Y., Huang, Z., Zhang, J., Zeng, M. and Shi, C. (2019) “Synthesis of Bi₂WO₆/Na-bentonite composites for photocatalytic oxidation of arsenic (III) under simulated sunlight”, *RSC Adv.*,9, 29689.
- Yazıcı, E. (2009) “Ultrasonik sprej piroliz tekniğiyle küresel gümüş nano-partiküllerinin üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul,2.
- Zhao, G., Zhang, D., Yu, J., Xie, Y., Hu, W. and Jiao, F. (2017) “Multi-walled carbon nanotubes modified Bi₂S₃ microspheres for enhanced photocatalytic decomposition efficiency”, *Ceram. Int.* ,43, 15080–15088.

- Zhao, G., Zheng, Y., He, Z., Lu, Z., Wang, L., Li, C., Jiao, F. and Deng, C. (2018) “Synthesis of Bi_2S_3 microsphere and its efficient photocatalytic activity under visible-light irradiation” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* ,28, 2002–2010.
- Zhou, X., Shi, H., Zhang, B., Fu, X. and Jiao, K. (2008) “Facile synthesis and electrochemical application of surface-modified Bi_2S_3 urchin-like nano-spheres at room temperature”, *Materials Letters* ,62, 3201–3204.
- Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y. and Liu, Y. (2019) “Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review”, *Environ. Pollut.*, 252, 352-365.
- Zhu, C., Gong, T., Xian, Q. and Xie, J. (2018) “Graphite-like carbon nitride coupled with tiny Bi_2S_3 nanoparticles as 2D/ 0D heterojunction with enhanced photocatalytic activity”, *Appl Surf. Sci.*, 444, 75-86.

