

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

GELİŞTİRİLMİŞ FOTOKATALİTİK VE ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERE SAHİP BiFeO_3 NANOPARÇACIKLARIYLA
DEKORE EDİLMİŞ KAOLİN NANOKOMPOZİTİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Fatih İÇER

Danışman: Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

KİMYA
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2022
Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

Doktora Tezi

GELİŞTİRİLMİŞ FOTOKATALİTİK VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERE SAHİP BiFeO₃ NANOPARÇACIKLARIYLA DEKORE EDİLMİŞ KAOLİN NANOKOMPOZİTİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Fatih İÇER

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

Ferromanyetik BiFeO₃ nanopartiküllerinin kaolin yüzeyine dekore edilmesiyle kaolin-BiFeO₃ fotokatalizörü hazırlandı. Kaolin, saf BiFeO₃ ve kaolin-BiFeO₃ fotokatalizörünün özellikleri XRD, TEM, SEM-EDX, XPS, FTIR, VSM, UV-DRS, PL, zeta potansiyel ölçümü ve BET teknikleri ile karşılaştırmalı olarak karakterize edildi. Numunelerin fotokatalitik aktiviteleri model reaksiyon olarak rodamin B'nin fotobozunmasıyla UVA, görünür bölge ve güneş ışığı gibi farklı ışık kaynakları altında değerlendirildi. Kaolin-BiFeO₃ diğer numunelere nispeten daha üstün fotokatalitik aktivite sergiledi ve fotobozunma yalancı birinci dereceden kinetiği takip etti. Reaktif tür belirleme deneyleri, bozunma işleminde hollerin başlıca etkiye sahip iken süperoksit radikallerinin ise ikincil bir etkiye sahip olduğunu gösterdi. Ayrıca, kaolin-BiFeO₃ modifiye edilmiş karbon pasta elektrot yüzeyine dekore edilen altın nanopartikülleriyle yeni bir elektrokatalitik platform tasarlandı ve bu platformun elektrokatalitik aktivitesi alkali ortamda oksijen indirgeme reaksiyonu için araştırıldı. Sade yüzeylerin ve Au/BiFeO₃/kaolin ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotunun elektrokimyasal karakterizasyonları, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, döngüsel voltametri ve kronoamperometri teknikleriyle karşılaştırmalı olarak incelendi. Ayrıca, platform olarak BiFeO₃ nanoparçacıkları ve biyo-bileşen olarak tere peroksidaz esaslı yeni bir amperometrik H₂O₂ biyosensör hazırlandı.

2022, 101 Sayfa

Anahtar Kelimeler: BiFeO₃, Elektrokataliz, Fotokataliz, Kaolin, Sensör

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF KAOLINITE NANOCOMPOSITE DECORATED WITH BiFeO₃ NANOPARTICLES FOR ENHANCED PHOTOCATALYTIC AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

Fatih İÇER

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

Supervisor: Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

Kaolinite-BiFeO₃ photocatalyst was prepared by decoration of ferromagnetic BiFeO₃ nanoparticles onto kaolinite surface. Comparative characteristics of kaolinite, bare BiFeO₃ and kaolinite-BiFeO₃ photocatalyst were examined by XRD, TEM, SEM-EDX, XPS, FTIR, VSM, UV-DRS, PL, zeta potential and BET techniques. The photocatalytic activities of the samples were evaluated by photodegradation of rhodamine B as a model reaction under different irradiations like UVA, visible and sunlight. The kaolinite-BiFeO₃ exhibited more superior photocatalytic activity as compared with other samples, which is best fitted to pseudo- first-order kinetic. The reactive species trapping experiments indicated that photogenerated-holes play major roles in the degradation process whereas superoxide radicals possess a secondary effect. Furthermore, a novel electrocatalytic platform was designed by gold nanoparticles loaded on kaolinite-BiFeO₃ modified carbon paste electrode surface and electrocatalytic activity of this platform was investigated for oxygen reduction reaction in alkaline medium. Electrochemical characterizations of bare surfaces and the Au/BiFeO₃/kaolinite modified carbon paste electrode comparatively carried out with the electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, and chronoamperometry techniques. In addition, a novel amperometric H₂O₂ biosensor based on BiFeO₃ nanoparticles as platform and Cress peroxidase as bio-component was prepared.

2022, 101 Pages

Keywords: BiFeO₃, Electrocatalysis, Kaolinite, Photocatalysis, Sensor

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı titizlikle yöneten, çalışma süresince hoşgörü ve fedakârlığını hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve birikimini her aşamada bana sunan değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR'a sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarımın teorik ve deneysel aşamalarında yol gösterici olan ve desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Sema ÇAĞLAR'a, Prof. Dr. Osman ÇUBUK'a, Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK'a, Sayın Doç. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR'a, Doç. Dr. Ahmet ALTAY'a ve Dr. Öğr. Üyesi Burcu Meryem BEŞER'e yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarım ve tezimin hazırlanması sürecinde desteklerini ve bilgilerini benden esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Eda KELEŞ GÜNER'e ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Agah Oktay ÖZDEMİR'e, değerli laboratuvar arkadaşım Sayın Bilge DOĞAN'a, Sayın Selin ERSOY'a destek ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım süresince bilgi, anlayış ve destekleriyle her zaman yanımda olan Kimya Bölümü öğretim üyelerine ve personeline desteklerinden ve ilgilerinden dolayı teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen, bana her türlü fedakârlığı sağlayan, tüm çalışma boyunca sonsuz sabır ve yardımları ile hep arkamda olan ailem ve kıymetli eşim Sayın Münire İÇER'e sonsuz minnetlerimi sunarım.

Fatih İÇER

Nisan, 2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR	x
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	10
3. KURAMSAL TEMELLER.....	14
3.1. Fotokataliz	16
3.2. Killer.....	20
3.2.1. Kil minerallerinin yapıları	20
3.3. Bizmut Ferrit (BFO).....	23
3.3.1. Geleneksel katı hal reaksiyonu	24
3.3.2. Hızlı sıvı sinterleme	25
3.3.3. Mekanik aktivasyon.....	25
3.3.5. Birlikte çöktürme yöntemi.....	26
3.3.6. Hidrotermal sentez.....	27
3.3.7. Sonokimyasal.....	27
3.3.8. Yanma yöntemi.....	27
3.4. Tekstil Boyaları ve Zararlı Etkileri	28
4.2. Yöntem	31
4.2.1. BiFeO ₃ nanopartikülünün sentezi	31
4.2.2. Kaolin bizmut ferrit (K-BiFeO ₃) nanokompozit sentezi	31
4.2.3. Enzim ekstraksiyonu ve saflaştırma	32
4.2.4. Fotokatalitik aktivite çalışmaları	32
4.2.5. Karbon pasta elektrodun hazırlanışı	33
4.2.6. Elektrokimyasal ölçümler	34
4.2.7. Biyosensör hazırlanması	34
4.2.8. Örnek hazırlama.....	34
4.2.9. Karakterizasyon ve analiz.....	34

5. BULGULAR, ARAŞTIRMA BULGULARI	36
5.1. Numunelerin XRD Verilerinin Değerlendirilmesi	36
5.2. Numunelerin TEM ve SEM-EDX Analizleri	39
5.3. XPS Analizlerinin Değerlendirilmesi	42
5.4. Numunelerin FTIR Spektrumu	46
5.5. Numunelerin Magnetik Özellikleri	47
5.6. Numunelerin Yüzey Alanı Ölçümleri	48
5.7. Numunelerin Zeta Potansiyel Değerleri	50
5.8. Numunelerin UV-görünür Dağınık Yansıma Spektrumları	51
5.9. Numunelerin Fotolüminesans (PL) Spektrumları	53
5.10. Numunelerin Fotokatalitik Bozunma Aktiviteleri	53
5.11. Fotokatalizörün Kararlılığı ve Yeniden Kullanılabilirliği	63
5.12. Fotokatalitik Bozunma Mekanizması	65
5.13. Elektrokimyasal Karakterizasyon	67
5.14. ORR Çalışmaları	69
5.15. BiFeO ₃ Modifiye CPE	72
5.15.1. BiFeO ₃ 'in sensör yapımında kullanımı	72
5.16. CPE-B'nin Biyosensör Uygulaması	73
5.17. Örnek Uygulama	78
6. SONUÇLAR	79
KAYNAKLAR	80

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1. Atıksuların arıtım yöntemleri	15
Şekil 3.2. Fotokatalitik reaktörlerin sınıflandırılması	16
Şekil 3.3. Elektron bant yapısı	17
Şekil 3.4. Yarı iletken partikül yüzeylerinde ışık kaynaklı yük taşıyıcıların (e-/h+) oluşumuyla boyaların giderilmesi	18
Şekil 3.5. Bizmut bazlı kompozit oksitlerin bant konumları	19
Şekil 3.6. Bizmut bazlı fotokatalizörlerin sınıflandırılması	19
Şekil 3.7. Tetrahedral tabaka kesiti	20
Şekil 3.8. Oktahedral tabaka kesiti	21
Şekil 3.9. TO-Tipi tabaka silikat yapısı	22
Şekil 3.10. TOT-Tipi tabaka silikat yapısı	22
Şekil 3.11. (a) Kafes parametreleri $a=b=5,5972$ y $c=13,9155\text{\AA}$ olan BFO'nun altıgen hücre birimi, (b) $a=b=c=5,5972\text{\AA}$ parametreleriyle BFO'nun rombohedral hücre birimi	23
Şekil 3.12. BiFeO ₃ için kullanılan hazırlama tekniklerini gösteren bir diyagram	24
Şekil 3.13. BiFeO ₃ oluşumu	28
Şekil 3.14. Kristal Viyole (KV) Yapısı	29
Şekil 3.15. Rodamin B(RhB)'nin yapısı	30
Şekil 5.1. BiFeO ₃ nanopartikülünün XRD spektrumu	37
Şekil 5.2. (a) K, (b) K-500, (c) BiFeO ₃ ve (d) K-BiFeO ₃ nanokompozitinin XRD spektrumları	38
Şekil 5.3. BiFeO ₃ nanopartiküllerinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumu	39
Şekil 5.4. BiFeO ₃ nanopartiküllerinin TEM görüntüleri	40
Şekil 5.5. (a) K, (b) K-500, (c) BiFeO ₃ ve (d,e) K-BiFeO ₃ nanokompozitinin SEM görüntüleri (f) K-BiFeO ₃ nanokompozitinin EDX sonuçları	40
Şekil 5.6. (a) K, (b) BiFeO ₃ , (c-d) K-BiFeO ₃ nanokompozitinin TEM görüntüleri	41
Şekil 5.7. K-BiFeO ₃ nanokompozitinin elementel haritalama görüntüleri	43
Şekil 5.8. BiFeO ₃ nanopartikülünün XPS spektrumu	44
Şekil 5.9. K-BiFeO ₃ nanokompozitinin (a) sörvey, (b) Fe2p, (c) Bi4f ve (d) O1s deki XPS spektrumları	45
Şekil 5.10. K, K-500, BiFeO ₃ ve K-BiFeO ₃ nanokompozitinin FTIR spektrumları	46
Şekil 5.11. BiFeO ₃ ve K-BiFeO ₃ nanokompoziti için magnetizasyon eğrileri	48

Şekil 5.12. Numunelerin N ₂ adsorbsiyon-desorbsiyon izotermeleri ve gözenek yarıçap dağılım eğrileri	49
Şekil 5.13. Oda sıcaklığında pH'nın bir fonksiyonu olarak örneklerin zeta potansiyel eğrileri	50
Şekil 5.14. (a) Numunelerin UV-Görünür dağınık yansıma spektrumları, (b) Kubelka-Munk grafikleri (c) Numunelerin bant aralığı enerjisi için $(F(R)h\nu)^2$ ye karşı $h\nu$ grafikleri (d) Numunelerin PL spektrumları	51
Şekil 5.15. RhB'nin bozunması üzerine pH'nın etkisi (RhB'nin başlangıç miktarı: 10 mg L ⁻¹ RhB (100 mL), oda sıcaklığında 50 mg K-BiFeO ₃ üzerinde	55
Şekil 5.16. RhB bozunmasında pH etkisinin Yalancı birinci derece kinetiği	56
Şekil 5.17. Bozunma üzerine RhB'nin başlangıç konsantrasyonunun etkisi (Oda sıcaklığında pH 2,2; fotokatalizör miktarı 0,5 g L ⁻¹)	57
Şekil 5.18. RhB'nin bozunması üzerinde fotokatalizör miktarının etkisi (pH 2,2 RhB'nin başlangıç miktarı: 10 mg L ⁻¹)	59
Şekil 5.19. UVA, görünür ve gün ışığı altında K, K-500, BiFeO ₃ ve K-BiFeO ₃ nanokompoziti üzerinde RhB'nin fotobozunması (RhB başlangıç konsantrasyonu 10 mg L ⁻¹ , fotokatalizör miktarı: 0,5 g L ⁻¹ ve pH: 2,2) ve yalancı birinci derece kinetikleri	60
Şekil 5.20. Farklı ışınlamalar altında fotokatalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği	63
Şekil 5.21. Fotobozunmadan sonra K-BiFeO ₃ fotokatalizörünün XRD spektrumu	64
Şekil 5.22. Fotobozunmadan sonra K-BiFeO ₃ fotokatalizörünün SEM görüntüsü	64
Şekil 5.23. Farklı ışınlamalar altında K-BiFeO ₃ nanokompoziti üzerinde RhB'nin bozunması boyunca reaktif türün tutulma deneyi	65
Şekil 5.24. Fotokatalitik reaksiyon mekanizması için tasarlanan şematik gösterim	66
Şekil 5.25. Yalın CPE, KB/CPE, Au/CPE ve Au/KB/CPE'nin 0,05-50.000 Hz frekans aralığındaki elektrokimyasal empedans spektrumu	68
Şekil 5.26. Altın nanoparçacık biriktirmede kullanılan değiştirici miktarı, döngü sayısı ve NaOH konsantrasyonunun ORR pik akımına etkisi	70
Şekil 5.27. O ₂ doymuş 0.1 M NaOH çözeltisi içinde yalın CPE, KB/CPE, Au/CPE ve Au/KB/CPE'nin karşılaştırmalı döngülü voltamogramları, 50 mVs ⁻¹ tarama hızında kaydedilmiştir	70
Şekil 5.28. 2 mVs ⁻¹ tarama hızında kaydedilen ORR verilerinden elde edilen yalın CPE, KB/CPE, Au/CPE ve Au/KB/CPE'nin Tafel grafiği	71
Şekil 5.29. 1,0 M Metanol varlığında ve yokluğunda O ₂ ile doymuş 0,1 M NaOH çözeltisi içinde Au/KB/CPE'nin karşılaştırmalı döngülü voltamogramları	72
Şekil 5.30. 50 mV/s tarama hızı ile O ₂ içermeyen pH 5,0 Ac ⁻ /AcH çözelti elde edilen CPE (a) ve CPE-B (b) elektrotunun döngülü voltammogramları	73
Şekil 5.31. Geliştirilen biyosensörün kronoamperometrik eğrisi, -0,8 V'ta 3 ardışık 1 mM H ₂ O ₂ ilavesi için elde edilmiştir	74

- Şekil 5.32.** Uyarma dalga boyunun 315 nm olduğu ve emisyon spektrumunun 315 ile 500 nm arasında kaydedildiği biyosensör işleminden önce (a) ve sonra (b) 5 mM tereftalik asit çözeltisinin floresans spektrumu 74
- Şekil 5.33.** Biyosensör performansı üzerinde pH **(A)**, enzim yükü **(B)** ve **(C)** 0,1 mM H_2O_2 için CPE biyosensör, geliştirilmiş biyosensör ve $BiFeO_3$ modifiye CPE elektrotlarının elektrot performanslarının karşılaştırılması..... 76
- Şekil 5.34.** **(A)** $2,0 \cdot 10^{-7}$ ile $1,0 \cdot 10^{-5}$ M H_2O_2 konsantrasyon aralığında elde edilen kalibrasyon eğrileri ve **(B)** İnterferans çalışması için kronoamperometrik eğri 77



TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Farklı boya giderme teknolojilerinin karşılaştırılması	15
Tablo 5.1. Numunelerin elementel EDX analizleri (atomik %).....	42
Tablo 5.2. Numunelerin bazı dokusal parametreleri	48
Tablo 5.3. UVA, görünür, gün ışığı altında RhB'nin bozunması için görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{gör}$), başlangıç fotokatalitik bozunma hızı (r_0) ve korelasyon katsayıları (R^2).....	62
Tablo 5.4. Geliştirilmiş sensör performansının literatür ile karşılaştırılması.....	77
Tablo 5.5. Üretilen biyosensörün örnek uygulama sonuçları	78

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

A	Elektroaktif Yüzey Alanı
C_o	Işınlamadan Önce Rodamin B Başlangıç Konsantrasyonu
C_t	İlgili Işınlama Zamanında Rodamin B Konsantrasyonu
D	Difüzyon Katsayısı
$k_{gör}$	Yalancı Birinci Dereceden Görünen Hız Sabiti
t	Işınlama Süresi
v	Potansiyel Tarama Hızı

Kısaltmalar

BFO	Bizmut Ferrit
CA	Kronoamperometri
CPE	Karbon Pasta Elektrot
CV	Döngüsel Voltametri
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ORR	Oksijen İndirgenme Reaksiyonu
POD	Peroksidaz
PCS	Polimer Kompleks Çözeltisi
ROS	Reaktif Oksijen Türleri
SEM-EDX	Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV-DRS	UV-vis Dağınık Yansıma Spektroskopisi
VSM	Titreşimli Numune Manyetometre
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	Toz X-ışını Kırınımı

1. GİRİŞ

Çeşitli organik boyalar ve pigmentler, deri, tekstil, kâğıt, saç boyama, kauçuk, plastik, kozmetik, gıda, ilaç ve diğer birçok endüstri uygulamalarında geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Son derece kanserojen, toksik ve tehlikeli olan bu boyalar, suda yüksek çözünürlüğünden ötürü kalıcı su ve çevre kirliliğine sebep olurlar (Neelavannan, 2007; Szczepanik, 2017; Ain, 2020; Boyles, 2020). Sudaki bu boya kirleticilerinin giderilmesi için adsorpsiyon, koagülasyon, ozonlama, çöktürme, ultra-sonikasyon, oksidasyon, membran filtrasyonu ve fotokataliz gibi çok sayıda kimyasal, fiziksel, biyolojik ve kombine teknikler geliştirilmiştir (Li, 2016; Kallel, 2016; Shi, 2017; Vikrant, 2018; Kumar Gautam, 2020). Bu yöntemler arasında önemli bir yeri olan ve gelecek vadede fotokataliz tekniği; güneş ışığı veya diğer ışık kaynakları altında fotokatalizörün uyarılması sonucu oluşan radikal türlerin boyaları indirgenme ve/veya yükseltgenme yoluyla parçalamasını esas almaktadır. Fotokataliz düşük maliyet, yüksek aktivite, yüksek verim ve çeşitli kirletici karışımlar için aynı anda uygulanabilirlik sebebiyle yaygın olarak tercih edilmektedir (Stock, 2000; Wanga, 2015; Kumar, 2019; Dursun, 2020). Fotokataliz tekniğinde, ilk olarak yarı iletken fotokatalizör uygun enerjili ışımalarla maruz bırakılarak boşluk ve elektron çiftleri üretilir. Boşlukların çözücü su molekülleri veya hidroksillerle reaksiyonu sonucu hidroksil radikalleri ve elektronların ise çözünmüş gaz halinde oksijenlerle reaksiyona girmesi sonucu süper oksit radikalleri üretilir (Irfan, 2019; Dror, 2020). Daha sonra, üretilen hem elektron ve hol türleri hem de üretilen radikal türleri, hedef boya kirleticilerine saldırabilir ve bunları, CO_2 , H_2O ve O_2 gibi zararsız nihai türlere veya daha az toksik ara ürünlere parçalayabilir (Zhu vd., 2020). Fotokataliz çalışmalarında ilk olarak TiO_2 , ZnS , ZnO , SnO_2 , SrTiO_3 , ZrO_2 , CdS ve WO_3 gibi metal oksit bileşikler yaygın olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, bu malzemelerin geniş bant aralıklarına sahip olması ve bunlardaki hol-elektron çiftlerinin hızlı rekombinasyonu bu fotokatalizörlerin güneş ışığı, görünür ışık ve kızılötesi ışınları altında fotokatalitik uygulamalarını sınırlamaktadır (Kwon, 2000; Chakrabarti, 2004; Hu, 2005; Hu, 2007; Ouyang, 2012; Schneider, 2014; Liu, 2014). Bu sebeple, bu sınırlamanın üstesinden gelmek ve yarı iletken temelli fotokatalizörlerin fotokatalitik verimliliklerini iyileştirmek için, metal kompleksleri veya organik türler ile duyarlaştırılma, farklı metal iyonları ve metal olmayan iyonlarla katkılama, yüzey modifikasyonu, soy metal yükleme, dar bant aralıklı yarı iletken ile birleştirme ve nano boyutlu yapıların sentezi gibi çok sayıda yöntem son zamanlarda kullanılmaktadır (Kumar, 2011; Ji, 2015; Shayegan, 2018). Bu

yöntemler sadece üretim maliyetini pratik olarak artırmakla kalmaz, aynı zamanda fotokatalizör yapısını da optimize etmek için uygun değildir. Bu yüzden, birçok araştırma grubu yeni tip etkili fotokatalizörlerin hazırlanmasına odaklanmıştır. Özellikle yeni bir malzeme sınıfını ortaya çıkaran ABO_3 tipi perovskitler, iyi ışığa duyarlı özellikleri, A ve B katyonlarının türlerine bağlı olarak ayarlanabilen bant aralığı değerleri nedeniyle fotokatalitik işlemler için son zamanlarda büyük ilgi görmüştür (Singh, 2015; Hou, 2017; Zhang, 2018; Ismael, 2019; Kefeni, 2020). Bu perovskitler arasında bizmut ferrit ($BiFeO_3$) iyi kimyasal kararlılığı, 2,0 ve 2,2 eV arasındaki dar bant aralığı değeri, manyetik özellikleri ve harici manyetik alan ile fotokatalizörün geri kazanımı nedeniyle çeşitli boya moleküllerinin bozunması için fotokatalitik uygulamalarda kullanılmıştır (Wang, 2011; Soltani, 2013; Soltani, 2013; Wu, 2016; You, 2019; Wei, 2020; Mansour, 2020). Oysa fotokatalitik çalışmalar, $BiFeO_3$ 'ün yüksek oranda hol-elektron çiftleri rekombinasyonundan ve ayrıca $BiFeO_3$ nanoparçacıklarının iyi dağılmamasından ötürü fotokatalitik aktivitesinin azaldığı ve pratik fotokataliz uygulamaları için elverişsiz hale geldiğini göstermiştir. Bu sebeple $BiFeO_3$ nanoparçacıklarının fotokatalizör etkinliğinin artırılması için çeşitli metallerle katkılama, yardımcı katalizör yükleme, heteroyapıların sentezi ve platform kullanımı gibi yeni stratejiler çeşitli araştırmacılar tarafından geliştirilmiştir (Yang, 2017; Li, 2017; Bhoi, 2018; Bajpai, 2018). Özellikle grafen, karbon nanotüp ve bentonit gibi tipik platformların kullanımı, dispersiyon için uygun bir yüzey sağlayarak sadece partikül boyutunda, gözenek genişliğinde ve $BiFeO_3$ nanopartiküllerinin agregasyonunda bir azalmaya sebep olmakla kalmaz, aynı zamanda $BiFeO_3$ nanopartiküllerinin fotokatalitik performansında artışa yol açmaktadır (Li, 2012; Soltani, 2016; Datta, 2017; Wei, 2020). Ayrıca, platform boya moleküllerinin adsorpsiyonu ve göçü için aktif bölgeler sağlayarak oluşan reaktif oksijen türlerinin bu hedef boya moleküllerine ulaşımını kolaylaştırır (Caglar vd., 2018). Silisyum-oksijen tetrahedral tabaka (SiO_4) ve alüminyum-oksijen oktahedral tabakanın ($AlO_2(OH)_4$) üst üste bindirilmesiyle oluşan 1:1 tipi tabakalı bir kil minerali olan kaolin; adsorpsiyon kapasitesi, yüksek kimyasal kararlılığı, termik kararlılığı, katmanlı yapısı, düşük maliyeti, çevre dostu ve kolay erişilebilirliği gibi önemli özelliklerinden dolayı nanopartikül temelli fotokataliz çalışmalarında platform olarak kullanımı büyük ilgi görmüştür. Daha yüksek fotokatalitik performans elde etmek için, TiO_2/C_3N_4 /kaolin Niu vd. (2018), TiO_2 /kaolin (Li, 2018, 2020), ZnO /kaolin (Li, 2014; Abukhadra, 2020), $BiOCl/g - C_3N_4$ /kaolin Dong vd. (2018) $Ag/g-C_3N_4$ /kaolin Sun vd. (2020), $Ag@AgBr$ /kaolin Tun vd. (2019), Fe_2O_3 /kaolin (Guo, 2014; Gao, 2016), $CuFe_2O_4$ /kaolin Dong vd. (2019),

Fe_3O_4 /kaolin Fei vd. (2020), CoAl_2O_4 /kaolin Zhang vd. (2019) ve grafen oksit/kaolin Kai vd. (2018) gibi yeni kompozit fotokatalizörlerin hazırlanmasında platform olarak başarıyla kullanılmıştır. Ancak, UV, görünür ve güneş ışığı altında suda rodamin B boya maddelerinin fotokatalitik bozunması için kaolin ile dekore edilmiş BiFeO_3 nanoparçacıklarının hazırlanması ile ilgili literatürde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Yenilenebilir, temiz enerji dönüşümü ve enerji depolama sistemleri, artan enerji talepleri ve gelecekte fosil yakıtların azalmasının yanı sıra toksik gaz emisyonlarının, zehirli yan ürünlerinin ve çevre kirliliğinin artması nedeniyle çok büyük bir ilgi çekmiştir (Gnanaprakasam vd., 2021). Bu nedenle, düşük emisyonları, çevre dostu ve yüksek enerji verimliliği nedeniyle şarj edilebilir metal hava pilleri ve yakıt hücresi cihazları, askeri, konut ve otomobil gibi birçok büyük enerji uygulaması için umut verici elektrik güç kaynakları olarak kabul edilmiştir (Stamenkovic, 2007; Chen, 2020; Gnanaprakasam, 2021). Esas olarak katot tarafına yerleştirilmiş yakıt hücrelerinde meydana gelen oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR), şarj edilebilir metal hava pillerinin ve yakıt hücrelerinin pratik kullanımları için çok önemlidir (Kepenienė vd., 2020). Bununla birlikte, yavaş kinetik ve yüksek ORR aşırı potansiyeli, sonuçta ortaya çıkan performansını ve bu tür yüksek teknolojide daha fazla kullanımını sınırlar. Bu sebeple, yavaş kinetiği geliştirmek için, yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip en verimli katalizör olarak Pt bazlı katalizör kullanılarak çok sayıda çalışma yapılmıştır (Sievers vd., 2019). Bununla birlikte, yakıt hücrelerinin ticari ölçekli üretimi, Pt'nin yüksek maliyeti, zayıf dayanıklılığı ve kıtlığı nedeniyle engellenmektedir (Shin vd., 2012). Pahalı Pt kullanımını azaltmak için, çok sayıda çalışma, soy metal katalizörler, soy metal olmayan katalizörler, karbon temelli metal oksit nanomalzemeler ve bunların kombinasyonları kullanarak enerji sistemleri için daha ekonomik, yüksek verimli, yüksek aktif, korozyona dayanıklı ve kararlı ORR katalizörleri geliştirmeye odaklanmıştır (Lefèvre, 2009; Yan, 2016; Kepenienė, 2020; Xie, 2020; Sun, 2020). Bu katalizörler arasında, metal oksitler ve bunların katı destek üzerindeki nanokompozitleri, bol olarak bulunması, düşük maliyeti, özgün katalitik performansları ve yüksek stabiliteleri nedeniyle ORR elektrokatalizinde kullanım için umut verici malzemelerdir (Yavuz, 2015; Yan, 2016; Ozdokur, 2016; Kepenienė, 2020). Ayrıca, metal oksitlerin katalitik etkisi, diğer metal oksitler ve/veya metal nanopartiküllerinin kombinasyonu ile geliştirilebilir (Kepenienė vd., 2020). Metal oksitlerin metal partiküllerle birlikte kullanılması, sadece katalizör performansı ile ilgili

metal nanopartikül agregasyonunu ve boyutunu azaltmakla kalmaz, aynı zamanda yüksek d- ve düşük d-elektronik metal-metal oksit kombinasyonundan kaynaklanan sinerjik etkiye de yol açar (Kuscu vd., 2020). Metalik Au'nun elektronik ve yük transfer etkileri ile ilgili metallerin oksidatif korozyonuna karşı stabilize edici rolü, hazırlanan katalizörün zor koşullar altında katalitik stabilitesini ve performansını geliştirmek için çok önemli bir parametredir (Beltrán-Gastélum vd., 2019). Bu nedenle, ORR'de istenen katalizörü elde etmek için metalik Au'nun diğer metal oksitler ile kombinasyonu hazırlanmıştır (Gamboa-Rosales, 2016; Qu, 2018). Ek olarak, modifiye edilmiş karbon nanotüp, grafen, grafen oksit ve aktif karbon, dekore edilmiş Au nanopartiküllerinin partikül boyutunu, şeklini ve kümelenmesini değiştirdikleri için yeni ORR katalizörlerinin hazırlanmasında bir platform olarak kullanılmıştır (Wang, 2008; Kim, 2014; Yavuz, 2015; Yan, 2016; Ozdokur, 2016; Gamboa-Rosales, 2016; Qu, 2018; Beltrán-Gastélum, 2019; Xie, 2020; Sun, 2020; Kuscu, 2020). ORR katalizörlerinin (Gobi, 1998; Zou, 2012; Narayanaamoorthy, 2012) hazırlanması için bir platform olarak modifiye killerin kullanımı ile ilgili birkaç çalışma olmasına rağmen, ORR için kaolin-BiFeO₃ katalizörü ile dekore edilmiş Au nanopartikülleri ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu sebeple bu çalışmada, alkali ortamda oksijen indirgeme reaksiyonu için Au/BiFeO₃/kaolin katalizörü hazırlanmıştır. Fotokataliz ve elektrokataliz işlemi, oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarına izin vermek için elektron boşluk çiftleri yoluyla bir katalizör üzerinde gerçekleşir. Elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon hızı ve elektron taşınması, katalitik performansı etkileyen çok önemli parametrelerdir. Foto/elektrokatalitik uygulamalar için ko-katalizörlerin birleştirilmesi sayesinde sinerjik etki ve bant aralığı mühendisliği sayesinde rekombinasyon hızının ve artırılmış elektron taşınmasının engellenmesi mümkündür (Kwon, 2000; Chakrabarti, 2004; Hu, 2005; Hu, 2007; Lefèvre, 2009; Ouyang, 2012; Schneider, 2014; Liu, 2014; Yan, 2016; Irfan, 2019; Dror, 2020; Zhu, 2020; Xie, 2020; Sun, 2020). Fotokataliz ve elektrokataliz gibi uygulamalarla sentezlenen yarı iletken kompozitlerin katalitik performansını belirlemenin en uygun yoludur.

Son zamanlarda gerek yüzey modifiye edilmiş karbon temelli nanokompozitler (karbon nanotüp, grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄) ve aktif karbon) gerekse yüzey modifiye edilmiş killeri biyomoleküllü biyosensörler, gaz sensörleri, elektrokimyasal dedektörler ve elektrotlar olarak sensör ve biyosensör teknolojisinde kullanılmaya başlanmıştır. Bununla birlikte bu malzemelerin elektrokimyasal potansiyometrik sensör uygulamaları üzerine

yapılan çalışmaların azlığı; birçok alanda (tıpta, endüstride, çevre analizlerinde ve kimya laboratuvarlarında) kullanılan ticari iyon-seçici sensörlerin her türlü çözeltilerde uygulanabilirliklerinin olmaması, sensörlerin istenilen özellikte hazırlanamamaları, maliyetli olmaları ve temin edilmelerindeki yaşanan sıkıntılar gibi çeşitli dezavantajlarından ötürü bu alanda daha geniş çaplı ve detaylı çalışmalara ihtiyaç bulunmaktadır.

Reaktif oksijen türlerinin (ROS) önemli bir üyesi olan hidrojen peroksit (H_2O_2), öncelikle kağıt ağartma, ev temizliği, sterilizasyon, çevre koruma, medikal, gıda üretimi, farmasötik ve oksitleyici, temizleyici, antiseptik ve antimikrobiyal bir etmen olarak diğer alanlarda olduğu gibi bazı endüstri dallarında kullanılmaktadır (Campos-Martin, 2006; Zhou, 2019; Chung, 2020; Gao, 2020). Sadece kimya ve endüstride önemli bir ürün veya yan ürün değil, aynı zamanda canlı organizmanın gelişimi, uygunluğu ve büyümesi için çok önemli olan enzimatik reaksiyonların bir ara ürünü veya yan ürünü olarak canlı organizmada önemli bir rol oynar. Bununla birlikte, hidrojen peroksit konsantrasyonunun normal hücresel fizyolojik aktivitelere devam edebilmesi için uygun bir seviyede tutulması gereklidir, çünkü daha yüksek konsantrasyonları (0.5 mmolL^{-1} 'in üzerinde) insan organizmasına zararlı olabilir (Schalkwijk, 1986; Rojkind, 2002; Miller, 2007; Paulsen, 2010; Yagati, 2014). Ek olarak, organizmada hidrojen peroksit üretiminin değiştirilmesi, kanser, diyabet, kardiyovasküler ve nörodejeneratif gibi çeşitli hastalıkların ve yaşlanmanın başlaması ve ilerlemesi ile doğrudan ilişkili olan inflamasyona ve oksidatif strese yol açar (Houstis, 2006; Finkel, 2007). Bu nedenle, hidrojen peroksit seviyesi, bu hastalıkların başlangıcı ve ilerlemesinin altında yatan kimyasal bilgilerin ve mekanizmanın açığa çıkarılmasında anahtar rol oynar (Schalkwijk, 1986; Houstis, 2006; Finkel, 2007; Yagati, 2014). Bu nedenle, birçok araştırma grubu, kromatografik, florimetrik, spektrofotometrik, titrimetrik, yüzey plazmon rezonansı, hücre görüntüleme ve elektrokimyasal yöntemler dahil olmak üzere klinik, farmasötik, çevresel ve endüstriyel analizler için hidrojen peroksitin doğru, hassas, seçici ve kesin tayinine odaklanmıştır (Rao, 1991; Oszałdowski, 2000; Filippa, 2009; Qu, 2018; Zou, 2019; Thirumalraj, 2019; Li, 2020). Bu yöntemler arasında elektrokimyasal yöntemler, basitliği, hızlı tepkisi, yüksek duyarlılığı, iyi seçiciliği, düşük maliyeti, kolay numune hazırlama prosedürü ve yeşil süreç nedeniyle hidrojen peroksit saptaması için yaygın olarak tercih edilmiştir. Özellikle, hidrojen peroksidin yaban turpu peroksidazı, miyogloblin, sitokrom C ve hemoglobin gibi doğal proteinler tarafından katalitik olarak indirgenmesine dayanan biyosensörlerin hazırlanması, yüksek tepki performansları, iyi

seçicilikleri, duyarlılıkları ve etkinlikleri nedeniyle son zamanlarda önem kazanmaktadır (Lavanya, 2012; Canbay, 2015; Murphy, 2019; Gao, 2020). Şimdiye kadar, yaban turpu peroksidaz (HRP), bir hidrojen peroksit biyosensörünün üretiminde çoğunlukla doğal enzim kullanılmıştır (Zhong, 2011; Xu, 2011; Yao, 2012; Thenmozhi, 2017). Bilindiği gibi, yaban turpu köklerinin yumruları genellikle peroksidaz (POD) retiminde ticari bir kaynak olarak kullanılsa da, buğday ve fasulye gibi diğer ekili türler, benzer veya daha iyi özellikler gösteren POD sağlayabilir (Krainer, 2015; Koktepe, 2017; Altay, 2018). Ayrıca, literatür çalışmaları, her bitki kaynağından elde edilen her bir peroksidaz enziminin biyokimyasal özelliklerinde optimum pH, termal stabilite, optimum sıcaklık, pH stabilitesi ve enzim kinetiği gibi birçok farklılık olabileceğini göstermiştir (Krainer, 2015; Koktepe, 2017; Altay, 2018). Bu nedenle, bu çalışmada kullanılan POD, (NH₄)₂SO₄ tuzunun çöktürülmesi ve kromatografik teknikler; jel filtrasyonu ve iyon değişim kromatografisi kullanılarak tereden saflaştırılmıştır. Enzimin saflığı SDS-PAGE üzerinde kontrol edildi. Son olarak, optimal koşullar, termal kararlılık, kinetik ve POD'ın inhibisyon özellikleri de arkadaşlar tarafından araştırılmıştır (Altay vd., 2018). Asidik ortamda maksimum aktivite göstermesi nedeniyle, geniş bir çalışma sıcaklığı aralığı göstermesi ve vücut sıcaklığına yakın maksimum aktivite göstermesi bu kaynağı çalışmamız için değerli kılmaktadır. Yukarıda bahsedildiği gibi, birçok farklı tipteki HRP bazlı hidrojen peroksit biyosensörlerinin üretimine ve performansının iyileştirilmesine büyük önem verilmiştir. Bilgimiz dahilinde, literatürde Tere peroksidaz enzimine dayalı hidrojen peroksit biyosensörlerinin üretimi ve kullanımı ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Farklı bitki kaynaklarından elde edilen enzimlerin kullanılması, enzim bazlı biyosensör performanslarının gelişmesi anlamına gelir.

Enzim bazlı biyosensörler, sensör çalışmalarında hala kullanılsa da, protein içindeki elektroaktif türlerin uygun olmayan oryantasyonu, enzimatik elektrokimyasal biyosensörlerin düşük kararsızlık, yavaş kinetik ve elektron transfer hızı özellikleri, hidrojen peroksit tayininde potansiyel elektrot uygulamalarını sınırlar. Bu nedenle, elektrot yüzeyinin nano boyutlandırılmış soy metallerle (rn. Pt, Ag, Au, Pd, vb.), nanometal oksitlerle (rn. CeO₂, Fe₃O₄, ZnO, MnO₂, TiO₂, CuO vb.), nano karbon türevleriyle (rn. karbon nanotüpler) modifikasyonu, grafen, grafen oksit, karbon noktaları vb.), iletken polimerler (rn. polianilin), diğer materyaller (rn. silika-hidroksiapatit) ve ayrıca bunların kombinasyonları, protein etrafındaki elverişli ortamı ve enzim ile elektrot arasındaki elektron transferini iyileştirmeye yol açar yüzey, yüksek

stabilite, hassasiyet, kısa yanıt süresi ve yüksek katalitik aktiviteye sahip biyosensör elde edilmesi nedeniyle hidrojen peroksit sensörlerinin performansını geliştirmek için başarılmıştır (Che, 2009; Ansari, 2009; Kumar, 2009; Wang, 2009; Zhong, 2011; Devi, 2011; Hua, 2011; Wu, 2013; Zhao, 2015; Malara, 2016; Karimi-Maleh vd., 2020a, 2020b). Ayrıca, nanozimler olarak bilinen yeni bir malzeme sınıfına yol açan doğal enzim benzeri özellikler gösteren fonksiyonel nanomalzemelerin hazırlanması, nanoteknolojinin giderek genişlemesi nedeniyle son zamanlarda büyük önem kazanmıştır (Karim, 2018; Singh, 2019). Bu nedenle, seryum oksit, platinyum, demir oksit, rutenyum oksit, nikel oksit, gümüş nanoparçacıklar ve altın nanoöbekler kullanılarak H_2O_2 'nin hassas tespiti için çeşitli nanozimler geliştirilmiştir (Liu, 2015; Cheng, 2019; He, 2020; Koyappayil, 2020; Li, 2020; Jain, 2021). Son zamanlarda, perovskit bazlı bir multiferroik manyetik nanopartiküller olan bizmut ferrit ($BiFeO_3$) nanopartiküller, sadece endüstriyel ve kimyasal alanlarda değil, aynı zamanda iyi kimyasal stabiliteleri, biyokombinasyonu, mükemmel elektromanyetik özellikleri ve aynı zamanda yüzey-hacim oranı büyük olmaları nedeniyle sensör uygulamalarında da artan ilgi görmüştür (Fan, 2018; Hernández-Rodríguez, 2018; Tie, 2020). Bilgimize göre, $BiFeO_3$ nanopartikülleri ve türevleri ile ilgili birkaç çalışma, bazı gazların, katekolün ve pestisitlerin tespiti için değiştirilmiş sensör olmasına rağmen, $BiFeO_3$ nanopartikülleri tarafından üretilen H_2O_2 tayini için enzim bazlı amperometrik biyosensör hakkında bir rapor bulunmamaktadır (Wang, 2009; Ouyanga, 2018; Tie, 2020; Abisegapriyan, 2020).

Karbon nanotüp, grafitik karbon nitrür, aktif karbon ve kaolin sanayi, teknoloji ve AR-GE alanlarında kullanılan en önemli malzemelerdir. Bilhassa karbon nanotüp ve diğer karbon temelli malzemeler benzersiz yapısal, termik ve elektronik özelliklerinden ötürü katma değeri yüksek teknolojik ürünlerde kullanılan en popüler malzemelerden biri haline gelmiştir. Ayrıca $BiFeO_3$ nanoparçacıkları uygun iletkenlik, manyetik ve değerlik band özelliklerine sahip olmasından ötürü ince film kapasitörlerinde, kalıcı belleklerde, lineer olmayan optiklerde, fotoelektrokimyasal hücrelerde ve fotokatalitik uygulamalarda git gide artan önemli bir nanooksitdir.

Yarı iletkenler ve yenilenebilir güneş enerjisi olarak kullanılan fotokatalitik teknolojisi, dünyanın hem enerji krizi hem de çevre sorunlarını azaltmak ve hatta önlemek için en ayrıcalıklı çözümlerden biri olarak öngörülmüştür. Şimdiye kadar, ışığa duyarlı çok sayıda fotokatalizör, fotokatalitik uygulamaları için araştırılmıştır. Bu makale, perovskit bizmut ferrit oksit (BFO olarak adlandırılan $BiFeO_3$) üzerindeki son ilerlemeyi, organik

kirleticilerin fotokatalitik tedavisi için ışığa duyarlı yeni bir fotokatalizör sınıfı olarak özetledi. BFO'nun kristal ve bant yapıları, görünür ışık fotokatalizinde BFO'nun bozunma yolları ve BFO fotokatalistlerinin benzersiz özellikleri hakkında açıklama sunulmuştur. BFO sentezlemek için kullanılan tekniklerin yanı sıra fotoaktivite gelişiminde öngörülen modifikasyon yaklaşımları da detaylandırılmıştır. Son olarak, çevre kirliliğinin giderilmesinde olası gelişme için BFO ileri fotokatalizörlerin genişletilmesinde karşılaşılan mevcut zorluklara ilişkin özet ve perspektifler tartışılmıştır. (Lam vd., 2017). BiFeO₃'ün uygun iletkenlik ve değerlik band özelliklerine sahip olmasından ötürü fotokatalitik performansının ve fotovoltaj verimliliğinin iyileştirilmesi üzerine yapılan çalışmaların gitgide arttığı görülmektedir. Buna ilaveten manyetik davranışının iyileştirilmesi de farklı uygulama alanları için önemlidir (Baqiah vd., 2018). BiFeO₃ nanotüplerin statik ve dinamik manyetik davranışları, çeşitli test sıcaklıklarında ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Saf BiFeO₃'ün ferromanyetik doğası, BiFeO₃ uygulamalarının yeni biyo-sensörler ve yüksek yoğunluklu veri depolama ortamları alanına genişletilmesine katkıda bulunacak olan X-ışını fotoelektron spektroskopisi çalışmaları ile araştırılmıştır (Wu vd., 2016).

Bu çalışmada, BiFeO₃ nanoparçacıkları ile dekore edilmiş kaolin nanokompoziti (K-BiFeO₃ nanokompozit) hazırladık ve toz X-ışını kırınımı (XRD), Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışın spektroskopisi (SEM-EDX), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), titreşimli numune manyetometresi (VSM), UV-vis dağınık yansıma spektroskopisi (UV-DRS), fotoluminesans spektroskopisi (PL), zeta potansiyeli ve yüzey alanı ölçüm tekniklerini kullanarak özelliklerini detaylı olarak araştırdık. Kaolin-BiFeO₃ (K-BiFeO₃) fotokatalizörünün ve çalışılan diğer örneklerin fotokatalitik aktiviteleri, UVA, görünür ve güneş ışığı gibi farklı ışık bölgeleri altında model reaksiyon olarak rodamin B'nin (RhB) foto bozunması ile değerlendirildi. Foto bozunma kinetiği ve pH, K-BiFeO₃ dozajı ve RhB başlangıç konsantrasyonu gibi parametrelerin bozunma verimliliği üzerindeki etkisi de araştırıldı. Ayrıca, RhB'nin foto bozunması üzerinde uygun bir mekanizma önerisi için reaktif tür yakalama deneyleri gerçekleştirildi. Ek olarak, Au dekore edilmiş K-BiFeO₃ nanokompozit ve diğer yalın numunelerin elektrokimyasal özellikleri, karşılaştırmalı olarak döngüsel voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile karakterize edildi. Son olarak, Au / BiFeO₃ / kaolin nanokompozitinin elektrokatalitik

performansı alkali ortamda ORR ile test edildi. Ayrıca, platform olarak BiFeO₃ nanoparçacıkları ve biyo-bileşen olarak tere peroksidaz esaslı yeni bir amperometrik H₂O₂ biyosensör hazırlandı.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

Saad vd. (2021) tarafından manyetik ferrit (Mg katkılı bizmut ferrit) ve kil temelli kompoziti (Mg katkılı bizmut ferrit-bentonit) hazırlandı ve sulu çözeltiden metil oranjin (MO) giderilmesi için kullanılmıştır. Ferrit bazlı adsorbanlar, spesifik yüzey alanı (BET), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-ışını kırınımı (XRD) ölçümü ile karakterize edilmiştir. Bu reaksiyonun performansını etkileyen sıcaklık, temas süresi, ilk boya konsantrasyonu ve adsorban miktarı gibi farklı deneysel parametreler araştırılmıştır. Denge izotermlerinin bir tanımını sağlamak için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon testleri, denge süresinin başlangıçtaki boya konsantrasyonunun bir fonksiyonu olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiği çalışması, Mg katkılı bizmut ferrit-bentonit kompozit için 180 dakika sonra denge adsorpsiyonunun kurulduğunu göstermiştir. Ayrıca, MO'nun her iki adsorban üzerinde adsorpsiyonunun, yalancı ikinci derece kinetik ile mükemmel bir şekilde tanımlanabileceğini göstermiştir. Belirlenen maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir'in modeline göre 298 K'de Mg katkılı bizmut ferrit için 181,8 mgg⁻¹'ye ve kompoziti için 188,7 mgg⁻¹'e olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi, Freundlich modelinin, hazırlanan Mg katkılı bizmut ferrite metil oranjin adsorpsiyonunu mükemmel bir şekilde temsil ettiğini göstermiştir. Ferrit/bentonit kompoziti 2-50 nm boyutlu gözeneklere sahiptir ve gerçekten de mezogözenekli bir malzemedir. Adsorbanların yüzeyinde gözlemlenen adsorbatın olası kılcal yoğunlaşması tip IV izoterm ile uyumludur. Ayrıca, Langmuir modeli, Mg katkılı bizmut ferrit-bentonit kompoziti üzerinde metil oranjin adsorpsiyonu için en uygun model olduğu görülmektedir. Sorbent/adsorbat sistemiyle ilgili termodinamik parametreler, adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Neshin vd. (2021) bir boya olarak bromofenol mavisini (BPB) parçalamak için sol-jel yöntemiyle katalizör olarak BiFe_{1-x}Ni_xO₃ (x=0; 0,01; 0,03 ve 0,05) nanoparçacıkları hazırlamışlar. Hazırlanmış olan katalizörler X-ışını kırınımı, Fourier-dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ve ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Numunelerin optik bant aralığı, Kubelka-Munk denklemi kullanılarak UV-Vis bölgesindeki yansıma spektrumlarından hesaplanmıştır. BPB'nin fotokatalitik bozunması üzerine çeşitli deneysel parametrelerin etkileri; ışınlama türü, hidrojen peroksit (H₂O₂)

miktarı, BiFeO₃ (BFO) dozu, boyanın başlangıç pH'ı ve nikel katkı yüzdeleri gibi değerler değerlendirilmiş ve optimize edilmiştir. Optimal koşullar, 20 mgL⁻¹ BPB konsantrasyonu, 0,50 mL H₂O₂, 0,10 g katalizör ve pH 2'de ultraviyole ışık varlığında elde edilmiştir. Ayrıca, en uygun koşullar altında BPB için Ni katkılı BFO nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesinde bir gelişme gözlemlenmiştir. Ni katkılı BFO nanoparçacıkları ile BPB bozunma sürecinin süresi, optimal koşullar altında katkısız BFO'ya kıyasla neredeyse yarı yarıya azalmış ve birim başına yalancı birinci derecenin hız sabiti (k), saf BFO için olan 0,0144'ten Ni katkılı BFO ile farklı yüzdelerdeki Ni %1, %3 ve 5 için sırasıyla 0,0325; 0,0275 ve 0,0344'e yükselmiştir.

Panda vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, sitrik asit kullanılarak sol-jel metodu ile hazırlanan BiFeO₃ nanoparçacıklarını yapısal, manyetik ve manyeto-elektrik bağlanma özellikleri incelenmiş ve tartarik asit ile hazırlanan kalsine BiFeO₃ parçacıkları ile karşılaştırılmıştır. Sitrik asit kullanılarak hazırlanan BiFeO₃ nanoparçacıklarının, tartarik asit kullanılarak hazırlanan bizmut ferrit nanoparçacıklarına kıyasla daha güçlü ferromanyetik ve zayıf ferroelektrik olduğu gözlemlenmiştir. Raman spektroskopisi kullanılarak bu yöntemlerle hazırlanan BiFeO₃'te manyeto-elektrik birleştirme etkileri incelenmiştir.

Ridzuan vd. (2020) metilen mavisi (MB) boyasının doğrudan güneş ışığı altında uzaklaştırma etkinliğini değerlendirmek için makro gözenekli sıvı doğal kauçuk (LNR) matrislerine gömülü bizmut ferrit (BiFeO₃) fotokatalizöründen oluşan kompozit üretilmiştir. LNR-BiFeO₃ kompozitinin yapısal özellikleri ve morfolojisi, spektroskopik ve mikroskopik yöntemler kullanılarak kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. Kompozitin XRD spektrumu, BiFeO₃'in LNR yapısına başarılı bir şekilde dahil edildiğini göstermiştir. LNR-BiFeO₃'in güneş enerjili fotokatalitik aktivitesi sırasında, katalizör dozu, ışınlama süresi, ilk boya konsantrasyonu ve çözelti pH'ı gibi seçilen çalışma parametrelerinin bozunma verimliliği üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Optimum katalizör dozunda (0,15g BiFeO₃) ve ışınlama süresinde (3 saat), 10ppm MB'lik başlangıç konsantrasyonunda sistemden %98,9+ 0,09 MB'nin başarıyla bozunduğu belirlenmiştir. LNR-BiFeO₃ kullanılarak MB'nin bozunma mekanizmasını araştırmak için, kinetik ve radikal tutucu çalışması yapılmıştır. Sonuçlar, MB'nin bozunmasının Langmuir-Hinshelwood kinetik modeline iyi uyduğunu ortaya koymuştur.

Bharathkumar vd. (2021) multiferroik bizmut ferritin ($\text{BiFeO}_3/\text{BFO}$) ve bunların 2D-grafen oksitli (GO) kompozitlerinin bir model kirletici Rhodamine B'ye karşı yapılan bozunma çalışmaları, geliştirilen nanokompozitlerin, radikal analiz çalışmaları tarafından belirlendiği gibi OH radikallerinin etkili üretimi yoluyla üstün fotokatalitik aktivite sergilediğini ortaya koymuşlardır. Geliştirilen sistem ayrıca mükemmel yeniden kullanılabilirlik ve kararlılık sergilemiştir.

Wei vd. (2020) destek olarak bentonit kullanarak, görünür ışık altında foto-Fenton reaksiyonu için katalizör olarak kullanılabilecek bentonit temelli bizmut ferritler (BFOs/Bent) sentezlemişlerdir. BFO/Bent 'lerin optimum sentez koşulları elde edilmiş. Farklı sentez koşullarında hazırlanan katalizörler karakterize edilmiş ve karakterizasyonlara dayalı olarak, sentez koşullarından BFO 'ların/ Bent 'in fizikokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri analiz edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları, bizmut ferritlerinin fonksiyonel bileşenlerinin bentonit üzerinde başarılı bir şekilde immobilize edildiğini göstermiştir.

Taazayet vd. (2021), saf BiFeO_3 ve saf $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ fazlarını, hidrotermal sentez metodu kullanarak başarıyla sentezlemişlerdir. Yapısal ve morfolojik analizleri, X-ışını kırınımı ve elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Güneş ışığı altında metilen mavisini bozunması için kullanılan numunelerin iyi bir fotokatalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiş ve BiFeO_3 ve $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanoyapıları için 3 saat sonra sırasıyla %61 ve %83'e ulaşmıştır. Daha büyük boyuta ve daha yüksek bant aralığına rağmen, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 'un BiFeO_3 'e kıyasla daha iyi verimliliği, özellikle 2,65 eV'den yüksek enerjiye sahip ışık için çok daha güçlü bir absorpsiyon ile açıklanmıştır.

Volnistem vd. (2020) $\text{BiFeO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ fotokatalizör kompoziti sentezlemişler ve görünür ışık altında Metilen Mavisinin bozunmasına uygulamışlar. Fotokatalizör kompozitlerin yapısal, optik ve fotokatalitik özellikleri araştırılmış ve saf BiFeO_3 veya Fe_3O_4 ile karşılaştırıldığında fotokatalitik verimliliğinin arttığını belirlemişler. Metilen Mavisi çözeltisinin tamamen bozunması için gereken süre, %20 Fe_3O_4 içeren numune için 40 dakika iken tek başına BiFeO_3 kullanılmasıyla gereken süreden 7 kat daha hızlı olduğu tespit edilmiş. Ayrıca, H_2O_2 ilavesiyle, BiFeO_3 bazlı malzemeler için bildirilen diğer fotokatalitik reaksiyonlardan daha hızlı olan ve 10 dakika içerisinde tam bir bozunma elde edilmiştir.

Peñalva ve Lazo (2018) tarafından yapılan çalışmada, nanokristal BiFeO₃ türleri başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. BFO fazı, 500°C'de sadece 1 saat ısıtılma işleminden sonra oluşturulmuş, burada XRD verileri, rombohedral bir yapıya ve R3C uzay grubuna sahip BFO fazının varlığı ile oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Scherrer denkleminde göre yaklaşık 27 nm'lik ortalama kristalit boyutu olduğu hesaplanmıştır. Dağılımlı enerji spektroskopisi (EDS), BiFeO₃ için Bi, Fe, O oranının 1: 1: 3 oranına yakın olduğunu ortaya koymuştur.

Dai vd. (2013), BiFeO₃-grafen nanokompozitlerini, BiFeO₃ nanoparçacıkları ve grafenin mutlak etanol çözeltisine karıştırılması ve ardından etanolün ısıtılma uzaklaştırılmasıyla hazırlamışlar. TEM verileri, BiFeO₃ nanoparçacıklarının grafen levhalara iyi bir şekilde dağıldığını göstermiştir. Hazırlanan numunelerin fotokatalitik aktiviteleri, güneş ışığı ışınması altında metil oranjın (MO) bozunması ile değerlendirilmiş. Saf BiFeO₃ nanoparçacıkları ile karşılaştırıldığında, BiFeO₃-grafen nanokompozitlerin, gelişmiş fotokatalitik aktivite sergilediği belirlenmiştir. Bu gelişmiş fotokatalitik performansın, temel olarak, fotojenere edilmiş elektronların BiFeO₃'ten grafene verimli bir şekilde transferine bağlı olduğu ve böylece fotokatalitik reaksiyon için artan h⁺ kullanılabilirliğine yol açtığını belirtmişlerdir. Ayrıca, bir prob moleköl olarak tereftalik asit kullanılarak fotoluminesans tekniğiyle BiFeO₃ ve BiFeO₃-grafen nanokompozitlerinde hidroksil (·OH) radikalleri tespit edilmiş ve BiFeO₃-grafen nanokompozitlerinde gelişmiş bir fotokatalitik aktivite tespit etmişler.

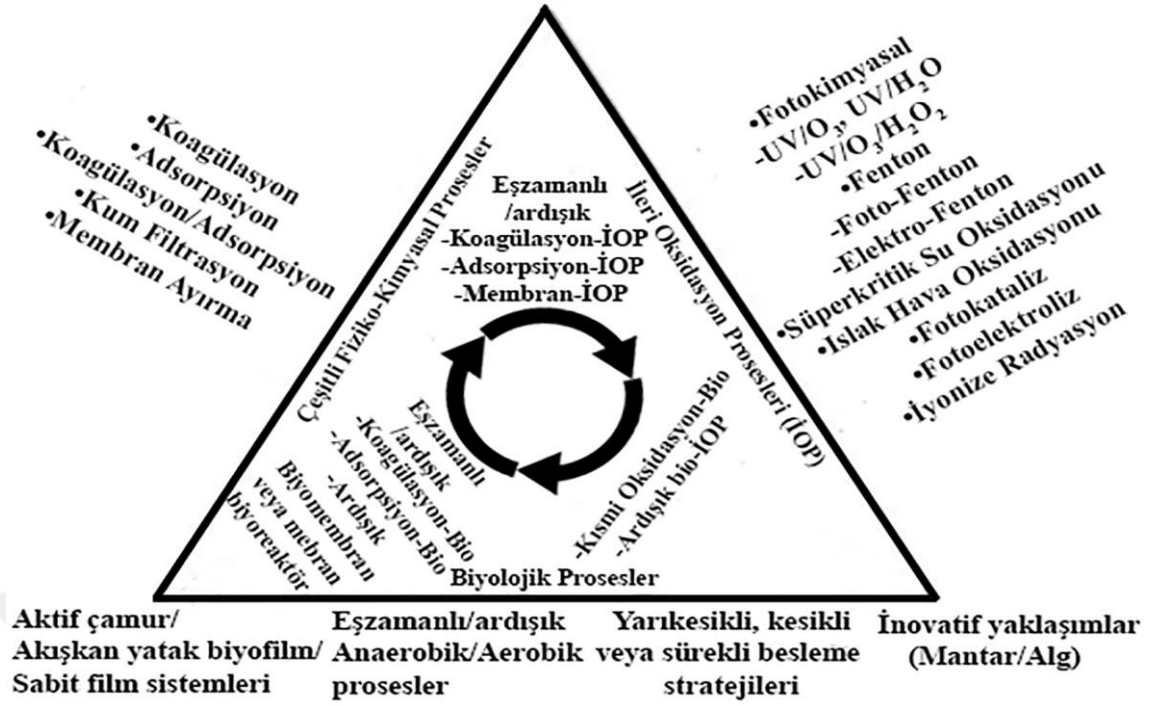
Jiao vd. (2018) tarafından yeni bir BiFeO₃/karbon fiber (CCT-BFO) nanokompoziti adsorban olarak hazırlanmıştır. CCT-BFO'nun morfolojisini, fizikokimyasal özelliklerini ve spesifik yüzey özelliklerini, taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), X-ışını kırınım (XRD) tekniği, Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon tekniklerini kullanarak karakterize etmişler. CCT-BFO'nun, sulu çözeltilerden Metilen mavisini (MB) verimli bir şekilde uzaklaştırdığını belirlemişler. Denge adsorpsiyon verileri klasik modellere çok iyi uyduğu ve CCT-BFO üzerine maksimum MB adsorpsiyon kapasitesinin, rapor edilen diğer birçok adsorbandan daha yüksek olduğunu ve adsorpsiyon kinetiğinin verilerini de yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca, CCT-BFO'nun, beş kez kullanımdan sonra dahi yeniden kullanılabilirliğinin iyi olduğunu belirtmişlerdir.

3. KURAMSAL TEMELLER

Bugüne kadar, su kirliliği, dünya çapında su kalitesini iyileştirmek ve sağlıklı bir çevreyi sürdürmek için acilen çözülmesi gereken kesinlikle yaşamı tehdit eden bir sorundur. Çoğu araştırma çalışması şu anda organik kirleticilere odaklansa da, boyaların su kirliliği, dünya çapındaki muazzam üretimleri nedeniyle kesinlikle büyük bir endişe kaynağıdır. Hem organik hem de boya kirleticilerinin toksisitesi göz önüne alındığında, bu bileşiklerin doğal kaynaklara salınmasını sağlamak için anında uygun bir arıtma yöntemi gereklidir. Bu doğrultuda kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntem gibi çeşitli arıtma teknikleri oluşturulmuştur. Bu teknikler geleneksel, yerleşik ve gelişmekte olan iyileştirme yöntemleri olarak kategorize edilebilir. Geleneksel yöntemler, flokülasyon veya pıhtılaşma, çöktürme, filtrasyon, biyolojik bozunma ve aktif karbon (AC) kullanılarak adsorpsiyon içerir. Ayrıca oksidasyon, buharlaştırma, solvent ekstraksiyonu, elektrokimyasal arıtma, membran ayırma, membran biyoreaktörler, yakma ve iyon değişimi de yerleşik geri kazanım süreçleri arasındadır. Bu arada, gelişmiş oksidasyon, yeni sentezlenmiş adsorbanlar tarafından adsorpsiyon, biyosorpsiyon, biyokütle ve nanofiltrasyon, geleneksel ve yerleşik yöntemlerle tamamlayıcı alternatif yaklaşımlar olarak ortaya çıkmıştır. Çeşitli atık su arıtma teknolojileri, Şekil 3.1'de verilmiştir.

İstenmeyen ikincil ürün oluşumu, büyük miktarda çamur üretimi, etkisiz, maliyetli ve su kirleticili bileşikler başka bir faza aktarma eğiliminin yüksek olması gibi geleneksel yöntemlerin bazı zayıf yönleri, alternatif yöntemlerin hızla gelişmesine yol açmıştır. Bunlar arasında fotokataliz, düşük maliyet ve enerji tüketimi, çevre dostu ve sürdürülebilir teknoloji avantajları nedeniyle umut verici bir yol olarak kabul edilmektedir (Hitam ve Jalil, 2020).

Tablo 3.1 geleneksel boya giderme tekniklerinin avantajları ve dezavantajlarını içeren karşılaştırmalı bir incelemesini göstermektedir (Demir, 2019).



Şekil 3.1. Atıksuların arıtım yöntemleri (Shah, 2014)

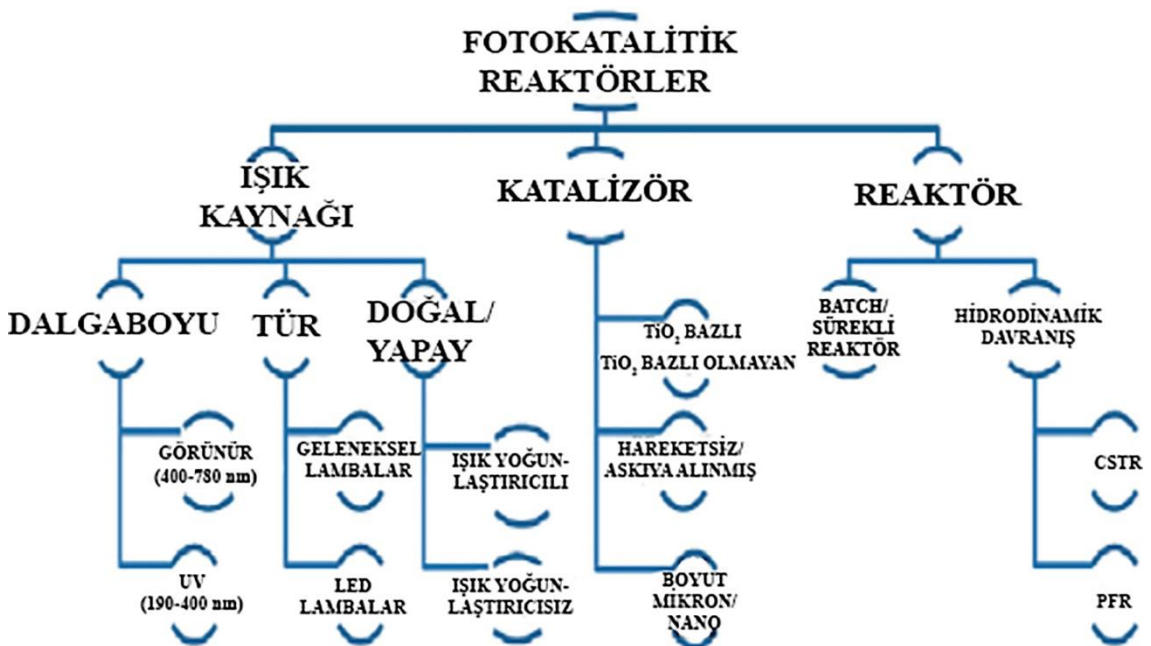
Tablo 3. 1. Farklı boya giderme teknolojilerinin karşılaştırılması (Demir, 2019)

	YÖNTEM	AVANTAJLARI	DEZAVANTAJLARI
KİMYASAL YÖNTEMLER	Fenton Prosesleri	Hem çözünen hem de çözünmeyen boyaların giderilmesinde etkindir.	Çamur üretimine sahiptir.
	Ozonlama	Gaz fazda uygulanır. Hacimde değişiklik olmaz.	Kısa yarı ömre (20 dk.) sahiptir.
	Elektrokimyasal Yöntem	Bozulma ürünleri zararlı değildir.	Yüksek miktarda elektrik üretimine sahiptir.
FİZİKSEL YÖNTEMLER	Aktif Karbon	Çok çeşitli boyaların gideriminde kullanılır.	Pahalı bir teknolojidir.
	Membran Filtrasyon	Tüm boya türlerini giderir.	Konsantre çamur üretimi mevcuttur.
	Silika Jel	Bazı boya gideriminde etkilidir.	Yan reaksiyonlar ticari uygulamayı önler.
BİYOLOJİK ARITMA	Çürükçül mantarlarla renk giderimi	Ekonomiktir	Tamamlanmamış bir fermentasyon işlemi gerektirir.
	Anaerobik tekstil boyası biyoremediasyon	Biyogaz üretimi vardır.	Sisteme ek karbon ve hidrojen ilavesi gereklidir.

3.1. Fotokataliz

Fotokataliz, tam mineralizasyon ve sıfır atık elde etme yeteneği nedeniyle şimdiye kadar bilinen çevre dostu arıtma yöntemlerinden biridir. Genel olarak, fotokataliz, fotonların foto-katalizörü hidroksil radikalleri üretmek için aktive ettiği ve bu radikallerin daha az zararlı ürünler oluşturmak için kirleticileri oksitlediği yerdir. Sürecin sürdürülebilir olması için esas olarak iki faktör dikkate alınmalıdır: Teknik uygulanabilirlik ve Ekonomik fizibilite. Endüstriyel uygulamalar için uygulanacak süreç için tasarımın bu iki özelliği arasında bir denge olmalıdır.

Verimli performans için foton transferinin ve kütle transferinin sınırlamaları dikkate alınmalıdır. Foton transferi ve kütle transfer özellikleri, asılı ve hareketsiz fotokatalitik reaktörler için farklıdır. Askıya alınmış katalizör formları, hareketsizleştirilmiş katalizör formlarından daha reaktif olma eğilimindedir, ancak katalizör parçacıklarının işlem sonrası ayrılması söz konusu olduğunda, askıya alınmış reaktörler çok daha zordur. Hareketsizleştirilmiş fotokatalitik reaktörler, uygun şekilde tasarlandıklarında, fotokatalizör bant aralığı enerjisinin, katalizör kalınlığının ve reaktan ile katalizör yüzeyi arasındaki yakınlığın dikkate alındığı ve hareketsiz fotokatalitik reaktörlerde karşılaşılan kütle transferi ve foton transfer sınırlamasının üstesinden gelen askıda fotokatalitik reaktöre benzer şekilde çalışabilir. Fotokatalitik reaktörler, ışık kaynağı, katalizör ve reaktör tipi gibi Şekil 3.2'deki gibi üç özelliğe göre sınıflandırılır.

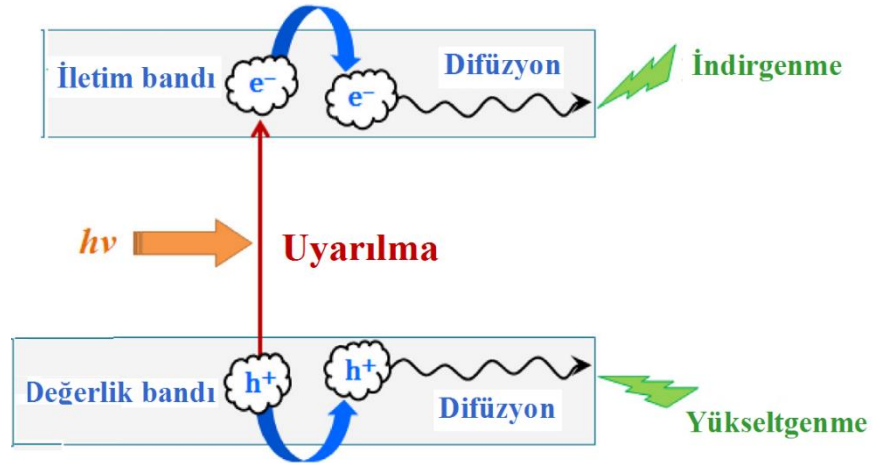


Şekil 3.2. Fotokatalitik reaktörlerin sınıflandırılması (Sundar ve Kanmani, 2020)

Heterojen fotokatalitik oksidasyon yöntemi çoğunlukla uygun bir dalga boyuna sahip UV ışık altında organik bileşiklerin fotokatalizör olarak katı metal oksit yarı iletkenleri vasıtasıyla oksidasyonunu içerir. Fotokatalitik oksidasyon esas olarak 4 adımda gerçekleştirilir;

1. Sıvı fazdaki reaktifler katalizör yüzeyine aktarılır.
2. Reaktifler katalizör yüzeyinde adsorplanır.
3. Adsorbe edilen yüzeyde katalitik reaksiyon gerçekleşir.
4. Nihai ürünler desorbe olur ve uzaklaştırılır.

Fotokatalitik malzemeler kararlı enerji elektronları içeren değerlik bandından ve yüksek enerjili boş iletim bandından oluşur. Malzeme herhangi bir ışık kaynağı ile uyarılmamış durumdayken elektronlar değerlik bandında bulunur, iletim bandında bulunmaz. Bant boşluğu ise bu iki bant arasında bariyer görevi görür. Şekil 3.3'te gösterildiği gibi bu malzemeler UV gibi bir ışık kaynağı ile uyarıldıktan sonra değerlik bandında bulunan elektronlar iletim bandına geçerek elektron-boşluk çiftini oluştururlar.



Şekil 3.3. Elektron bant yapısı (Lee ve Park, 2013)

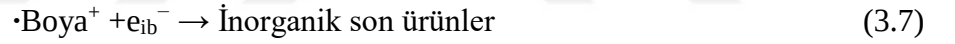
Organik bileşiklerin ve boyaların fotobozunma mekanizmasında; bir fotokatalitik malzeme ışık kaynağı ile uyarıldıktan sonra, elektronlar değerlik bandından iletim bandına uyarılır. Buna bağlı olarak değerlik bandında elektron boşluğu (h^+_{db}) ve iletim bandında uyarılmış elektronlar (e^-_{ib}) üretilir.



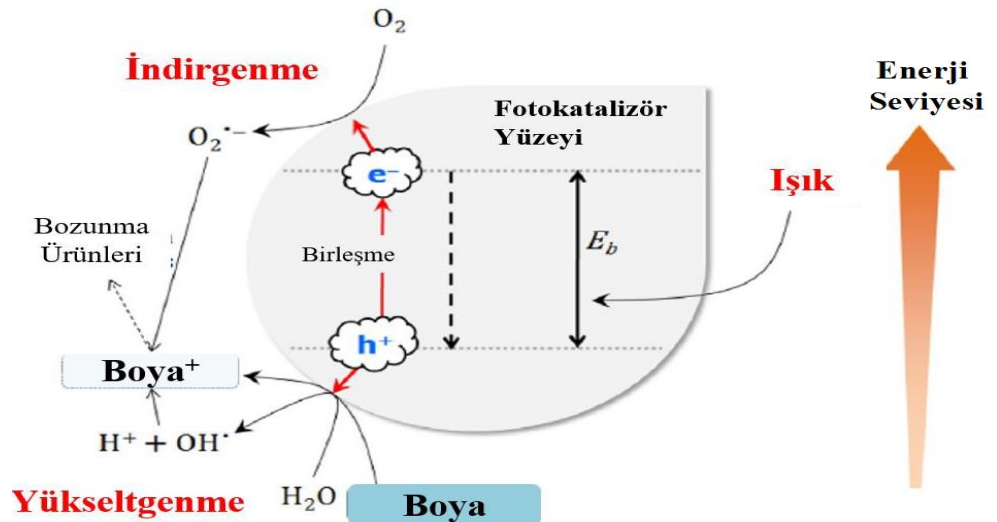
Her iki tür de yüzeyde bulunan diğer türlerle bir redoks reaksiyonuna girebilecekleri katalizör yüzeyine taşınırlar. Çoğu durumda h_{db}^+ hidroksil ($\cdot OH$) radikalini oluşturmak için yüzeye bağlı su (H_2O) molükülüyle, e_{ib}^- süperoksit (O_2^-) radikal anyonu üretmek için O_2 ile reaksiyona girer.



Bu reaksiyon, ilk aşamada üretilen uyarılmış elektronun ve elektron boşluğunun tekrar birleşmesini önler. Hidroksil radikalının ve süperoksit radikal anyonlarının fotokatalitik oksidasyon işlemlerinde birincil oksitleyici türler olduğu biliniyor. Her iki tür de güçlü oksitleyicidir ve boyalar gibi organik kirleticilerle reaksiyona girerek boyanın giderimini sağlar (Demir, 2019).

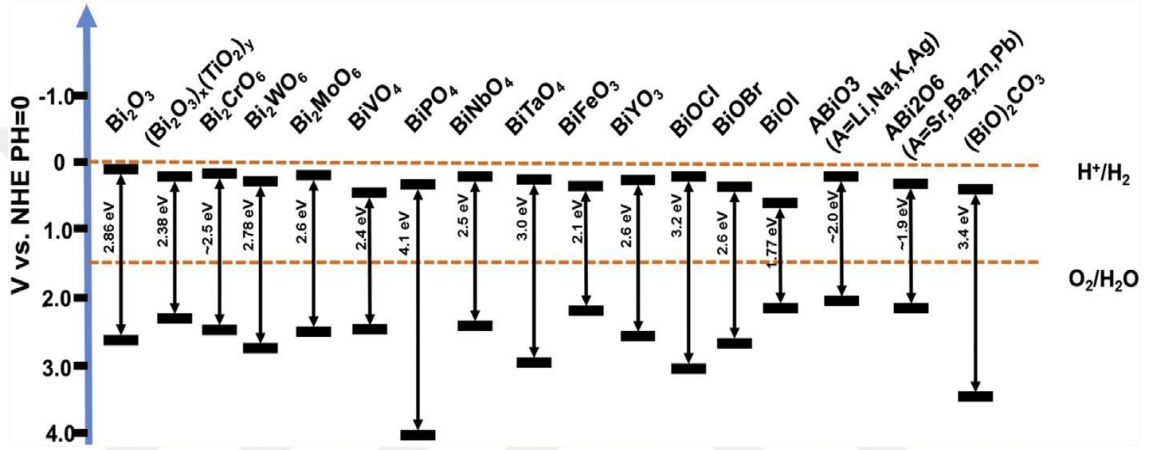


Boyaların fotokatalitik oksidasyonunu gösteren mekanizma Şekil 3.4’de gösterilmiştir.



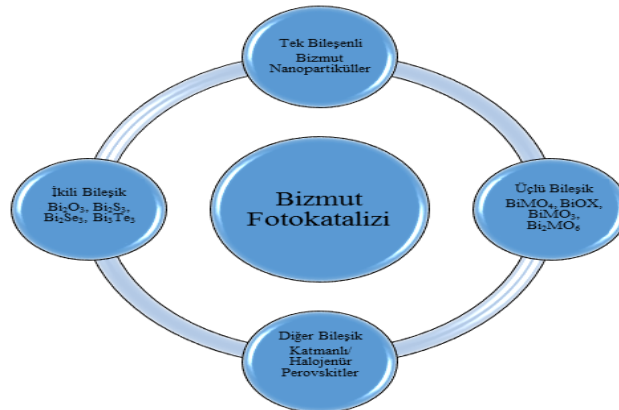
Şekil 3.4. Yarı iletken partikül yüzeylerinde ışık kaynaklı yük taşıyıcıların (e^-/h^+) oluşumuyla boyaların giderilmesi

Fotobozunma reaksiyonlarında yarı iletken fotokataliz olarak metal oksit kullanımı tercih edilmektedir. Bunun nedeni, Şekil 3.5’de görüldüğü gibi, metal oksit değerlik bandlarının diğer yarı iletken maddelere göre daha uygun olmasıdır. Son zamanlarda, Bi_2O_3 , Bi_2MO_6 , BiFeO_3 , Bi_2MO_6 (M= Cr, Mo ve W), BiMO_4 (M= P, V, Nb ve Ta), BiOX (X: Cl, Br and I), $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ve beş değerli bizmutatlar gibi çeşitli bizmut bazlı kompozit oksitin fotokatalizör olarak kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur.



Şekil 3.5. Bizmut bazlı kompozit oksitlerin bant konumları (Fang ve Shanngguan, 2019)

Görünür ışığa duyarlı özelliklerine rağmen, bizmut bazlı nanomalzemelerin çoğu hala şiddetli yük rekombinasyonundan muzdariptir. Dünya çapındaki çabalar, bu fotokatalistlerin yığın ve yüzeylerindeki yük ayrımını bastırmaya odaklanmıştır. Şekil 3.6’da gösterildiği gibi dahil olan elementlerin sayısına göre, bizmut bazlı nanomalzemeler temel olarak dört türe ayrılabilir: tek bileşenli bizmut nanoparçacıkları, ikili bizmut bileşikler, üçlü bizmut bileşikler ve diğer bizmut bileşikler.



Şekil 3.6. Bizmut bazlı fotokatalizörlerin sınıflandırılması (Wang, 2020)

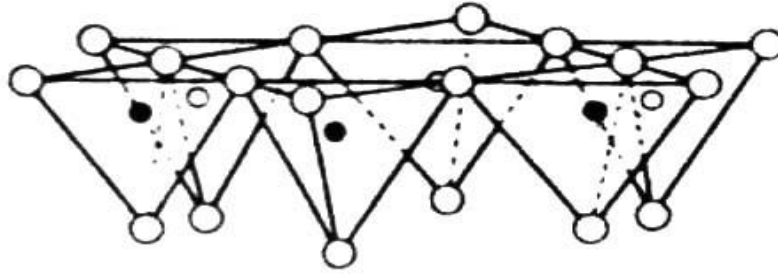
3.2. Killer

3.2.1. Kıl minerallerinin yapıları

Kıl mineralleri “T” ve “O” olarak simgelenen tetrahedral ve oktahedral olmak üzere iki farklı tip tabakanın düzenlenmesiyle oluşan alüminosilikatlardır.

Tetrahedral tabakayı oluşturan tetrahedral birim hücrede; merkezde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomuna eşit uzaklıkta oksijen atomları yer alır.

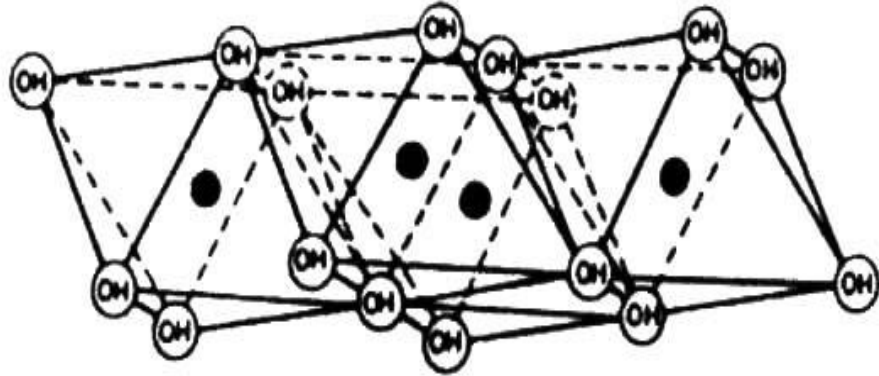
Tetrahedral tabaka üç komşu tetrahedral birim hücrenin üç oksijen atomu ortaklaşa kullanılarak SiO_4 tetrahedral yapının sürekli tekrarlanmasıyla oluşan bir düzlemsel tabakadır (Bkz. Şekil 3.7) (Çağlar, 2008).



Şekil 3.7. Tetrahedral tabaka kesiti (Çağlar, 2008)

Oktahedral bir tabaka $\text{Mg}(\text{OH})_5^{4-}$ veya $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ oktahedral birim hücrelerinden meydana gelir. Her bir oksijen atomu üç oktahedral birim hücre tarafından paylaşılır, fakat iki oktahedral birim hücre sadece komşu iki oksijen atomunu paylaşır (Bkz. Şekil 3.8).

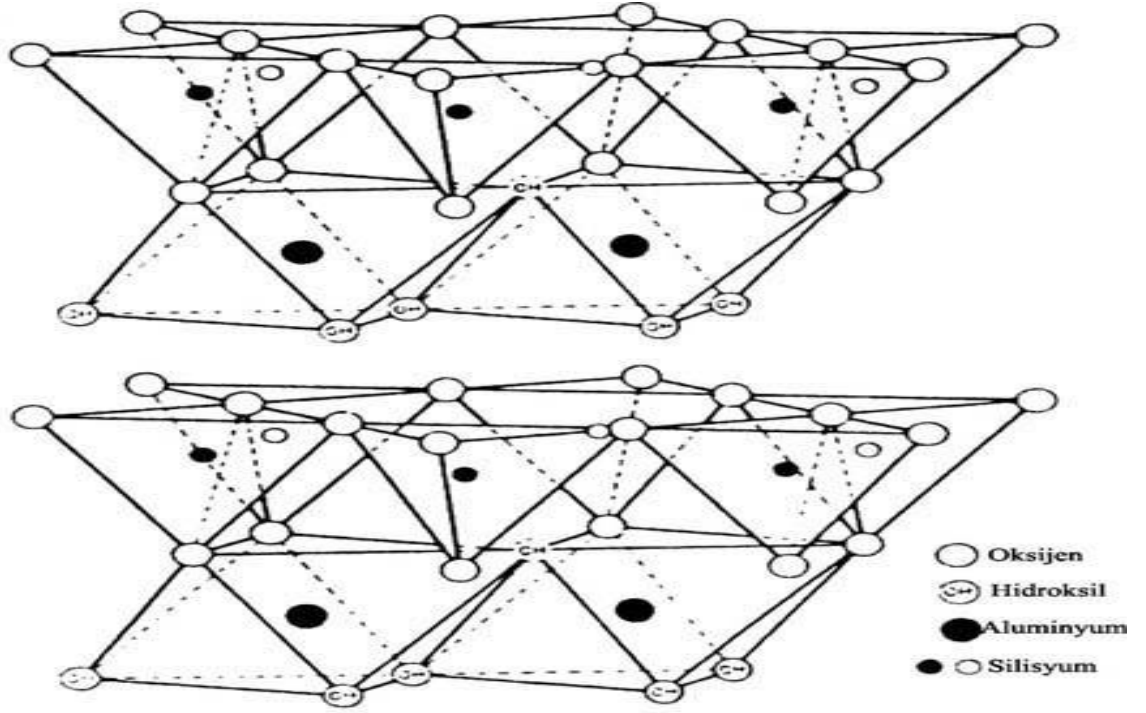
Killerin oluşumu esnasında tetrahedral tabakadaki silisyum atomları alüminyum atomlarıyla, oktahedral tabakadaki üç veya iki değerlikli katyonlar ise iki değerlikli veya tek değerlikli katyonlarla yer değiştirebilirler. Bu yer değiştirmeler gerek tetrahedral tabakaya gerekse oktahedral tabakaya eksi bir yük sağlayarak düzlemlerin yüzey özelliklerini değiştirir. Bu yük denksizliği kılın tabakaları arasına yerleşen değiştirilebilir katyonlar vasıtası ile dengelenir (Çağlar, 2008).



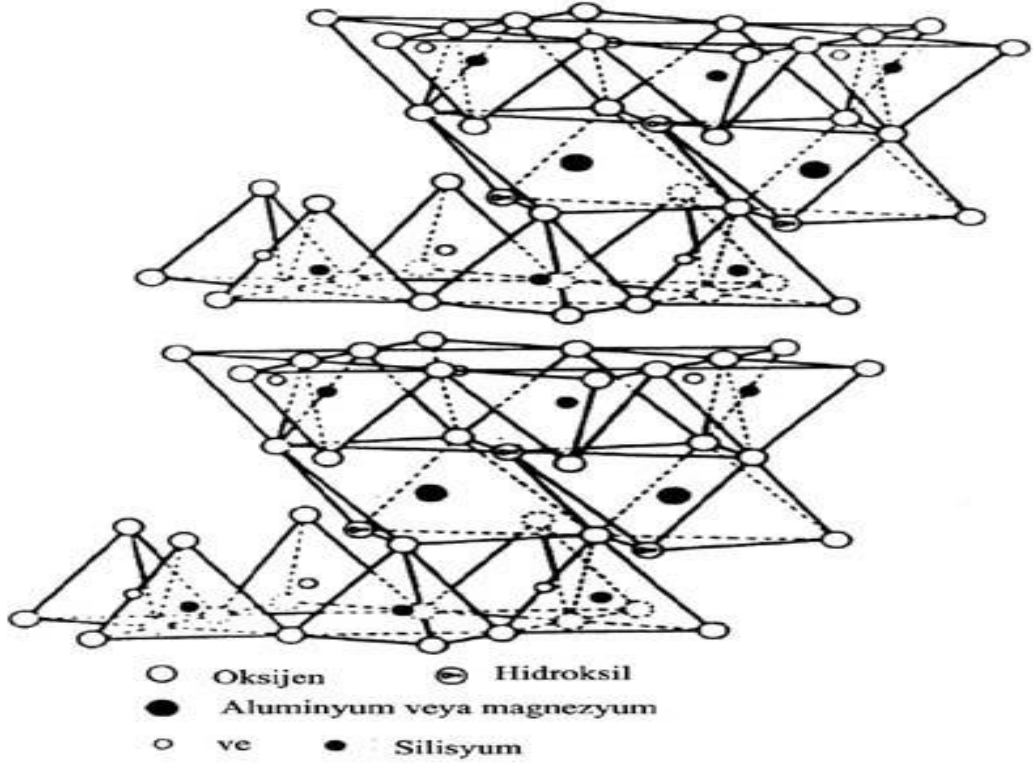
Şekil 3.8. Oktahedral tabaka kesiti (Çağlar, 2008)

Bir oktahedral tabaka ile bir tetrahedral tabakadan meydana gelen TO-Tipi (1:1) kil mineralleri, kaolin alt grup mineralleri olarak ta bilinmektedir (Bkz. Şekil 3.9). Jeolojik oluşumunda tetrahedral ve oktahedral yer değiştirmenin olmadığı veya çok az olduğu bu tür mineraller, çok düşük miktarlarda tabakalar arası değiştirilebilir katyonlar içerir veya içermezler ve c eksenı boyunca H-bağları ile birbirine bağlıdır. Kaolin, halosit, dikit ve nakrit bu grubun en önemli kil mineralleridir (Çağlar, 2008).

Bir merkezi oktahedral tabaka ve iki tetrahedral tabakadan oluşan ve birim tabaka 2:1 veya TOT olarak adlandırılan kil minerallerinin en yaygın olanları smektitlerdir (Bkz. Şekil 3.10). Montmorilonit grubu olarak da bilinen smektit grup minerallerinde, talk ve propilitten farklı olarak tetrahedral tabakadaki Si atomlarının bir kısmı Al atomlarıyla ve/veya oktahedral atomlar (Al veya Mg) daha düşük yükseltgenme basamağına sahip atomlarla yer değiştirmiştir. Bunun sonucunda doğan yük eksikliği iki tabaka arasına yerleşen başlıca Na^+ , Ca^{2+} , ve Mg^{2+} gibi değiştirilebilir katyonlarla dengelenmiştir. Ayrıca su ve diğer polar moleküller tabakalar arasına yerleştiklerinde yapının dikey doğrultuda genişlemesine sebep olurlar (Çağlar, 2008).



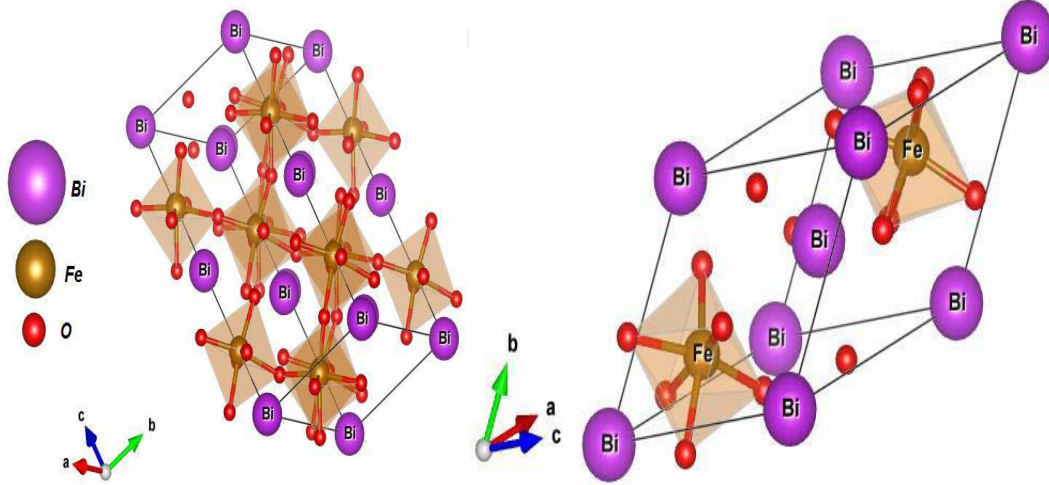
Şekil 3.9. TO-Tipi tabaka silikat yapısı (Çağlar, 2008)



Şekil 3.10. TOT-Tipi tabaka silikat yapısı (Çağlar, 2008)

3.3. Bizmut Ferrit (BFO)

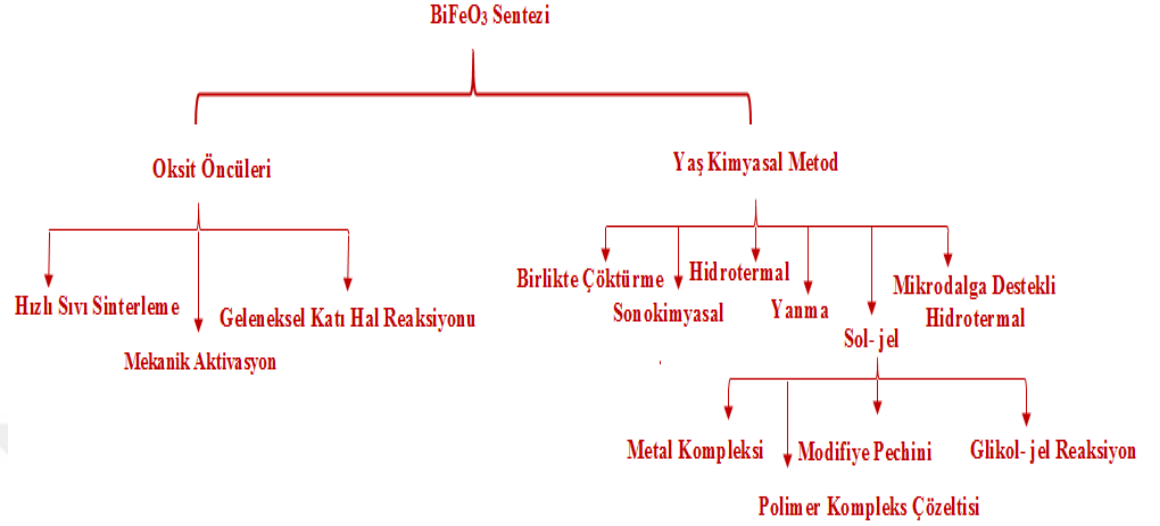
Son zamanlarda, bizmut temelli karışık oksitler görünür bölge ve güneş ışığına duyarlı fotokatalizörler elde etmek için yeni potansiyel adaylar olarak büyük ilgi uyandırmıştır (Moniruddin, 2018; Haruna, 2020). Genel yapısı ABO_3 şeklinde olan (A ve B: katyonlar) kristallere perovskit oksitler denir. Bu yapıda A katyonu bizmut ve B iyonu demir (Fe) olan kristal bizmut ferrit kristalidir. Bu nedenle terminolojik olarak perovskit ferrit yerine bizmut ferrit ($BiFeO_3$) olarak adlandırılır. Perovskit krsitalleri A ve B katyonlarının özelliklerine göre veya farklı katkılamalar ile ferromanyetik, ferroelektrik ve multiferroik olabilirler. İdeal kübik yapıdaki bir perovskit kristal çok önemli manyetik ve manyetoelektrik özellikleri olan bir malzeme değildir. Ancak kristal simetrisi bozulmuş perovskit malzemelerin önemli manyetik ve elektriksel özellikleri vardır (Volnistem vd., 2020). BFO ayrıca, uygun bant genişliği ($\sim 2,2$ eV) ve mükemmel kimyasal kararlılığı sebebiyle organik kirleticilerin bozulması ve suyun ayrışması için kullanılan görünür ışığa duyarlı önemli bir yarı iletken fotokatalizördür. Bizmut ferritin kristal yapısı Şekil 3.11'de verilmiştir (Safi ve Shokrollahi, 2012).



Şekil 3.11. (a) Kafes parametreleri $a=b=5,5972$ y $c=13,9155\text{\AA}$ olan BFO'nun altıgen hücre birimi, (b) $a=b=c=5,5972\text{\AA}$ parametreleriyle BFO'nun rombohedral hücre birimi (Peñalva and Lazo,2018)

Perovskit tipi oksitler geleneksel olarak tek oksitlerin yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyonu veya daha düşük sıcaklıklarda mekanik aktivasyon yoluyla hazırlanır. Son zamanlarda, ıslak kimyasal yöntemler büyük ilgi görmüştür. Bu ailedeki tipik teknikler şunlardır: metal kompleksi, glikol reaksiyonu, Pechini yöntemi ve polimerik öncü içeren

sol jel; hidrotermal; sonokimyasal; birlikte çökeltme, yanma sentezi. Şekil 3.12’de, bahsedilen hazırlama tekniklerinin kuş bakışı görünümünü vermektedir.



Şekil 3.12. BiFeO₃ için kullanılan hazırlama tekniklerini gösteren bir diyagram (Silva vd., 2011)

Bununla birlikte saf bizmut ferritte, uyarılma sonucu oluşan elektron/boşluk çiftleri birbirleriyle yeniden etkileşerek (rekombinasyon) ileri reaktif türlerin oluşumunu engellerler ve fotokatalitik performansı azaltırlar. BFO’daki bu rekombinasyonu azaltmak ve fotokatalitik performansı arttırmak için özellikle kil, grafen ve karbon nanotüp gibi platformlar kullanılmaktadır. Kullanılan bu platformlar ayrıca uygun bir yüzey sağlayarak dekore olan BFO nanopartiküllerinin bu yüzeyde daha iyi dağılarak nanopartiküllerin boyutunun, gözenek genişliğinin ve agregasyonunun azalmasına sebep olurlar ve böylece BFO nanopartiküllerin fotokatalitik performansının artmasını sağlarlar. Buna ilaveten kullanılan platformlar katalitik aktif merkezlere sahip olmalarından ötürü boya moleküllerinin adsorpsiyonunu ve oluşan radikallerin tutunan bu boyalara ulaşmasını kolaylaştırarak fotokatalitik prosese ilave katkıda bulunurlar (Caglar vd., 2018).

BiFeO₃ hazırlamak için kullanılan yöntemler;

3.3.1. Geleneksel katı hal reaksiyonu

BiFeO₃ sentezi için geleneksel katı hal reaksiyon yolu, uygun metal oksitleri veya karbonatları öğüterek karıştırmayı ve ardından katyonların ara difüzyonuna izin vermek için yüksek sıcaklıkta kalsine etmeyi içerir. Kimyasal reaksiyon, yavaş bir kinetik hız ile

karakterize edilen iyonların katı hal difüzyonu ile gerçekleşir. Karıştırma dereceleri ve toz partikül boyutları özellikle önemlidir. Reaksiyon, Bi_2O_3 ve Fe_2O_3 bileşenleri arasındaki temas noktalarında başlar ve BiFeO_3 ürün fazı boyunca iyonik ara difüzyonla art arda devam eder. Kısa difüzyon yolları nedeniyle ilk reaksiyon hızlıdır, ancak daha sonraki reaksiyon daha yavaş ilerler. Çoğu durumda, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, Bi_2O_3 gibi bir dizi istenmeyen fazlar ortaya çıkar. BiFeO_3 fazı elde edildikten sonra, kompakt bir seramik üretmek için numuneler öğütülür, preslenir ve sinterlenir. Bu geleneksel yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. Nispeten ucuzdur, basittir ve kabul edilebilir sonuçlara yol açar. Tanımlanabilecek bazı dezavantajlar, zayıf sinterleme davranışı, tanecik boyutu ve şeklinin tek biçimli olmaması, tekrarlanabilirliğin olmaması, çok fazlı karakter ve stokiometri kaybıdır (bir Bi_2O_3 'ün yüksek sıcaklıklarda uçucu hale gelmesinden dolayı). Katkılı BiFeO_3 ile ilgili olarak, elektrik ve manyetik özellikleri iyileştirmek için geniş bir element yelpazesi eklenmiştir. İkincil fazların ortaya çıkmasının önlenmesi açısından, seçilen katkı maddelerinin düşük konsantrasyonunun da faydalı olduğu düşünülmektedir. Kristal simetri değişiklikleri meydana gelebilir.

3.3.2. Hızlı sıvı sinterleme

Hızlı sıvı sinterlemede kalsinasyon aşaması atlanır. Sürecin ilk adımları, katı hal yolundaki ile aynıdır: yüksek saflıkta Bi_2O_3 ve Fe_2O_3 tozları tartılır: stokiometrik oranlarda ($\sim 1:1$ mol oranı), akik havanda iyice karıştırılır, kurutulur ve preslenir. Numuneler, yüksek bir ısıtma hızı ve kısa bir sinterleme süresi olarak kabul edilen 450 saniye boyunca 880°C 'de sinterlenir. Bi_2O_3 'ün erime noktası 817°C olduğundan, sıvı fazın görünümü sentezleme reaksiyonu sırasında önemli bir rol oynuyor gibi görünmektedir. Sıvı faz sentezi hızlandırır, sinterlemeyi kolaylaştırır ve muhtemelen ikinci fazın oluşmasını engeller. Bu şekilde elde edilen seramiklerin yoğunluğu yüksektir.

3.3.3. Mekanik aktivasyon

Başlangıç malzemelerinin reaktivitesi, mekanik aktivasyon ile önemli ölçüde iyileştirilebilir. Bu şekilde kalsinasyon nispeten düşük sıcaklıklarda tamamlanabilir.

3.3.4. Sol-jel

Metal kompleksi: Metal kompleksi yönteminde, metallerin hareketinde bir azalmanın yanı sıra homojen bir çözüm aranır (Bi, Fe ve katkı maddeleri). Bu, metal şelatlama ile

elde edilir. En yaygın olarak kullanılan şelatlama maddeleri sitrik, tartarik, oksalik ve malik asitlerdir. Çözücüler buharlaştığında, elde edilen toz amorf bir faza sahiptir. Kalsinasyon aşaması, organiklerin salınmasını ve istenen fazın oluşmasını sağlar “(Panda, 2021).”

Modifiye Pechini Yöntemi: Modifiye Pechini yönteminin arkasındaki temel fikir kararlı metal-şelat komplekslerinin büyüyen bir polimer ağı tarafından sürekli olarak çevrenmesiyle elde edilebilen farklı metal iyonlarının hareketliliğini azaltmaktır. Metal şelat komplekslerinin böyle bir katı organik polimer ağ içinde hareketsizleştirilmesi, polimerin yüksek sıcaklıklarda bozunma işlemi sırasında belirli metallerin ayrılmasını azaltabilir. Bu işlemin temel kimyası, bir karboksilik asit ve bir alkolün dehidrasyon reaksiyonudur; yani esterleşme. Esterin nihai ürünü, sol ucunda bir alkollü hidroksil grubu ve sağ ucunda bir karboksilik asit grubu içerir, böylece birincisi bir başka di-karboksilik asit ile ve ikincisi bir tetramer oluşturmak üzere başka bir di-alkol ile reaksiyona girebilir. Bu tür bir reaksiyon sırayla gerçekleşir ve bir polimer molekülüne yol açar. Aslında, Pechini işlemi için orijinal patent, hidroksikarboksilik asitler (sitrik asit ve malik asit) ve etilen glikol gibi bir polihidroksi alkol kullanılarak metal şelat kompleksleri arasında polyesterleştirme yoluyla üretilen bir polimerik reçinenin oluşumunu tarif eder. Pechini prosesinde en yaygın olarak sitrik asit ve etilen glikol kullanılmaktadır.

Polimer kompleks çözeltisi (PCS): Pechini yönteminden farklı olarak, bu yöntem karmaşık polimerik poliesterifikasyon reaksiyonlarını içermez. Polivinil alkol (PVA), bu yöntemde kullanılan suda en çözünür polimerlerden biridir ve katyonları koordine eden bir organik polimer görevi görür. Bu eylem, ilk sulu öncü çözeltinin reolojik özelliklerini güçlü bir şekilde değiştirir. Metal iyonları, polimerler arasında çapraz bağlama maddeleri olarak rol oynayabilir. Polimer zincirleri arasında rastgele çapraz bağlanma, suyu hapseder, üç boyutlu ağların büyümesine izin verir, böylece sistem bir jele dönüşebilir.

3.3.5. Birlikte çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme işlemi, çeşitli iyonik türler içeren bir katının bir çözelti fazından ayrılmasını içerir. İdeal bir durum, nicel ve eş zamanlı tüm katyonların çökmesi (çöktürme)deki bileşenlerin ayrılması olmadan) tamamen karışık bir metal öncüsü oluşturmak için meydana gelir. Ancak, birden fazla metal iyonu içeren solüsyonların

çoğunda bu çok nadir görülen bir durumdur. İki veya üç metal iyonlu çözelti öncül oksitlerinde atomik düzeyde metal iyonlarına göre homojen birlikte çökme neredeyse imkansızdır. Bu problem, katyonları çözünmez hale getiren çökeltici ajanlar dahil edilerek azaltılabilir.

3.3.6. Hidrotermal sentez

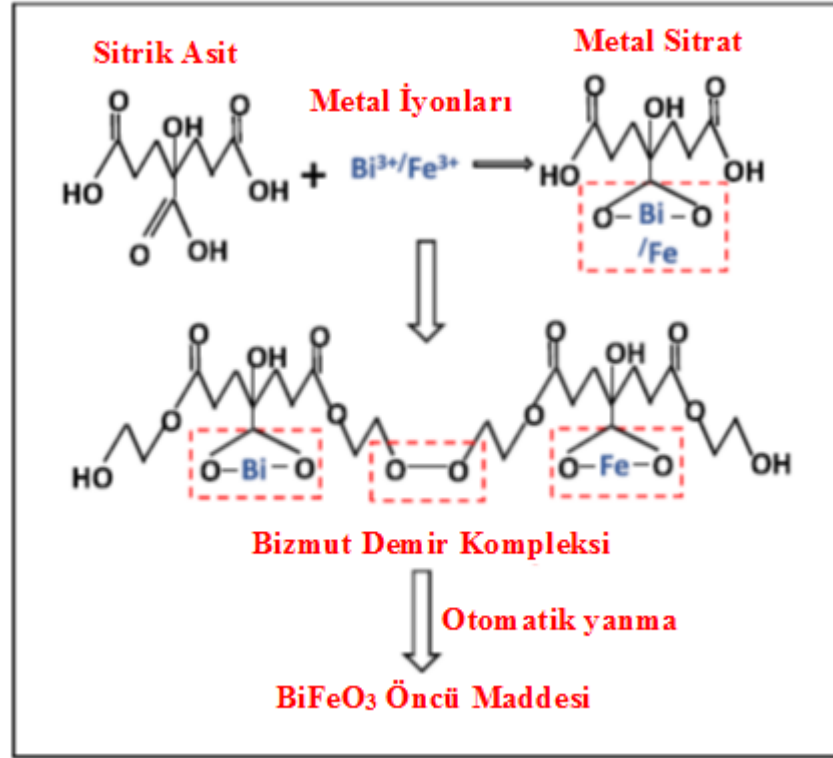
Hidrotermal kimya, yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyonları ile elde edilmesi zor olan ileri inorganik malzemelerin sentezi için kapsamlı bir şekilde geliştirilmiştir. Özellikle, hidratlı malzemeler, yüksek basınç koşulları altında ve orta sıcaklıklarda reaktivite arttığından, esas olarak bu tür kimyayı içeren işlemler yoluyla hazırlanır. Kaynama noktasının çok üzerinde bir çözücü kullanıldığında, çözücü kapalı bir kaptaki (otoklav, bomba, vb.) ısıtılır, böylece otojen basınç ortam basıncını çok aşar. Bu, çözücünün etkin kaynama noktasını otomatik olarak yükseltir. Çözücünün su olduğu özel durumda, teknik genellikle hidrotermal olarak adlandırılır “(Panda, 2021).”

3.3.7. Sonokimyasal

Homojen reaksiyonlar için sonokimyasal oranlar, öncülerin buhar basıncı, çözücü buhar basıncı ve kullanılan ortam gazı gibi çeşitli deneysel parametrelere bağlıdır. Yüksek sonokimyasal verimler elde etmek için, öncüller nispeten uçucu olmalıdır, çünkü birincil sonokimyasal reaksiyon bölgesi, kavitasyon yapan kabarcıkların içindeki buhardır. Ek olarak, çözücü buhar basıncı sonikasyon sıcaklığında düşük olmalıdır, çünkü kabarcık içindeki önemli miktarda çözücü buharı kabarcık çökme verimliliğini azaltır.

3.3.8. Yanma yöntemi

Yanma terimi için için için yanan reaksiyonları (heterojen), alev reaksiyonlarını (homojen bir gaz fazı içeren) ve patlayıcı reaksiyonları kapsar. Yanma hızı, reaksiyonun doğasını, yani bozunma, parlama veya patlamayı belirler. Seramik oksitlerin sentezi için için için için yanan ve alev alma reaksiyonları ile elde edilir (Silva vd., 2011).



Şekil 3.13. BiFeO₃ oluşumu (Panda, 2021)

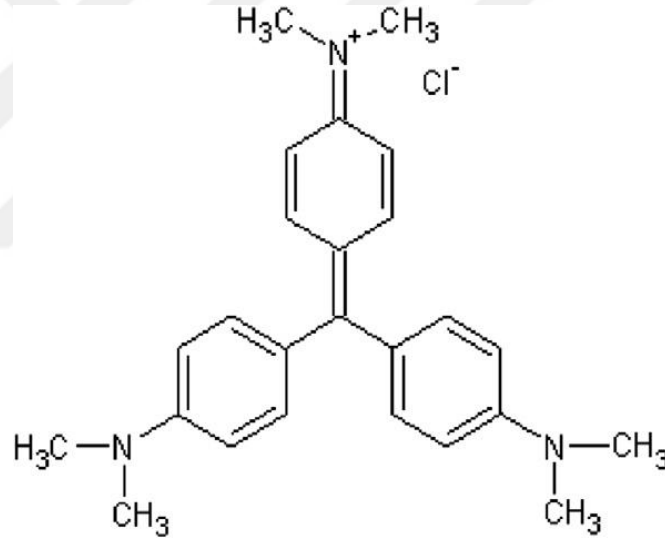
3.4. Tekstil Boyaları ve Zararlı Etkileri

Renklendiriciler veya boyalar, malzemeye bağlandıktan sonra rengi veren kimyasal bileşenlerdir. Bunlar elektronları delokalize etmek için aril halkaları içeren organik kimyasallardır. Bu boyalar, bu kimyasal maddelerin en büyük kullanıcısı olan gıda, kozmetik, kağıt baskı ve tekstil endüstrileri gibi farklı endüstriler tarafından sıklıkla kullanılmaktadır. Tekstil endüstrileri artık sentetik boyaların çoğunu, yani reaktif boyaları ve sentetik boyaları vb. kullanıyor. 'Doğal boya' terimi, bitkiler, hayvanlar ve mineraller gibi doğal kaynaklardan üretilen tüm renklendiricileri belirtir. Tekstil boyaları, çok çeşitli endüstriyel kirleticilerle birlikte son derece zehirli ve potansiyel olarak toksiktir ve çevresel kontaminasyon ve hayvanlarda ölümcül hastalıklarla bağlantılıdır Qamar vd. (2020). Bu nedenle, balık solungaçları sucul ekosisteme boşaltılırsa ağır metal iyonlarını asimile ederek bazı dokularda toplanmalarını sağlar. Böylece bir dizi patolojik sorunu tetikleyen insan organlarına besin zinciri yoluyla girebilirler. Çeşitli çalışmalar, örneğin bitkilerde, insanlarda ve suda yaşayan hayvanlarda kromozomal sapmalar gibi boya atıklarının yüksek oranda mutajenik ve kanserojen etkilerini özetlemiştir. Bunların dışında, toprak kalitesini düşürerek çevresel toksisite ve bitki büyümesinin engellenmesi de bildirilmiştir. Gerçekten de, çok düşük toksin konsantrasyonları oldukça görünür

olabilir ve azaltılmış ışık penetrasyonu nedeniyle sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesini önemli ölçüde etkiler.

Ayrıca katyonik boyalar anyonik boyalara göre daha toksiktir, katyonik boyalar ile negatif yüklü hücre zarı yüzeyleri arasındaki kolay etkileşimler nedeniyle alerjilere ve boğulmaya neden olabilirler.

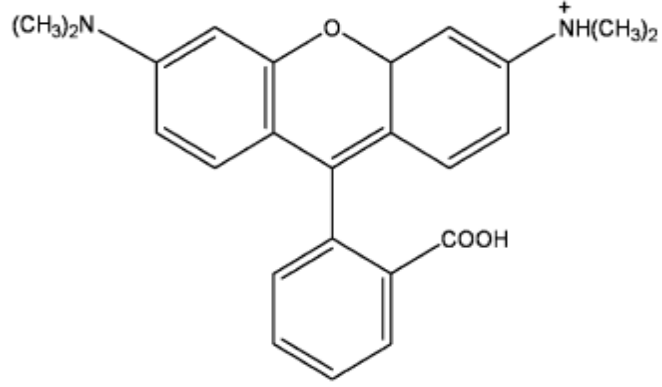
Kristal Viyole (KV): triarilmetan boya sınıfına ait suda çözünür bir katyonik boyadır; tekstil endüstrilerinde pamuk, akrilik, naylon, yün, deri, kağıt, plastik ve ipek boyamak için yaygın olarak kullanılırlar. Ayrıca, mikrobiyal flora tarafından zayıf bir şekilde metabolize edildiğinden, inatçı moleküller arasında sınıflandırılan bir kanserojendir; sadece biyolojik olarak parçalanabilir değil, aynı zamanda çevresel ortamda da kalabilir Miyah vd. (2016). Şekil 3.14’de kristal viyolenin yapısı görülmektedir.



Şekil 3.14. Kristal Viyole (KV) Yapısı (Keleş Güner vd., 2021)

Rodamin B (Rh-B): Rodamin B (Rh-B) boyaları, mükemmel fotofiziksel özellikleri nedeniyle suda çözünür bazik kırmızı katyonik boyalar ve yaygın su izleyici floresanlardır. Ksanten boya sınıfına ait olan rodamin boyalar, kumaşların boyanmasında ve gıda sanayinde kullanılan en eski sentetik boyalar arasındadır. Akut oral toksisite ile yutulduğunda zararlı olduğu, ciddi göz hasarına veya tahrişe neden olduğu, uzun süreli etki ile su ortamı için tehlikeli olduğu belirlenmiştir Bello vd. (2020). Bununla birlikte, bu herhangi bir canlı türü için kanserojen ve mutajenik davranış sergileyen oldukça toksik bir renklendiricidir. Ayrıca, RhB ayrıca sudaki yaşam, özellikle bitkiler için ciddi ve uzun süreli bir sorunu temsil eder, çünkü ışığın içeri girmesini engeller ve bu nedenle

fotosentezi azaltır ve doğal saflaştırma süreçlerine müdahale eder. Bu nedenle, ekosistemdeki varlığından kaynaklanan tehlikeli etkilerden kaçınmak için RhB'nin endüstriyel atık sudan mutlaka tamamen uzaklaştırılması gerekir (Yahia vd., 2013).



Şekil 3.15. Rodamin B(RhB)'nin yapısı (Yahia vd., 2013)

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Materyal

Bizmut (III) nitrat pentahidrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Demir (III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), sitrik asit monohidrat, 2-metoksietanol, etilen glikol, nitrik asit Sigma'dan satın alındı. Deneysel çalışmalar sayesinde, çift damıtılmış deiyonize su kullanılmıştır.

Bizmut (III) nitrat pentahidrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Demir (III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), sitrik asit monohidrat, 2-metoksietanol, etilen glikol, nitrik asit ve kaolin Sigma'dan satın alındı. Deneysel çalışmalar boyunca çift damıtılmış deiyonize su kullanılmıştır.

4.2. Yöntem

4.2.1. BiFeO_3 nanopartikülünün sentezi

BiFeO_3 sol-jel yöntemine göre hazırlanmıştır. (Gao vd., 2007). 1:1 molar oranında 0.004 mol Bizmut (III) nitrat pentahidrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve 0.004 mol Demir (III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 15 mL 2-metoksietanol ve HNO_3 ilave edilerek 40 dakika sürekli karıştırılarak çözeltinin pH değeri 4-5'e ayarlandı. Daha sonra çözeltiye sırasıyla bir kompleksleştirici ve dağıtıcı olarak 0,004 mol sitrik asit ve ardından 5 mL etilen glikol ilave edildi. Elde edilen karışım sol elde etmek için 60 °C'de 60 dakika karıştırıldı ve daha sonra elde edilen sol teflonlu paslanmaz çelik otoklava aktarıldı ve 16 saat 100 °C'de ısıtıldı. Daha sonra numune, kuru jel haline getirmek için 100 °C'de 12 saat kurutuldu ve agat havanda öğütüldü. Daha sonra, kuru jel tozu bir pota haline getirildi ve kül fırınında 500 °C'de 3 saat süreyle kalsine edildi. Ürün, diğer oksit fazlarının ve safsızlıkların giderilmesi için 0,1 M HNO_3 ile yıkandı.

4.2.2. Kaolin bizmut ferrit (K-BiFeO_3) nanokompozit sentezi

K-BiFeO_3 nanokompozit, sol-jel yöntemi ile sentezlendi (Gao vd., 2007). Tipik bir sentezde, 0,004 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 0.004 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ önce 15 mL 2-metoksietanol içinde çözülür. Eş zamanlı olarak 1 g kaolin, manyetik bir karıştırıcı ile 15 mL 2-metoksietanol içinde dağıtıldı. 30 dakika sonra kaolin süspansiyonu, sürekli manyetik karıştırma ile Bi-Fe karışım çözeltisine yavaş yavaş ilave edildi ve daha sonra

40 dakika boyunca sürekli karıştırılıp HNO_3 çözeltisi kullanılarak karışımın pH'sı 4-5'e ayarlandı. Daha sonra karışıma 0,004 mol sitrik asit ve 5 mL etilen glikol ilave edildi ve bu karışım 60 °C'de sol oluşumu için yaklaşık 1 saat karıştırıldı. Sol oluşumunun ardından numune, teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklavda 100 °C'de 16 saat tutuldu ve daha sonra kserojel oluşturmak üzere 100 °C'de 12 saat kurutuldu. Kurutulduktan sonra elde edilen toz, K-BiFeO₃ nanokompoziti elde etmek için 500 °C'de 2 saat kalsine edildi. Saf BiFeO₃ nanopartikülleri, kaolin ilave edilmeksizin yukarıdaki prosedür gibi hazırlandı. Kaolin ayrıca 500 °C'de 2 saat kalsine edildi ve K-500 olarak etiketlendi.

4.2.3. Enzim ekstraksiyonu ve saflaştırma

Enzimin ayrıntılı ekstraksiyonu ve saflaştırma aşamaları: bitki tedariki, bitki materyallerinin ekstraksiyonu, protein çöktürmesi, POD aktivitesinin belirlenmesi ve protein miktar tayini, iyon değişim kromatografisi uygulaması, jel filtrasyon kromatografisi ve saflığı kontrol etmek için SDS-PAGE elektroforezi ve enzimin moleküler ağırlığını belirlemek için tamamlayıcı materyaller olarak verilmiştir. Sonuç olarak, POD'nin termal kararlılığı 10 °C ile 70 °C aralığında bulunmuştur. Enzim 50 °C'de maksimum aktivite göstermiştir. Enzim aktivitesinin 20 ile 40 °C arasında stabil olduğu gözlemlendi. POD'nin asidik ortamda daha aktif olduğu ve POD'un optimum pH'ının 6,0 olduğu bulunmuştur. Tere POD'un asidik ortamda maksimum aktivite göstermesi, geniş bir çalışma sıcaklığı aralığı göstermesi ve vücut sıcaklığına yakın maksimum aktivite göstermesi, bu kaynağı çalışma için değerli kılmaktadır (Caglar vd., 2021).

4.2.4. Fotokatalitik aktivite çalışmaları

K-BiFeO₃ nanokompozitinin fotokatalitik aktiviteleri, UVA, görünür ve gün ışınları altında bir model boyarmadde olan RhB'nin fotobozunmasına dayalı olarak gerçekleştirildi. Foto bozunma çalışmaları UVA lambasından oluşmuş bir foto reaktörde (350nm dalga boyu) ve onlardan farklı olarak gün ışığı olmak üzere görünür LED'lerde gerçekleştirilmiştir. Başlangıç pH çözeltisinin (2,2 ile 9,0 aralığında), katalizör miktarının (0,2 ile 2,0 g L⁻¹ aralığında) ve başlangıç boya konsantrasyonunun (2,5 mgL⁻¹ ile 20 mgL⁻¹ aralığında) RhB'nin foto bozunma üzerindeki etkisi K-BiFeO₃ nanokompozit varlığında tüm ışık bölgelerinde incelendi. Daha sonra, RhB'nin K-BiFeO₃ üzerinde fotokatalitik bozunması için optimal koşullar, 10 mgL⁻¹'lik başlangıç RhB konsantrasyonu, 0,5 gL⁻¹'lik fotokatalizör miktarı ve tüm ışık kaynakları için pH 2,2 olarak belirlendi. Karşılaştırma

yapmak amacıyla, RhB'nin K, K-500 ve BiFeO₃ nanoparçacıklarının varlığında foto bozunması, adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinden sonra zamanın bir fonksiyonu olarak aynı koşullar altında gerçekleştirildi. Işınlamadan önce, boya moleküllerinin fotokatalizör yüzeylerinde adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinin sağlanması için RhB boya maddesi ve fotokatalizörler karanlıkta 60 dakika karıştırılmıştır. RhB boya maddesinin başlangıç konsantrasyonunun (C₀) belirlenmesi için, 2 mL süspansiyon çıkarıldı ve adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinden kısa bir süre sonra santrifüj kullanılarak çözeltiden ayrıldı. Daha sonra süspansiyon sabit bir hızda karıştırılarak ışınlamaya maruz bırakıldı. Belirlenen bir zaman aralığında, 1 mL süspansiyon alındı ve fotokatalizörü uzaklaştırmak için 10000 rpm de santrifüjleme ile ayrıldı ve bu kalan boyanın 554 nm'de UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak absorbansının ölçülmesiyle konsantrasyonu (C_t) hesaplandı. RhB'nin foto bozunma verimliliği “Denk. 4.1”e göre belirlendi. Sonuçların güvenilirliği için, tüm foto bozunma deneyleri aynı koşullar altında üç kez tekrarlandı.

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

4.2.5. Karbon pasta elektrodun hazırlanışı

0,3 g parafin yağı, 0,7 g grafit tozu ve 10 mL THF karıştırılarak karbon pasta (CP) hazırlandı ve karışım, THF tamamen uzaklaşmaya kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırdıktan sonra karbon pasta bir etüvde 70 °C'de kurutuldu. 90 mg CP ve 10 mg BiFeO₃ tartıldı ve homojen oluncaya kadar karıştırıldı. Modifiye edilmiş ve yalın CP, bir teflon boruya (iç çap 3,0 mm) doldurulmuştur. Elektrik bağlantısı için borunun bir ucuna bakır bir tel geçirilmiştir. CP elektrotlarının yüzeyi, sonraki modifikasyondan önce pürüzsüz bir yüzeyde parlatıldı.

Karbon pasta (CP) önceki çalışmamıza Caglar vd. (2018) göre hazırlanmış ve %30 g parafin yağı ve %70 grafit tozundan oluşmuştur. K-BiFeO₃ ile modifiye edilmiş CP'nin (KB / CPE) hazırlanması için, 90,0 mg CP ve 10,0 mg K-BiFeO₃ tartıldı ve homojen oluncaya kadar yavaşça karıştırıldı ve ardından bir teflon boruya (iç çap 3,0 mm) doldurulmuştur. Elektrik bağlantısı için bakır tel kullanılmıştır. Borunun diğer ucu karbon pasta ile doldurulurken borunun bir ucuna bağlandı. CP elektrotlarının yüzeyleri, her kullanımdan önce pürüzsüz bir yüzeyde parlatıldı. Bu elektrotlar sırasıyla CPE, KB / CPE, Au / CPE ve Au / KB / CPE yalın karbon pasta elektrotla ilgili olarak K-BiFeO₃ modifiye edilmiş karbon pasta elektrot, altın nanopartikülü dekore edilmiş karbon pasta

elektrot ve altın nanopartikülü dekore edilmiş K-BiFeO₃ modifiye karbon pasta elektrot olarak kısaltıldı.

4.2.6. Elektrokimyasal ölçümler

Tüm elektrokimyasal ölçümler, üç elektrot sisteminden oluşmuş Gamry referene 1000 potansiyostat ile yapılmıştır. Ag / AgCl, Pt tel ve karbon pasta elektrotları sırasıyla referans, karşıt ve çalışma elektrotları olarak kullanılır. Au nanopartikül sentezi, 1,0 mM HAuCl₄ ve 0,01 M HCl içeren bir çözeltiden, 5 tarama için potansiyel döngüsel aralığı - 0,5 – 0,6 V olarak biriktirildi.

4.2.7. Biyosensör hazırlanması

10 µL peroksidaz çözeltisi ve 10 µL jelatin (%10 w / v) çözeltisi karıştırıldı ve CPE elektrodu üzerine damlatıldı. Oda sıcaklığında kurutulduktan sonra sensör üzerine 20 µL glutraldehit çözeltisi (%2,5) damlatıldı ve elektrot çapraz bağlama için 5 dakika bekletildi. Daha sonra elektrot, ultra saf suyla iki kez yıkandı ve ölçüme kadar tampon çözeltisinde tutuldu.

4.2.8. Örnek hazırlama

Yerel süpermarketten iki farklı marka süt ve kakaolu ve çilekli süt satın alınarak +4 °C'de buzdolabında saklandı. Örnekler başka bir yerde tarif edildiği gibi muamele edildi Pang ve Kan'nın (2020)'de gerçekleştirdiği çalışmada belirtildiği gibi her kullanımdan önce taze olarak hazırlandı. Kısaca, 10 mL'lik süt numunesi bir behere aktarıldı ve numunenin pH'ı 40 °C'lik bir su banyosunda 4,6'ya ayarlandı. Çöken proteinler, karışımın 2.500 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmesiyle ayrıldı. Karışımın üst fazı, 0,45 µm'lik teflon membrandan süzüldü, sonra örneklerin pH'ı 5,0'a ayarlandı.

4.2.9. Karakterizasyon ve analiz

BiFeO₃ nanopartiküllerinin toz X-ışını kırınımı (PXRD) deseni, oda sıcaklığında Ni filtreli CuKα dönüşümü ($\lambda = 1.54050$ Å; 45kV ve 40 mA) ile PANalytical Empyrean difraktometresi kullanılarak kaydedildi. Numunenin SEM görüntüleri, Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (Ouanta FEG 450-FEI) kullanılarak alındı ve enerji dağılımlı X-ışını (EDX) verileri, SEM görüntülerinin tam yapısından elde edildi. Toz

numunenin Fourier-dönüştürme kızılötesi spektroskopisi (FTIR) spektrumu, 4 cm^{-1} çözünürlük ile 4.000 ile 400 cm^{-1} arasında bölgede Thermo Nicolet 6700 spektrofotometresi ile toplanmıştır. Numunelerin manyetik özellikleri, oda sıcaklığında titreşimli manyetometresi (VSM, LakeShore 7407) ile ölçülmüştür. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri, bir monokromatik Al anotlu X-ışını tabancası kullanılarak Thermo Scientific, KAlpha cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Quantachrome Autosorb-IQ-2 analizler (Florida, ABD) ekipmanı, azot adsorpsiyon / desorpsiyon izotermelerini ölçmek için kullanıldı ve ölçümlerden önce numuneden 120°C 'de 2 saat süreyle vakumdan dışarı atılmıştır. Spesifik yüzey alanının hesaplanması, bir kısmi basınçta $(P / P_0) = 0,005-0,35$ olan Brunauer-Emmett-Teller (BET) modeli adsorpsiyon verilerine dayandırılmıştır. Mikro gözenek yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi, Harkins ve Jura denklemi kullanılarak t-plot analizi ile hesaplanırken, mezogözenek yüzey alanı ve hacmi BJH yöntemi ile belirlenmiştir. Numunelerin UV-Görünür difüze yansıma spektrumları Shimadzu UV-3600 Plus UV-VIS-NIR spektrofotometre ile ölçülmüştür. Numunelerin floresans yoğunlukları, 400 nm uyarım dalga boyunda Shimadzu RF-5301PC spektrofluorofotometre kullanılarak gerçekleştirildi. Numunelerin elektroforetik molalite ve zeta potansiyel değerleri, oda sıcaklığında ve çeşitli pH değerlerinde ($2-12$) Nano-ZSP (Malvern, UK) zeta potansiyel analizörü ile ölçüldü.

5. BULGULAR, ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Numunelerin XRD Verilerinin Değerlendirilmesi

Sentezlenen BiFeO₃ nanopartiküllerinin kristal yapısını ve faz saflığını belirlemek için XRD spektrumu alınmıştır. Şekil.5.1. sol-jel işlemiyle hazırlanan ve 500 °C'de 3 saat tavlanan BiFeO₃ nanopartiküllerinin XRD desenlerini göstermektedir. BiFeO₃'ün XRD pikleri 3,96; 2,82; 2,79; 2,38; 2,29; 2,28; 1,98; 1,78; 1,77; 1,63; 1,61 ve 1,60 Å uzaklıklarına sahip sırasıyla (012), (104), (110), (113), (006), (202), (024), (116), (122), (018), (214) ve (300), kırınımına karşılık gelen 22,41; 31,75; 32,07; 37,65; 39,47; 39,58; 45,75; 51,30; 51,74; 56,35; 57,11 ve 57,18 (2θ)'da pikler gözlenmiştir ve uzay grubu R3c BiFeO₃'ün rombohedral bozulmuş perovskit yapısı ile uyumludur (JCPDS kartları no. 71-2494). BiFeO₃ nanopartikülünün keskin ve güçlü kırınım desenleri, BiFeO₃ nanopartiküllerinin yüksek kristallığe sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Bi₂O₃, Bi₂Fe₄O₉, Fe₂O₃, Bi₂₄Fe₂O₃₉ türleri gibi diğer oksit piklerinin olmaması BiFeO₃'ün saflığına işaret etmektedir (Yang, 2002; Zhang, 2010). Sentezlenen BiFeO₃ nanopartiküllerinin ortalama partikül boyutu, Scherrer Denklemi kullanılarak (104) XRD pikinden hesaplanmıştır (Dhanalakshmi vd., 2016). Scherrer Denkleminden yararlanılarak ortalama partikül boyutu 39 nm olarak hesaplanmış ve bu değer SEM analizi ile ölçülen verilerle iyi uyum içerisindedir.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (5.1)$$

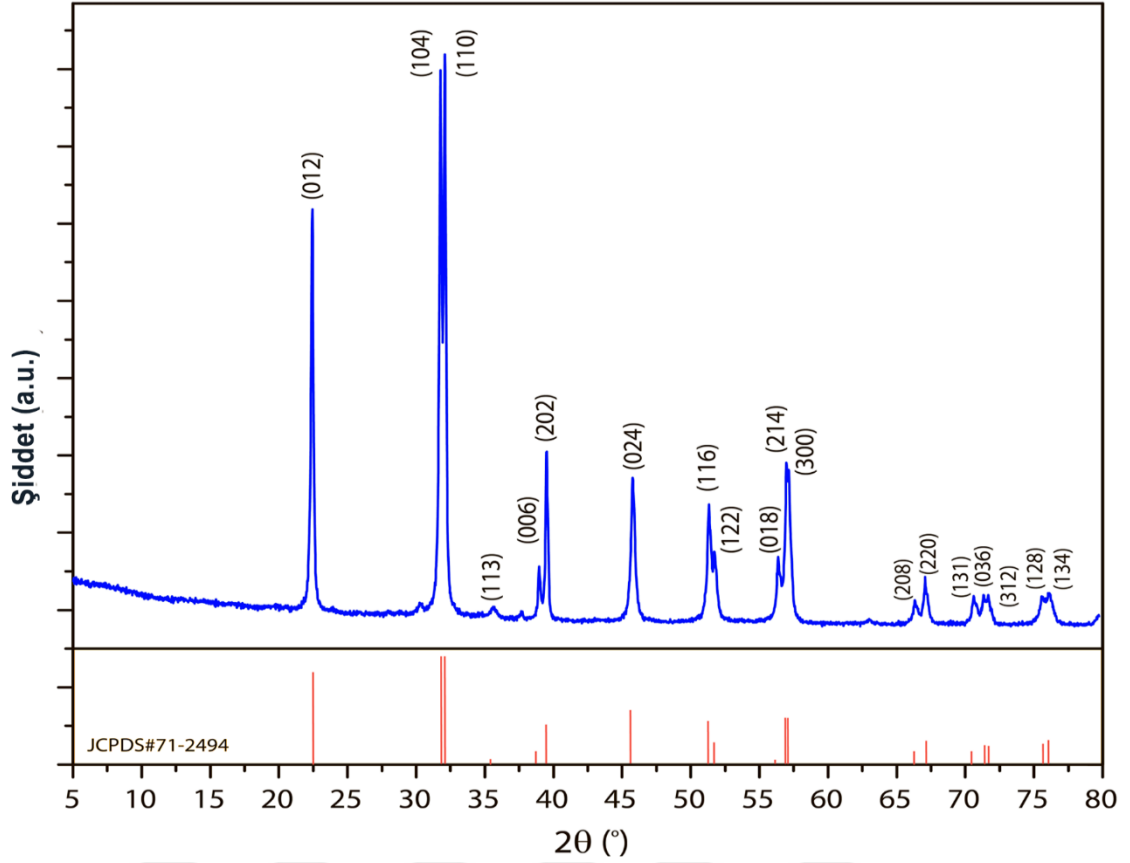
Burada;

D:Kristal boyutu

λ:X-ışınlarının dalga boyu

θ:Bragg açısı

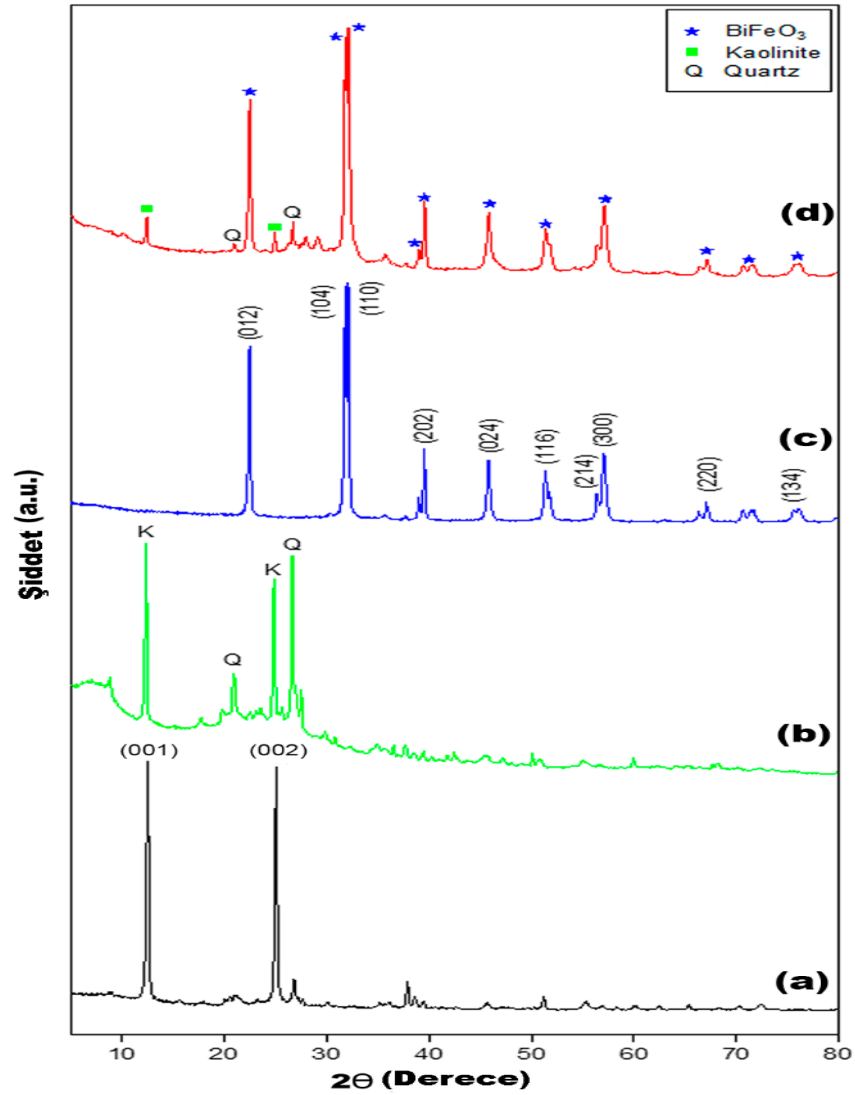
β:(104) kırınımının maksimum yarı tam genişliği



Şekil 5.1. BiFeO₃ nanopartikülünün XRD spektrumu

Dekorasyon işleminden sonra meydana gelen değişimleri daha iyi gözlemlemek için K, K-500, BiFeO₃ ve K-BiFeO₃ numunelerinin karşılaştırmalı XRD spektrumları Şekil 5.2.a-d’de verilmiştir. Saf kaolin, (001), (020), (110), (111), (111) ve (002) kırınımına karşılık gelen 7,16; 4,46; 4,36; 4,19; 4,20 ve 3,57 Å uzaklıklarına sahip 12,35; 19,89; 20,35; 21,15; 21,21 ve 24,84 (2θ) değerlerinde karakteristik XRD kırınım pikleri gözlemlendi. Buna ilaveten kil dışı safsızlıkların olmadığı tespit edildi. 500 °C’ye ısıtılan kaolinin (K-500) XRD spektrumunda 20,92 ve 26,61 (2θ) ’de yeni oluşan XRD pikleri sırasıyla kuvars ve metakaolinite atfedilirken, kaolinin 001 ve 002 kırınım piklerinin konumları ve bağıl şiddetlerin değişmedi gözlemlendi. Bu durumda, 500 °C’de kaolinin termal olarak kararlı olduğu ve kaolinin tabakalı yapısının bozunmadığını göstermektedir (Bkz. Şekil 5.2b). Kaolin yüzeyinin 500 °C kalsinasyon sıcaklığında BiFeO₃ nanopartikülleri ile dekore edilmesinden sonra elde edilen K-BiFeO₃ nanokompozitinin XRD spektrumunda, hem kaoline hem de BiFeO₃’e ait karakteristik XRD pikleri gözlemlenmiştir. Bu durum K-BiFeO₃ nanokompozitinin başarıyla sentezlendiğini ispatlamaktadır. Bununla birlikte, kaolinin temel kırınım (001) pikinin şiddeti, K-500

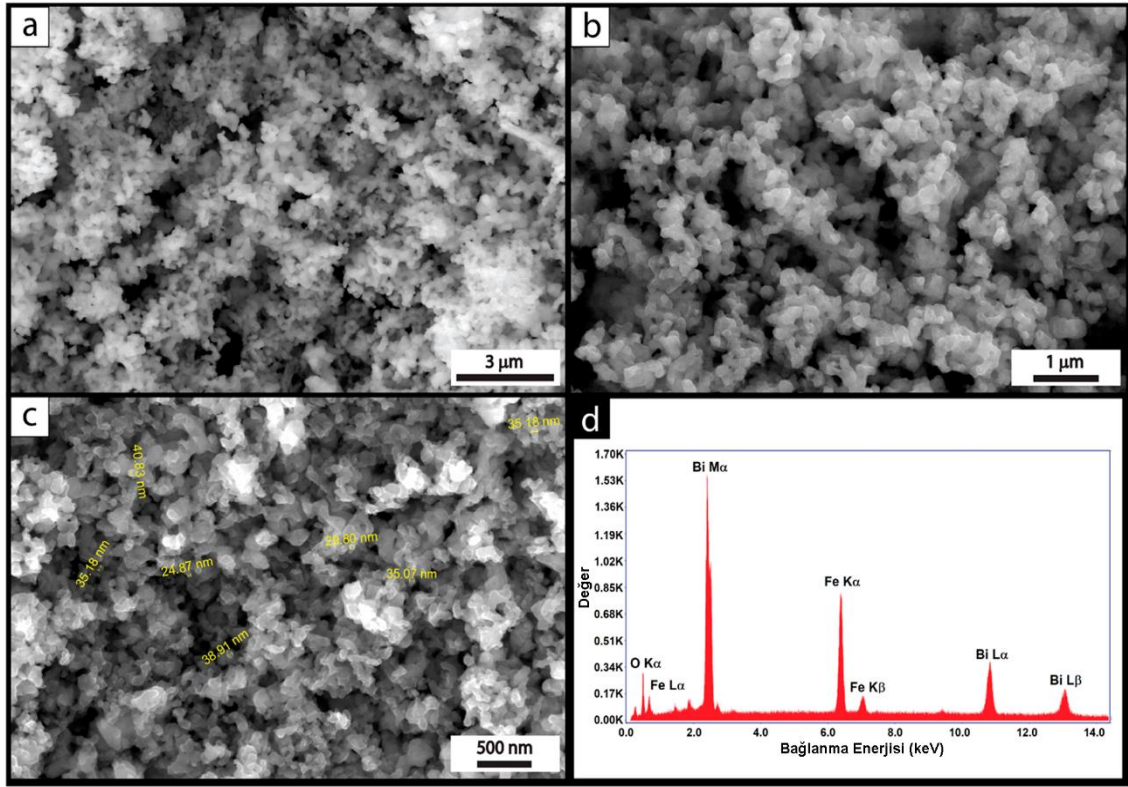
numunesine nispeten önemli ölçüde azalmıştır. Bu durum K-BiFeO₃ nanokompozitinde kaolinin tabakalı yapısının kısmen bozulduğunu fakat tabakalı yapının halen korunduğunu gösterirken, BiFeO₃ nanopartiküllerinin varlığının ise kaolinin termik kararlılığını azalttığını göstermektedir (Barbosa, 2015; Guatame-García, 2018; Wongso, 2019). Ayrıca K-BiFeO₃ nanokompozitinin XRD spektrumunda, BiFeO₃ nanoparçacıklarına ait kırınım desenlerinin konumlarının ve bağıl şiddetlerinin dekorasyon işleminden sonra değişmemesi BiFeO₃ nanoparçacıklarının aynı kristal yapıda oluştuğunu ispatlamaktadır.



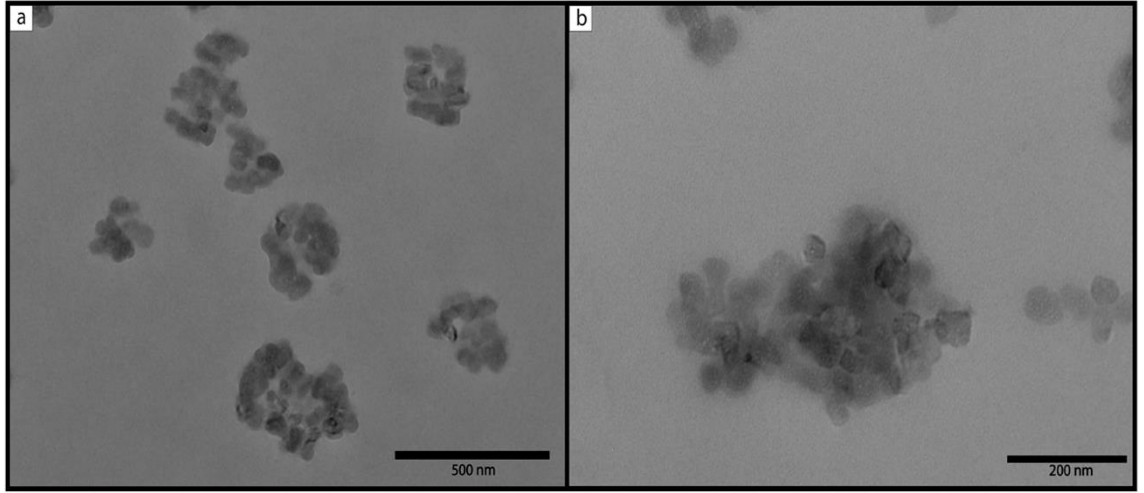
Şekil 5.2. (a) K, (b) K-500, (c) BiFeO₃ ve (d) K-BiFeO₃ nanokompozitinin XRD spektrumları

5.2. Numunelerin TEM ve SEM-EDX Analizleri

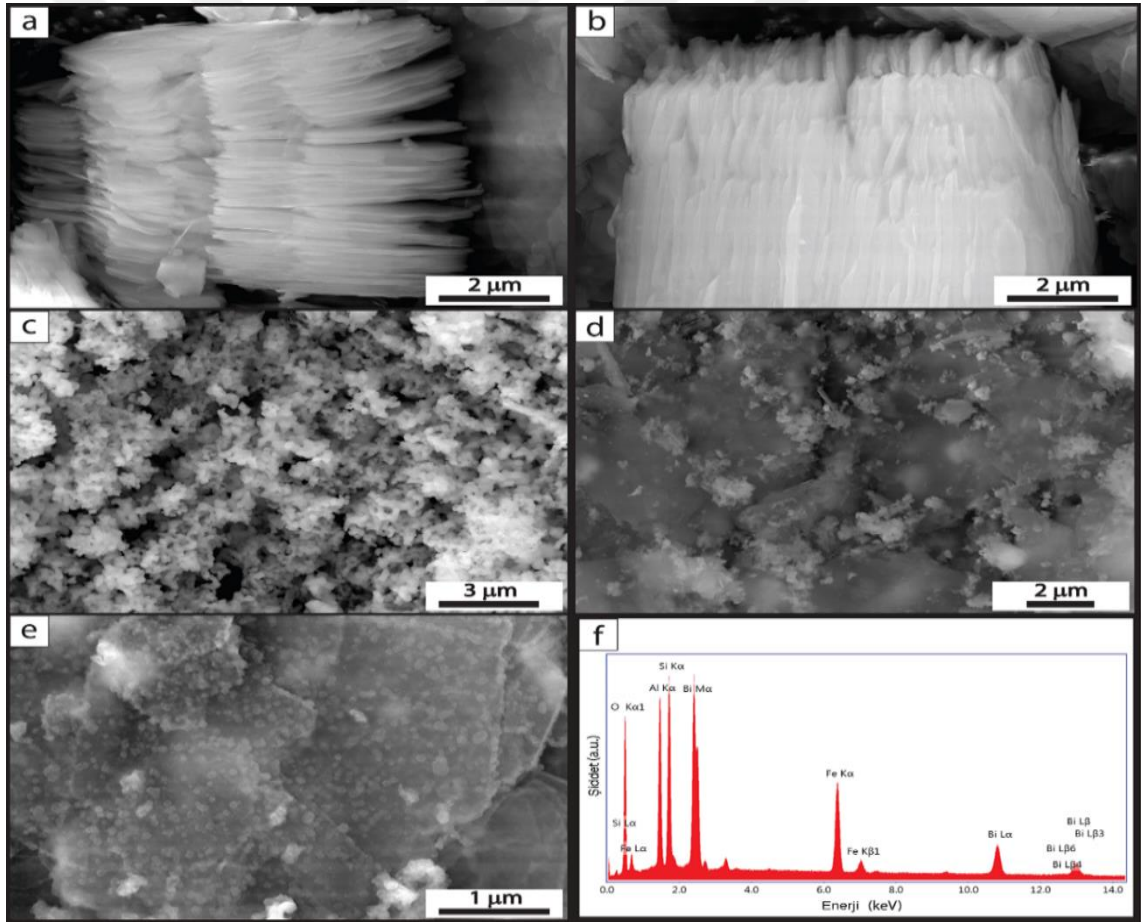
BiFeO_3 nanoparçacıklarının yüzey morfolojisini ve parçacık boyutlarını değerlendirmek için SEM ve TEM görüntüleri alınmıştır (Bkz. Şekil 5.3) ve (Bkz. Şekil 5.4). BiFeO_3 nanopartiküllerinin homojen tane boyutu dağılımı gösterdiği ve Scherrer's denkleminde elde edilen boyut değeri ile uyumlu olan 20-60 nm aralığındaki boyutlarda olduğu tespit edilmiştir (Jia vd., 2009). BiFeO_3 nanopartiküllerinin kimyasal bileşenlerini incelemek için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) alındı ve spektrum Şekil 5.3d'de gösterilmiştir. Bi, Fe ve O elementlerinin ortalama atomik yüzdesi sırasıyla 18,54; 21,33 ve 60,13 olarak belirlendi. Bu üç elementin ve 1: 1,15: 3,24 molar oranının (teorik oran 1: 1: 3'e çok yakın) ortaya çıkması, BiFeO_3 nanopartiküllerinin başka bir Bi-Fe faz türleri olmadan başarıyla sentezlendiğini ispatlamaktadır.



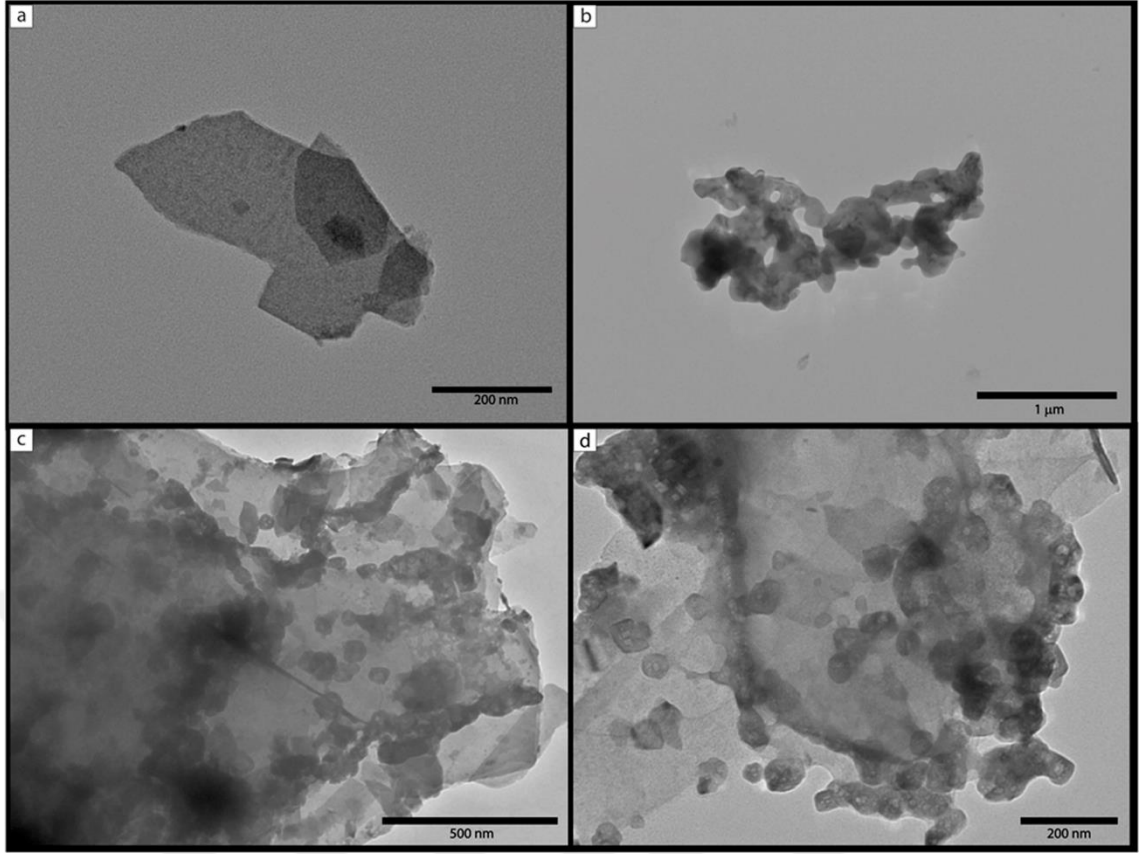
Şekil 5.3. BiFeO_3 nanopartiküllerinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumu



Şekil 5.4. BiFeO₃ nanopartiküllerinin TEM görüntüleri



Şekil 5.5. (a) K, (b) K-500, (c) BiFeO₃ ve (d,e) K-BiFeO₃ nanokompozitinin SEM görüntüleri (f) K-BiFeO₃ nanokompozitinin EDX sonuçları



Şekil 5.6. (a) K, (b) BiFeO₃, (c-d) K-BiFeO₃ nanokompozitinin TEM görüntüleri

K, K-500, BiFeO₃ ve K-BiFeO₃ numunelerinin yüzey morfolojilerini ve boyutlarını araştırmak için karşılaştırılmalı SEM görüntüleri Şekil 5.5'de ve K, BiFeO₃ ve K-BiFeO₃ numunelerinin TEM görüntüleri ise Şekil 5.6(a-d)'de verilmiştir. Şekil 5.5a'da görüldüğü gibi kaolin, yaklaşık 0,5-3,0 μm genişliğinde ve nano boyutta katmanlardan oluşan, herhangi bir safsızlık içermeyen düzgün katmanlı bir yapıya sahiptir (Mansa vd., 2017). Artan sıcaklıkla kaolinin morfolojik görünümünde önemli bir değişiklik meydana gelmemiş ve K-500 numunesinin kaolin ile aynı tabakalı yapıya sahip olduğu belirlenmiştir (Bkz. Şekil 5.5b). BiFeO₃ nanoparçacıklarının TEM görüntüleri (Bkz. Şekil 5.6b), SEM görüntüleri ile uyumlu olarak, 20-80 nm arasındaki boyutlara sahip olduğu görülmüştür. BiFeO₃ nanoparçacıklarının küresel olmayan bir tane şekli ortaya koyduğu ve hayli kümelenme gösterdiği tespit edilmiştir (Bkz. Şekil 5.5c). BiFeO₃ nanopartiküllerinin kaolin katmanları üzerinde başarıyla dekore edildiği gerek TEM gerekse SEM görüntülerinde görülmektedir (Bkz. Şekil 5.6d) ve (Bkz. Şekil 5.5d-e). BiFeO₃ nanopartiküllerinin tipik küresel olmayan tane şeklindeki görünümü önemli ölçüde değişmezken, BiFeO₃ nanopartiküllerinin hem ortalama parçacık boyutları hem de agregasyonunun önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir. Daha önceki nanokompozit

çalışmalarında belirtildiği gibi bu değişimlerin fotokatalitik özelliği arttırdığı bilinmektedir (Li, 2014; Wang, 2015, 2016; Li, 2017). Bununla birlikte K-BiFeO₃ nanokompozitte, kaolinin tabakalı yapısı termal işlemle kısmi metakaolin oluşumundan ötürü aglomerasyon oluşturmada tek tek plakalara ayrıldığı görülmektedir. K-BiFeO₃'ün EDX spektrumu Şekil 5.5f ve bütün numunelerin EDX verilerinden elde edilen elementlerin atomik yüzdeleri de Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5. 1. Numunelerin elementel EDX analizleri (atomik %)

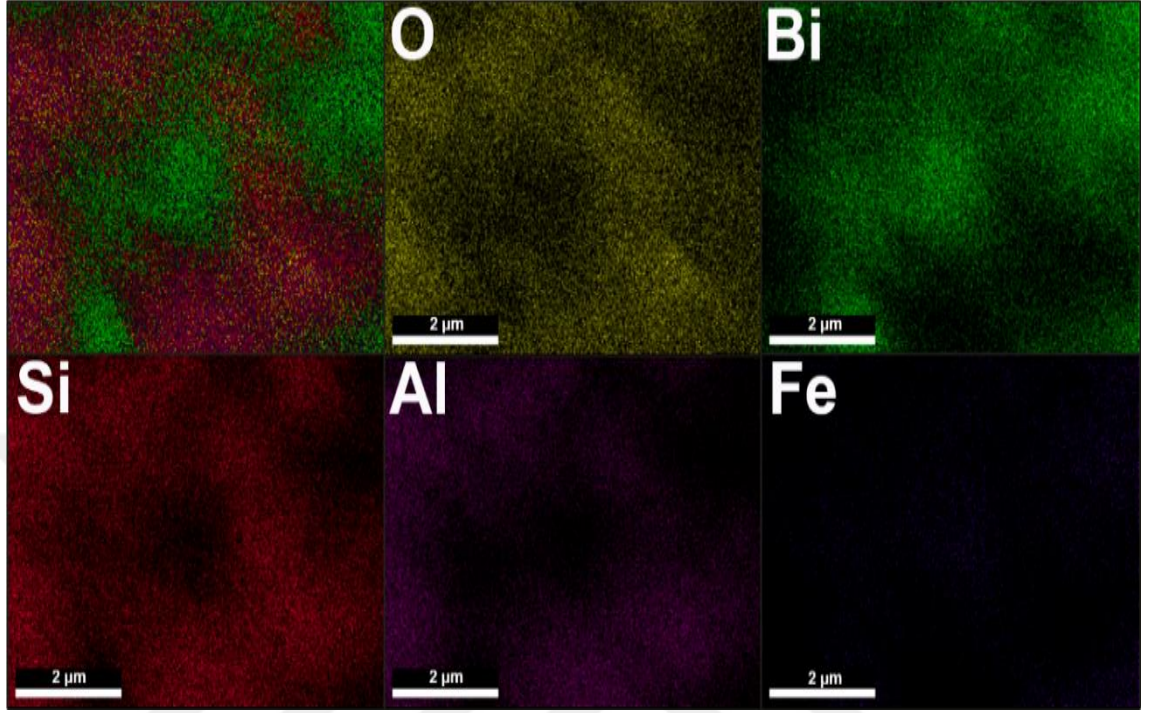
Numune	O	Si	Al	K	Fe	Bi
K	72,50	13,55	13,60	0,22	0,13	-----
K-500	71,61	13,53	14,38	0,35	0,13	-----
BiFeO ₃	60,13	-----	-----	-----	21,33	18,54
K-BiFeO ₃	66,87	12,26	11,89	-----	5,02	3,96

EDX verilerine göre, saf kaolinin başlıca O, Al ve Si elementlerini içerdiği bu da kaolinin (Al₂Si₂O₅ (OH)₄) formülüyle uyumlu olduğunu göstermektedir. Bu bileşenlere ilaveten kaolinde kil minerallerinin karakteristiği olan az miktarda Fe ve K elementlerinin varlığı tespit edilmiştir (Bkz. Tablo 5.1). BiFeO₃'ün EDX verilerinden türetilen Bi, Fe ve O elementlerinin molar oranları yukarıda belirtildiği gibi 1: 1,15: 3,24'tür ve teorik değere (1:1:3) oldukça yakındır. Şekil 5.5f ve Tablo 5.1'deki verilere göre, K-BiFeO₃ nanokompozitinde Bi elementinin varlığı ve Fe elementinin miktarındaki önemli artış, kaolin yüzeyine BiFeO₃ nanopartiküllerinin başarılı dekorasyonunu göstermektedir. Bunlara ilaveten, K-BiFeO₃ nanokompozitinin Bi, O, Fe, Si ve Al elementleri için elementel haritalaması alınmış ve Şekil 5.7'de verilmiştir. Bu görüntüler K-BiFeO₃ nanokompozitinin başarıyla sentezlendiğini ve BiFeO₃ nanoparçacıklarının kaolin yüzeylerine oldukça homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir.

5.3. XPS Analizlerinin Değerlendirilmesi

Numunelerin yüzey bileşimlerini ve elementlerin yükseltgenme basamaklarını tespit etmek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) alındı. BiFeO₃'ün XPS genel spektrumunda Bi, Fe ve O atomlarının varlığından kaynaklanan pikler ve ayrıca kalibrasyondan kaynaklanan C1s (285eV) piki tespit edildi (Bkz. Şekil 5.8). Diğer

safsızlık XPS piklerinin olmaması, BiFeO₃'ün yüksek saflığa sahip olduğunu göstermektedir.

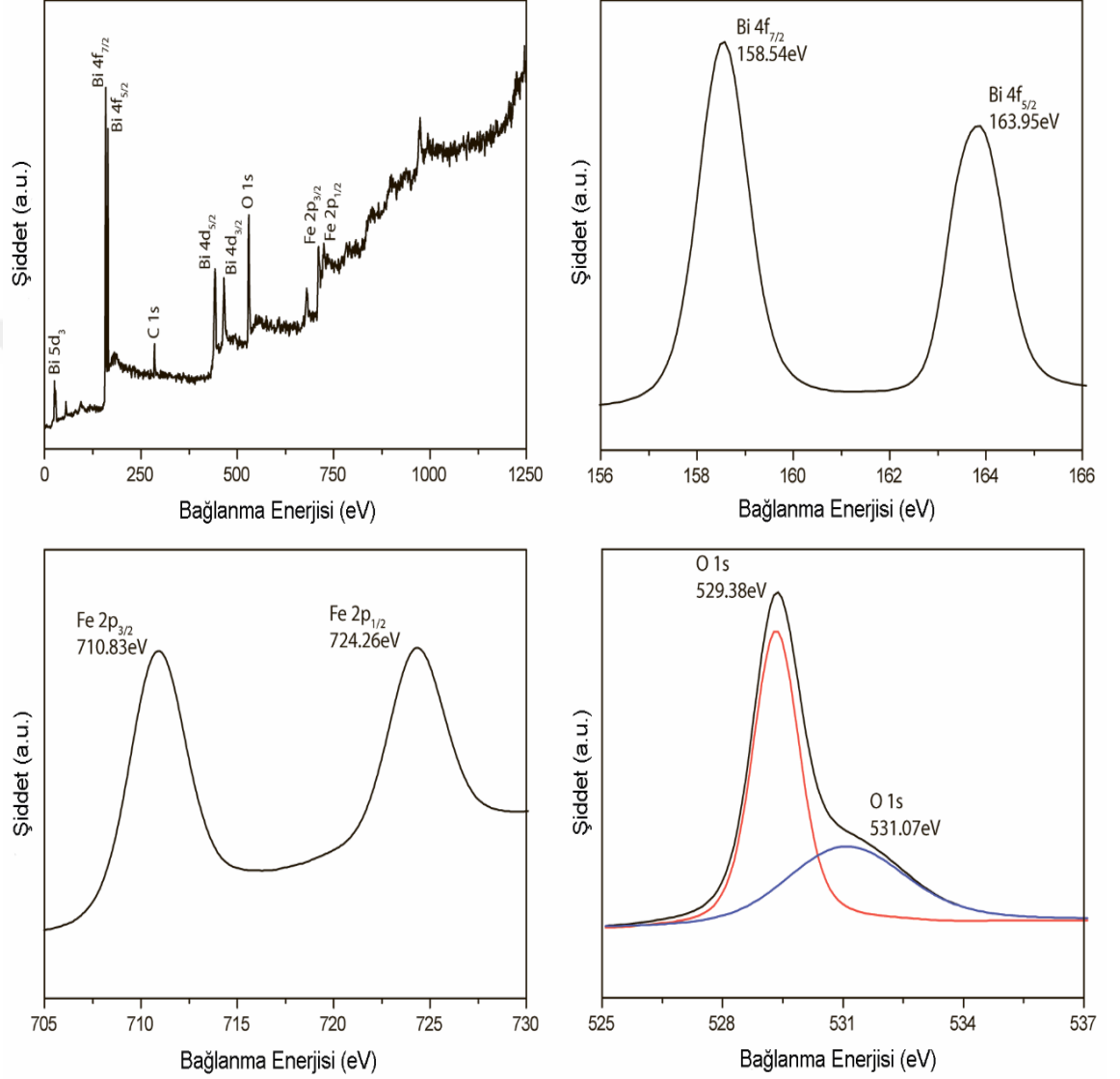


Şekil 5.7. K-BiFeO₃ nanokompozitinin elementel haritalama görüntüleri

BiFeO₃ kristalitlerindeki her bir elementin yükseltgenme basamakları hakkında daha fazla bilgi elde etmek için, numunenin ayrıca Bi4f, Fe2p ve O1s bölgeleri daha detaylı olarak değerlendirildi (Bkz. Şekil 5.8). Şekil 5.8'den görüldüğü gibi, 710,83 ve 724,26 eV'deki iki pik, sırasıyla Fe2p_{3/2} ve Fe2p_{1/2}'ye aittir. Gerek bu bağlanma enerjileri arasındaki fark gerekse uydu pikinin Fe2p_{3/2} pikinden yaklaşık 8eV üzerinde 718 eV'de gözlenmesi Fe³⁺ halinin varlığını göstermektedir (Dutta vd., 2014). Bi4f bölgesi Bi4f_{7/2} ve Bi4f_{5/2} den kaynaklanan sırasıyla 158,54 ve 163,95 eV'de merkezlenmiş 5,41 eV farka sahip iki pik içerir ve bu durumda BiFeO₃'teki Bi³⁺ halinin varlığını göstermektedir (Quan, 2008; Zhang, 2018). O1s spektrumu 529,38 eV ve 531,07 eV'de bulunan iki pik içerir. 529,38 eV'deki ana pik, metal oksitlerde görülen örgü oksijen sinyalinden kaynaklanırken, 531,07eV'de bulunan diğer pik ise, yüzey hidroksillerinden veya nemden kaynaklanmaktadır (Lv, 2015; Xu, 2015; Lu, 2017; Zhang, 2018).

K-BiFeO₃'ün XPS genel spektrumunda, 75,34; 103,40; 160,13; 532,20 ve 712,04 eV bağlanma enerjilerinde sırasıyla Al2p, Si2p, Bi4f, O1s ve Fe2p (Bkz. Şekil 5.9a) pikleri tespit edilmiştir. Bu pikler kaolin ve bizmut ferritin ana elementlerinden

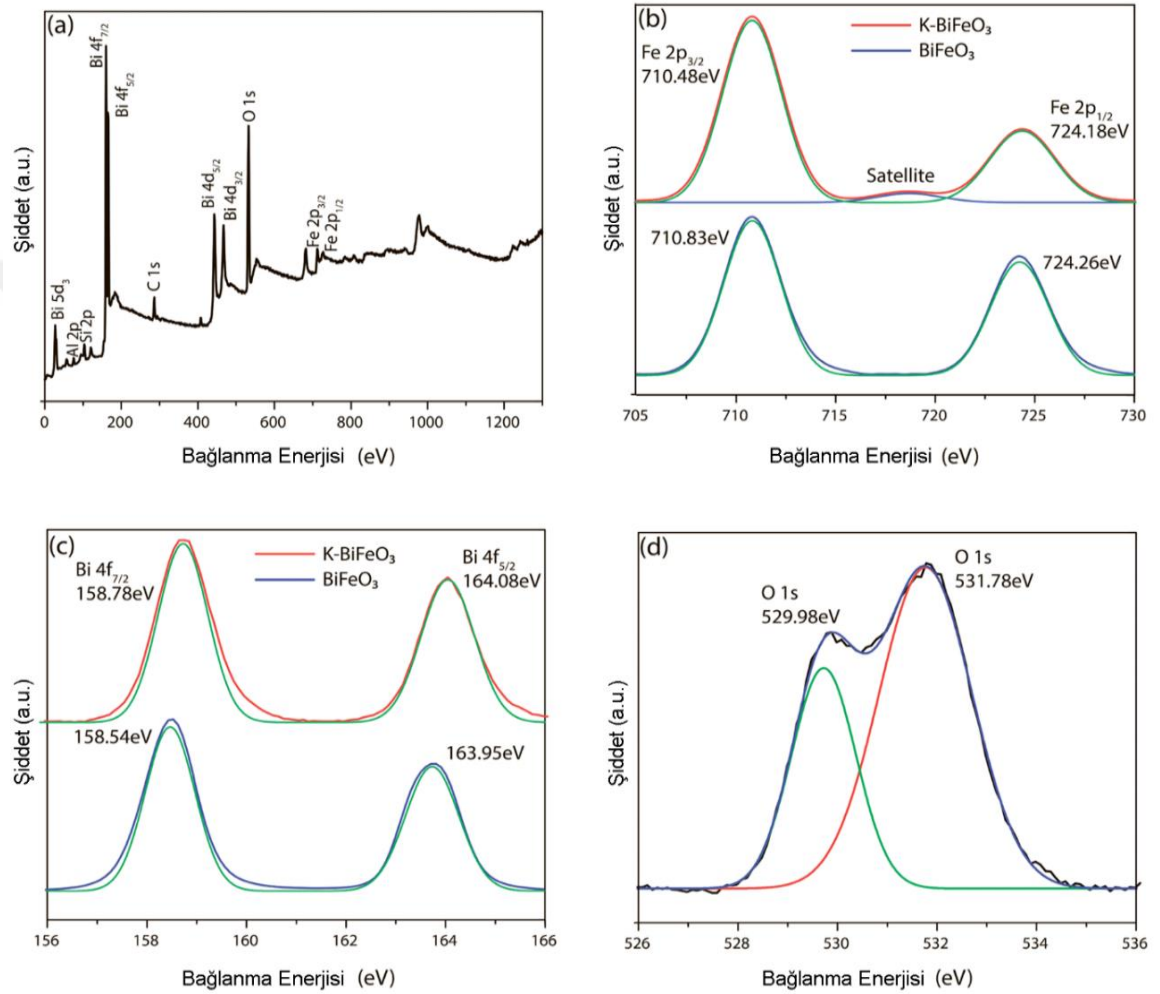
kaynaklanmaktadır. Bu durum BiFeO₃ nanoparçacıklarının kaolin yüzeyine başarıyla dekarasyonuna işaret etmektedir.



Şekil 5.8. BiFeO₃ nanopartikülünün XPS spektrumu

Bununla birlikte yukarıda belirtildiği gibi 285,96 eV'deki C1s piki, kalibrasyon referansından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, Fe, Bi ve O elementlerinin oksidasyon durumu hakkında daha fazla bilgi edinmek için yüksek çözünürlükte Fe2p, Bi4f ve O1s spektrumları alındı ve daha iyi bir karşılaştırma olması için saf BiFeO₃'ün XPS spektrumu üzerinde verildi. 710,48 ve 724,18 eV'deki pik noktaları, bir spin-orbital etkileşimden kaynaklanan Fe2p_{3/2} ve Fe2p_{1/2}'ye atfedilir. Bu pik noktalarının ve uydu pik

noktasının $\text{Fe}2p_{3/2}$ pikinden neredeyse 8eV yukarıda görünmesi Fe^{3+} değerlik durumunun varlığını gösterir (Bkz. Şekil 5.9b). $\text{Bi}4f$ bölgesinin yüksek çözünürlüklü XPS'si, sırasıyla $\text{Bi}4f_{7/2}$ ve $\text{Bi}4f_{5/2}$ 'ye karşılık gelen 5,3 ayrımlı 158,78 eV ve 164,08 eV'de tipik iki pik gösterir ve önceki çalışmalarda bildirildiği gibi Bi^{3+} formunu gösterir (Bkz. Şekil 5.9c) (Lv, 2015; Lu, 2017; Zhang, 2018).

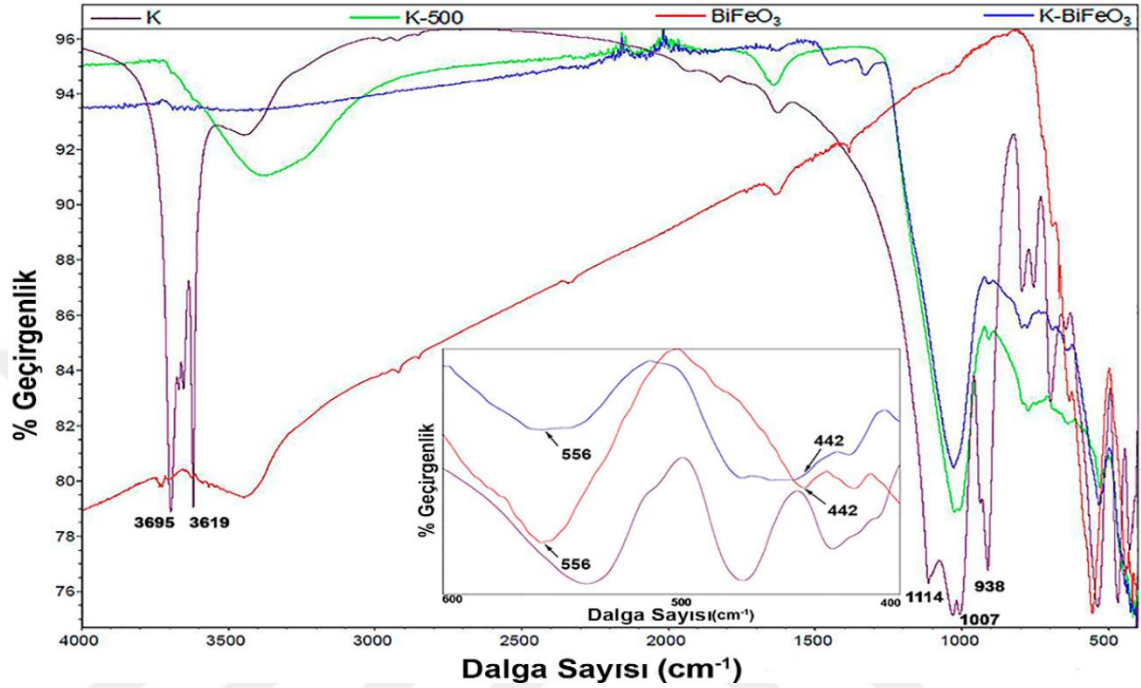


Şekil 5.9. K-BiFeO₃ nanokompozitinin (a) sörvey, (b) Fe2p, (c) Bi4f ve (d) O1s deki XPS spektrumları

Ayrıca, saf BiFeO₃'ün (mavi çizili) hem Bi4f hem de Fe2p piklerinin pozisyonları K-BiFeO₃'ün ilgili pikleriyle hemen hemen aynı yerde gözlenmesi Bi ve Fe türlerinin her iki numunedeki de aynı formlara (Bi^{3+} ve Fe^{3+}) sahip olduğunu ve BiFeO₃ nanoparçacıkları ile kaolin arasında etkileşim olmadığına işaret eder. O1s bölgesinde, örgü oksijenleri ve yüzey hidroksillerinde kaynaklanan 529,98 ve 531,78 eV'de iki pik gözlenmiştir (Bkz. Şekil 5.9d).

5.4. Numunelerin FTIR Spektrumu

K, K-500, BiFeO₃ ve K-BiFeO₃'ün yapısal değişikliklerini ve bileşimini incelemek için karşılaştırmalı FTIR spektroskopisi de kullanıldı (Bkz. Şekil 5.10).



Şekil 5.10. K, K-500, BiFeO₃ ve K-BiFeO₃ nanokompozitinin FTIR spektrumları

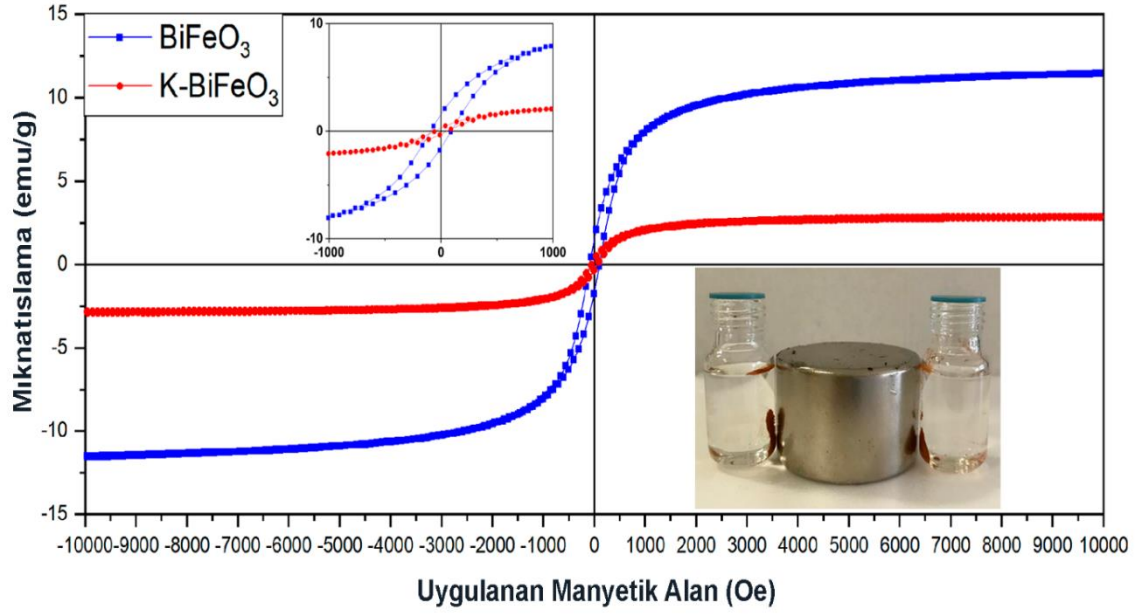
Kaolin için, 1.007, 1.029 ve 1.114 cm⁻¹'deki güçlü bantlar Si-O gerilmeme titreşimlerini gösterirken, sırasıyla 429 ile 469 ve 537 cm⁻¹ olan IR bantları ise Si-O-Si ve Al-O-Si deformasyon titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. OH bölgesinde, 3.695, 3.668 ve 3.652 cm⁻¹'deki bantlar iç yüzey hidroksil gruplarından kaynaklanırken 3.619 cm⁻¹'deki IR bandı ise iç hidroksil gruplarına aittir “Caglar (2012)”. Bu IR bantları kaolinin metakaoline dönüşümünden ötürü K-500 numunesinde kaybolmuştur. Ayrıca, kaolinin iç yüzey hidroksillerinin ve iç OH'lerinin bükülme titreşimleri de sırasıyla 938 ve 911 cm⁻¹'de gözlenmiştir. BiFeO₃'ün IR spektrumunda, 556 ve 442 cm⁻¹ bantları sırasıyla perovskit BiFeO₃ yapısının kristal örgüsündeki oktahedral FeO₆ gruplarının Fe-O gerilme ve eğilme titreşim modlarına aittir (Xu vd., 2009). BiFeO₃ nanoparçacıklarının kaolin yüzeyindeki dekorasyonu, yüzey hidroksil germe/eğilme titreşimlerinin kaybolmasına ve 1.007, 1.029 ve 1.114 cm⁻¹'de Si-O germe bantlarının 1.030 cm⁻¹'de tek IR bandı olarak birleşmesine neden olmuştur. Bu gözlemler, 500 °C kalsine edilmiş sıcaklıkta K-BiFeO₃ nanokompozit sentezi sırasında kaolinin metakaoline kısmi dönüşümü ile ilgilidir ve bu XRD analizi ile de gösterilmiştir. Ayrıca, BiFeO₃'ün Fe-O gerilme ve eğilme titreşimi,

559 ve 445 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Bkz. Şekil 5.10 un içinde) ve bu durum kaolinin BiFeO_3 nanoparçacıkları ile dekorasyonunun ardından K- BiFeO_3 nanokompozit oluşumunu ispatlamaktadır.

5.5. Numunelerin Magnetik Özellikleri

BiFeO_3 nanopartiküllerinin ve K- BiFeO_3 nanokompozitinin manyetik davranışını incelemek için, M-H (mıknatıslanma-manyetik alan) histerezis döngüleri, oda sıcaklığında -10 ve 10 kOe aralığında uygulanan dış manyetik alan ile titreşimli numune manyetometresi (VSM) ile ölçüldü ve sonuçlar Şekil 5.11'de gösterildi. Buna ilaveten, düşük manyetik alandaki büyütülmüş M-H histerezis döngüleri Şekil 5.11'in içerisinde gösterilmiştir. Bu tipik manyetik histerezis döngülerinden, BiFeO_3 nanopartikülleri, diğer BiFeO_3 malzemelerine oldukça benzer olan zayıf bir ferromanyetik davranış sergilemiştir (Chakrabarti, 2011; Raghavender, 2011; Tholkappiyan, 2014; Wu, 2018). Bununla birlikte, BiFeO_3 'ün doygunluk manyetizasyonu (M_s), kalıcı manyetizasyon (M_r), ve zorlayıcı alan (H_c) değerleri sırasıyla 11,50 emu g^{-1} , 1,55 emu g^{-1} ve 92,58 Oe olarak ölçüldü ve literatürde sentezlenmiş diğer BiFeO_3 nanopartiküllerden daha yüksek manyetizasyon gösterdiği tespit edilmiştir (Shokrollahi, 2013; Hasan, 2016; Wang, 2017; Wu, 2018). BiFeO_3 'ün sikloid spin düzen yapısının periyot uzunluğu yaklaşık 62 nm'dir ve BiFeO_3 partikül boyutundaki bu değer altındaki azalma sikloid spin düzen yapısını bastırır. Bu durum, zayıf ferromanyetik özellikler üreterek mıknatıslanmanın artmasına yol açar (Yu, 2009; Reddy, 2012; Shokrollahi, 2013; An, 2013). Hazırladığımız BiFeO_3 'ün yüksek manyetizasyonu, 62 nm'den daha az olan yaklaşık 20-40 nm küçük partikül boyutuyla ilişkilidir.

K- BiFeO_3 nanokompozitinde BiFeO_3 'e benzer şekilde zayıf bir ferromanyetik özelliğine sahip olduğu görülmüştür (Chakrabarti, 2011; Tholkappiyan, 2014). K- BiFeO_3 nanokompozitin M_s değeri, manyetik olmayan kaolin kilinin katkısı nedeniyle saf BiFeO_3 'ünkünden daha düşüktür. Şekil 5.11 içerisinde gösterilen fotoğrafa göre, her iki numune de fotokatalitik işleme atıksulardaki kirlenici maddelerin ortamdan uzaklaştırılmasından sonra dış bir manyetik alan uygulanarak çözelti karışımından kolaylıkla ayrılabilir. Bu durumun da heterojen fotokataliz uygulamaları için büyük bir avantaj sağladığı bilinmektedir. Fotoğrafta görüldüğü gibi BiFeO_3 nanopartikülleri(solda) K- BiFeO_3 nanokompozite nispeten çözeltilerden daha kolay ayrılmaktadır.



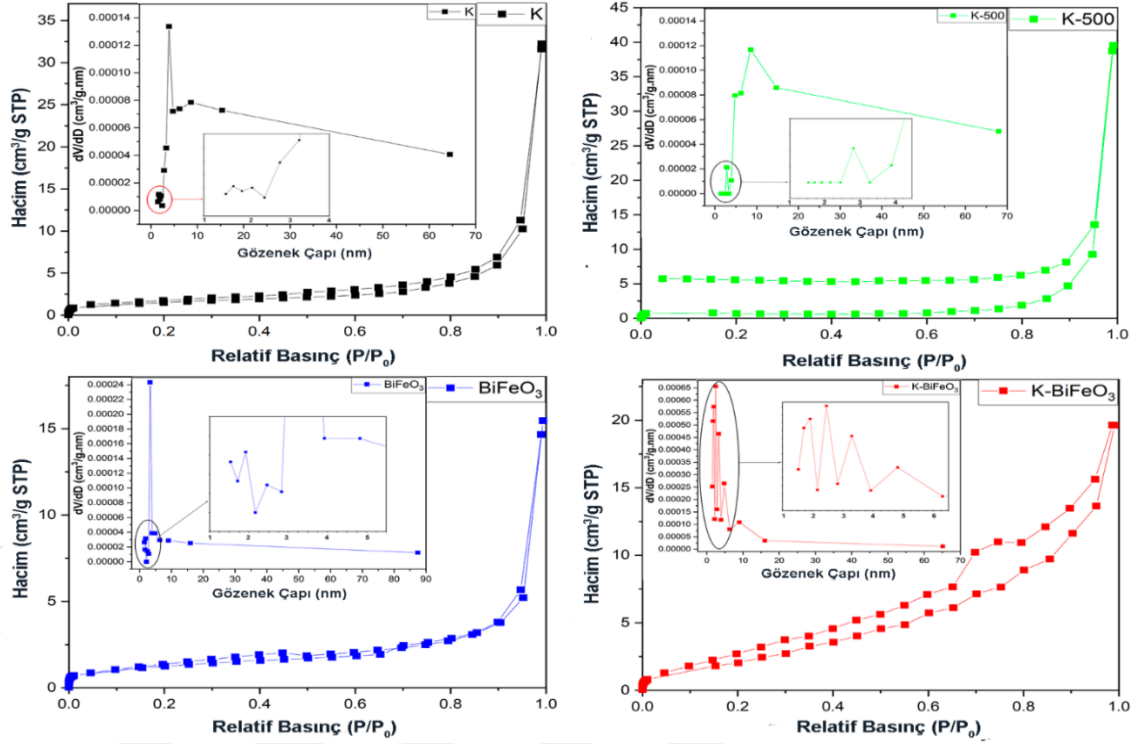
Şekil 5.11. BiFeO₃ ve K-BiFeO₃ nanokompoziti için magnetizasyon eğrileri

5.6. Numunelerin Yüzey Alanı Ölçümleri

Hedef kirleticilerin heterojen katalizörler tarafından parçalanması, katalizörün gözenek yapısı, yüzey alanı, adsorpsiyon kabiliyeti ve aktif katalitik merkezlerin sayısı gibi özellikleriyle ilişkilidir. Bu nedenle, yüzey alanı, gözenek alanları, gözenek genişliği ve numunelerin gözenek hacimleri gibi dokusal özelliklerin rolünü daha iyi anlamak için numunelerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin eğrileri ve bunların analizleri yapılmıştır (Bkz. Tablo 5.2) ve (Bkz. Şekil 5.12).

Tablo 5.2. Numunelerin bazı dokusal parametreleri

Örnek	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	$t_p S_{mp}$ (m ² g ⁻¹)	$B_{JH} S_{mp}$ (m ² g ⁻¹)	$t_p V_{mp}$ (cm ³ g ⁻¹)	$B_{JH} V_{mp}$ (cm ³ g ⁻¹)	V_{Total} (cm ³ g ⁻¹)	APW (nm)
K	5,36	0,80	4,20	0,0008	0,049	0,0499	37,19
K-500	5,75	0,40	4,25	0,0009	0,061	0,0630	42,50
BiFeO ₃	4,42	1,00	3,40	0,0011	0,023	0,0240	21,65
K-BiFeO ₃	11,26	-----	10,68	-----	0,070	0,0704	10,78



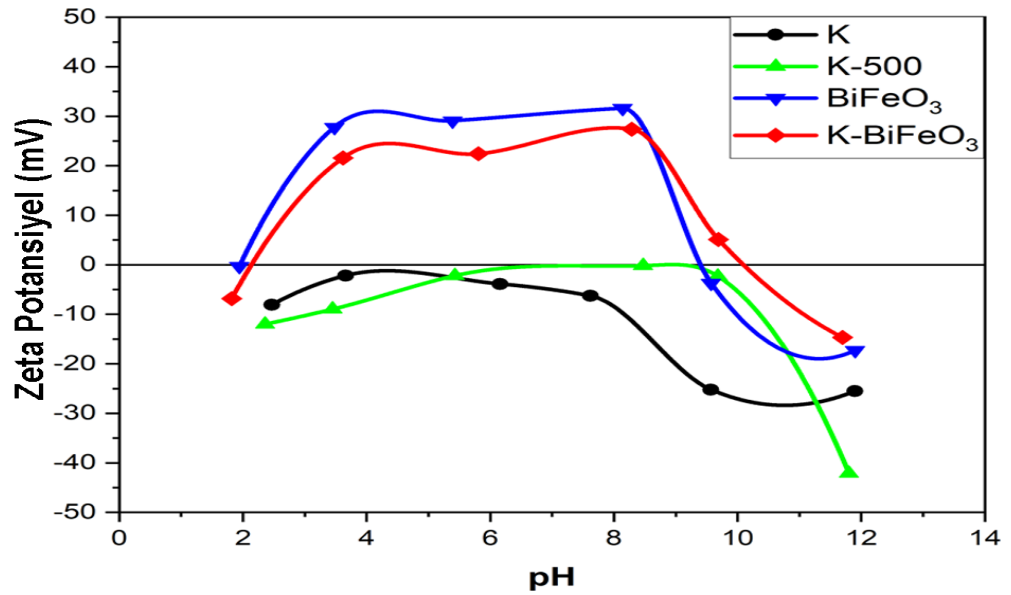
Şekil 5.12. Numunelerin N₂ adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi ve gözenek yarıçap dağılım eğrileri

IUPAC sınıflandırması veya BDDT sınıflandırmasına göre, tüm izoterm eğrileri mezogözenekli yapı gösteren histerezis döngüleri ile Tip IV davranışları göstermektedir. Saf kaolin 4,20 m²g⁻¹ mezogözenek alanı ve 0,80 m²g⁻¹ mikro gözenek alanı ile toplam 5,36 m²g⁻¹ özgül yüzey alanına sahiptir. BiFeO₃ nanopartiküllerinin kaolinin yüzeyine dekore edilmesinden sonra hem SEM verilerinde belirtildiği gibi BiFeO₃ nanopartiküllerinin partikül boyutları ile yığılmasının azalması ve hemde kaolinin metakaoline dönüşümünden ötürü oluşan yeni iç yüzeyler sebebiyle K-BiFeO₃'in yüzey alanı 11,26 m²g⁻¹'e artmıştır (Xu, 2009; Caglar, 2012; Lv, 2015; Belver, 2015; Li, 2017; Lu, 2017; Belver, 2017; Zhang, 2018). Bu değer saf BiFeO₃ nanopartiküllerin yüzey alanlarına nispeten (4,42 m²g⁻¹) 3 kat artarken, K-BiFeO₃ nanokompozitin ortalama gözenek genişliği (15,57 nm), saf kaolin (37,19nm) ve BiFeO₃ (21,65 nm) ile karşılaştırıldığında oldukça azalmıştır. Bu değişimler, K-BiFeO₃ nanokompozitin fotokatalitik özelliklerini doğrudan artıran özelliklerdir (Guo vd., 2014). Ayrıca kaolin, boya moleküllerinin adsorpsiyonu ve göçü için kullanışlı yüzey (katalitik aktif bölgeler) sağlar ve dolayısıyla üretilen ROS türlerinin hedef boya moleküllerine ulaşımını kolaylaştırır ve fotokatalitik etkinin artışına yardımcı olur. Tabloda görüldüğü gibi, K-BiFeO₃'ün toplam yüzey alanı esas olarak mezogözenek yüzey alanından (10,68 m²g⁻¹)

oluşmaktadır ve mikrogözenek girişlerini kapayan nanopartiküllerden ötürü mikro gözenek katkısı ortadan kalkmıştır ((Luo, 2010; An, 2013; .Belver vd., 2017).

5.7. Numunelerin Zeta Potansiyel Değerleri

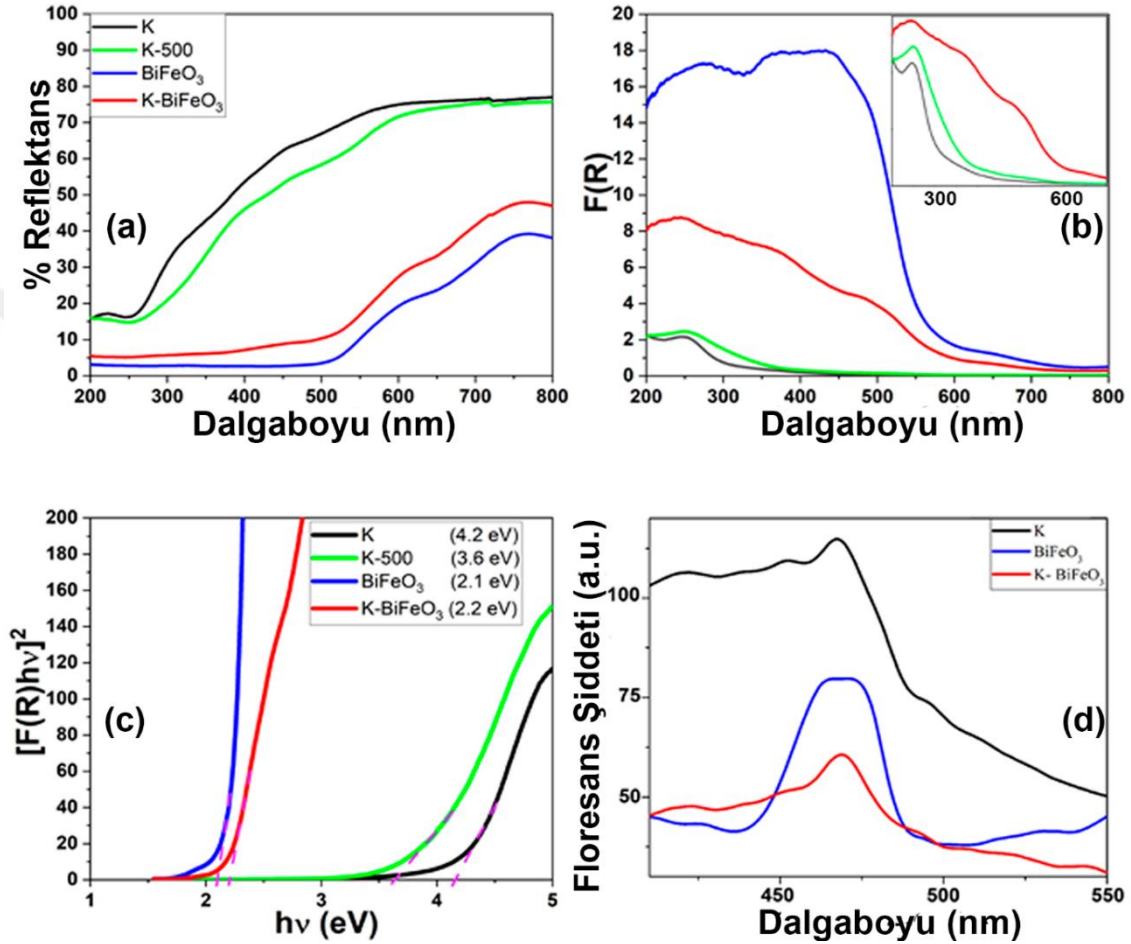
Şekil 5.13 numunelerin pH 2-12 aralığındaki zeta potansiyel değerlerini göstermektedir K ve K-500, asidik, nötr ve alkali pH'larda negatif yüklü yüzeyleri nedeniyle negatif zeta potansiyel değerlerine sahiptir (Fijałkowska vd., 2020). BiFeO₃ nanopartikülleri, pH 2,0 ile 9,4 arasında pozitif bir yüzey yüküne sahipken, pH 9,4'ün üzerinde negatif bir yüzey yüküne sahiptir. Negatif yüklere eşdeğer pozitif yüklerden dolayı BiFeO₃'ün sıfır noktası 9,4'tür. Pozitif yüklü BiFeO₃ nanopartikülleri, aralarındaki elektrostatik etkileşimler yoluyla, negatif yüklü kaolin yüzeyi tarafından istemli olarak tutulur. Şekil 5.13'den görülebileceği gibi, kaolin yüzeyinde BiFeO₃ nanopartiküllerinin dekorasyonu, K-BiFeO₃ nanokompozit için pH 2,5'in altında negatif zeta potansiyeli ve pH 2,5 ile 10,2 arasında pozitif zeta potansiyeli değerleri ile sonuçlanır. Bu sebeple ileride görüleceği gibi fotokatalizin deneysel koşullarında, negatif yüklü K-BiFeO₃ nanokompoziti, pH.2,2'de iyi fotokatalitik aktivite göstermiştir. B durumda pozitif yüklü RhB moleküllerine karşı fotokatalizörün artan adsorpsiyon kabiliyetinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.13. Oda sıcaklığında pH'nın bir fonksiyonu olarak örneklerin zeta potansiyel eğrileri

5.8. Numunelerin UV-görünür Dağınık Yansıma Spektrumları

Şekil 5.14’de gösterildiği gibi K, K-500, BiFeO₃ ve K-BiFeO₃ nanokompozit numunelerinin optik ve elektronik absorpsiyon özelliklerini incelemek için UV-görünür dağınık yansıması spektrumları alınmıştır.



Şekil 5.14. (a) Numunelerin UV-Görünür dağınık yansıma spektrumları, (b) Kubelka-Munk grafikleri (c) Numunelerin bant aralığı enerjisi için $(F(R)hv)^2$ ye karşı hv grafikleri (d) Numunelerin PL spektrumları

Ayrıca, örneklerin absorpsiyon özelliklerini açıklığa kavuşturmak için, yansıma spektrumları, Kubelka-Munk fonksiyonu $[F(R_\infty) = (1-R)^2/2R]$ kullanılarak karşılık gelen absorpsiyon spektrumuna dönüştürülmüştür. Burada R yansıma ve $F(R_\infty)$ absorpsiyon ile ilgili Kubelka-Munk fonksiyonudur (Şekil 5.14b). Şekil 5.14b'den görülebileceği gibi, kaolin ve K-500, sırasıyla 200-300 nm aralığında 250 ve 260 nm merkezli geniş absorpsiyon piki ile zayıf UV ışığı absorpsiyonlarını gösterir. Bu durum kaolinin oktahedral tabakasında bulunan iyonların yük transfer bandından kaynaklanmaktadır (Tun vd., 2019). Oysa saf BiFeO₃, UV ve görünür bölgelerde 280, 370 ve 430 nm'de

absorbans pikleri ile 200'den 600 nm'ye kadar geniş bant görünümü ile şiddetli ışık absorpsiyon özelliği gösterir. Ayrıca, BiFeO₃'ün oktahedral bölgelerinde değerlik bandından (esas olarak O2p ve biraz Fe3d'den oluşan) iletim bandına (esas olarak Bi6p ve biraz Fe3d'den oluşan) yük transfer geçişleri ve Fe³⁺ 'nın dd geçişleri (kristal alan geçişleri) nedeniyle 650 nm'de zayıf pik gözlenir (Pisarev, 2009; Lam, 2017). Bununla birlikte, K-BiFeO₃ nanokompozit, 200 ila 600 nm spektral aralıkta 260, 370 ve 490 nm'de absorbans piklerine sahiptir; bu, BiFeO₃ nanopartikülüne kıyasla görünür bölge içinde absorpsiyon pikinde kırmızı kaymayı gösterir. Fotokatalizörlerin bant aralığı enerjileri ile ilişkili BiFeO₃ ve K-BiFeO₃ nanokompozitinin absorpsiyon uçları sırasıyla yaklaşık 540 ve 570 nm'de gözlemlenir. K-BiFeO₃ nanokompozit durumunda absorpsiyon ucunda daha uzun dalga boyuna doğru hafif bir kayma, kaolin ile BiFeO₃ arasında herhangi bir bağ oluşmadığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, K-BiFeO₃ nanokompozitinde zayıf bir bant ucunun görünümü, SEM ve TEM görüntülerinde gösterildiği gibi kaolin yüzeyine dahil edilen yeterli miktarda BiFeO₃ nanopartikülüne bağlı olarak BiFeO₃ nanopartikül agregasyonunun olmadığını göstermektedir (Pannak. 2018; Jeon, 2018). Numunelerin bant aralığı enerjileri, (E_g) Kubelka-Munk formülü $[F(R)_{\infty} / hv]^2 = B (hv - E_g)$ formülünün kullanılmasıyla gösterilen $[F(R)_{\infty} / hv]^2$ 'e karşı "hv" eğrisinin sıfıra doğru doğrusal ekstrapolasyon kısmı ile belirlendi (Şekil 5.14c). K, K-500, BiFeO₃ ve K-BiFeO₃'ün bant aralığı değerleri sırasıyla 4,2; 3,9; 2,3 ve 2,2 eV olarak bulundu. K-BiFeO₃'ün bant aralığı enerjisi, K ve K-500'ünkinden önemli ölçüde düşüktür, ancak BiFeO₃'ünkinden biraz düşüktür, bu da BiFeO₃ nanopartiküllerinin daha küçük boyutlarda, kristal yapıda herhangi bir değişiklik olmaksızın kaolin platformunda başarılı bir şekilde dekore edildiğini gösterir (Mishra, 2017; Peng, 2019). Bant aralığı enerjileri, kaolinin K-BiFeO₃ nanokompozitinde platform olarak kullanımının BiFeO₃'ün bant aralığı üzerinde belirgin bir etki göstermediğini ve her iki nano numunenin de görünür ışık ışıması altında fotokatalitik performansla sahip olduğunu gösterdi. Bununla birlikte, negatif yüklü kaolin platformu ile pozitif yüklü boşluklar arasındaki elektrostatik çekim hol elektron rekombinasyon sürecinin inhibisyonuna ve dolayısıyla saf BiFeO₃ nanoparçacıklarına kıyasla K-BiFeO₃ nanokompozitinin fotokatalitik performansının artmasına katkıda bulunur. Bu durumla ilgili ayrıntılı açıklama mekanizma bölümünde verilmiştir.

5.9. Numunelerin Fotolüminesans (PL) Spektrumları

Fotolüminesans (PL) spektroskopisi, fotojenere edilmiş hol-elektron rekombinasyon olasılıklarını değerlendirmek için oldukça hassas bir tekniktir. Teknik ayrıca, kullanıcıların fotokatalitik katalizörlerdeki elektronik geçişleri ve yüzey kusurlarını tanımlanmasına da olanak tanır. Şekil 5.14d, oda sıcaklığında 350 nm uyarma dalga boyuna sahip K, BiFeO₃ ve K-BiFeO₃ örneklerinin karşılaştırmalı PL spektrumlarını göstermektedir. Kaolinin PL spektrumu, 400 ile 480 nm arasında bir dalga boyunda geniş banttandır oluşur. Oysa BiFeO₃ nanoparçacığının PL spektrumu, esas olarak, 470 nm'de (2,64eV) merkezlenmiş karakteristik bir güçlü emisyon pik noktası göstermiş, bu da BiFeO₃ nanoparçacıklarının değerlik bandındaki bir holün ve iletim bandındaki (yakın bant emisyonu) bir elektronundan ışımsal rekombinasyondan kaynaklanmıştır (Prashanthi, 2012; Singh, 2014). Kaolin BiFeO₃ nanoparçacıkları ile dekore edildiğinde, bu emisyon pik noktası aynı dalga boyunda daha düşük emisyon şiddeti ile gözlenir. Ayrıca, K-BiFeO₃ spektrumunun PL emisyon şiddeti, hem K hem de BiFeO₃'ünkinden önemli ölçüde düşüktür; bu da K-BiFeO₃ nanokompozitinde bir platform olarak negatif yüklü kaolin yüzeyinin kullanılmasının fotojenere hol-elektron çiftlerinin ayrılmasını artırdığını göstermiştir. Bu ayrım, BiFeO₃'ün değerlik bandındaki pozitif yüklü holler ile negatif yüklü kaolin yüzeyi arasındaki etkileşimden kaynaklanmıştır. Böylece, BiFeO₃ ve kaolin arasındaki sinerjistik bir etki ile fotojenere edilmiş hol-elektron çiftlerinin ayrılmasının kolaylaştırılmasıyla nanokompozitin fotokatalitik aktivitesini arttırmıştır (Prashanthi, 2012; Singh, 2014).

5.10. Numunelerin Fotokatalitik Bozunma Aktiviteleri

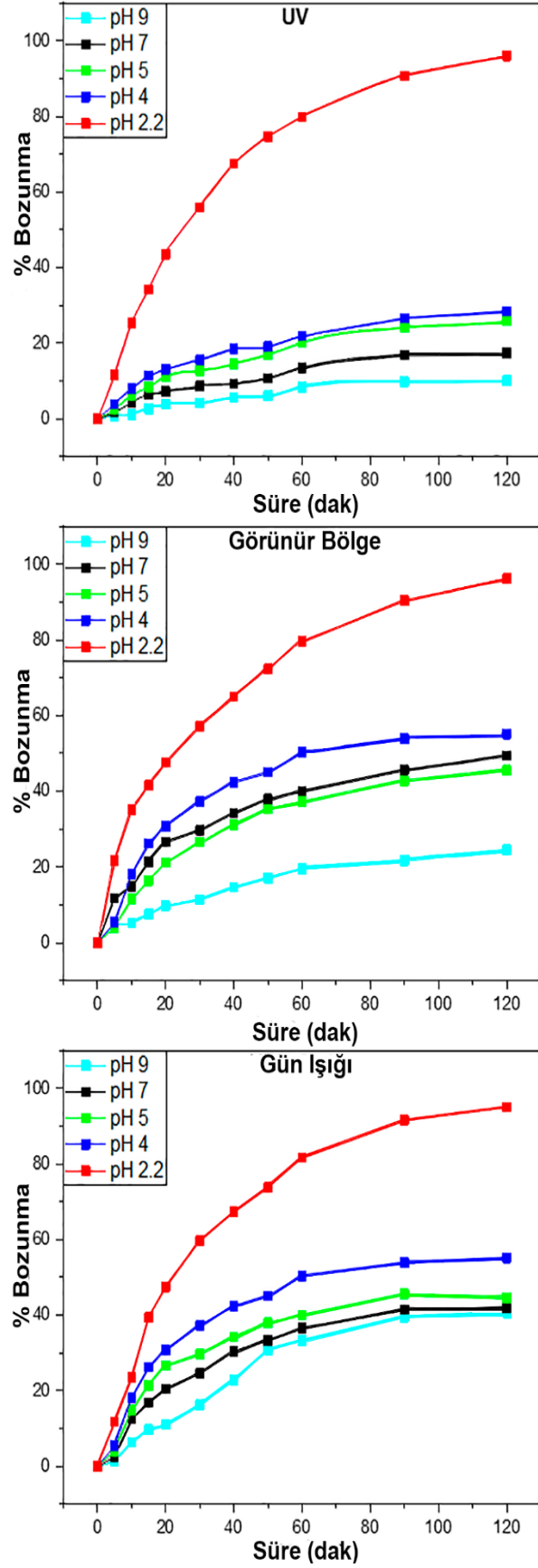
Dekore edilmiş nanopartiküllerin spesifik yüzey alanının artması ve agregasyon ve partikül genişliklerinin azalması, fotokatalitik aktivitenin iyileştirilmesi için önemli parametrelerdir. Bunun nedeni, foto-üretimli e/h⁺ çiftlerinin rekombinasyon olanaklarını azaltmalarıdır. Bununla birlikte, arttırılmış fotokatalitik verimlilik sadece bu özelliklerle ilgili değildir, aynı zamanda diğer bazı parametrelere de bağlıdır (örneğin pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve katalizör miktarı). Bu nedenle, bu çalışma koşullarında RhB'nin K-BiFeO₃ nanokompozit üzerindeki fotokatalitik aktivitesi üzerindeki etkisi UVA, görünür ışık ve güneş ışığı ışıması altında incelenmiştir.

Başlangıç çözeltisinin pH'ının, fotokatalizörün yüzey özelliklerini ve boyanın yükünü önemli ölçüde etkileyen fotokatalitik süreç üzerinde dikkate değer bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Song vd., 2012). 50 mg K-BiFeO₃ üzerinde 10 mgL⁻¹ başlangıç derimindeki RhB (100 mL)'nin fotobozunmasına pH'nın etkisi 2,2'den 9,0'a değiştirilerek tüm ışık kaynakları altında incelenmiştir (Bkz. Şekil 5.15a-c).

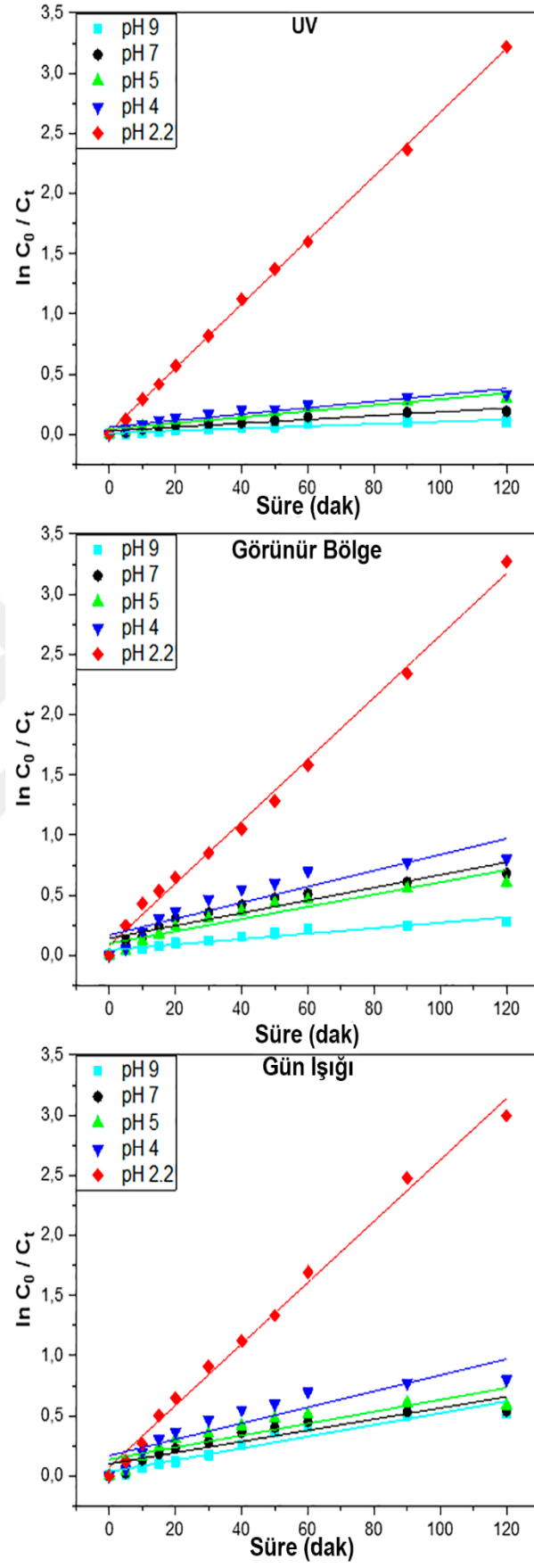
Şekil 5.15a'da gösterildiği gibi, RhB'nin K-BiFeO₃ nanokompoziti üzerindeki bozunma verimliliği, çözeltinin başlangıç pH'ının 9,0'dan 2,2'ye düşmesiyle %10'dan %96'ya yükseldi. pH 2,2'de (0,0265s⁻¹) bozunma görünür hız sabiti (Şekil 5.16), UV ışınlaması için pH 4,0 (0,0027), pH 5,0 (0,0025), pH 7 (0,0016) ve pH 9'dan (0,0009) daha yüksektir.

Bu da K-BiFeO₃ nanokompozitinin fotokatalitik performansının yoğun asidik pH ortamında olumlu bir şekilde gerçekleştirildiğini gösterir. Görünür ve güneş ışığı ışınları altında bozunma verimleri (%96 ve %95) ile birlikte benzer işlevler de gözlenmiştir (Bkz. Şekil 5.16b-c). Kaolin ve K-BiFeO₃, pH 2'de negatif bir yüzey yüküne (elektroforetik hareketlilik değerlerinden görüldüğü gibi) sahiptir ve RhB, pH 4'ün altında pozitif yüklü monomerik moleküler forma sahiptir. Sonuç olarak, katyonik RhB ve negatif yüklü kaolin yüzeyleri arasındaki elektrostatik etkileşimler nedeniyle, istemli adsorpsiyon yoluyla asidik pH'da RhB'nin daha yüksek fotobozunması ile sonuçlanmıştır (Solomon, 1968; Ghosh, 2002; Shawky, 2019). pH 4'ün üzerinde RhB'nin bozunma verimliliğindeki azalma, dimerler oluşturarak agrega oluşumunu artıran zwitteriyonik şeklin oluşumu ile açıklanabilir. Böylece, katalizör gözeneklerine giriş için uygun olmayan moleküler boyutlar ve kaolin yüzeyi ile daha az etkileşim nedeniyle fotokatalizör üzerinde adsorpsiyon ve bozunma azalır (Shawky, 2019; Asencios, 2019). pH değerindeki daha artış, boya ve kaolin arasındaki elektrostatik itmeyi artıran belirli bir zeta potansiyel bölümü altında pozitif yüklü bir K-BiFeO₃ yüzeyine yol açtı, bu sayede RhB'nin hem adsorpsiyonu hem de bozunması azaldı. Bu sonuçlara göre pH 2,2, yukarıda belirtilen deney koşulları altında optimum pH değeri olarak belirlenmiştir.

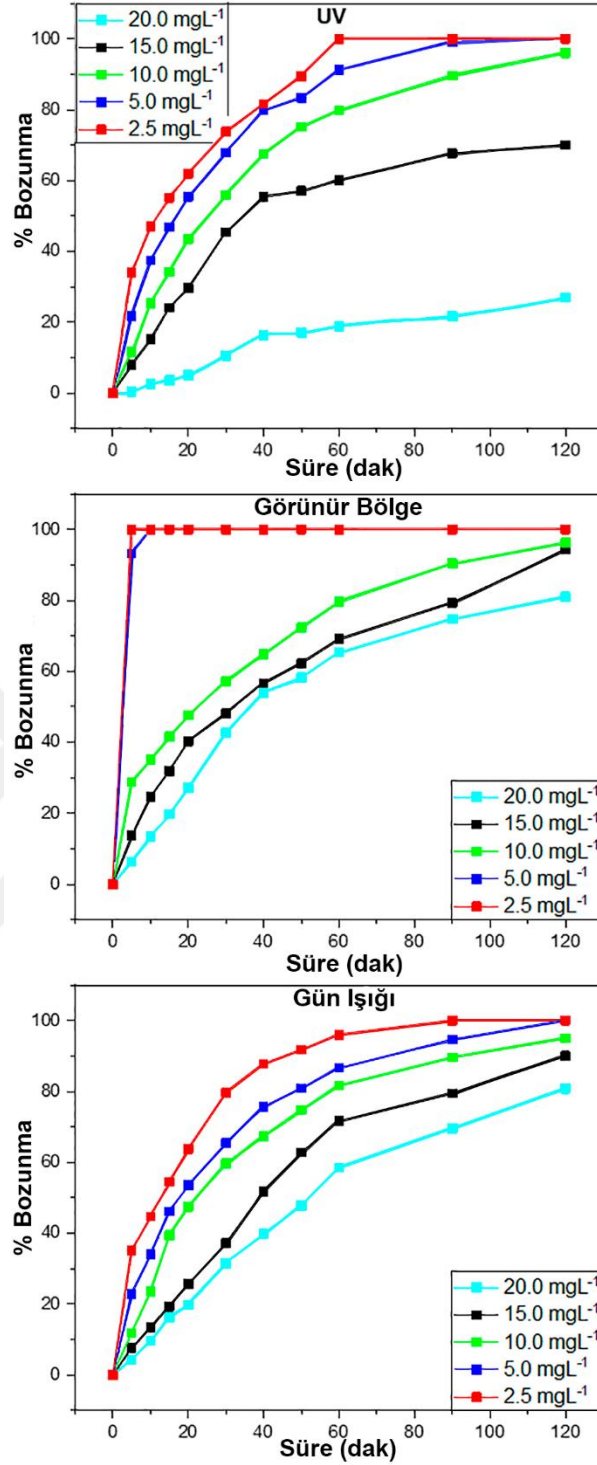
Başlangıçtaki boya konsantrasyonunun RhB'nin fotobozunması üzerindeki etkisini belirlemek için, UVA, görünür ve güneş ışığı ışınması altında K-BiFeO₃ nanokompoziti üzerinde pH 2,2'de 2,5 mgL⁻¹ ila 20 mgL⁻¹ arasında farklı konsantrasyonlarda bir dizi bozunma deneyi yapılmıştır (Bkz. Şekil 5.17a-c). Başlangıçtaki boya konsantrasyonunun 2,5 mgL⁻¹'den 20 mgL⁻¹'e yükseltilmesi, RhB'nin fotobozunma verimliliğini kademeli olarak azaltmıştır.



Şekil 5.15. RhB nin bozunması üzerine pH ın etkisi (RhB nin başlangıç miktarı:10mgL⁻¹ RhB (100 mL), oda sıcaklığında 50 mg K-BiFeO₃ üzerinde



Şekil 5.16. RhB bozunmasında pH etkisinin Yalancı birinci derece kinetiği



Şekil 5.17. Bozunma üzerine RhB nin başlangıç konsantrasyonunun etkisi (Oda sıcaklığında pH 2,2; fotokatalizör miktarı 0,5 gL⁻¹)

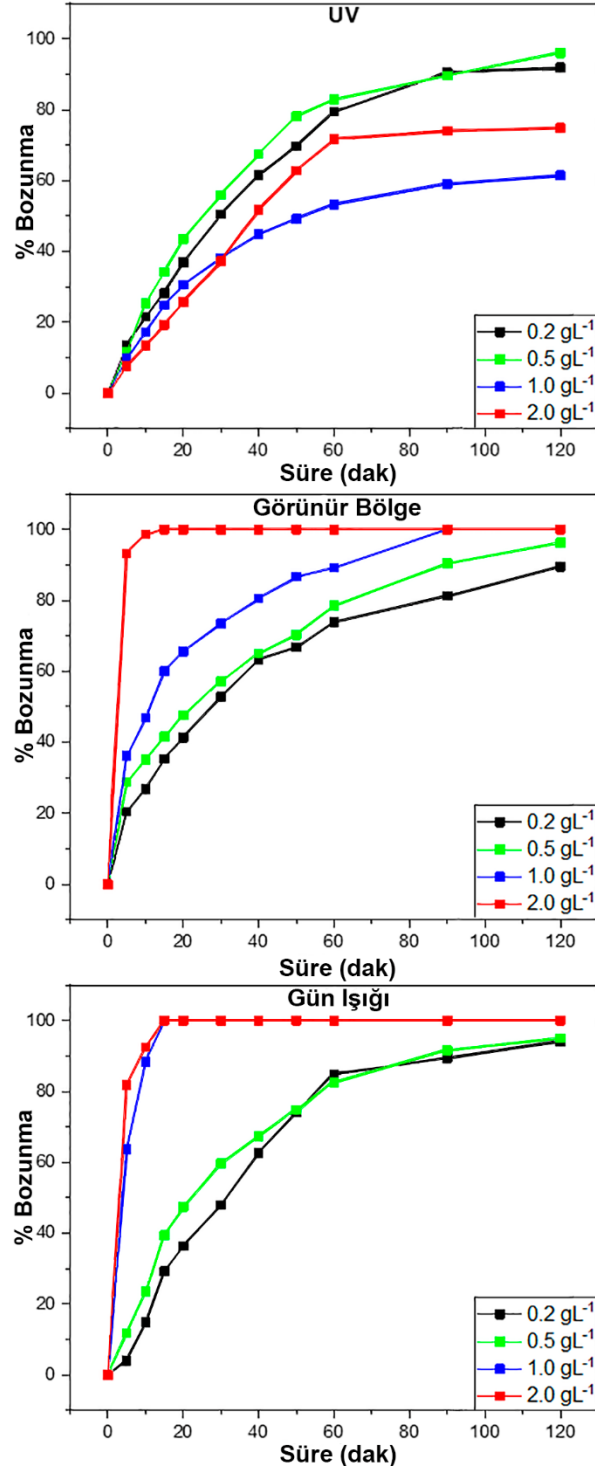
Bu durum, boya moleküllerin katalizör yüzeyinde daha fazla fotokatalitik aktif bölgelere yerleşmesi ve ayrıca çözeltinin ışık saydamlığının azalması ile ilişkilidir. Işığın RhB molekülleri tarafından absorpsiyonu arttığından, fotokatalizör yüzeyine daha az foton ulaşabilir (daha düşük foton absorpsiyonu) ve sonuç olarak daha düşük fotobozunma verimi ve hızı gözlemlenir (Chakrabarti, 2004; Bokare, 2008). Görünür ışık altında

RhB'nin başlangıç konsantrasyonları 2,5 ve 5,0 mgL⁻¹ olduğunda, bozunma verimliliği 5 dakikada %100'e ulaştı (Bkz. Şekil 5.17b). Bu nedenle, fotobozunma çalışmalarının pratik uygulamaları ve bozunma parametrelerinin daha fazla belirlenmesi için optimum başlangıç konsantrasyonu 10 mgL⁻¹ olarak seçilmiştir.

Boya maddelerinin fotokatalitik bozunmasında bir diğer önemli parametre de fotokatalizör miktarıdır. Bu nedenle, fotokatalizör miktarının RhB'nin fotobozunma üzerindeki etkisi, pH 2,2'de 10 mgL⁻¹ başlangıç RhB konsantrasyonu ile UVA, görünür ve güneş ışığı ışınları altında katalizör miktarı 0,2-2,0 gL⁻¹'den değiştirilerek incelenmiştir (Bkz. Şekil 5.18a-c).

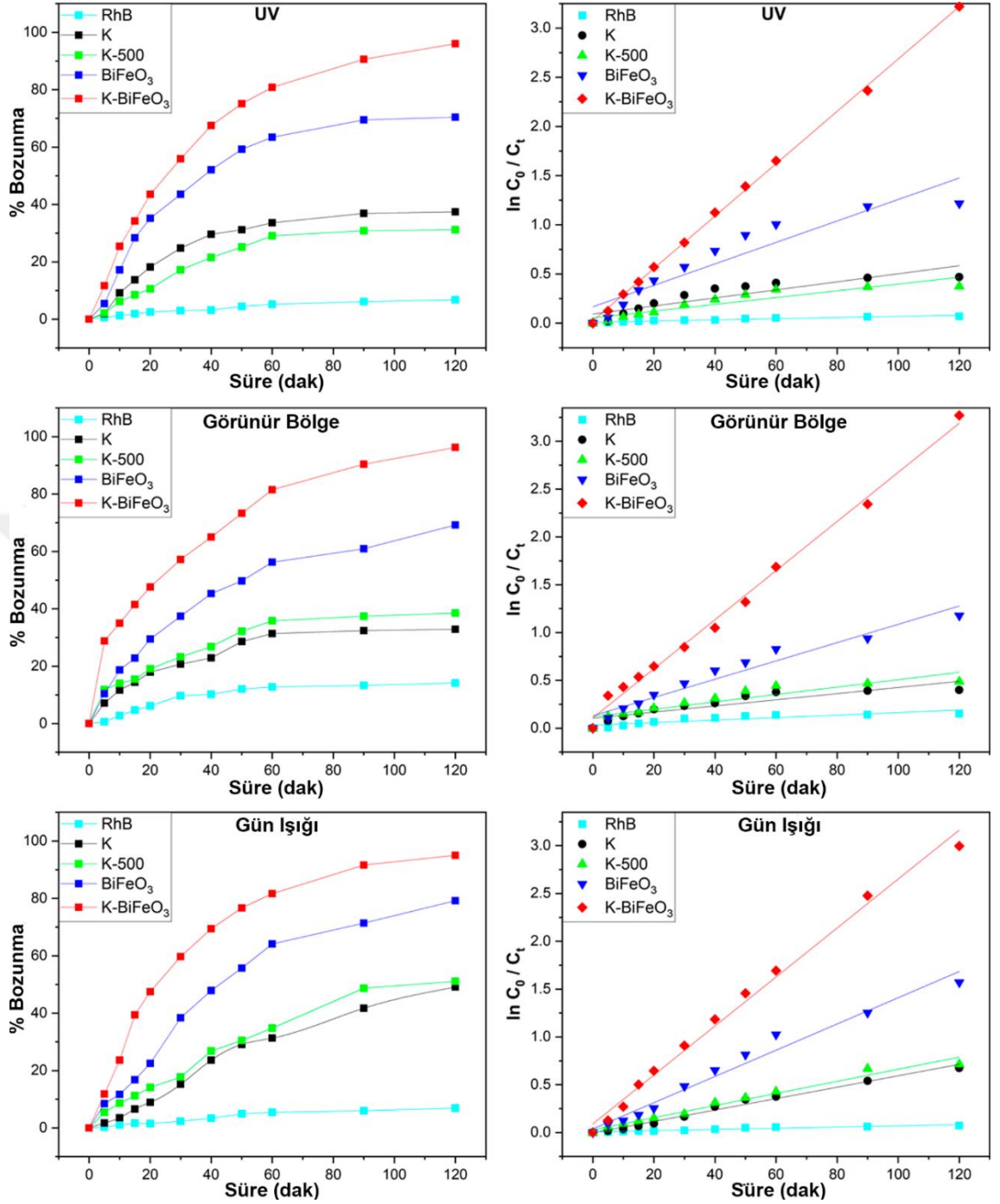
Şekil 5.18a'da, RhB'nin K-BiFeO₃ nanokompoziti üzerindeki bozunma verimliliği, fotokatalizör miktarının 0,2'den 0,5 gL⁻¹'e artmasıyla %91'den %96'ya yükselmiştir. Bunun nedeni, katalizör miktarının artması ile katalitik aktif bölgelerin sayısını artmasıyla açıklanabilir. Daha da önemlisi, katalizör miktarının artırılması, fotojenere edilmiş e/h⁺ çiftlerinin oluşumu için absorbe edilen fotonların sayısını arttırmış ve üretilen reaktif oksijen türleri (aktif türler) tarafından RhB moleküllerinin yok edilmesine yol açmıştır. Bununla birlikte, fotokatalizör miktarını daha fazla arttırdığımızda, (1gL⁻¹ ve 2 gL⁻¹) çözeltinin saydamlığı azalması ve artan ışık saçılımının bir sonucu olarak aktif bölgelere ışık ulaşımının engellenmesi nedeniyle fotokatalitik bozunma verimliliğinde önemli ölçüde azalmalara yol açmıştır. Literatüre göre, uygun bir fotokatalizör miktarı, yüksek saydamlığı korurken RhB boya maddesinin fotobozunma oranını hızlandırmak için reaktif türlerin oluşumunu kolaylaştırmalıdır (Liu vd., 2017) Bununla birlikte, K-BiFeO₃'ün hem görünür hem de güneş ışığı ışıması altında fotobozunma verimliliği, katalizör miktarına bağlı olarak büyük ölçüde artmıştır. 1 gL⁻¹ ve 2 gL⁻¹ katalizör miktarları için bozunma verimlilikleri, hem görünür hem de güneş ışığı ışıması altında en hızlıydı diğer bir deyişle; 15 dakika içinde %100 bozunmuştur (Şekil 5.17b-c) Yukarıdaki sonuçlara göre, RhB'nin K-BiFeO₃ üzerinden fotokatalitik bozunması için optimal koşullar, tüm ışık kaynakları için başlangıç RhB konsantrasyonu, fotokatalizör dozu ve pH sırasıyla 10 mgL⁻¹, 0,5 gL⁻¹ ve 2,2 olarak belirlendi.

Hazırlanan K-BiFeO₃ nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesi, UVA, görünür ve gün ışınları altında adsorpsiyon/desorpsiyon dengelemesinden sonra zamanın bir fonksiyonu olarak model kirletici olarak RhB boya maddesinin fotobozunmasına dayalı olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.18. RhB'nin bozunması üzerinde fotokatalizör miktarının etkisi (pH 2,2 RhB'nin başlangıç miktarı:10 mgL⁻¹)

Tüm fotobozunma çalışmaları, yukarıda verilen optimal koşullar altında uygulandı. Karşılaştırma yapabilmek için tüm deneyler aynı koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.19a-c, zamana karşı UVA, görünür ve güneş ışığı ışınları altında bu fotokatalizörler üzerinde RhB'nin bozunmasındaki değişiklikleri göstermektedir.



Şekil 5.19. UVA, görünür ve gün ışığı altında K, K-500, BiFeO₃ ve K-BiFeO₃ nanokompoziti üzerinde RhB'nin fotobozunması (RhB başlangıç konsantrasyonu 10 mgL⁻¹, fotokatalizör miktarı:0,5 g L⁻¹ ve pH: 2,2) ve yalancı birinci derece kinetikleri

RhB'nin fotobozunma verimliliği UVA ve gün ışığı altında (%7'den az) herhangi bir fotokatalizörün yokluğunda yaklaşık olarak ihmal edilebilirken, görünür ışınlama altında fotobozunma verimliliği %13 olarak tespit edilmiştir. Bu durum, RhB moleküllerinin gelen foton tarafından uyarılmasının ve ardından uyarma enerjisi dağılmasının RhB'nin bozunması üzerinde önemli bir rolü olmadığını gösterir. Ancak, tüm ışınlamalar altında

K, K-500, BiFeO₃ ve K-BiFeO₃ nanokompozitlerinde geçen süreye bağlı olarak RhB'nin bozunması artmıştır.. RhB'nin kaolin varlığında fotobozunması UVA, görünür ve gün ışığı altında sırasıyla %37, 32 ve 49 fotokatalitik bozunma verimleri gösterirken, K-500'ün fotokatalitik bozunma verimleri ise % 31, 38 ve 51 olarak tespit edilmiştir. Önceki literatür çalışmaları, kaolin yapısında bulunan yüzey hidroksil grupları, elektron alıcı gruplar ve çeşitli elementlerin, boşluklarla birleşerek reaktif oksijen radikal türlerinin üretimini sağlaması ve bu radikal türlerinin çeşitli kirleticilerin bozulmasında önemli bir rol oynadığını göstermiştir (Basavarajappa, 2018; Shawky, 2019; Li, 2019). Kaolin, görünür ve gün ışığı altında K-500'e kıyasla daha az aktifken, UV ışınması altında K-500'den çok daha aktiftir ki; bu durum, kaolin ve K-500 numunelerinin bant aralığı değerlerinin yanı sıra yüzey elementleri ve hidroksil grupları ile ilgili olabilir. RhB'nin BiFeO₃ üzerindeki fotokatalitik bozunması UVA, görünür ve gün ışığı altında sırasıyla %70, %69 ve %79 olarak belirlenmiştir. Bu durum BiFeO₃'ün bant aralığı ile uyumsuzdur, Çünkü görünür ışığı altındaki fotobozunmanın UVA ışınması altındakinden daha fazla olması beklenir. Ancak bu anormal durum, fotoindüklenmiş e/h⁺ çiftlerinin hızlı rekombinasyonundan kaynaklanıyor olabilir. BiFeO₃ nanoparçacıklarının dekorasyonu için platform olarak kaolinin kullanılması, aynı koşullarda yeni fotokatalizörün bozunma verimliliğini önemli ölçüde artırdı. Bu katalizör UVA, görünür ve gün ışığı altında 120 dakika içerisinde sırasıyla %96, %97 ve %95 RhB boyar maddesinin bozunumunu sağlamıştır. K, K-500 ve BiFeO₃ ile karşılaştırıldığında K-BiFeO₃'ün bu önemli ölçüde geliştirilmiş fotokatalitik performansı, sadece K ve BiFeO₃ arasında sinerjik etkiyle değil, aynı zamanda platform olarak kaolinin varlığına da atfedilebilir. Bu durumlar fotoluminesans verilerinde doğrulandığı gibi e/h⁺ çiftleri arasındaki rekombinasyonun azalmasına yol açar. Kaolinin nanokompozitlerde bir platform olarak kullanılması, kaolin yüzeyindeki BiFeO₃ nanoparçacıklarının dağılımını kolaylaştırarak, partikül boyutunun, agregasyonunun ve gözenek boyutunun azalmasına (dolayısıyla yüzey alanının artmasına) sebep olur ve bu da fotokatalitik aktivitenin artmasını sağlar. Bunun sebebi, fotoüretilmiş e/h⁺ çiftlerinin toplam hacimdeki etkin hareket fırsatlarının artması ve buna bağlı olarak rekombinasyonlarının azalmasıyla ilişkilidir. Ayrıca kaolin tüm pH'larda negatif yüzey yüküne sahip olduğundan, katyonik RhB moleküllerini daha kolay adsorbe edebildiği için, kaolin RhB moleküllerinin adsorpsiyonu, göçü ve bozunması için uygun bir yüzey sağlar. Ayrıca, oluşan reaktif oksijen türleri, adsorbe edilen boya moleküllerine kolayca ulaşarak onları verimli bir şekilde parçalamasına imkan sağlar.

Kinetik parametreleri belirlemek ve RhB boya maddesinin fotobozunma hızını araştırmak için, yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetik modeli uygulanmıştır “Eş. 5.2”. Langmuir-Hinshelwood kinetik modelinden türetilen deneysel veriler üzerinde gerçekleştirilmiştir,

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{\text{gör}} \times t \quad (5.2)$$

Bu denklemde, C_0 , adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinden hemen sonra ve ışınlamadan önce RhB'nin başlangıç konsantrasyonudur, C_t , ilgili ışınlama zamanında RhB konsantrasyonunu gösterir, $k_{\text{gör}}$, görünen yalancı birinci dereceden hız sabitidir (min^{-1}), ve t , ışınlama süresidir (dakika). $k_{\text{gör}}$ sabiti, Şekil 5.19'da gösterildiği gibi $\ln(C_0/C_t)$ ile zamana (t) karşı doğrusal grafiğinin eğiminden hesaplanabilir. UVA altında K, K-500, BiFeO₃ ve K-BiFeO₃ nanokompozit üzerinde RhB bozunmasının hesaplanan görünür yalancı birinci derece hız sabitleri sırasıyla 0,0041; 0,0034; 0,0109 ve 0,0267 dk^{-1} 'dir. Görünür bölge altındaki hız sabitleri ise yine bu katalizörler için sırasıyla 0,0032; 0,0039; 0,0096 ve 0,0257 dk^{-1} ve güneş ışığı için 0,0060; 0,0063; 0,0133 ve 0,0256 dk^{-1} olarak hesaplanmıştır. İlk fotokatalitik bozunmaya karşılık gelen hızı sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 5.3'de verilmiştir.

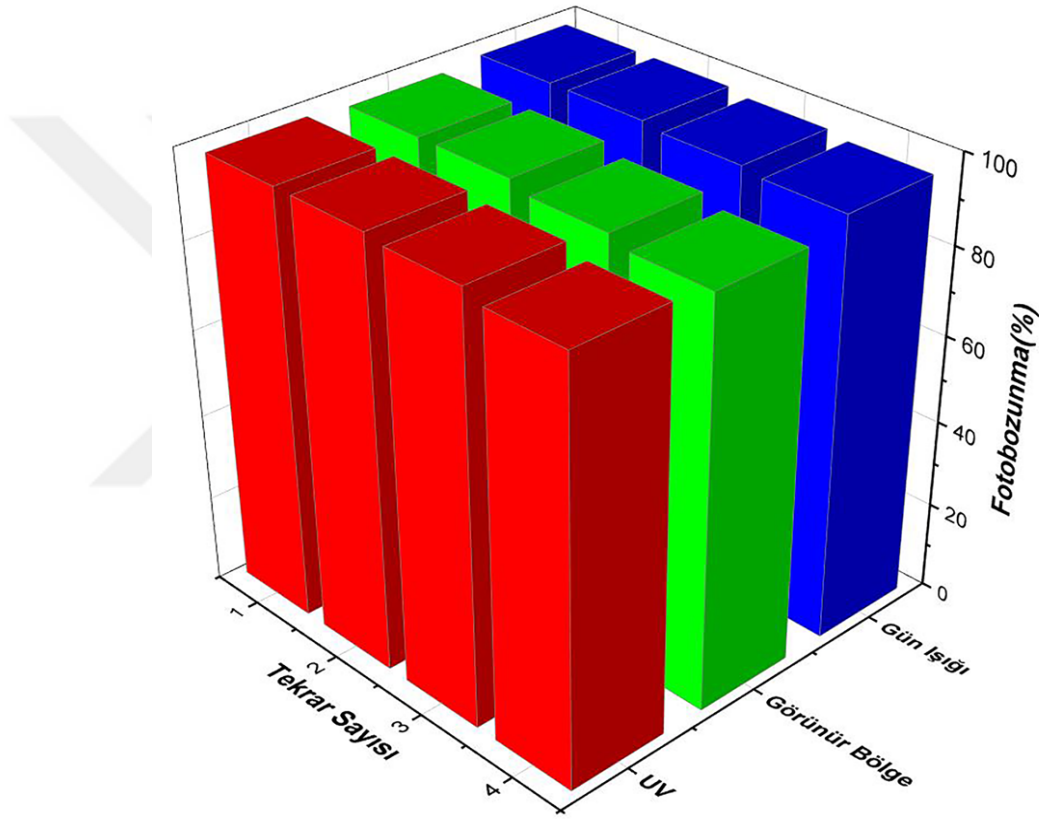
Tablo 5.3. UVA, görünür, gün ışığı altında RhB'nin bozunması için görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), başlangıç fotokatalitik bozunma hızı (r_0) ve korelasyon katsayıları (R^2)

Numune	$k_{\text{aap.}} (\text{dk}^{-1})$	$r_0 (\mu\text{Mdk}^{-1})$	R^2
	UV / Gör. / günışığı	UV / Gör. / günışığı	UV / Gör. / günışığı
K	0,0041/0,0032 / 0,0060	0,0856/0,0668 / 0,1253	0,801 / 0,807 / 0,987
K-500	0,0034/ 0,0039 / 0,0063	0,0709/ 0,0814 / 0,1315	0,851 / 0,839 / 0,977
BiFeO ₃	0,0109/ 0,0096 / 0,0133	0,2275/ 0,2004 / 0,2777	0,883 / 0,950 / 0,976
K-BiFeO ₃	0,0267/ 0,0257 / 0,0256	0,5574/ 0,5365 / 0,5344	0,999 / 0,994 / 0,992

Tablo 5.3 'den görüldüğü gibi, K-BiFeO₃'ün görünen hız sabiti ve ilk bozunma hızı, tüm ışık kaynakları altında diğer numunelerinkinden önemli ölçüde yüksektir. K-BiFeO₃ nanokompozitinin en yüksek fotokatalitik performansa sahip olduğu ve verilerinin yalancı birinci kinetik model ile oldukça uyumlu belirlenmiştir.

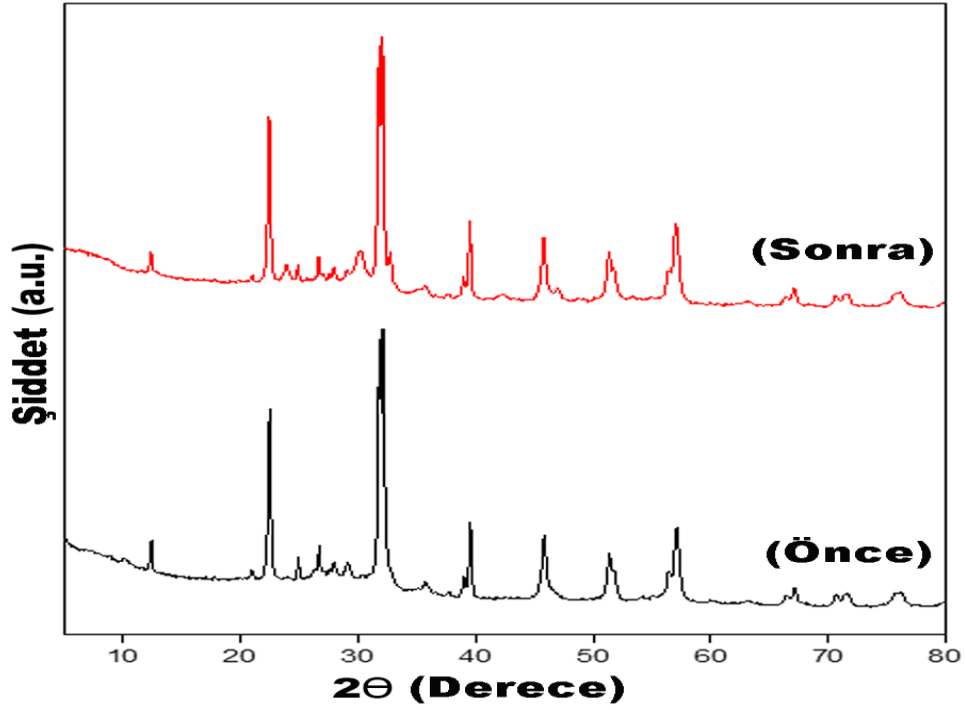
5.11. Fotokatalizörün Kararlılığı ve Yeniden Kullanılabilirliği

Fotokatalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği, endüstriyel ve çevresel alanlardaki uygulamaları için oldukça önemli parametrelerdir. K-BiFeO₃ nanokompozitinin kararlılığını ve yeniden kullanılabilirliğini incelemek için, optimum koşullarda UVA, görünür ve güneş ışığı ışınlaması altında RhB boya maddesinin bozunması için dört döngü gerçekleştirilmiştir ve elde edilen veriler Şekil 5.20'de verilmiştir.

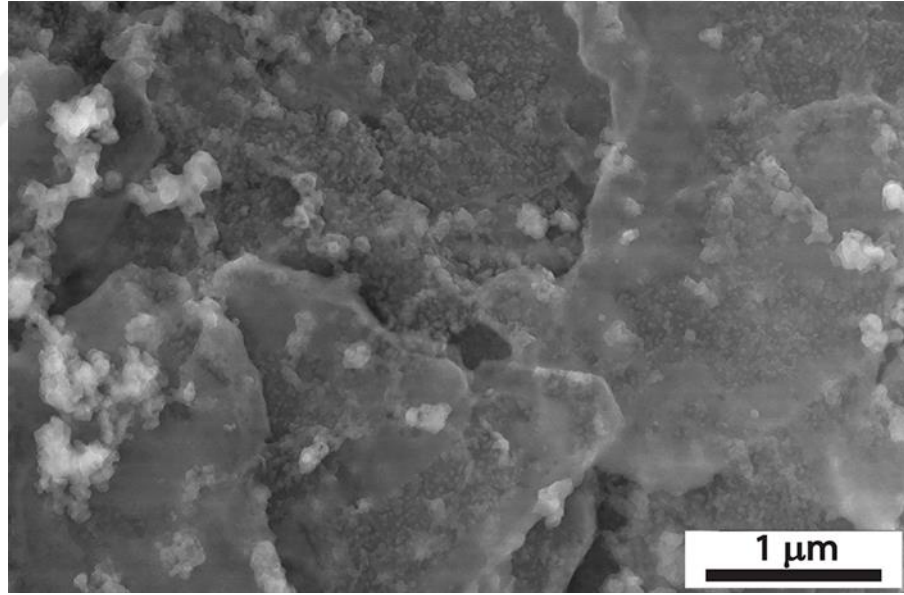


Şekil 5.20. Farklı ışınlamalar altında fotokatalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği.

K-BiFeO₃ nanokompoziti varlığında RhB'nin fotobozunması, görünür ışık altında 1. 2. 3. ve 4. döngüler için bozunma verimleri sırasıyla %97, 97, 95 ve 93 olarak tespit edilmiştir. Bu veriler, K-BiFeO₃ nanokompozitinin fotobozunma sürecinde önemli kararlılık ve yeniden kullanılabilirlik özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, K-BiFeO₃ fotokatalizörün kararlılığını doğrulamak için, dört döngüden sonraki katalizörün XRD spektrumu ve SEM görüntüleri alınmıştır “Bkz. Şekil 5.21”- Bkz. Şekil 5.22”.



Şekil 5.21. Fotobozunmadan sonra K-BiFeO₃ fotokatalizörünün XRD spektrumu



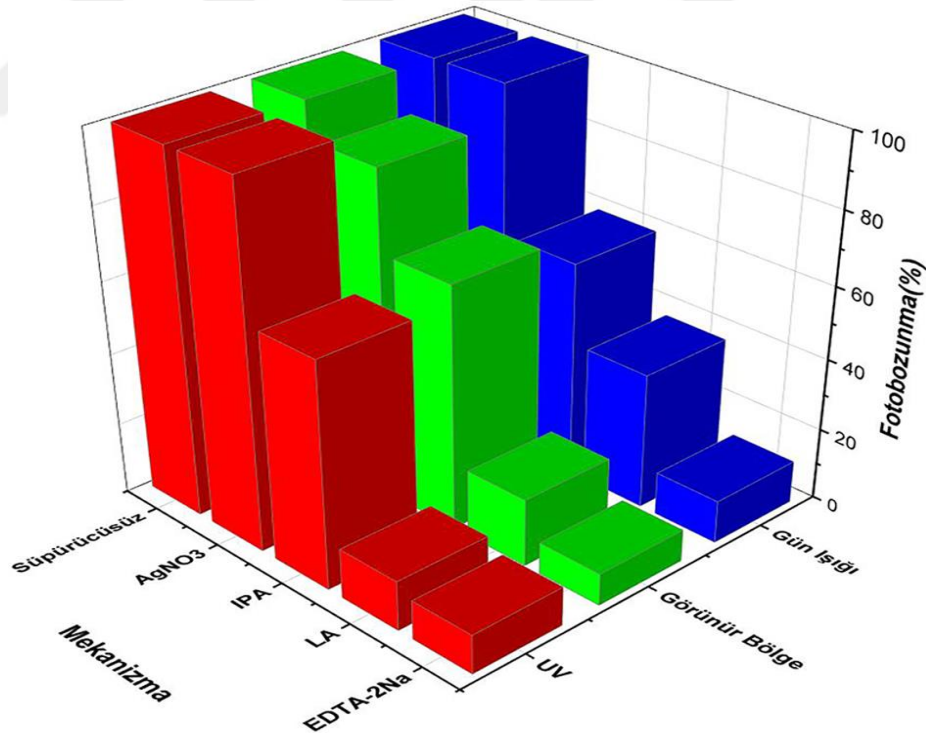
Şekil 5.22. Fotobozunmadan sonra K-BiFeO₃ fotokatalizörünün SEM görüntüsü

Şekil 5.21 ve Şekil 5.22’de görüldüğü gibi, dört kullanımdan sonra K-BiFeO₃ fotokatalizörünün gerek XRD piklerin konumları ve şiddetlerinin değişmemesi gerekse aynı SEM görüntüsüne sahip olması, atık sulardan boyaların fotobozunması için K-BiFeO₃ fotokatalizörünün yeniden kullanılabilirliğinin iyi olduğunu göstermektedir. Ayrıca, K-BiFeO₃ nanokompozitinin dış manyetik alan altında kolayca ayrılması,

fotokatalitik işlemlerde kullanılan diğer katalizörlere nispeten olumlu bir özellik sağlamaktadır.

5.12. Fotokatalitik Bozunma Mekanizması

Hidroksil radikallerinin ($\cdot OH$), süperoksit radikallerinin ($\cdot O_2^-$), fotojenere hollerin (h^+) ve elektronların (e^-) fotokatalitik süreçten sorumlu ana reaktif türler olduğu bilinmektedir (Dong, 2013; Vinoth, 2016). Bu sebeple, her bir reaktif türün RhB'nin K-BiFeO₃ nanokompozit tarafından fotokatalitik bozunması üzerindeki katkısını bulmak ve olası mekanizmayı araştırmak için; sırasıyla ($\cdot OH$), süperoksit radikali ($\cdot O_2^-$) hol (h^+) ve elektron (e^-) temizleyici olarak izopropil alkol (IPA), L-askorbik asit (LA), etilendiamintetraasetik asit disodyum tuzu (EDTA-2Na) ve gümüş nitrat AgNO₃ kullanılarak bir dizi reaktif tür tutulma deneyi yapılmıştır. Şekil 5.23 süpürücülerin eklenmesiyle ve bunlar olmadan UVA, görünür ve gün ışığı altında RhB bozunması için K-BiFeO₃ nanokompozitinin fotokatalitik verimlerini göstermektedir.

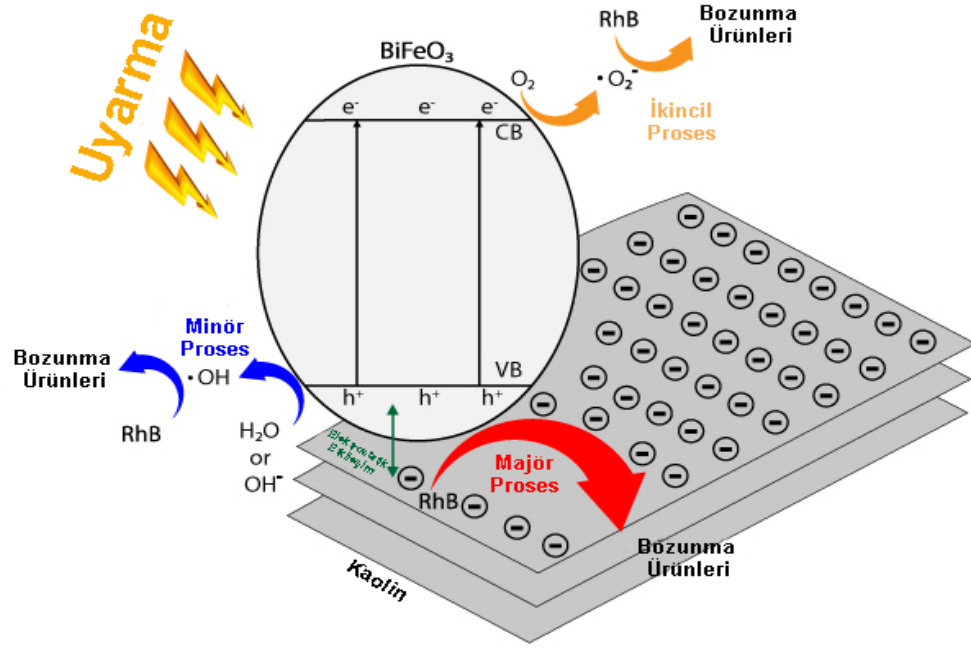


Şekil 5.23. Farklı ışınlamalar altında K-BiFeO₃ nanokompoziti üzerinde RhB nin bozunması boyunca reaktif türün tutulma deneyi

AgNO₃ ilavesinin RhB'nin fotobozunma verimliliği üzerinde belirgin bir etkisi yoktur, bu da elektronların (e^-) bu fotokatalitik proseste doğrudan aktif tür olmadığı anlamına gelir. Bununla birlikte, fotokatalitik bozunma verimleri, IPA ilavesiyle orta derecede

düşürülürken (UVA, görünür ve güneş ışığı için %63, 68 ve %60'a), bozunma verimleri EDTA-2Na'nın (UVA, görünür ve güneş ışığı için %11, 9 ve %12) ve LA'nın (UVA, görünür ve güneş ışığı için %14, 19 ve 38) RhB işleminin fotobozunmasına dahil edilmesiyle önemli ölçüde azalmıştır. Bu nedenle, fotojenere edilmiş delikler (h^+) ve süperoksit radikallerinin ($\cdot O_2^-$) bozunma sürecinde önemli roller oynadığı, bu sistemde hidroksil radikallerinin ($\cdot OH$) ise küçük bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılabilir. Ayrıca, EDTA-2Na ve LA ile karşılaştırıldığında, RhB'nin bozunması, EDTA-2Na'nın eklenmesiyle LA'ninkinden çok daha fazla engellenmiştir, bu da, fotojenere edilmiş hollerin (h^+) RhB'nin bozunmasında baskın role sahip olduğu anlamına gelir.

Elde edilen reaktif tür tutulma deney sonuçlarına göre, K-BiFeO₃ nanokompozit üzerinde RhB bozunması için önerilen fotokatalitik mekanizma Şekil 5.24'de şematik olarak gösterilmiştir ve aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir.

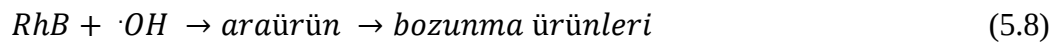
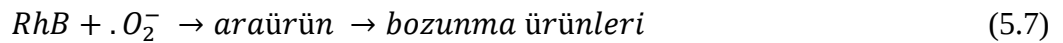
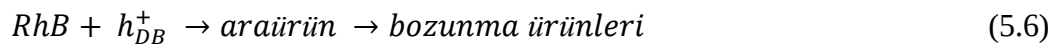
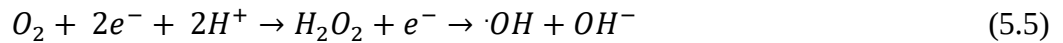
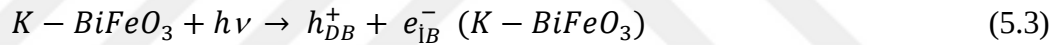


Fotokataliz

Şekil 5.24. Fotokatalitik reaksiyon mekanizması için tasarlanan şematik gösterim

Işık fotonlarının kaolin üzerine dekore edilmiş BiFeO₃ nanoparçacıkları tarafından uygun enerjiyle absorpsiyonu, değerlik bandı elektronlarının (e_{DB}^-) BiFeO₃'ün iletim bandına (e_{IB}^-) uyarılmasına ve bu da BiFeO₃'ün değerlik bandında (h_{DB}^+) pozitif yüklü boşlukların oluşmasına neden olur "Eş. 5.3". Daha sonra, negatif yüklü kaolin yüzeyi ile değerlik

bandındaki pozitif yüklü boşluklar arasındaki elektrostatik çekimler ile ve ayrıca negatif yüklü kaolin yüzeyi ve elektronlar arasındaki elektrostatik itmelemler ile, fotokatalitik sürece daha fazla sayıda boşluğun katılımıyla sonuçlanır (Sun vd., 2016). Bu sebeple, ana aktif türler olarak BiFeO₃'ün değerlik bandında tutulan boşluklar, kaolin yüzeyinde adsorbe edilen RhB moleküllerine kolay ulaşarak ve onlarla reaksiyona girerek doğrudan bozunumunu sağlarlar. Bu arada, BiFeO₃'ün iletim bandındaki foto-uyarılmış elektronlar oksijen (O₂) ile reaksiyona girerek süperoksit radikalleri ($\cdot O_2^-$) “Eş. 5.4” üretir; bu reaktif tür tutulma deneylerinde gösterildiği gibi RhB türlerinin fotokatalitik bozunmasından ikincil derecede sorumludur. Ayrıca, foto-uyarılmış elektronlar ve protonlar (H⁺), hidroksil radikalleri ($\cdot OH$) üretmek üzere indirgenen hidrojen peroksit moleküllerini üretmek için çözünmüş oksijen ile etkileşime girer “Eş. 5.5”. K-BiFeO₃ nanokompozitin saf BiFeO₃'e nispeten daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilemesi, sadece elektron-boşluk çiftlerinin daha yüksek ayırma verimi ve elektron-boşluk rekombinasyon sürecinin önlenmesiyle değil (fotoluminesans verilerinde belirlendiği gibi), aynı zamanda kaolin üzerinde adsorbe edilen RhB moleküllerine daha kolay ulaşan reaktif türlerin üretilmesiyle de ilişkilidir.



5.13. Elektrokimyasal Karakterizasyon

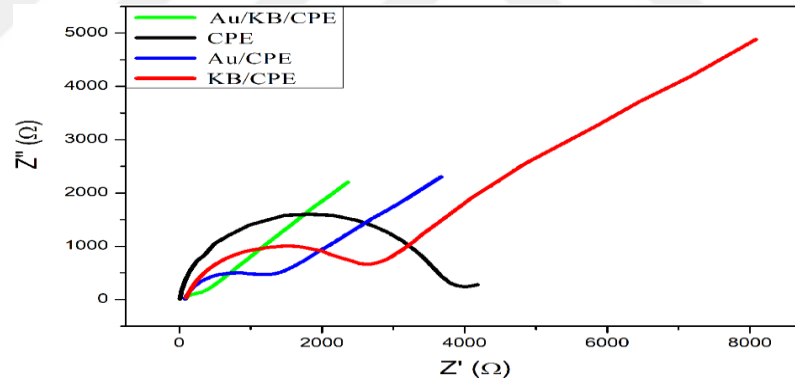
İlk elektrokimyasal karakterizasyon, elektrotların döngüsel voltametrik yanıtının farklı tarama hızlarında 5,0 mM ferrisiyanür çözeltisi içinde kaydedilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Ferrisiyanürün anodik pik akımı ile tarama hızının karekökü arasındaki doğrusal ilişki, difüzyon kontrollü elektrot sürecini göstermektedir. Daha

sonra, elektrokimyasal yüzey alanı (ESA), 5.0 mM ferrosiyanürün anodik pik akımı ile tarama hızının karekökü arasındaki ilişki kullanılarak Randles-Sevcik denkleminde (“Denk. 5.9”) göre hesaplanmıştır “(Ozdokur, 2020).”

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C^* v^{1/2} \quad (5.9)$$

Burada A terimi elektroaktif yüzey alanını (cm^2), D difüzyon katsayısını (25°C 'de $6,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C^* $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (5,0 mM) nin konsantrasyonunu ve v tarama hızını (V s^{-1}). CPE, KB/CPE, Au/CPE ve Au/KB/CPE'nin elektrokimyasal yüzey alanları sırasıyla 0,0765; 0,854; 0,897 ve $1,023 \text{ cm}^2$ olarak hesaplanmıştır.

Elektrotların yüzey direncinin karşılaştırılması için elektrokimyasal empedans spektroskopik ölçümler yapılmıştır. Redoks probu olarak 5,0 mM ferrosiyanür ve 100 mM potasyum klorür içeren ferrisiyanür çözeltisi kullanılmış ve frekans 0,05 ile 50.000 Hz arasında değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar bir model RC devresine yerleştirilmiş ve Şekil 5.25'de verilmiştir.



Şekil 5.25. Yalın CPE, KB/CPE, Au/CPE ve Au/KB/CPE nin 0,05-50.000 Hz frekans aralığındaki elektrokimyasal empedans spektrumu

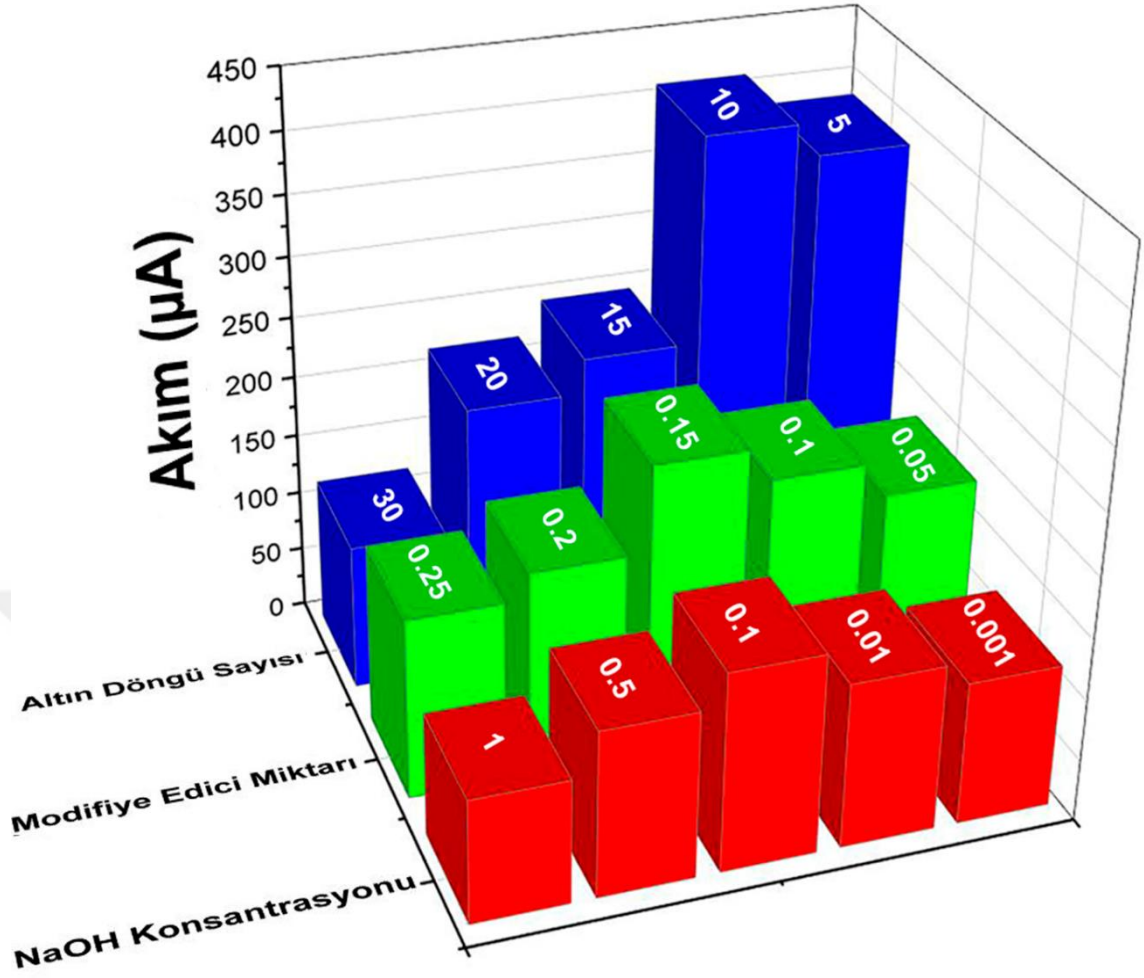
Yalın ve modifiye elektrotların yük transfer dirençleri sırasıyla CPE, KB/CPE, Au/CPE ve Au/KB/CPE elektrotlar için 3.725, 2.758, 1.280 ve 88Ω olarak ölçülmüştür. Elektrot yüzeyi BiFeO_3 ile modifiye edildiğinde, yarıçapda azalma gözlenmiştir. Bu durum yüzey direncinin azaldığını göstermektedir. Ayrıca, yüzeyin Au nanoparçacıklarla dekore edilmesi, daha hızlı elektron transfer kinetiği nedeniyle yüzey direncini azaltmıştır. Elektrotun özellikleri elektrodun modifikasyonu sonucunda giderek artmaktadır, Buda, Au/KB/CPE elektrotunun, yüksek ESA'sı ve düşük yük transfer direnci nedeniyle elektrokatalitik uygulama için iyi bir seçim olduğu görülmektedir

5.14. ORR Çalışmaları

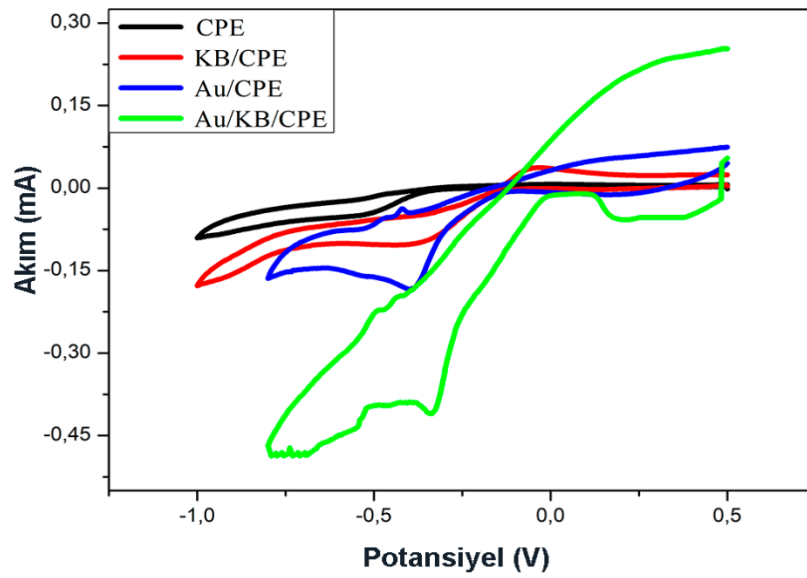
Oksijenin sulu çözeltilerdeki indirgenmesi, elektrokatalizde çok önemli bir reaksiyon olduğundan, K-BiFeO₃'ün elektrokatalitik performansı, bu reaksiyonun alkali ortamda kullanılması ile test edilmiştir. İlk olarak, elektrot yapımında kullanılan modifiyer miktarı optimize edilmiştir. Daha sonra, elektrot yüzeyinin modifikasyonunda kullanılan, döngü sayısı ve hücre parametresi olarak NaOH konsantrasyonu, potansiyel ve akım değerleri aracılığıyla optimize edilmiştir. Genel optimizasyon parametreleri Şekil 5.25'de verilmiştir. Şekil 5.26'dan izlenebileceği gibi, KB/CPE elektrotunun K-BiFeO₃ yükü, Au nanoparçacıklarının 5 döngü dekorasyonundan sonra %5,0 ila %25 ağırlık yüzdesi aralığında test edilmiştir.

ORR pik akımının, elektrot üretiminde kullanılan modifiyer miktarının 5'ten 15'e yükselmesiyle arttığı ve bu değerden sonra a platoya ulaştığı gözlemlendi. Bu sonuçlar, muhtemelen yüzeydeki aktif bölgelerin sayısının %15'e kadar artmasından kaynaklanırken, daha yüksek miktardaki modifiyer kullanımının yüzey doygunluğu nedeniyle aktif bölge sayısının artmasından kaynaklanmaktadır. Biriktirme döngü sayısı, modifiye elektrotların morfolojisini, depozit kalınlığını ve elektrokimyasal performansını etkiler (Rusi ve Majid, 2016). Au nanoparçacık biriktirmede kullanılan döngü sayısı 5 ila 30 döngü arasında değiştirilmiş ve en iyi sonuçlar 15 döngüde elde edilmiştir. NaOH konsantrasyonu 0,001 ile 1,000 M arasında değişmiştir, ORR'ye ait pik, 0,1 M'ye kadar artan NaOH konsantrasyonu ile artmıştır, ancak NaOH'nin daha yüksek konsantrasyonu, OH⁻ iyonlarının O₂ ile rekabeti nedeniyle pik akımında bir düşüşe neden olmuştur. 0,1 M NaOH için en iyi sonuçlar elde edildiğinden, bu değer optimum olarak seçilmiş ve sonraki deneyler için kullanılmıştır. Modifikasyon işlemindeki her adımın etkisini göstermek için, yalnız CPE, KB/CPE, Au/CPE ve Au/KB/CPE'nin ORR sinyali alkali ortamda kaydedildi ve karşılık gelen döngüsel voltamogramlar Şekil 5.27'de verildi.

Altın nanoparçacıklarla daha fazla dekore etme, ORR potansiyeli anodik yöne doğru kaydırırken 15 kat akım artışına yol açmıştır. Ayrıca Au/KB/CPE'nin ORR pik akımı Au/CPE daha yüksek bulunmuştur, ayrıca ORR pik potansiyeli Au/CPE'ye göre 50 mV pozitif yöne kaydırıldı. Au/KB/CPE tarafından elde edilen ORR sinyalindeki pik akım yükselmesi ve potansiyel kayma, yalnızca yüksek yüzey alanından ve hızlı elektron transfer kinetiğinden değil, aynı zamanda metal oksit ve metal nanoparçacıklar arasındaki hiper-hipo d orbital çekiminden kaynaklanmıştır (Yavuz vd., 2015).



Şekil 5.26. Altın nanoparçacık biriktirmede kullanılan değiştirici miktarı, döngü sayısı ve NaOH konsantrasyonunun ORR pik akımına etkisi

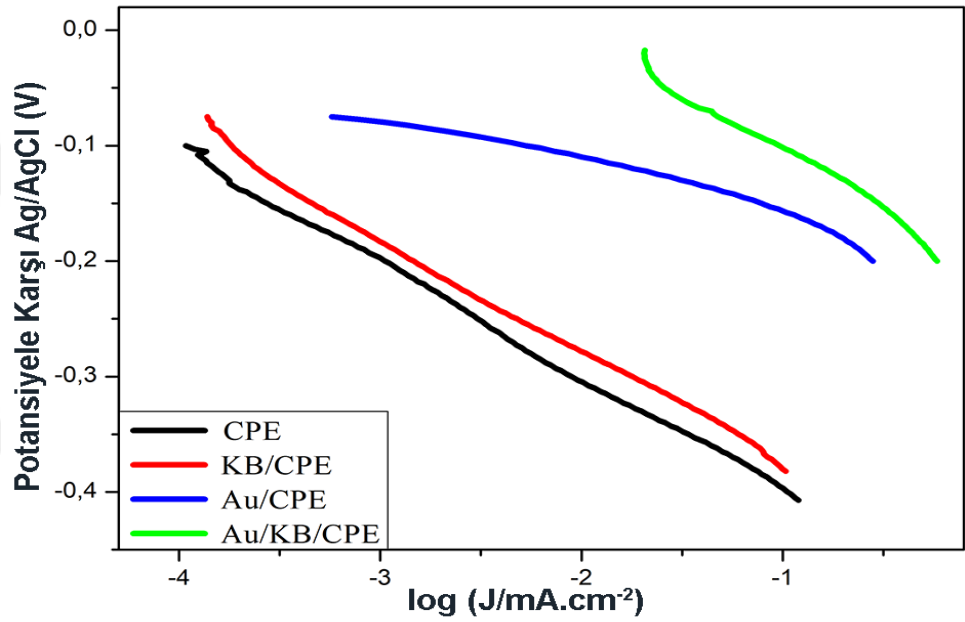


Şekil 5.27. O₂ doymuş 0.1 M NaOH çözeltisi içinde yalın CPE, KB/CPE, Au/CPE ve Au/KB/CPE'nin karşılaştırmalı döngülü voltamogramları, 50 mVs⁻¹ tarama hızında kaydedilmiştir

Katalizörün Tafel eğimi, mümkün olan basamaklar ve hız belirleyici adımlar dahil olmak üzere ORR mekanizması hakkında bilgi vermiştir. Daha küçük Tafel eğimleri daha güçlü katalitik aktiviteyi vermiştir (Li vd., 2020). ORR'ye yönelik elektrokatalitik aktivitenin daha fazla incelenmesi, aşağıda verilen Tafel denklemi kullanılarak elde edilmiştir;

$$\eta = a + b \log j, \quad (5.10)$$

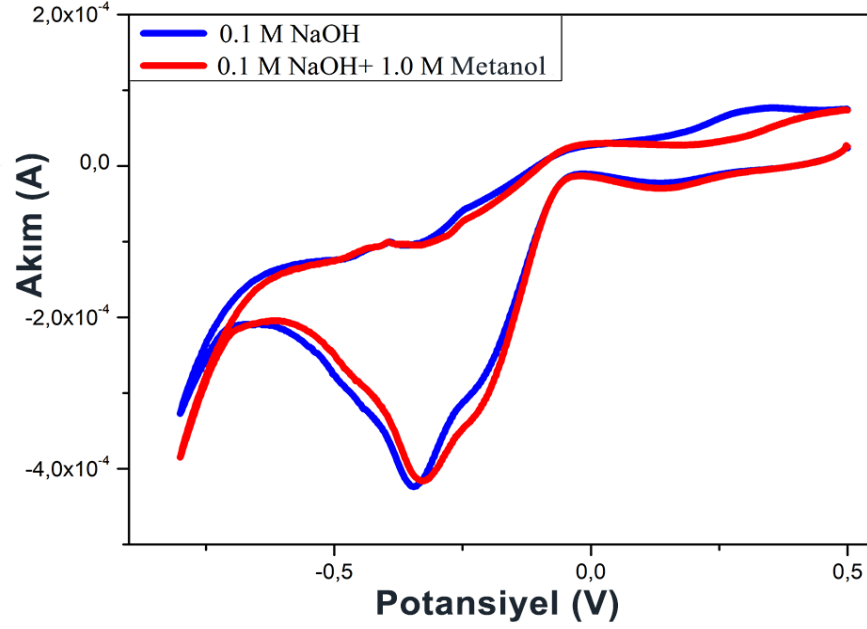
burada Tafel eğimi b ve akım yoğunlukları, pik akımı elektrotun elektrot geometrik alanına ($0,07068 \text{ cm}^2$) bölünerek hesaplanmış ve Şekil 5.28'de verilmiştir.



Şekil 5.28. 2 mVs^{-1} tarama hızında kaydedilen ORR verilerinden elde edilen yalın CPE, KB/CPE, Au/CPE ve Au/KB/CPE'nin Tafel grafiği

Tafel eğimi, Tafel grafiğinin doğrusal kısmından hesaplanmıştır. Tafel eğimleri, yalın CPE, KB/CPE, Au/CPE ve Au/KB/CPE için sırasıyla $-0,046$ ile $-0,106$, V dec^{-1} arasında değişmiştir (Kocak, 2018; Li, 2020; Nunes, 2020). Au/CPE ve Au/KB/CPE için farklı eğime sahip iki Tafel bölgesi ayırt edilebilir. Sırasıyla Au/CPE ve Au/KB/CPE için Tafel eğimleri yüksek potansiyel bölgesinde -87 mV dec^{-1} ve -78 mV dec^{-1} ve düşük potansiyel bölgesinde -106 mV dec^{-1} dir. Benzer şekilde Au nanopartikülleri üzerindeki ORR için Tafel eğimleri daha önce bildirilmiştir (Vázquez-Huerta vd., 2010). Öte yandan Matter ve diğerleri KOH ortamında ticari platin katalizörün Tafel eğimini ölçmüş ve -70 mV dec^{-1} olarak hesaplamıştır. Au/KB/CPE elektrotunun Tafel eğimi -78 mV dec^{-1} olarak hesaplandığından, Au/KB/CPE elektrotunun ORR'ye doğru elektrokatalitik aktivitesi, alkali ortamda Pt/C'ninkinden biraz daha düşük bulundu (Jukk vd., 2013). Geliştirilen

elektrotun metanol direnci, 0,1 M NaOH çözeltisi içinde 1 M metanolün olup olmamasına göre ORR sinyali kaydedilerek test edilmiştir. Şekil 5.29'dan takip edilebileceği gibi, metanol ilavesi, ORR'nin pik sinyalinin potansiyel ve akım değerlerini etkilememiştir. Dolayısıyla, elde edilen elektrot metanollü ortamda kararlı kabul edilmektedir.

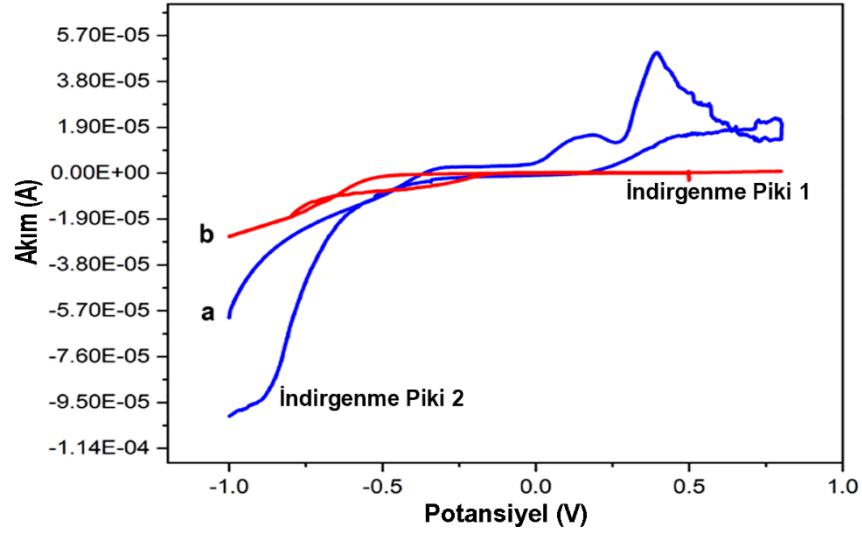


Şekil 5.29. 1,0 M Metanol varlığında ve yokluğunda O₂ ile doymuş 0,1 M NaOH çözeltisi içinde Au/KB/CPE'nin karşılaştırmalı döngülü voltamogramları

5.15. BiFeO₃ Modifiye CPE

5.15.1. BiFeO₃'in sensör yapımında kullanımı

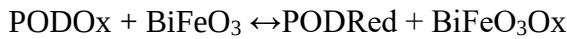
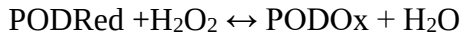
İlk elektrokimyasal çalışmalar, CPE-B elektrodunun karakterizasyonunu belirlemek için ayrıldı. pH 5,0 tampon çözeltisi içinde BiFeO₃'ün kararlı durum döngüsel voltammogramları Şekil 5.30'da verilmiştir. Şekil.5.30'a göre -0,8 V'deki büyük pik elektrottaki BiFeO₃ indirgenmesine bağlanabilir (Sarkar ve Khan, 2018). Buna göre, amperometrik biyosensör ölçümleri için olası bir çalışma potansiyeli olarak -0,8 V seçilmiştir.



Şekil 5.30. 50 mV/s tarama hızı ile O₂ içermeyen pH 5,0 Ac⁻/AcH çözelti elde edilen CPE (a) ve CPE-B (b) elektrotunun döngülü voltammogramları

5.16. CPE-B'nin Biyosensör Uygulaması

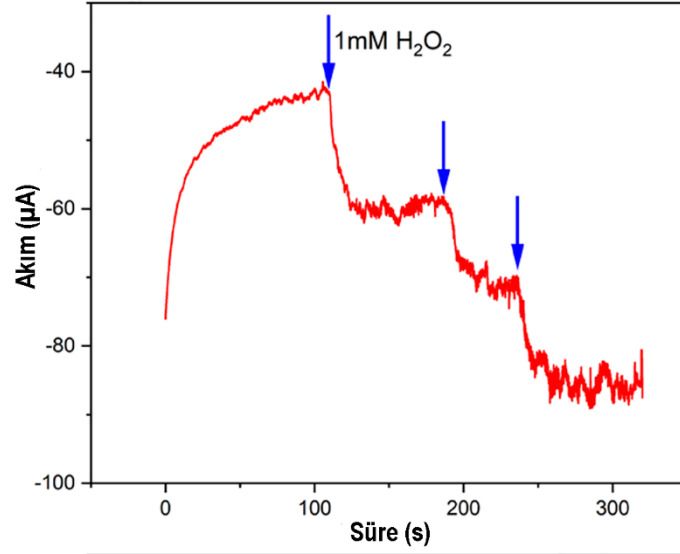
Üretilen elektrotun biyosensör performansı, 1,0 mM olacak şekilde pH 5,0 Ac⁻/AcH içeren hücreye hidrojen peroksit ilavesiyle incelendi. Üretilen elektrotun kronoamperometrik tepkisi -0,8 V'de izlendi ve Şekil 5.31'de verildi. Hidrojen peroksit ilavesinden sonra enzimatik reaksiyon meydana geldi ve pik akımı buna göre bir artış verdi. H₂O₂ saptaması için olası mekanizma şu şekilde ifade edilebilir;



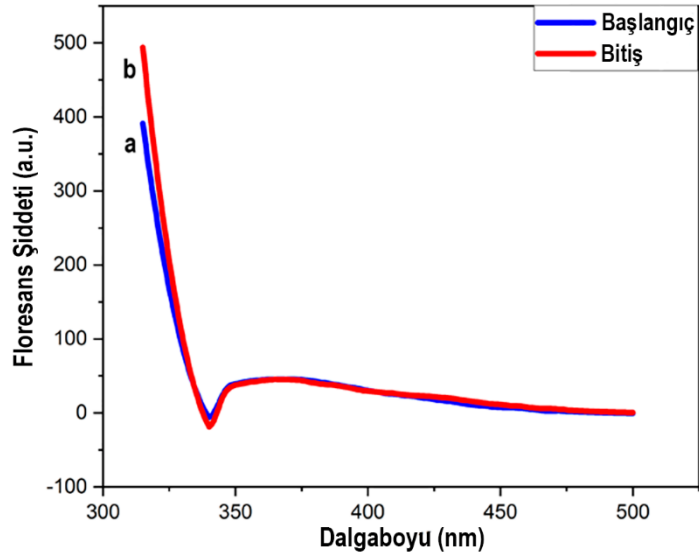
Balçim ve diğerleri tarafından yayınlanan çalışmaya göre Balçim vd. (2020) biyosensör işlemi sırasında hidroksil radikalının oluşup oluşmadığını belirlemek için daha ileri mekanik çalışmalar yapılmıştır. İşlem, hidroksil radikallerinin varlığında tereftalik asidin 2-hidroksitereftalik aside dönüştürülmesine dayanır. Moleküler floresans spektroskopisi, tereftalik asidin floresans sinyalinin olmadığı yerde 2-hidroksitereftalik asit konsantrasyonunun takip edilmesi için kullanıldı.

Geliştirilen biyosensör 5 mM tereftalik asit ve 1 mM H₂O₂ varlığında 10 dakika çalıştırıldıktan sonra ilk ve son çözeltilerin floresansı ölçüldü. Elde edilen floresans spektrumu Şekil 5.32'de verildi. Neredeyse ilk ve son çözeltiler için benzer floresans

spektrumu elde edilmesi nedeniyle biyosensör sürecine eşlik eden hidroksil radikalının olmadığı sonucuna varılabilir.



Şekil 5.31. Geliştirilen biyosensörün kronoamperometrik eğrisi, -0,8 V'ta 3 ardışık 1 mM H₂O₂ ilavesi için elde edilmiştir



Şekil 5.32. Uyarma dalga boyunun 315 nm olduğu ve emisyon spektrumunun 315 ile 500 nm arasında kaydedildiği biyosensör işleminden önce (a) ve sonra (b) 5 mM tereftalik asit çözeltisinin floresans spektrumu

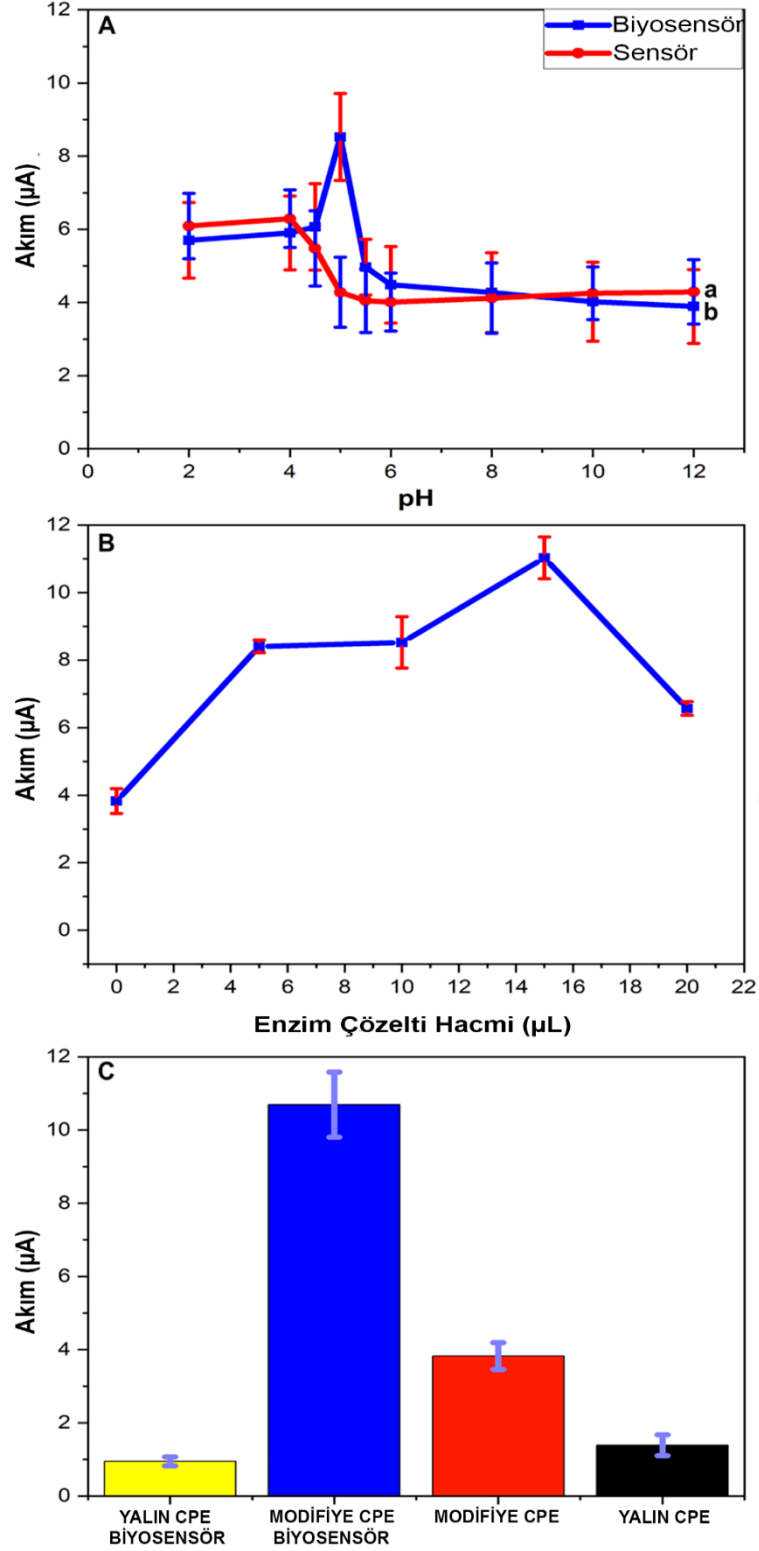
Bu mekanizma göz önüne alındığında, çalışma potansiyeli -0,6 ile -0,9 V arasında değişti, -0,8V en iyi sonucu verdi ve daha sonraki deneyler için kullanıldı. Çalışma elektrot üretiminde kullanılan katalizör miktarı genellikle analite yönelik elektrot yanıtını etkiler (Cubuk vd., 2019). BiFeO₃ içeren biyosensör %2,0 ile %15,0 ve %10 (w/w) arasında değişen en iyi sonuçları verdi ve daha sonraki deneylerde kullanıldı. Tampon sisteminin

pH'ı enzim mikro ortamını etkilediğinden, Özdokur vd. (2014) pH'ın biyosensör yanıtı üzerindeki etkisi pH 4,5 – 6,0 aralığında Ac⁻/AcH tampon çözeltileri incelenmiştir. pH 5,0 en iyi sonucu verdi (Bkz. Şekil 5.33A) ve sonraki deneyler için kullanıldı. Önceki literatürlerde daha yüksek optimum pH'lar kaydedilmesine rağmen, optimum pH'daki asidik kayma, elektrot yapımında kullanılan BiFeO₃ yanıtına ve enzim kaynağına da bağlanabilir. Biyosensör performansını etkileyebilecek diğer bir parametre kullanılan enzim miktarıdır. Daha az miktarda enzim kütlesi, düşük duyarlılıktan sorumluyken, yüksek miktardaki kütle, analitin elektrot yüzeyine transferini engelleyebilen kalın biyofilm üretir. Enzim miktarının 0,1 mM H₂O₂ tepkisi üzerindeki etkisi Şekil 5.33B'de verilmiş ve biyosensör yapımı sırasında 15 µL enzim çözeltisi kullanılarak optimum değer gözlenmiştir. BiFeO₃'ün biyosensör performansı üzerindeki katalitik etkisini vurgulamak için, sade CPE biyosensörün tepkisi ve POD enzimsiz sensörü (kimyasal sensör) karşılaştırmak için hazırlandı. Üretilen elektrotların 1,0 mM H₂O₂'ye tepkisi Şekil 5.33C'de verilmiştir ve biyosensör yapısı için BiFeO₃ kullanılması, sade CPE biyosensör ve 3 kat CPE-B kimyasal sensöre göre akımı 10 kat arttırmıştır.

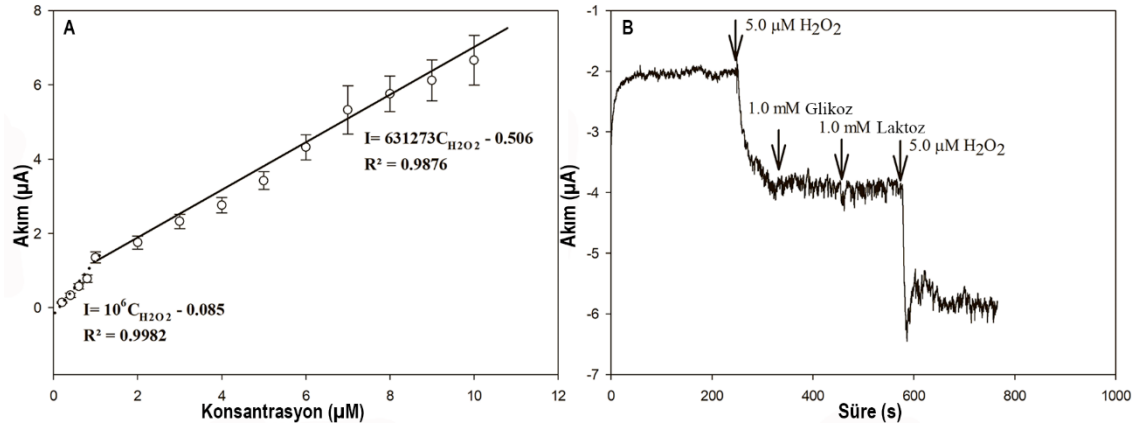
Optimizasyon çalışmalarından sonra üretilen biyosensörün analitik performansı test edildi. Biyosensörün doğrusallığı 2,0 10⁻⁷ ila 1,0 10⁻⁵ M konsantrasyon aralığı arasında test edildi ve bu aralıkta iki doğrusal aralık bulundu (Bkz. Şekil 5.34A). Doğrusal denklemler sırasıyla, $I = 10^6 C_{H_2O_2} - 0.085$ ($R^2 = 0,9986$) ve $I = 631273 C_{H_2O_2} + 0.506$ ($R^2 = 0,9876$) için 2,0 10⁻⁷ – 1,0 10⁻⁶ M ve 1,0 10⁻⁶ – 1,0 10⁻⁵ M konsantrasyon aralıkları için hesaplandı. Saptama sınırı ve nicelik sınırı, görsel bir metot kullanılarak sırasıyla, 7,0 10⁻⁸ M (2,7 µg L⁻¹) ve 2,0 10⁻⁷ M (8,7 µg L⁻¹) olarak bulundu. Biyosensörün tekrarlanabilirliği, yedi 2,0 10⁻⁷ M H₂O₂ numunesi analiz edilerek test edildi ve ölçümlerin bağıl standart sapması (% RSD) bu konsantrasyon için %19,3 olarak kullanılarak, biyosensörün doğruluğu LOQ seviyesinde katım yapılmış bir örnek test edildi ve doğruluk% 81,2 olarak bulundu. Olası 200 kat glikoz ve laktoz girişimleri test edildi ve bu konsantrasyonlar için hiçbir girişim gözlenmedi.

Biyosensörün stabilitesi 10 gün boyunca test edildi ve sonuçlar t testi yardımıyla değerlendirildi. Test sonuçlarına göre% 95 güven aralığında 1. ve 10. günler arasında istatistiksel fark olmadığı tespit edilmiştir. Elektrotun performansı literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldı (Shi, 2008; Senel, 2010; Lata, 2012; Kacar, 2014; Wu, 2018; Liu, 2019). Tablo 5.4'den de görülebileceği gibi, sadece duyarlılık diğer çalışmalarla

karşılaştırılabilir değil, aynı zamanda zahmetsiz ve geliştirilen sensöre göre ucuz hazırlanması, önerilen sensörü umut verici kılmaktadır.



Şekil 5.33. Biyosensör performansı üzerinde pH (A), enzim yükü (B) ve (C) 0,1 mM H_2O_2 için CPE biyosensör, geliştirilmiş biyosensör ve $BiFeO_3$ modifiye CPE elektrotlarının elektrot performanslarının karşılaştırılması



Şekil 5.34. (A) $2,0 \cdot 10^{-7}$ ile $1,0 \cdot 10^{-5}$ M H_2O_2 konsantrasyon aralığında elde edilen kalibrasyon eğrileri ve **(B)** İnterferans çalışması için kronoamperometrik eğri

Tablo 5.4. Geliştirilmiş sensör performansının literatür ile karşılaştırılması

Elektrot bileşim	Enzim	Lineer Aralık (mM)	Sensitivite	LOD (µM)	Ref.
^a GC/poly(GMA-co-VFc)	HRP	2,0-30,0	-	2,600	Şenel, 2010
^b GDE/NiONPs/cMWCNT/PA NI	HRP	0,003-0,7	$3,3 \text{ mA} \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	0,200	2012, Lata
^c GC/Co ₃ O ₄ /MWCNTs	HRP	0,00074-0,019	-	0,740	Kaçar 2014
^d AAO/ PTHNWs-nano-Au	HRP	0,0005-13,0	$0,168 \text{ mA} \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	0,300	Shi 2008
^e PdCu/CB/GCE	Enzim siz	0,0004 – 5,0	-	0,054	Liu, 2019
^f Co-NC-600-5	Enzim siz	0,001–30	$0,235 \text{ mA} \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	0,143	Wu, 2018
^g CPE/BiFeO ₃	Tere peroksi daz	0,0002-0,05	$0,142 \text{ mA} \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	0,080	Bu çalışm a

^apoli(glisidil metakrilat-ko-vinilferrosen) (poli(GMA-ko-VFc)) film.

^bAltın disk elektrot/nikel oksit nanopartiküller/karboksilatlı çok duvarlı karbon nanotüpler/polianilin

^cCo₃O₄ nanoparçacıkları ve çok duvarlı karbon nanotüp

^dAnodik alüminyum oksit Poli-tiyonin nanotel//nano-Au

^e Karbon siyahı ve bimetalik PdCu modifiyeli GCE

^f Co nanopartiküllerle kaplı azot katkıli mezo gözenekli karbon kompozitleri

5.17. Örnek Uygulama

Geliştirilen biyosensörün performansı gerçek numune analizi ile test edildi. Süt örnekleri başka bir yerde açıklandığı gibi hazırlandı. H_2O_2 içeriği için analiz edilen numuneler LOD değeri altında bulundu. Daha sonra numunelere farklı konsantrasyonlarda katım yapılmış ve sonuçlar Tablo 5.5'de verilmiştir. Tablo 5.5'e göre tatmin edici geri kazanım değerleri elde edildiği için üretilen biyosensör, süt numunelerindeki H_2O_2 analizinde hassas, seçici ve doğru olarak kullanılabilir.

Table 5.5. Üretilen biyosensörün örnek uygulama sonuçları

Örnek	Eklenen	Bulunan	% Geri kazanım
Süt-1	$1,0 \cdot 10^{-6}$ M	$0,79 \cdot 10^{-6}$ M	79,0
Süt-2	$1,0 \cdot 10^{-4}$ M	$9,65 \cdot 10^{-5}$ M	96,5
Çilekli süt	$1,0 \cdot 10^{-6}$ M	$0,81 \cdot 10^{-6}$ M	81,0
Kakaolu süt	$1,0 \cdot 10^{-6}$ M	$0,84 \cdot 10^{-6}$ M	84,0

6. SONUÇLAR

20-40 nm boyutlarında ve ferromanyetik özellikli perovskit yapılı BiFeO_3 nanopartikülleri, H_2O_2 biyosensörünün hazırlanmasında tere peroksidazın adsorpsiyonu için iyi biyouyumluluğa sahip sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. BiFeO_3 nanopartikülleri, elektrot yüzeyi ile peroksidazın aktif bölgeleri arasındaki elektron transferini kolaylaştırmak için önemli bir sinerjetik etki gösteren bir karbon pasta elektrotunun yapısında bir değiştirici olarak başarıyla kullanılmıştır. Bilindiği üzere bu çalışma, perovskit yapılı BiFeO_3 nanopartiküllerinin biyosensör üretiminde elektrot değiştirici olarak kullanımı ile ilgili ilk rapordur ve tere peroksidazı da ilk kez bir biyosensörde kullanılmıştır. Üretilen biyosensör sırasıyla, $7,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ ($2,7 \mu\text{g L}^{-1}$) ve $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ($8,7 \mu\text{g L}^{-1}$) saptama ve nicelik sınırı ile geniş bir doğrusal yanıt aralığı ($2,0 \cdot 10^{-7}$ ile $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) olarak ortaya konulmuştur. Önerilen H_2O_2 biyosensörün duyarlılığı ve kararlılığı, önceki raporların çoğundan çok daha iyidir. Önerilen biyosensör, H_2O_2 tespiti için gerçek süt numuneleri kullanılarak daha da test edilmiş ve umut verici sonuçlar ortaya konulmuştur. Bu çalışmada elde edilen veriler, yalnızca geliştirilen biyosensörün gıda ve diğer alanlarda H_2O_2 tespitinde büyük potansiyele sahip olduğunu göstermekle kalmamış, aynı zamanda BiFeO_3 ve tere peroksidaz kullanarak biyosensör geliştirmeye odaklanan birçok başka araştırmaya da öncülük edecektir.

Ferromanyetik kaolin- BiFeO_3 nanokompozit sentezlendi, karakterize edildi ve UVA, görünür ve güneş ışığı radyasyonu altında RhB'nin fotobozunması için değerlendirilmiştir. Kaolin- BiFeO_3 nanokompoziti, genişletilmiş yüzey alanından kaynaklanan BiFeO_3 nanoparçacıkları ve kaolin ile karşılaştırıldığında, artan fotokatalitik aktivite göstermiştir, bu da kaolin platformunun eklenmesiyle birlikte artan adsorpsiyon kabiliyeti ve BiFeO_3 nanoparçacıklarının agregasyonunun azalmasının yanı sıra bastırılmış hol-elektron rekombinasyon işlemi göstermiştir. Elde edilen nanokompozit, dış manyetik alan altında iyi kararlılık, yüksek tekrar kullanılabilirlik ve kolay ayrılabilirlik sergilemiştir. Ayrıca yüksek verimli $\text{Au/BiFeO}_3/\text{kaolin}$ elektrokatalitik yüzey hazırlanmış ve detaylı olarak karakterize edilmiştir. Hazırlanan elektrot, yalın CPE elektrotuna göre 15 kat daha fazla tepki göstermiş ve elde edilen sinyal alkali ortamda metanol ilavesine karşı direnç göstermiştir. Bu çalışma, sularda ve yakıt hücresi uygulamalarında kirleticilerin pratik olarak bozunmasında nanopartikül/kil bazlı fotokatalizörler ve elektrokatalizörler geliştirmek için yeni bir yaklaşım sunmuştur.

KAYNAKLAR

- Abisegapriyan, K.S., Raj, N.P.M.J., Alluri, N.R., Chandrasekhar, A. and Kim, S.-J. (2020) "All in one transitional flow-based integrated self-powered catechol sensor using BiFeO₃ nanoparticles", *Sensor Actuators B Chemistry*, 320, 128417.
- Abukhadra, M.R., Helmy, A., Sharaf, M.F., El-Meligy, M.A. and Soliman, A.T.A. (2020) "Instantaneous oxidation of levofloxacin as toxic pharmaceutical residuals in water using clay nanotubes decorated by ZnO (ZnO/KNTs) as a novel photocatalyst under visible light source", *Journal of Environmental Management*, 271, 111019.
- Ain, Q.U., Rasheed, U., Yaseen, M., Zhang, H. and Tong, Z. (2020) "Superior dye degradation and adsorption capability of polydopamine modified Fe₃O₄-pillared bentonite composite", *Journal of Hazardous Materials*, 397, 122758.
- Altay, A., Koktepe, T., Durmaz, L., Topal, F., Gulçin, I. and Koksall, E. (2018) "Purification and selected biochemical properties of peroxidase from cress (*Lepidium sativum* sub sp. *sativum*)", *International Journal of Food Properties*, 21 (1), 2610-2621.
- An, J., Zhu, L., Wang, N., Song, Z., Yang, Z., Du, D. and Tang, H. (2013) "Photo-Fenton like degradation of tetrabromobisphenol A with graphene ABiFeO₃ composite as a catalyst", *Chemical Engineering Journal*, 219, 225–237.
- Ansari, A.A., Solanki, P.R. and Malhotra, B.D. (2009) "Hydrogen peroxide sensor based on horseradish peroxidase immobilized nanostructured cerium oxide film", *Journal of Biotechnology*, 142, 179–184.
- Asencios, Y.J.O., Quijo, M.V., Marcos, F.C.F., Nogueira, A.E., Rocca, R.R. and Assaf, E.M. (2019) "Photocatalytic activity of Nb heterostructure (NaNbO₃/Na₂Nb₄O₁₁) and Nb/clay materials in the degradation of organic compounds", *Solar Energy*, 194, 37–46.
- Bajpai, O.P., Mandal, S., Ananthakrishnan, R., Mandal, P., Khastgir, D. and Chattopadhyay, S. (2018) "Structural features, magnetic properties and photocatalytic activity of bismuth ferrite nanoparticles grafted on graphene nanosheets", *New Journal of Chemistry*, 42, 10712-10723.
- Baldir, V., Yadav, N., Bia, N., Graillot, A., Loubat, C., Singh, S., Karakoti, A.S. and Berret, J.F. (2020) "Polymer-Coated Cerium Oxide Nanoparticles as Oxidoreductase-like Catalysts", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12,37, 42056-42066.
- Baqiah, H., Talib, Z.A., Shaari, A.H., Tamchek, N. and Ibrahim, N.B. (2018) "Synthesis, optical and magnetic behavior of (BiFeO₃)_{1-x}(α -Fe₂O₃)_x nanocomposites", *Materials Science & Engineering B*, 231, 5-10.
- Barbosa, L.V., Marçal, L., Nassar, E. J., Calefi, P. S., Vicente, M. A., Trujillano, R., Rives, V., Gil, A., Korili, S. A., Ciuffi, K.J. and de Faria, E.H. (2015)

- “Kaolinite-titanium oxide nanocomposites prepared via sol-gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation” *Catalysis Today*, 246, 133-142.
- Basavarajappa, P.S., Seethya, B.N.H., Ganganagappa, N., Eshwaraswamy, K.B. and Kakarla, R.R. (2018) “Enhanced Photocatalytic Activity and Biosensing of Gadolinium Substituted BiFeO₃ Nanoparticles”, *ChemistrySelect*, 3, 9025-9033.
- Bello, O.S, Alabi, E.O., Adegoke, K.A., Adegbayega, S.A., Inyinbor, A.A. and Dada, A.O. (2020) “Rhodamine B dye sequestration using Gmelina aborea leaf powder”, *Heliyon*, 5, e02872.
- Beltrán-Gastélum, M., Salazar-Gastélum, M. I., Flores-Hernández, J. R., Botte, G. G., Pérez Sicaños, S., Romero-Castañón, T., Reynoso-Soto, E. and Félix-Navarro, R. M. (2019) “Pt-Au nanoparticles on graphene for oxygen reduction reaction: Stability and performance on proton exchange membrane fuel cell”, *Energy*, 181, 1225-1234.
- Belver, C., Bedia, J. and Rodriguez, J.J. (2015) “Titania–clay heterostructures with solar photocatalytic applications”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177, 278–287.
- Belver, C., Han, C., Rodriguez, J. J. and Dionysiou, D. D. (2017) “Innovative W-doped titanium dioxide anchored on clay for photocatalytic removal of atrazine”, *Catalysis Today*, 280, 21-28.
- Bharathkumar, S., Sakar, M., Archana, J., Navaneethan, M. and Balakumar, S. (2021) “Interfacial engineering in 3D/2D and 1D/2D bismuth ferrite (BiFeO₃)/ Graphene oxide nanocomposites for the enhanced photocatalytic activities under sunlight” *Chemosphere*, 284, 131280.
- Bhoi, Y.P. and Mishra, B.G. (2018) “Photocatalytic degradation of alachlor using type-II CuS/BiFeO₃ heterojunctions as novel photocatalyst under visible light irradiation”, *Chemical Engineering Journal*, 344, 391–401.
- Bokare, A.D., Chikate, R.C., Rode, C.V. and Paknikar, K.M. (2008) “Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 79(3), 270-278.
- Boyles, C. and Schmidtke Sobek, S. J. (2020) “Photostability of organic red food dyes”, *Food Chemistry*, 315, 126249.
- Caglar, B. (2012) “Structural characterization of kaolinite-nicotinamide intercalation composite”, *Journal of Molecular Structure*, 1020, 48-55.
- Caglar, B., Guner Keles, E., Keles, K., Ozdokur, 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 Sciences*, 83, 122-136.

- Caglar, B., Icer, F., Ozdokur, K. V., Caglar, S., Ozdemir, A. O., Guner Keles, E., Beser, B. M., Altay, A., Cırak, C., Dogan, B. and Tabak, A. (2021) “A novel amperometric H_2O_2 biosensor constructed by cress peroxidase entrapped on BiFeO_3 nanoparticles”, *Materials Chemistry and Physics*, 262, 124287.
- Caglar, B., Guner Keles, E., Ozdokur, K. V., Ozdemir, A. O., Icer, F., Caglar, S., Dogan, B., Beser, B. M., Cırak, C., Tabak, A. and Ersoy, S. (2021) “Application of BiFeO_3 and Au/BiFeO_3 decorated kaolinite nanocomposites as efficient photocatalyst for degradation of dye and electrocatalyst for oxygen reduction reaction”, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 418, 113400
- Campos-Martin, J.M., Blanco-Brieva, G. and Fierro, J.L. (2006) “Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process”, *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 6962-6984.
- Canbay, E., Sahin, B., Kıran, M. and Akyılmaz, E. (2015) “MWCNT–cysteamine–Nafion modified gold electrode based on myoglobin for determination of hydrogen peroxide and nitrite”, *Bioelectrochemistry*, 101, 126-131.
- Chakrabarti, K., Das, K., Sarkar, B. and De. S. K. (2011) “Magnetic and dielectric properties of Eu-doped BiFeO_3 nanoparticles by acetic acid-assisted sol-gel method”, *Journal of Applied Physics*, 110, 103905.
- Chakrabarti, S. and Dutta, B.K. (2004) “Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst” *Journal of Hazardous Materials*, 112 (3), 30, 269-278.
- Che, X., Yuan, R., Chai, Y., Ma, L., Li, W. and Li, J. (2009) “Hydrogen peroxide sensor based on horseradish peroxidase immobilized on an electrode modified with DNA-L-cysteine-gold-platinum nanoparticles in polypyrrole film”, *Microchimica Acta*, 167, 159-165.
- Chen, J., Wang, Z., Mao, J., Liu, C., Chen, Y., Lu, Z. and Feng, S.P. (2020) “Bimetallic Ag-Cu Nanosheets Assembled Flower-like Structure for Oxygen Reduction Reaction”, *Journal of Alloys and Compounds*, 157379.
- Cheng, X., Huang, L., Yang, X., Elzatahry A.A., Alghamdi, A. and Deng, Y. (2019) “Rational design of a stable peroxidase mimic for colorimetric detection of H_2O_2 and glucose: A synergistic $\text{CeO}_2/\text{Zeolite Y}$ nanocomposite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 535, 425-435.
- Chung, T.H., Meshref, M.N.A., Hai, F.I., Al-Mamun, A. and Dhar, B.R. (2020) “Microbial electrochemical systems for hydrogen peroxide synthesis: Critical review of process optimization, prospective environmental applications, and challenges”, *Bioresource Technology*, 313 123727.
- Cubuk, O., Colak, I., Ozdokur, K.V., Caglar, B., Coldur, F. and Topcu, C. (2019) “Voltammetric detection of chlorite ion using carbon paste sensor modified with N-cetylpyridinium–bentonite”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 99(4), 343-356.

- Çağlar, B. (2008) “Asit aktifleştirilmiş-, metal- ve karışık metal-işli bentonitlerin Bronsted ve Lewis asitliklerinin çeşitli yüzey analiz teknikleriyle incelenmesi”, Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun. 14-15.
- Dai, J.F., Xian, T., Di L.J. and Yang H. (2013) “Preparation of BiFeO₃-Graphene Nanocomposites and Their Enhanced Photocatalytic Activities”, *Journal of Nanomaterials*, 642897.
- Datta, A., Chakraborty, S., Mukherjee, S. and Mukherjee, S. (2017) “Synthesis of carbon nanotube (CNT)-BiFeO₃ and (CNT)-Bi₂Fe₄O₉ nanocomposites and its enhanced photocatalytic properties”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 14(4), 521–531.
- Demir B., (2019) “Tekstil Atıksularındaki Boyar Maddelerin Fotokatalitik Oksidasyon İle Giderimi İçin ZnO Bazlı Katalizörlerin Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul,
- Devi, R., Yadav, S. and Pundir, C.S. (2011) “Electrochemical detection of xanthine in fish meat by xanthine oxidase immobilized on carboxylated multiwalled carbon nano-tubes/polyaniline composite film”, *Biochemistry Engineering of Journal*, 58–59 (58), 148–150.
- Dhanalakshmi, B., Pratap, K., Rao, B.P. and Rao, P.S.V.S. (2016) “Effects of Mn doping on structural, dielectric and multiferroic properties of BiFeO₃ nanoceramics”, *Journal of Alloys Compounds*, 676, 193-201.
- 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” *Applied Catalysis B: Environmental*, 134–135, 46-54.
- Dong, X., Ren, B., Sun, Z., Li, C., Zhang, X., Kong, M., Zheng, S. and Dionysiou, D.D. (2019) “Monodispersed CuFe₂O₄ nanoparticles anchored on natural kaolinite as highly efficient peroxymonosulfate catalyst for bisphenol A degradation”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 253 206–217.
- Dong, X., Sun, Z., Zhang, X., Li, C., Zheng, S. (2018) “Construction of BiOCl/g-C₃N₄/kaolinite composite and its enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 84, 203–211.
- Dror, I., Lea Fink, Weiner, L. and Berkowitz, B. (2020) “Elucidating the catalytic degradation of enrofloxacin by copper oxide nanoparticles through the identification of the reactive oxygen species”, *Chemosphere*, 258, 127266.
- Dursun, S., Koyuncu S.N., Kaya, İ.C., Guzel Kaya, G., Kalem, V. and Akyildiz, H. (2020) “Production of CuO–WO₃ hybrids and their dye removal capacity/performance from wastewater by adsorption/photocatalysis”, *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101390.

- Dutta, D.P., Mandal, B.P., Mukadam, M.D., Yusuf, S.M. and Tyagi, A.K. (2014) “Improved magnetic and ferroelectric properties of Sc and Ti codoped multiferroic nano BiFeO₃ prepared via sonochemical synthesis”, *Dalton Transactions*, 43, 7838-7846.
- Fan, Y., Qin, H., Ye, W., Liu, M., Huang, F. and Zhong, D. (2018) “Improving the stability of methylammonium lead iodide perovskite solar cells by cesium doping”, *Thin Solid Films*, 667, 40-47.
- Fang, W. and Shangguan, W. (2019) “A review on bismuth-based composite oxides for photocatalytic hydrogen generation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 895-912.
- Fei, F., Gao, Z., Wu, H., Wurendaodi, W., Zhao, S. and Asuha, S. (2020) “Facile solid-state synthesis of Fe₃O₄/kaolinite nanocomposites for enhanced dye adsorption”, *Journal of Solid State Chemistry*, 291, 121655.
- Fijałkowska, G., Wiśniewska, M. and Szewczuk-Karpisz, K. (2020) “Adsorption and electrokinetic studies in kaolinite/anionic polyacrylamide/chromate ions system”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603, 125232.
- Filippo, E., Serra, A. and Manno, D. (2009) “Poly(vinyl alcohol) capped silver nanoparticles as localized surface plasmon resonance-based hydrogen peroxide sensor”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 138, 625–630.
- Finkel, T., Serrano, M. and Blasco, M.A. (2007) “The common biology of cancer and ageing”, *Nature*, 448, 767-774.
- Gamboa-Rosales, N.K., Ayastuy, J.L. and Gutiérrez-Ortiz, M.A. (2016) “Effect OF Au in Au–Co₃O₄/CeO₂ catalyst during oxygen-enhanced water gas shift”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 19408-19417.
- Gao, F., Chen, X., Yin, K., Dong, S., Ren, Z., Yuan, F., Yu, T., Zou, Z. and Liu, J.-M. (2007) “Visible-Light Photocatalytic Properties of Weak Magnetic BiFeO₃ Nanoparticles”, *Advanced Materials*, 19(19), 2889-2892.
- Gao, F., Chen, X.Y., Yin, K.B., Dong, S., Ren, Z.F., Yuan, F., Yu, T., Zou, Z.G. and Liu, J.M. (2007) “Visible-Light Photocatalytic Properties of Weak Magnetic BiFeO₃ Nanoparticles”, *Advanced Materials*, 19(19), 2889-2892.
- Gao, G., Tian, Y., Gong, X., Pan, Z., Yang, K. and Zong, B. (2020) “Advances in the production technology of hydrogen peroxide”, *Chinese Journal of Catalysis*, 41(7), 1039-1047.
- Gao, J., Liu, H., Tong, C., Pang, L., Feng, Y., Zuo, M., Wei, Z. And Li, J. (2020) “Hemoglobin-Mn₃(PO₄)₂ hybrid nanoflower with opulent electroactive centers for high-performance hydrogen peroxide electrochemical biosensor”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 307, 127628.
- Gao, Y., Zhang, Z., Li, S., Liu, J., Yao, L., Li, Y. and Zhang, H. (2016) “Insights into the mechanism of heterogeneous activation of persulfate with a clay/iron-based

- catalyst under visible LED light irradiation”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 185, 22–30.
- Ghosh, D. and Bhattacharyya, K.G. (2002) “Adsorption of methylene blue on kaolinite” *Applied Clay Science*, 20, 295-300.
- Gnanaprakasam, P., Gowrisankar, A., Senthilkumar, S., Murugadoss, A., Selvaraju, T. and Mangalaraja, R. V. (2021) “One pot in situ synthesis of nano Au–Pd core-shells embedded on reduced graphene oxide for the oxygen reduction reaction”, *Materials Science and Engineering: B*, 264, 114924.
- Gobi, K.V. and Ramaraj, R. (1998) “Multistep one-electron photoelectrocatalytic reduction of oxygen at tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-incorporated Nafion®- and clay-coated electrodes in the presence of macrocyclic cobalt(III) complexes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 449(1-2), 81–89.
- Guatame-García, A., Buxton, M., Deon, F., Lievens, C. and Hecker, C. (2018) “Toward an on-line characterization of kaolin calcination process using short-wave infrared spectroscopy”, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(6), 420–431.
- Guo, S., Zhang, G. and Wang, J. (2014) “Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃–Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 433, 1–8.
- Güner Keleş E., İçer F., Özdemir A.O. ve Çağlar B. (2021) “Farklı ışık kaynakları altında kristal viyole boyar maddesinin kaolin-BiFeO₃ nanokompozit üzerinde fotobozunması”, *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(3), 815-827.
- Haruna, A., Abdulkadir, I. and Idris, S.O. (2020) “Photocatalytic activity and doping effects of BiFeO₃ nanoparticles in model organic dyes”, *Heliyon* 6, e03237.
- Hasan, M., Islam, M.F., Mahbub, R., Hossain, M.S. and Hakim, M.A. (2016) “A soft chemical route to the synthesis of BiFeO₃ nanoparticles with enhanced magnetization”, *Materials Research Bulletin*, 73, 179-186.
- He, S.B., Balasubramanian, P., Chen, Z.W., Zhang, Q., Zhuang, Q.Q., Peng, H.P., Deng, H.- H., Xia, X.-H. and Chen, W. (2020) “Protein-Supported RuO₂ Nanoparticles with Improved Catalytic Activity, In Vitro Salt Resistance, and Biocompatibility: Colorimetric and Electrochemical Biosensing of Cellular H₂O₂”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12,13, 14876-14883.
- Hernández-Rodríguez, M.A., Lozano-Gorrín, A.D., Martín, I.R., Rodríguez Mendoza, U.R. and Lavín, V. (2018) “Comparison of the sensitivity as optical temperature sensor of nano-perovskite doped with Nd³⁺ ions in the first and second biological windows”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 970-976.
- Hitam, C.N.C. and Jalil, A.A. (2013) “A review on exploration of Fe₂O₃ photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants”, *Journal of Environmental Management*, 258, 110050.

- Hoffmann, F., Heuve, J.V.D., Zidek, N. and Rinas, U. (2004) “Minimizing inclusion body formation during recombinant protein production in *Escherichia coli* at bench and pilot plant scale”, **Enzyme and Microbial Technology** 34, 235-241.
- Hou, H., Xu, G., Tan, S. and Zhu, Y. (2017) “A facile sol-gel strategy for the scalable synthesis of CuFe₂O₄ nanoparticles with enhanced infrared radiation property: Influence of the synthesis conditions”, **Infrared Physics Technology**, 85, 261–265.
- Houstis, N., Rosen, E.D. and Lander, E.S. (2006) “Reactive oxygen species have a causal role in multiple forms of insulin resistance”, **Nature**, 440, 944-948.
- Hoyle, M.C. (1977) “High Resolution of Peroxidase-Indoleacetic Acid Oxidase Isoenzymes from Horseradish by Isoelectric Focusing”, **Plant Physiology** 60, 787-793.
- Hua, M.-Y., Lin, Y.-C., Tsai, R.-Y., Chen, H.-C. and Liu, Y.-C. (2011) “A hydrogen peroxide sensor based on a horseradish peroxidase/polyaniline/carboxy-functionalized multiwalled carbon nanotube modified gold electrode”, **Electrochimica Acta**, 56(25), 9488-9495.
- Hu, J.S., Ren, L. L., Guo, Y.G., Liang, H.P., Cao, A.M., Wan, L.J. and Bai, C.L. (2005) “Mass Production and High Photocatalytic Activity of ZnS Nanoporous Nanoparticles”, **Angewandte Chemie International Edition**, 44(8), 1269–1273.
- Hu, Y.S., Adelhelm, P., Smarsly, B.M., Hore, S., Antonietti, M. and Maier, J. (2007) “Synthesis of hierarchically porous carbon monoliths with highly ordered microstructure and their application in rechargeable lithium batteries with high-rate capability” **Advanced Functional Materials** 17, 1873-1878.
- Irfan, S., Zhuanghao, Z., Li, F., Chen, Y.X., Liang, G.X., Luo, J.T. and Ping, F. (2019) “Critical review: Bismuth ferrite as an emerging visible light active nanostructured photocatalyst”, **Journal of Materials Research and Technology**, 8(6), 6375-6389.
- Ismael, M. and Wu, Y. (2019) “A facile synthesis method for fabrication of LaFeO₃/g-C₃N₄ nanocomposite as efficient visible-light-driven photocatalyst for photodegradation of RhB and 4-CP” **New Journal of Chemistry**, 43, 13783-13793.
- Jain, V., Bhagat, S. and Singh, S. (2021) “Bovine serum albumin decorated gold nanoclusters: A fluorescence-based nanoprobe for detection of intracellular hydrogen peroxide”, **Sensors and Actuators: B. Chemical**, 327, 128886.
- Jeon, Y.P., Woo, S. J. and Kim, T. W. (2018) “Transparent and flexible photodetectors based on CH₃NH₃PbI₃ perovskite nanoparticles”, **Applied Surface Science**, 434, 375-381.
- Jia, D.-C., Xu, J.-H., Ke, H., Wang, W. and Zhou, Y. (2009) “Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders”, **Journal of the European Ceramic Society**, 29(14), 3099–3103.

- Jiao, S., Zhao, Y., Bi, M., Bi, S., Li, X., Wang, B., Li, C. and Dong, Y. (2018) "Removal of Methylene Blue from Water by BiFeO₃/Carbon Fibre Nanocomposite and Its Photocatalytic Regeneration", *Catalysts*, 8, 267.
- Ji, K., Deng, J., Zang, H., Han, J., Arandiyan, H. and Dai, H. (2015) "Fabrication and high photocatalytic performance of noble metal nanoparticles supported on 3DOM InVO₄-BiVO₄ for the visible-light-driven degradation of rhodamine B and methylene blue", *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 285–295.
- Jukk K., Alexeyeva, K.N., Sarapuu, A., Ritslaid, P., Kozlova, J., Sammelselg, V. and Tammeveski, K. (2013) "Electroreduction of oxygen on sputter-deposited Pd nanolayers on multi-walled carbon nanotubes" *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (9), 3614-3620.
- Kacar, C., Dalkiran, B., Erden, P.E. and Kılıc, E. (2014) "An amperometric hydrogen peroxide biosensor based on Co₃O₄ nanoparticles and multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode", *Applied Surface Science*, 311, 139-146.
- Kai, H., Guiqiu, C., Guangming, Z., Anwei, C., Zhenzhen, H., Jiangbo, S., Min, P., Tiantian, H. and Liang, H. (2018) "Enhanced removal performance for methylene blue by kaolin with graphene oxide modification" *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 89, 77–85.
- Kallel, F., Chaari, F., Bouaziz, F., Bettaieb, F., Ghorbel, R. and Ellouz Chaabouni, S. (2016) "Sorption and desorption characteristics for the removal of a toxic dye, methylene blue from aqueous solution by a low cost agricultural by-product", *Journal of Molecular Liquids*, 219, 279-288.
- Karim, M.N., Anderson, S.R., Singh, S., Ramanathan, R. and Bansal, V. (2018) "Nanostructured silver fabric as a free-standing NanoZyme for colorimetric detection of glucose in urine", *Biosensors and Bioelectronics*, 110, 8-15.
- Karimi-Maleh, H. and Arotiba, O.A. (2020) "Simultaneous determination of cholesterol, ascorbic acid and uric acid as three essential biological compounds at a carbon paste electrode modified with copper oxide decorated reduced graphene oxide nanocomposite and ionic liquid", *Journal of Colloid and Interface Science*, 560, 208-212.
- Karimi-Maleh, H., Cellat, K., Arıkan, K., Savk, A., Karimi, F. and Şen, F. (2020) "Palladium–Nickel nanoparticles decorated on Functionalized-MWCNT for high precision non-enzymatic glucose sensing", *Materials Chemistry and Physics*, 250, 123042.
- Kefeni, K.K. and Mamba, B.B. (2020) "Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review", *Sustainable Materials and Technologies*, 23, e00140.
- Kepenienė, V., Stagniūnaitė, R., Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, L. Pakštas, V., Jasulaitienė, V., Léger, B., Rousseau, J., Ponchel, A., Monflier, E. and Norkus, E. (2020) "Co₃O₄/C and Au supported Co₃O₄/C nanocomposites – Peculiarities

- of fabrication and application towards oxygen reduction reaction”, *Materials Chemistry and Physics*, 241, 122332.
- Kim, S.S., Kim, Y.R., Chung, T. D. and Sohn, B.H. (2014) “Tunable Decoration of Reduced Graphene Oxide with Au Nanoparticles for the Oxygen Reduction Reaction”, *Advanced Functional Materials*, 24(19), 2764–2771.
- Kocak, C.C., Dursun, Z. (2018) “Enhanced electrocatalytic activity of copper phthalocyanine/multiwalled carbon nanotube composite electrode via Pt nanoparticle modification for oxygen reduction” *Turkish Journal of Chemistry*, 42(3) 623-638.
- Koyappayil, A., Berchmans, S. and Lee, M.H. (2020) “Dual enzyme-like properties of silver nanoparticles decorated Ag₂WO₄ nanorods and its application for H₂O₂ and glucose sensing”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 189, 110840.
- Koktepe, T., Altın, S., Tohma, H., Gulçin, I. and Koksall, E. (2017) “Purification, characterization and selected inhibition properties of peroxidase from haricot bean (*Phaseolus vulgaris* L.)”, *International Journal of Food Properties*, (20) 2, 1944-1953.
- Krainer, F.W. and Glieder, A. (2015) “An updated view on horseradish peroxidases: recombinant production and biotechnological applications”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 99, 1611-1625.
- Kumar, S.A., Cheng, H.-W. and Chen, S.-M. (2009) “Electroanalysis of ascorbic acid (vitamin C) using nano-ZnO/poly (luminol) hybrid film modified electrode”, *Reactive and Functional Polymers* 69, 364–370.
- Kumar. A., Kumar Sharma, S., Sharma, G., Al-Muhtaseb, A.H., Naushad, M., Ghfar, A.A. and Stadler, F.J. (2019) “Wide spectral degradation of Norfloxacin by Ag@BiPO₄/BiOBr/BiFeO₃ nano-assembly: Elucidating the photocatalytic mechanism under different light sources”, *Journal of Hazardous Materials*, 364, 429–440.
- Kumar Gautam, R. and Tiwari, I. (2020) “Humic acid functionalized magnetic nanomaterials for remediation of dye wastewater under ultrasonication: Application in real water samples, recycling and reuse of nanosorbents”, *Chemosphere*, 245, 125553.
- Kumar, S.G. and Devi, L.G. (2011) “Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics”, *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(46), 13211-13241.
- Kuscu, C., Ozdokur, K.V., Kocak, S. And Ertas, F.N. (2020) “Development of cobalt oxide film modified electrode decorated with platinum nanoparticles as a biosensing platform for phenol”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 100(8), 873-881.

- Kwon, Y.T., Song, K.Y., Lee, W.I., Choi, G.J. and Do, Y.R. (2000) "Photocatalytic Behavior of WO₃-Loaded TiO₂ in an Oxidation Reaction", *Journal of Catalysis*, 191(1), 192-199.
- Lam, S.M., Sin, J.C. and Mohamed, A.R. (2017) "A newly emerging visible light-responsive BiFeO₃ perovskite for photocatalytic applications: A mini review", *Materials Research Bulletin*, 90, 15-30.
- Lata, S., Batra, B., Karwasra, N. and Pundir, C.S. (2012) "An amperometric H₂O₂ biosensor based on cytochrome c immobilized onto nickel oxide nanoparticles/carboxylated multiwalled carbon nanotubes/polyaniline modified gold electrode", *Process Biochemistry*, 47(6), 992-998.
- Lavanya, N., Radhakrishnan, S. and Sekar, C. (2012) "Fabrication of hydrogen peroxide biosensor based on Ni doped SnO₂ nanoparticles", *Biosensors and Bioelectronics*, 36(1), 41-47.
- Lee, S.Y. and Park S.J. (2013) "TiO₂ photocatalyst for water treatment applications", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 1761-1769.
- Lefèvre, M., Proietti, E., Jaouen, F. and Dodelet, J.P. (2009) "Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells", *Science*, 324 (5923), 71-74.
- Li, C., Huang, Y., Dong, X., Sun, Z., Duan, X., Ren, B., Zheng, S. and Dionysiou, D.D. (2019) "Highly efficient activation of peroxydisulfate by natural negatively-charged kaolinite with abundant hydroxyl groups for the degradation of atrazine", *Applied Catalysis B: Environmental*, 247, 10-23.
- Li, C., Sun, Z., Song, A., Dong, X., Zheng, S. and Dionysiou, D.D. (2018) "Flowing nitrogen atmosphere induced rich oxygen vacancies overspread the surface of TiO₂/kaolinite composite for enhanced photocatalytic activity within broad radiation spectrum", *Applied Catalysis B: Environmental*, 236, 76-87.
- Li, C., Zhu, N., Dong, X., Zhang, X., Chen, T., Zheng, S. and Sun, Z. (2020) "Tuning and controlling photocatalytic performance of TiO₂/kaolinite composite towards ciprofloxacin: Role of 0D/2D structural assembly", *Advanced Powder Technology*, 31(3), 1241-1252.
- Li, H., Tu, W., Zhou, Y. and Zou, Z. (2016) "Z-Scheme Photocatalytic Systems for Promoting Photocatalytic Performance: Recent Progress and Future Challenges", *Advanced Science*, 3(11), 1500389.
- Li, P., Li, L., Xu, M., Chen, Q. and He, Y. (2017) "Enhanced photocatalytic property of BiFeO₃/N-doped graphene composites and mechanism insight", *Applied Surface Science*, 396, 879-887.
- Li, S., Ho, S-H., Hua, T., Zhou, Q., Li, F. and Tang, J. (2021) "Sustainable biochar as an electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in microbial fuel cells" *Green Energy & Environment*, 6, 644-659.

- 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", **Chemical Engineering Journal**, 326, 756–764.
- Li, X. and Yang, H. (2014) "Pd hybridizing ZnO/kaolinite nanocomposites: Synthesis, microstructure, and enhanced photocatalytic property", **Applied Clay Science**, 100, 43–49.
- Li, X., Yang, X., Cheng, X., Zhao, Y., Luo, W., Elzatahry, A.A., Alghamdi, A., He, X., Su, J. and Deng, Y. (2020) "Highly dispersed Pt nanoparticles on ultrasmall EMT zeolite: A peroxidase-mimic nanoenzyme for detection of H₂O₂ or glucose", **Journal of Colloid and Interface Science**, 570, 300–311.
- Li, Z. (2020) "Imaging of hydrogen peroxide (H₂O₂) during the ferroptosis process in living cancer cells with a practical fluorescence probe", **Talanta**, 212, 1208042.
- Li, Z., Shen, Y., Guan, Y., Hu, Y., Lin, Y. and Nan, C.W. (2014) "Bandgap engineering and enhanced interface coupling of graphene–BiFeO₃ nanocomposites as efficient photocatalysts under visible light", **Journal of Materials Chemistry A**, 2, 1967–1973.
- Li, Z., Shen, Y., Yang, C., Lei, Y., Guan, Y., Lin, Y., Liu, D. and Nan, C.W. (2012) "Significant enhancement in the visible light photocatalytic properties of BiFeO₃–graphene nanohybrids" **Journal of Material Chemistry**, A 1(3), 823–829.
- Lin, Z., Thorsen, T. and Arnold, F.H. (1999) "Functional Expression of Horseradish Peroxidase in *E. coli* by Directed Evolution", **Biotechnol. Prog.** 15 467–471.
- Liu, Q., Zhang, L., Li, H., Jia, Q., Jiang, Y., Yang, Y. and Zhu, R. (2015) "One-pot synthesis of porphyrin functionalized γ -Fe₂O₃ nanocomposites as peroxidase mimics for H₂O₂ and glucose detection", **Materials Science and Engineering C**, 55, 193–200.
- Liu, Y., Chi, M., Dong, H., Jia, H., Xu, B. and Zhang, Z. (2014) "Ag/CdS heterostructural composites: Fabrication, characterizations and photocatalysis", **Applied Surface Science**, 313, 558–562.
- Liu, Y., Ding, S., Xu, J., Zhang, H., Yang, S., Duan, X., Sun, H. and Wang, S. (2017) "Preparation of a p-n heterojunction BiFeO₃@TiO₂ photocatalyst with a core-shell structure for visible-light photocatalytic degradation", **Chinese Journal of Catalysis**, 38(6), 1052–1062.
- Liu, Y., Li, H., Gong, S., Chen, Y., Xie, R., Wu, Q., Taoc, J., Meng, F. and Zhao, P. (2019) "A novel non-enzymatic electrochemical biosensor based on the nanohybrid of bimetallic PdCu nanoparticles/carbon black for highly sensitive detection of H₂O₂ released from living cells", **Sensors and Actuators B: Chemical**, 290, 249–257.
- Lu, L., Lv, M., Liu, G. and Xu, X. (2017) "Photocatalytic hydrogen production over solid solutions between BiFeO₃ and SrTiO₃", **Applied Surface Science**, 391, 535–541.

- Luo, W., Zhu, L., Wang, N., Tang, H., Cao, M. and She, Y. (2010) "Efficient Removal of Organic Pollutants with Magnetic Nanoscaled BiFeO₃ as a Reusable Heterogeneous Fenton-Like Catalyst", *Environmental Science & Technology*, 44(5), 1786-1791.
- Lv, M., Xie, Y., Wang, Y.W., Sun, X.Q., Wu, F.F. Chen, H.M., Wang, S.W., Shen, C., Chen, Z.F., Ni, S., Liu, G. and Xu, X.X. (2015) "Bismuth and chromium co-doped strontium titanates and their photocatalytic properties under visible light irradiation", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 26320-26329.
- Malara, A., Leonardi, S.G., Bonavit, A., Fazio, E., Stelitano, S., Neri, G., Neri, F. and Santangelo, S. (2016) "Origin of the different behavior of some platinum decorated nanocarbons towards the electrochemical oxidation of hydrogen peroxide", *Materials Chemistry and Physics*, 184, 269-278.
- Mansa, R., Ngassa Piegang, G.B. and Detellier, C. (2017) "Kaolinite Aggregation in Book-Like Structures from Non-Aqueous Media" *Clays and Clay Minerals*, 65 (3) 193–205.
- Mansour, S.F., Imam, N.G., Goda, S. and Abdo, M.A. (2020) "Constructive coupling between BiFeO₃ and CoFe₂O₄; promising magnetic and dielectric properties", *Journal of Materials Research and Technology*, 9(2), 1434–1446.
- Miller, E.W. and Chang, C.J. (2007) "Fluorescent probes for nitric oxide and hydrogen peroxide in cell signaling", *Current Opinion in Chemical Biology*, 11(6), 620-625.
- Mishra, A., Mehta, A., Sharma, M. and Basu, S. (2017) "Enhanced heterogeneous photodegradation of VOC and dye using microwave synthesized TiO₂/Clay nanocomposites: A comparison study of different type of clays", *Journal of Alloys and Compounds*, 694, 574-580.
- Miyah, Y., Lahrichi, A., Idrissi, M., Boujraf, S., Taouda, H. and Zerrouq, F. (2016) "Assessment of adsorption kinetics for removal potential of Crystal Violet dye from aqueous solutions using Moroccan pyrophyllite", *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, xxx, xxx–xxx.
- Moniruddin, M., Ilyassov, B., Zhao, X., Smith, E., Serikov, T., Ibrayev, N. and Nuraje, N. (2018) "Recent progress on perovskite materials in photovoltaic and water splitting applications", *Materials Today Energy*, 7, 246–259.
- Murphy, M., Theyagarajan, K., Prabusankar, G., Senthilkumar, S. and Thenmozhi, K. (2019) "Electrochemical biosensor for the detection of hydrogen peroxide using Cytochrome C covalently immobilized on carboxyl functionalized ionic liquid/multiwalled carbon nanotube hybrid", *Applied Surface Science*, 492, 718-725.
- Narayanamoorthy, B., Datta, K.K.R. and Balaji, S. (2012) "Kinetics and mechanism of electrochemical oxygen reduction using Platinum/clay/Nafion catalyst layer for polymer electrolyte membrane fuel cells", *Journal of Colloid and Interface Science*, 387(1), 213–220.

- Neelavannan, M.G., Revathi, M. and Basha, C.A. (2007) "Photocatalytic and electrochemical combined treatment of textile wash water", *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 371-378.
- Neshin, M.V., Khoshnood, R.S. and Khoshnoud, D.S. (2021) "Enhanced photocatalytic activity of Ni-doped BiFeO₃ nanoparticles for degradation of bromophenol blue in aqueous solutions", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 134, 951–970.
- Niu, J., Wu, A., Wang, D., Zhou, L., Zhang, S., Liu, Z., Feng, P., Ou, X. and Qiang, Y. (2018) "Coloading of TiO₂ and C₃N₄ on kaolinite nanotubes for obviously improved photocatalytic performance in degradation of methylene blue dye", *Materials Letters*, 230, 32–35.
- Nunes, M., Fernandes, D.M., Morales, M.V., Rodríguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A. and Freire, C. (2020) "Cu and Pd nanoparticles supported on a graphitic carbon material as bifunctional HER/ORR electrocatalysts", *Catalysis Today*, 357, 279-290.
- Oszwałdowski, S., Lipka, R. and Jarosz, M. (2000) "Sensitive reversed-phase liquid chromatographic determination of hydrogen peroxide and glucose based on ternary vanadium(V)-hydrogen peroxide-2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol system", *Analytica Chimica Acta*, 421(1), 35-43.
- Ouyanga, H., Tua, X., Fub, Z., Wang, W., Fu, S., Zhu, C., Du, D. And Lin, Y. (2018) "Colorimetric and chemiluminescent dual-readout immunochromatographic assay for detection of pesticide residues utilizing g-C₃N₄/BiFeO₃ nanocomposites", *Biosensors and Bioelectronics*, 106, 43–49.
- Ouyang, S., Tong, H., Umezawa, N., Cao, J., Li, P., Bi, Y., Zhang, Y. and Ye, J. (2012) "Surface-Alkalinization-Induced Enhancement of Photocatalytic H₂ Evolution over SrTiO₃-Based Photocatalysts", *Journal of the American Chemical Society*, 134(4), 1974–1977.
- Ozdokur, K.V. (2020) "Voltammetric Determination of Isoniazid Drug in Various Matrix by Using CuOx Decorated MW-CNT Modified Glassy Carbon Electrode", *Electroanalysis*, 32(3), 489 – 495.
- Ozdokur, K.V., Demir, B., Yavuz, E., Ulus, F., Erten, C., Aydın, I., Demirkol, D.O., Pelit, L., Timur, S. and Ertas, F.N. (2014) "Pyranose oxidase and Pt–MnOx bionanocomposite electrode bridged by ionic liquid for biosensing applications", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 197, 123-128.
- Ozdokur, K.V., Moniruzzaman, M., Yanik, J. and Ono T. (2016) "Synthesis and characterization of a polyoxometalate-based ionic liquid catalyst for delignification of wood biomass", *Wood Science and Technology*, 50, 1213-1226.
- Panda, A., Parvathy, N.S., Govindaraj, R. and Vinod, K. (2021) "Insights on the role of defects on the magnetic and magneto electric coupling effects in nano BiFeO₃", *Journal of Alloys and Compounds*, xxx.

- Pang, S. and Kan, X. (2020) “One-pot synthesis of nitrogen doped graphene-thionine-gold nanoparticles composite for electrochemical sensing of diethylstilbestrol and H_2O_2 ”, *Microchemical Journal*, 157, 104924.
- Pannak, P., Songsasen, A., Foytong, W., Kidkhunthod, P. and Sirisaksoontorn, W. (2018) “Homogeneous distribution of nanosized ZnO in montmorillonite clay sheets for the photocatalytic enhancement in degradation of Rhodamine B”, *Research on Chemical Intermediates*, 44, 6861–6875.
- Paulsen, C.E. and Carroll, K.S. (2010) “Orchestrating redox signaling networks through regulatory cysteine switches”, *ACS Chemical Biology*, 5(1), 47-62.
- Peñalva, J. and Lazo, A. (2018) “Synthesis of Bismuth Ferrite $BiFeO_3$ by solution combustion method”, *Journal of Physics: Conf. Series*, 1143, 012025.
- Peng, K., Wang, H., Li, X., Wang, J., Xu, L., Gao, H., Niu, M., Ma, M. and Yang, J. (2019) “One-step hydrothermal growth of MoS_2 nanosheets/ CdS nanoparticles heterostructures on montmorillonite for enhanced visible light photocatalytic activity”, *Applied Clay Science*, 175, 86–93.
- Pisarev, R.V., Moskvina, A.S., Kalashnikova, A.M. and Rasing T., (2009) “Charge transfer transitions in multiferroic $BiFeO_3$ and related ferrite insulators”, *Physical Review B*, 79, 235128.
- Prashanthi, K., Thakur, G. and Thundat, T. (2012) “Surface enhanced strong visible photoluminescence from one-dimensional multiferroic $BiFeO_3$ nanostructures”, *Surface Science*, 606, L83–L86.
- Qamar, S.A., Ashiq, M., Jahangeer, M., Riasat, A. and Bilal, M. (2020) “Chitosan-based hybrid materials as adsorbents for textile dyes—A review”, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2, 100021.
- Qu, Z., Na, W., Nie, Y. and Su, X. (2018) “A novel fluorimetric sensing strategy for highly sensitive detection of phytic acid and hydrogen peroxide”, *Analytica Chimica Acta*, 1039, 74-81.
- Qu, Q., Pan, G.L., Lin, Y.T. and Xu, C.W. (2018) “Boosting the electrocatalytic performance of Pt, Pd and Au embedded within mesoporous cobalt oxide for oxygen evolution reaction”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(31), 14252-14264.
- Quan, Z.C., Hu, H., Xu, S., Liu, W., Fang, G.J., Li, M.Y. and Zhao, X.Z. (2008) “Surface chemical bonding states and ferroelectricity of Ce-doped $BiFeO_3$ thin films prepared by sol-gel process”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 48, 261-266.
- Raghavender, A.T. and Hong, N.H. (2011) “Effects of Mn Doping on Structural and Magnetic Properties of Multiferroic $BiFeO_3$ Nanograins Made by Sol-gel Method”, *Journal of Magnetism*, 16(1), 19-22.

- Rao, M.S.P. and Rao, A.R.M. (1991) "Thallimetric photochemical oxidation in titrimetric and spectrophotometric methods for the analysis of mixtures of oxalate and hydrogen peroxide", *Analytica Chimica Acta*, 242, 229-231.
- Reddy, V.A., Pathak, N.P. and Nath, R. (2012) "Particle size dependent magnetic properties and phase transitions in multiferroic BiFeO₃ nano-particles", *Journal of Alloys and Compounds*, 543, 206-212.
- Ridzuan, N.D.M., Kaus, N.H.M., Lazim, M.A.S., Kobayashi, T., Adnan R., Othman, M.Z. and Kassim, M.H.M. (2020) "Photocatalytic heterostructures-based BiFeO₃ embedded liquid natural rubber (LNR) for highly removal of cationic dye under direct sunlight", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 104152.
- Rojkind, R., Rosales, J.A.D., Nieto, N. and Greenwel, P. (2002) "Role of hydrogen peroxide and oxidative stress in healing responses", *Cellular and Molecular Life Sciences* 59 1872-1891.
- Rusi, and Majid, S. R. (2016) "Effects of Electrodeposition Mode and Deposition Cycle on the Electrochemical Performance of MnO₂-NiO Composite Electrodes for High-Energy-Density Supercapacitors", *PLoS ONE*, 11(5), e0154566.
- Saad, S., Amor, S.B. and Slimane, A.B. (2021) "Comparative study between adsorbents based on magnetic nanoferrite. Application to the removal of methyl orange from wastewater", [10.33774/chemrxiv-2021-6bs54](https://doi.org/10.33774/chemrxiv-2021-6bs54).
- Safi, R. and Shokrollahi, H. (2012). "Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO₃) as a ferroelectro-magnetic material", *Progress in Solid State Chemistry*, 40, 6- 15.
- Sarkar, A. and Khan, G.G. (2018) "Synthesis of BiFeO₃ nanoparticle anchored TiO₂-BiFeO₃ nanoheterostructure and exploring its different electrochemical aspects as electrode", *Materials Today: Proceedings*, 5(3), 10177-10184.
- Schalkwijk, J., Van den Berg, W.B., Van de Putte, L.B.A. and Joosten, L.A.B. (1986) "An experimental model for hydrogen peroxide-induced tissue damage. Effects of a single inflammatory mediator on (peri)articular tissues", *Arthritis Rheumatology*, 29(4), 532-538.
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M. and Bahnemann, D.W. (2014) "Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials", *Chemical Reviews*, 114(19), 9919-9986.
- Senel, M., Cevik, E. and Abasiyanik, M.F. (2010) "Amperometric hydrogen peroxide biosensor based on covalent immobilization of horseradish peroxidase on ferrocene containing polymeric mediator", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145(1), 444-450.
- Shah M. (2014) "Effective Treatment Systems for Azo Dye Degradation: A Joint Venture between Physico-Chemical & Microbiological Process", *International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*, 2(5), 231-242.

- 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", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103174.
- Shayegan, Z., Lee, C.S. and Haghghat, F. (2018) "TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review", *Chemical Engineering Journal*, 334, 2408–2439.
- Shi, C., Lv, C., Wu, L. and Hou, X. (2017) "Porous chitosan/hydroxyapatite composite membrane for dyes static and dynamic removal from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, 338, 241-249.
- Shi, A.W., Qu, F.L., Yang, M.H., Shen, G.L. and Yu, R.Q. (2008) "Amperometric H₂O₂ biosensor based on poly-thionine nanowire/HRP/nano-Au-modified glassy carbon electrode", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 129(2), 779-783.
- Shin, K., Kim, D.H., Yeo, S.C. and Lee, H.M. (2012) "Structural stability of AgCu bimetallic nanoparticles and their application as a catalyst: A DFT study", *Catalysis Today*, 185(1), 94-98.
- Shokrollahi, H. (2013) "Magnetic, electrical and structural characterization of BiFeO₃ nanoparticles synthesized by co-precipitation", *Powder Technology*, 235, 953-958.
- Sievers, G.W., Bowen, J.R., Brüser, V. and Arenz, M. (2019) "Support-free nanostructured Pt-Cu electrocatalyst for the oxygen reduction reaction prepared by alternating magnetron sputtering", *Journal of Power Sources*, 413, 432-440.
- Silva, J., Reyes, A., Esparza, H., Camacho, H. and Fuentes, L. (2011) "BiFeO₃: A Review on Synthesis, Doping and Crystal Structure", *Integrated Ferroelectrics*, 126:1, 47-59.
- Singh, A., Khan, Z.R., Vilarinho, P.M., Gupta, V. and Katiyar, R.S. (2014) "Influence of thickness on optical and structural properties of BiFeO₃ thin films: PLD grown", *Materials Research Bulletin*, 49, 531-536.
- Singh, C., Jauhar, S., Kumar, V., Singh, J. and Singhal, S. (2015) "Synthesis of zinc substituted cobalt ferrites via reverse micelle technique involving in situ template formation: A study on their structural, magnetic, optical and catalytic properties", *Materials Chemistry and Physics*, 156, 188–197.
- Singh, S., Sharma, M., Chaudhry, A. and Sharma, S. (2019) "Rv2626c and Rv2032 activate TH1 response and downregulate regulatory T cells in peripheral blood mononuclear cells of tuberculosis patients", *Comparative Immunology, Microbiology and Infectious Diseases*, 62, 46-53.
- Solomon, D. (1968) "Clay Minerals as Electron Acceptors and/or Electron Donors in Organic Reactions", *Clays and Clay Minerals*, 16, 31-39.
- Soltani, T. and Lee, B.K. (2016) "Sono-synthesis of nanocrystallized BiFeO₃/reduced graphene oxide composites for visible photocatalytic degradation improvement of bisphenol A", *Chemical Engineering Journal*, 306, 204-213.

- Soltani, T. and Entezari, M.H. (2013) "Sono-synthesis of bismuth ferrite nanoparticles with high photocatalytic activity in degradation of Rhodamine B under solar light irradiation", **Chemical Engineering Journal**, 223, 145–154.
- Soltani, T. and Entezari, M.H. (2013) "Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 377, 197–203.
- Song, Z., Wang, N., Zhu, L., Huang, A., Zhao, X. and Tang, H. (2012) "Efficient oxidative degradation of triclosan by using an enhanced Fenton-like process", **Chemical Engineering Journal**, 198-199, 379-387.
- Stamenkovic, V.R., Fowler, B., Mun, B.S., Wang, G., Ross, P.N., Lucas, C.A. and Marković, N.M. (2007) "Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability", **Science**, 315 (5811), 493-497.
- Stock, N.L., Peller, J., Vinodgopal, K. and Kamat, P.V. (2000) "Combinative Sonolysis And Photocatalysis For Textile Dye Degradation", **Environmental Science & Technology**, 34(9), 1747-1750.
- Sun, M., Li, Z., Liu, Y., Guo, D., Xie, Z. and Huang, Q. (2020) "The Synthesis of Fe/N-C@CNFs and its Electrochemical Performance Toward Oxygen Reaction Reduction", **International Journal of Hydrogen Energy**, 45(1901), 31892-31893.
- Sun, Z., Yao, G., Zhang, X., Zheng, S. and Frost, R.L. (2016) "Enhanced visible-light photocatalytic activity of kaolinite/g-C₃N₄ composite synthesized via mechanochemical treatment", **Applied Clay Science**, 129, 7–14.
- Sun, Z., Zhang, X., Dong, X., Liu, X., Tan, Y., Yuan, F., Zheng, S. and Li, C. (2020) "Hierarchical assembly of highly efficient visible-light-driven Ag/g-C₃N₄/kaolinite composite photocatalyst for the degradation of ibuprofen", **Journal of Materiomics**, 6(3), 582-592.
- Sundar, K.P. and Kanmani, S. "Progression of Photocatalytic reactors and it's comparison: A Review", **Chemical Engineering Research and Design**, 154, 135-150.
- Szczepanik, B. (2017) "Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review", **Applied Clay Science**, 141, 227–239.
- Taazayet, W.B., Zouari, I.M., Hosni, N., Dkhil, B. and Mliki, N.T. (2021) "Facile synthesis of pure BiFeO₃ and Bi₂Fe₄O₉ nanostructures with enhanced photocatalytic activity", **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, xxxx.
- Teilum, K., Østergaard, L. and Welinder, K.G. (1999) "Disulfide Bond Formation and Folding of Plant Peroxidases Expressed as Inclusion Body Protein in *Escherichia coli* Thioredoxin Reductase Negative Strains", **Protein Expression and Purification**, 15, 77-82.

- Thenmozhi, K. and Narayanan, S.S. (2017) “Horseradish peroxidase and toluidine blue covalently immobilized leak-free sol-gel composite biosensor for hydrogen peroxide”, **Materials Science and Engineering: C**, 70, 223-230.
- Thirumalraj, B., Sakthivel, R., Chen, S.M., Rajkumar, C., Yu, L. and Kubendhiran, S. (2019) “A reliable electrochemical sensor for determination of H_2O_2 in biological samples using platinum nanoparticles supported graphite/gelatin hydrogel”, **Microchemical Journal**, 146, 673-678.
- Tholkappiyan R. and Vishista, K. (2014) ”Effect of Niobium on the Optical and Magnetic Properties of Bismuth Ferrite ($BiFeO_3$)”, **Advanced Science, Engineering and Medicine**, 6(3), 311-317.
- Tie, Y., Ma, S.Y., Pei, S.T., Zhang, Q.X., Zhu, K.M., Zhang, R., Xu, X.H., Han, T. and Liu, W.W. (2020) ”Pr doped $BiFeO_3$ hollow nanofibers via electrospinning method as a formaldehyde sensor”, **Sensors and Actuators B: Chemical**, 308, 127689.
- Tun, P.P., Wang, K., Naing, H.H., Wang, J. and Zhang, G. (2019) “Facile preparation of visible-light-responsive kaolin-supported $Ag@AgBr$ composites and their enhanced photocatalytic properties”, **Applied Clay Science**, 175, 76–85.
- Varnado, C.L. and Goodwin, D.C. (2004) ”System for the expression of recombinant hemoproteins in *Escherichia coli*”, **Protein Expression and Purification**, 35, 76-83.
- Vázquez-Huerta, G., Ramos-Sánchez, G., Rodríguez-Castellanos, A., Meza-Calderón, D., Antaño-López, R. and Solorza-Feria, O. (2010) “Electrochemical analysis of the kinetics and mechanism of the oxygen reduction reaction on Au nanoparticles”, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 645(1), 35-40.
- Vikrant , K., Shekhar Giri, B., Raza, N., Roy, K., Kim, K.H., Nath Rai, B. and Sharan Singh, R. (2018) “Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges”, **Bioresource Technology**, 253, 355-367.
- Vinoth, R., Karthik, P., Muthamizhchelvan, C., Neppolian, B. and Ashokkumar, M. (2016) “Carrier separation and charge transport characteristics of reduced graphene oxide supported visible-light active photocatalysts” **Physical Chemistry Chemical Physics** 18, 5179-5191.
- Volnistem, E.A, Bini, R.D., Silva, D.M., Rosso, J.M., Dias, G.S., Cótica, L.F. and Santos, I.A. (2020) “Intensifying the photocatalytic degradation of methylene blue by the formation of $BiFeO_3/Fe_3O_4$ nanointerfaces”, **Ceramics International**, 46, 18768–18777.
- Wanga, S., Guan, Y., Wang, L., Zhao, W., He, H., Xiao, J., Yang, S., Sun, C. (2015) “Fabrication of a novel bifunctional material of $BiOI/Ag_3VO_4$ with high adsorption–photocatalysis for efficient treatment of dye wastewate” **Applied Catalysis B: Environmental**, 168-169, 448–457.
- Wang, L., Li, Z., Jiang, J., An, T., Qin, H. and Hu, J. (2017) ”Sample-size resonance, ferromagnetic resonance and magneto permittivity resonance in multiferroic

- nano-BiFeO₃/paraffin composites at room temperature”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 421, 71-75.
- Wang, X., Lin, Y., Ding, X. and Jiang, J. (2011) “Enhanced visible-light-response photocatalytic activity of bismuth ferrite nanoparticles”, *Journal of Alloys and Compounds*, 509(23), 6585–6588.
- Wang, X., Mao, W., Zhang, J., Han, Y., Quan, C., Zhang, Q., Yang, T., Yang, J., Li, X. and Huang, W. (2015) “Facile fabrication of highly efficient g-C₃N₄/BiFeO₃ nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activities”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 448, 17-23.
- Wang, X., Mao, W., Zhang, Q., Wang, Q. Zhu, Y., Zhang, J., Yang, T., Yang, J., Li, X. and Huang, W. (2016) “PVP assisted hydrothermal fabrication and morphology-controllable fabrication of BiFeO₃ uniform nanostructures with enhanced photocatalytic activities”, *Journal of Alloys and Compounds*, 677, 288-293.
- Wang, S., Wang, L. and Huang, W. (2020) “Bismuth-based photocatalysts for solar energy conversion”, *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 24307–24352.
- Wang, Z., Zhang, Q., Kuehner, D., Xu, X., Ivaska, A. and Niu, L. (2008) “The synthesis of ionic-liquid-functionalized multiwalled carbon nanotubes decorated with highly dispersed Au nanoparticles and their use in oxygen reduction by electrocatalysis”, *Carbon*, 46(13), 1687-1692.
- Wang, B., Zhang, J.-J., Pan, Z.-Y., Tao, X.-Q. and Wang, H.-S. (2009) “A novel hydrogen peroxide sensor based on the direct electron transfer of horseradish peroxidase immobilized on silica–hydroxyapatite hybrid film”, *Biosensors and Bioelectronics*, 24(5), 1141-1145.
- Wei, G., Yang, Y., Li, Y., Zhang, L., Xin, Z., Li, Z. and Huang, L. (2020) “A new catalytic composite of bentonite-based bismuth ferrites with good response to visible light for photo-Fenton reaction: Application performance and catalytic mechanism”, *Applied Clay Science*, 184, 105399.
- Wei, G., Yang, Y., Li, Y., Zhang, Y., Xin, Z., Li, Z. and Huang, L. (2020) “A new catalytic composite of bentonite-based bismuth ferrites with good response to visible light for photo-Fenton reaction: Preparation, characterization and analysis of physicochemical changes”, *Applied Clay Science*, 184, 105397.
- Wongso, V., Chen, C.J., Razzaq, A., Kamal, N.A. and Sambudi, N.S. (2019) “Hybrid kaolin/TiO₂ composite: Effect of urea addition towards an efficient photocatalyst for dye abatement under visible light irradiation”, *Applied Clay Science*, 180, 105158.
- Wu, J.G., Fan, Z., Xiao, D.Q., Zhu, J.G. and Wang, J. (2016) “Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures”, *Progress in Materials Science*, 84, 335–402.
- Wu, Z., Sun, L.-P., Zhou, Z., Li, Q., Huo, L.-H. and Zhao, H. (2018) “Efficient nonenzymatic H₂O₂ biosensor based on ZIF-67 MOF derived Co nanoparticles

- embedded N-doped mesoporous carbon composites”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 276, 142-149.
- Wu, X., Tian, F., Wang, W., Chen, J., Wu, M. and Zhao, J. (2013) “Fabrication of highly fluorescent graphene quantum dots using L-glutamic acid for in vitro/in vivo imaging and sensing”, *Journal of Materials Chemistry C*, 1(31), 4676-4684.
- Wu, H., Xue, P., Lu, Y. and Zhu, X. (2018) “Microstructural, optical and magnetic characterizations of BiFeO₃ multiferroic nanoparticles synthesized via a sol-gel process”, *Journal of Alloys and Compounds*, 731, 471-477.
- Xie, Y., Li, Z., Liu, Y., Ye, Y., Zou, X. and Lin, S. (2020) “Plasmon enhanced bifunctional electro-photo catalytic properties of Pt-Au/graphene composites for methanol oxidation and oxygen reduction reaction”, *Applied Surface Science*, 508, 145161.
- Xu, J.H., Ke, H., Jia, D.C., Wang, W. and Zhou, Y. (2009) “Low-temperature synthesis of BiFeO₃ nanopowders via a sol-gel method”, *Journal of Alloys and Compounds*, 472(1-2), 473-477.
- Xu, X., Xie, Y., Ni, S., Azad, A.K. and Cao, T. (2015) “Photocatalytic H₂ production from spinels ZnGa_{2-x}Cr_xO₄ (0≤x≤2) solid solutions”, *Journal of Solid State Chemistry*, 230, 95-101.
- Xu, S., Zhang, X., Wan, T. and Zhang, C. (2011) “A third-generation hydrogen peroxide biosensor based on horseradish peroxidase cross-linked to multi-wall carbon nanotubes”, *Microchimica Acta*, 172, 199-205.
- Yagati, A.K. and Choi, J.W. (2014) “Protein based electrochemical biosensors for H₂O₂ detection towards clinical diagnostics”, *Electroanalysis*, 26(6), 1259-1276.
- Yahia I.S., Rammah Y.S. and Khaled K.F. (2013) “Fabrication of an electrochemical cell based on Rhodamine B Dye for low power applications”, *Journal of Materials and Environmental Science*, 4 (3), 442-447.
- Yan, X., Jia, Y., Chen, J., Zhu, Z. and Yao, X. (2016) “Defective-Activated-Carbon-Supported Mn-Co Nanoparticles as a Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction”, *Advanced Materials*, 28(39), 8771-8778.
- Yang, Y., Kang, L. and Li, H. (2019) “Enhancement of photocatalytic hydrogen production of BiFeO₃ by Gd³⁺ doping”, *Ceramics International*, 45(6), 8017-8022.
- Yang, Q., Li, Y., Yin, Q., Wang, P. and Cheng, Y.-B. (2002) “Hydrothermal synthesis of bismuth oxide needles”, *Materials Letters*, 55(1-2), 46-49.
- Yao, H., Liu, H., Sun, M.J. and Gong, L. (2012) “Amperometric biosensor for hydrogen peroxide based on the co-electrodeposition of horseradish peroxidase and methylene blue on an ITO electrode modified with an anodic aluminum oxide template”, *Microchimica Acta*, 177, 31-37.

- Yavuz, E., Ozdokur, K.V., Cakar, I., Kocak, S. and Ertas, F.N. (2015) “Electrochemical Preparation, Characterization of Molybdenum-Oxide/Platinum Binary Catalysts and Its Application to Oxygen Reduction Reaction in Weakly Acidic Medium”, *Electrochimica Acta*, 151, 72-80.
- You, J., Guo, Y., Guo, R. and Liu, X. (2019) “A review of visible light-active photocatalysts for water disinfection: Features and prospects”, *Chemical Engineering Journal*, 373, 624–641.
- Yu, X. and An, X. (2009) "Enhanced magnetic and optical properties of pure and (Mn, Sr) doped BiFeO₃ nanocrystals”, *Solid State Communications*, 149(17-18), 711-714.
- Zhang, H. and Kajiyoishi, K. (2010) “Hydrothermal Synthesis and Size-Dependent Properties of Multiferroic Bismuth Ferrite Crystallites”, *Journal American Ceramic Society*, 93(11), 3842-3849.
- Zhang, A., Mu, B., Wang, X. and Wang, A. (2019) “Microwave hydrothermal assisted preparation of CoAl₂O₄/kaolin hybrid pigments for reinforcement coloring and mechanical property of acrylonitrile butadiene styrene”, *Applied Clay Science*, 175, 67–75.
- Zhang, Y., Olsen, D.R., Nguyen, K.B., Olson, P.S., Rhodes, E.T. and Mascarenhas, D. (1998) “Expression of Eukaryotic Proteins in Soluble Form in *Escherichia coli*, *Protein Expression and Purification*, 12, 159-165.
- Zhang, Y., Wang, Y., Qi, J., Tian, Y., Sun, M., Zhang, J., Hu, T., Wei, M., Liu, Y. and Yang, J. (2018) “Enhanced Magnetic Properties of BiFeO₃ Thin Films by Doping: Analysis of Structure and Morphology”, *Nanomaterials*, 8(9), 711.
- Zhang, H., Zhou, Y., Liu, S.Q., Gu, Q.Q. Meng, Z.D. and Luo, L. (2018) “Molecular-Level Understanding of Selectively Photocatalytic Degradation of Ammonia via Copper Ferrite/N-Doped Graphene Catalyst under Visible Near-Infrared Irradiation”, *Catalysts*, 8, 405.
- Zhao, J., Mu, F., Qin, L., Jia, X. and Yang, C. (2015) “Synthesis and characterization of MgO/ZnO composite nanosheets for biosensor”, *Materials Chemistry and Physics*, 166, 176-181.
- Zhong, H., Yuan, R., Chai, Y., Li, W., Zhang, Y. and Wang, C. (2011) “Amperometric biosensor for hydrogen peroxide based on horseradish peroxidase onto gold nanowires and TiO₂ nanoparticles”, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 34, 923–930.
- Zhou, W., Meng, X., Gao, J. and Alshawabkeh, A.N. (2019) “Hydrogen peroxide generation from O₂ electroreduction for environmental remediation: A state-of-the-art review”, *Chemosphere*, 225, 588-607.
- Zhu, X., Yamamoto, A., Imai, S., Tanaka, A., Kominami, H. and Yoshida, H. (2020) “Facet-selective deposition of a silver–manganese dual cocatalyst on potassium hexatitanate photocatalyst for highly selective reduction of carbon dioxide by water”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 274, 119085.

- Zou, J., Cai, H., Wang, D., Xiao, J., Zhou, Z. and Yuan, B. (2019) “Spectrophotometric determination of trace hydrogen peroxide via the oxidative coloration of DPD using a Fenton system”, ***Chemosphere***, 224, 646-652.
- Zou, C., Zhang, T., Xie, M.H., Yan, L., Kong, G.Q., Yang, X.L., Ma, A. and Wu, C.D. (2013), “Four Metalloporphyrinic Frameworks as Heterogeneous Catalysts for Selective Oxidation and Aldol Reaction”, ***ACS Applied Materials & Interfaces***, 4, 3620–3626.

