



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA ve SÜREÇ MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**HEKZAGONAL BOR NİTRÜR KATKILI PEROVSKİT
KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

ZEYNEP BALTA

DANIŞMAN: DOÇ. DR. ESRA BİLGİN ŞİMŞEK

**YALOVA
HAZİRAN 2022**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA ve SÜREÇ MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

HEKZAGONAL BOR NİTRÜR KATKILI PEROVSKİT KATALİZÖRLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

ZEYNEP BALTA
185307001

DANIŞMAN: DOÇ. DR. ESRA BİLGİN ŞİMŞEK

YALOVA
HAZİRAN 2022

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “HEKZAGONAL BOR NİTRÜR KATKILI PEROVSKİT KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Zeynep BALTA

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca güler yüzüyle her zaman yoluma ışık olan, her zorlukta yardımlarını esirgmeden bana doğru yolu gösteren, değerli vakitlerini tüm sevecenliği ile ayırarak destek olan, bulunduğum her çalışmada büyük emekleri olan çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Esra BİLGİN ŞİMŞEK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Beni bu yolda her zaman yüreklendiren ve kendime inanmamı sağlayan, duruşuyla ve karakteriyle yolumu aydınlatan, her anımda değerli hayat görüşlerinin izleri olan, her hareketini kendime ölçü ve referans almak için çabaladığım saygıdeğer babam Mustafa BALTA'ya; yanımdaki varlığını hep hissettiren, ailemizdeki yeri doldurulamaz desteğiyle bütün akademik hayatımın mimarı olan canım annem Gülten BALTA'ya; tüm hayatım boyunca yanımda olan ve elimden tutan ağabeyim Faruk BALTA'ya ve ablam Tuba EMRE'ye içten teşekkürlerimi sunarım.

Gerek doktora tez çalışmamda ve gerekse akademik anlamdaki rehberliği ile her zaman desteğini gördüğüm sayın hocam Dr. Özlem TUNA'ya ve değerli görüşleriyle çalışmamda bana destek olan tez izleme komitesindeki değerli hocalarım Doç. Dr. Hande MERT'e ve Doç. Dr. Elçin YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması desteklenmesine olanak sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) (Proje No: 120Y369) ve Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2020/DR/0001) teşekkür ederim.

Haziran – 2022

Zeynep BALTA



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
SİMGELER	ix
KISALTMALAR	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xix
ABSTRACT.....	xxi
1. GİRİŞ	1
2. BOR NİTRÜR.....	7
2.1. Hekzagonal Bor Nitrür	8
2.1.1. Fiziksel ve kimyasal özellikler	8
2.1.2. Optik özellikler	10
2.1.3. Sentez yöntemleri	11
2.1.4. Literatürde h-BN ile ilgili yapılan çalışmalar	14
2.2. Bor Nitrür Kuantum Noktalar	18
2.2.1. Fiziksel ve kimyasal özellikler	19
2.2.2. Optik özellikler	20
2.2.3. Sentez yöntemleri	21
2.2.4. Literatürde BNQDs ile ilgili çalışmalar.....	25
3. PEROVSKİT KATALİZÖRLER	29
3.1. Çeşitleri	31
3.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	32
3.3. Optik Özellikleri.....	34
3.4. Sentez Yöntemleri	36
3.4.1. Sol-jel yöntemi.....	37
3.4.2. Hidrotermal yöntem.....	38
3.4.3. Çöktürme yöntemi	39
3.4.4. Kalsinasyon yöntemi	39
3.5. Perovskitlerin Modifikasyonu	40
3.6. Literatürde Perovskitlerle İlgili Yapılan Çalışmalar	41

4. MATERYAL ve METOD.....	45
4.1. Kullanılan Kimyasal ve Malzemeler	45
4.2. Katalizörlerin Sentezi	46
4.2.1. h-BN Sentezi.....	46
4.2.2. BNQDs Sentezi.....	47
4.2.3. BiFeO ₃ Sentezi	48
4.2.4. MnFeO ₃ Sentezi	49
4.2.5. h-BN/perovskit Sentezi.....	49
4.2.6. BNQDs/perovskit Sentezi.....	50
4.2.7. BNQDs/perovskit Katalizörlerin Filtre Yüzeyine İmmobilizasyonu	51
4.3. Karakterizasyon Testleri ve Kullanılan Cihazlar	51
4.3.1. SEM–EDS analizi.....	51
4.3.2. TEM– HRTEM analizleri.....	52
4.3.3. FTIR analizi	52
4.3.4. XPS analizi	52
4.3.5. XRD analizi	52
4.3.6. DRS analizi	53
4.3.7. BET analizi	53
4.3.8. PL analizi	53
4.3.9. KOİ ve TOC analizleri.....	53
4.3.10. Foto–elektrokimyasal analizler.....	54
4.3.11. Zeta potansiyeli analizi	55
4.3.11. GC–MS analizi	55
4.3.12. HPLC analizi.....	55
4.4. Fotokatalitik Aktivite Deneyleri.....	56
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	61
5.1. h-BN/Perovskit Katalizörleri ile İlgili Çalışmalar.....	61
5.1.1. Karakterizasyon sonuçları.....	61
5.1.1.1. SEM–EDS analizleri	61
5.1.1.2. TEM analizi.....	64
5.1.1.3. FTIR analizi.....	66
5.1.1.4. XPS analizi.....	67
5.1.1.5. BET analizi.....	69
5.1.1.6. XRD analizi.....	70

5.1.1.7. Optik özellikler.....	71
5.1.2. Fotokatalitik aktivite deneyleri	75
5.1.2.1. Çözelti pH değerinin katalitik aktiviteye etkisi.....	80
5.1.2.2. Ortamdaki etkin radikallerin belirlenmesi	82
5.1.2.3. Ortamdaki anyonların katalitik aktiviteye etkisi	85
5.1.2.4. Farklı su ortamlarının katalitik aktiviteye etkisi	87
5.1.2.5. Hümkik asit etkisi	89
5.1.2.6. Katalizörlerin farklı kirleticiler üzerinde test edilmesi	90
5.1.2.7. Yan ürünlerin ve giderim mekanizmasının belirlenmesi	92
5.1.2.8. İbuprofen içeren atık su ile katalitik performans incelenmesi	96
5.1.2.8. Tekrar kullanılabilirlik deneyleri	100
5.2. BNQDs/Perovskit katalizörleri ile ilgili çalışmalar.....	102
5.2.1. Karakterizasyon Sonuçları	102
5.2.1.1. SEM–EDS analizleri	102
5.2.1.2. TEM analizi.....	104
5.2.1.3. XPS analizi.....	106
5.2.1.4. XRD analizi.....	109
5.2.1.5. Optik özellikler.....	110
5.2.2. Fotokatalitik aktivite deneyleri	117
5.2.2.1. Çözelti pH değerinin katalitik aktiviteye etkisi.....	120
5.2.2.2. Ortamdaki etkin radikallerin belirlenmesi	122
5.2.2.3. Ortamdaki anyonların aktiviteye etkisi	126
5.2.2.4. Farklı su ortamlarının katalitik aktiviteye etkisi	127
5.2.2.5. Yan ürünlerin ve giderim mekanizmasının belirlenmesi	129
5.2.2.6. Tekrar kullanılabilirlik deneyleri	132
5.3. Bor Nitrür Katkılandırılmış Katalizörlerin Filtre Yüzeyine İmmobilizasyonu	134
5.3.1. Karakterizasyon sonuçları	135
5.3.1.1. SEM–EDS analizi	135
5.3.1.2. XRD analizi.....	136
5.3.2. Fotokatalitik aktivite deneyleri	137
5.3.2.1. Etkin radikallerin belirlenmesi.....	139
5.3.2.2. Tekrar kullanılabilirlik deneyleri	141
5.3.2.3. Sürekli akışlı sistemlerde TC giderimi.....	143
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	147

KAYNAKLAR.....	153
ÖZGEÇMİŞ	169



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

E_g	: Bant boşluğu enerjisi (eV)
h^+	: Boşluk
$^{\circ}$	: Derece
e^-	: Elektron
$\bullet OH$	: Hidroksil radikali
CO_3	: Karbonat
K	: Kelvin
$^{\circ}C$	: Santigrat derece
NaCl	: Sodyum klorür
SO_4	: Sülfat
$\bullet O_2^-$	: Süperoksit anyon
V	: Çözelti hacmi (ml)
Z'	: Gerçek empedans bileşimi
Z''	: Hayali empedans bileşimi

KISALTMALAR

BQ	: Benzokinon
CB	: İletkenlik bandı
CIP	: Siprofloksasin
DRS	: Difüz reflektans spektroskopisi
EDS	: Enerji dağılımı spektrometresi
EDTA-Na ₂	: Etilendiamin tetra asetik asit disodyum tuzu
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopi
ENFX	: Enrofloksasin
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
IPA	: İzopropanol
MB	: Metilen mavisi
MO	: Metil oranj
NHE	: Normal hidrojen elektrot
PL	: Fotolüminesans
RhB	: Rodamin B
RT	: Tutulma süresi
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
TC	: Tetrasiklin
TEM	: Geçirimli elektron mikroskopu
UV-vis	: Ultraviyole-görünür ışık
VB	: Değerlik bandı
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını difraksiyon yöntemi

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Farklı BN yapılarına ait önemli fiziksel ve yapısal özellikler	7
Tablo 2.2. Hekzagonal bor nitrür üretim yöntemleri	12
Tablo 2.3. Literatürde çalışılan BN esaslı fotokatalizörler ve elde edilen sonuçlar.....	15
Tablo 2.4. BNQDs yapısına ait karakteristik FTIR pikleri	19
Tablo 2.5. BNQDs üretim yöntemleri.....	22
Tablo 2.5. Literatürde gerçekleştirilen BNQDs çalışmaları.....	27
Tablo 3.1. BiFeO ₃ üretim yöntemleri.....	37
Tablo 3.2. Literatürde BiFeO ₃ ile gerçekleştirilen fotokataliz çalışmaları	42
Tablo 4.1. Kirleticilere ait UV–vis spektrofotometre dalgaboyu değerleri	57
Tablo 5.1. BFO/h-BN katalizörü ile degradasyon mekanizmasına ait ara ürünler.....	93
Tablo 5.2. MFO/h-BN katalizörü ile degradasyon mekanizmasına ait ara ürünler.....	96



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Fotokataliz mekanizması	2
Şekil 2.1. Bor nitrür faz diyagramları (a) c-BN, (b) w-BN, (c) h-BN ve (d) r-BN.....	8
Şekil 2.3. h-BN' nin mekanik özelliklerinin diğer yalıtkanlarla kıyaslanması	10
Şekil 2.4. h-BN yapısına ait absorpsiyon spektrumu	11
Şekil 2.5. h-BN ince tel yapısına ait SEM (a) ve TEM (b) görüntüleri	14
Şekil 2.6. h-BN/CeO ₂ katalizörü ile gerçekleştirilen katalitik proses mekanizması.	18
Şekil 2.7. BNQD yapısına ait UV-vis (a) ve fotoluminesans (b) spektrumları.....	21
Şekil 2.8. Eksfoliyasyon yöntemiyle BNQDs üretimi	23
Şekil 2.9. Potasyum iyonu kullanılarak gerçekleştirilen interkalasyon yöntemi	24
Şekil 2.10. Hidrotermal yöntem ile BNQDs üretimi.....	25
Şekil 2.11. Küresel BNQDs yapısına ait TEM görüntüsü (a) Biriktirme yöntemi ile üretilen WO ₃ /BNQDs blok yapısı (b).....	26
Şekil 3.1. Kübik ABO ₃ perovskit yapısı	29
Şekil 3.2. Çeşitli perovskitlere ait karakteristik bant yapıları	30
Şekil 3.3. Perovskit kristal yapıları	33
Şekil 3.5. BiFeO ₃ katalizör ile boya giderim mekanizması	36
Şekil 3.6. Hidrotermal yöntem ile üretilmiş kübik BFO yapısına ait SEM görüntüsü	39
Şekil 3.8. CuS/BFO hetero yapısına ait fotokataliz mekanizması	43
Şekil 3.9. Au/BFO kompozit yapısının hidrotermal yöntem ile üretimi.....	44
Şekil 3.10. BFO bant yapısının modifikasyonu	44
Şekil 4.1. h-BN sentez aşamaları	46
Şekil 4.2. 24 saat oda sıcaklığında bekleterek elde edilen beyaz h-BN çökeltisi	47
Şekil 4.3. BNQDs sentez aşamaları	48
Şekil 4.4. Çöktürme işlemi sonunda elde edilen BFO çökeltisi.....	49
Şekil 4.5. h-BN/perovskit sentez aşamaları	50
Şekil 4.6. BNQDs/perovskit sentez aşamaları	51
Şekil 4.7. Görünür ışık fotoreaktörü	56
Şekil 4.8. Tetrasikline ait 360 nm'de elde edilen kalibrasyon eğrisi	57
Şekil 5.1. Sırasıyla BFO, BFO/h-BN, MFO, MFO/h-BN ve h-BN numuneleri.....	61
Şekil 5.2. Saf h-BN (a), BFO (b) ve MFO (c) katalizörlerine ait SEM görüntüleri.....	62

Şekil 5.3. BFO/h-BN (a) ve MFO/h-BN (b) hetero yapılarına ait SEM görüntüleri.....	63
Şekil 5.4. BFO/h-BN katalizörüne ait EDS–haritalama sonuçları.....	64
Şekil 5.5. MFO/h-BN katalizörüne ait EDS–haritalama sonuçları.....	64
Şekil 5.6. BFO/h-BN (a), MFO/h-BN (b) katalizörlerine ait TEM görüntüleri.....	65
Şekil 5.7. BFO/h-BN (a), MFO/h-BN (b) katalizörlerine ait HRTEM görüntüleri.....	65
Şekil 5.8. h-BN, BFO ve BFO/h-BN (a) h-BN, MFO ve MFO/h-BN (b) katalizörlerine ait FTIR spektrumları	67
Şekil 5.9. BFO/h-BN (a) ve MFO/h-BN yapılarına ait XPS spektrumları	69
Şekil 5.10. Saf h-BN (a) ve hetero yapılara (b) ait XRD spektrumları	71
Şekil 5.11. Sentezlenen numunelere ait PL spektrumu	72
Şekil 5.12. h-BN (a); BFO ve BFO/h-BN (b); MFO ve MFO/h-BN (c) yapılarına ait UV–vis DRS spektrumları.....	73
Şekil 5.13. XPS–VB spektrumu (a) ve katalizörlerin bant potansiyelleri (b).....	74
Şekil 5.14. h-BN katkılılandırmasının BFO katalizörünün katalitik aktivitesine etkisi (a); katalizörlere ait katalitik hız sabitleri (b)	76
Şekil 5.15. h-BN katkılılandırmasının MFO katalizörünün katalitik aktivitesine etkisi (a); katalizörlere ait katalitik hız sabitleri (b).....	77
Şekil 5.17. Foto–Fenton deneyleri için hız sabitleri BFO/h-BN (a) ve MFO/h-BN (b); TOC giderim verimleri (c), TOC giderimi için elde edilen UV–vis absorpsiyon spektrum (d)	80
Şekil 5.18. Ortam pH değerinin BFO/h-BN katalizörünün degradasyon verimine etkisi	81
Şekil 5.19. Ortam pH değerinin MFO/h-BN katalizörünün degradasyon verimine etkisi	82
Şekil 5.21. BFO/h-BN (a) ve MFO/h-BN (b) katalizörlerine ait katalitik degradasyon reaksiyonunda etkin radikallerin belirlenmesi	83
Şekil 5.22. BFO/h-BN (a) ve MFO/h-BN (b) katalizörlerine ait TC degradasyonunun şematik gösterimi	84
Şekil 5.23. Ortamda bulunan farklı anyonların katalitik aktiviteye etkisi	86
Şekil 5.24. Farklı su ortamlarında, BFO ve BFO/h-BN’ye ait giderim yüzdeleri	87
Şekil 5.25. Farklı su ortamlarında, MFO ve MFO/h-BN’ye ait giderim yüzdeleri.....	88
Şekil 5.26. Farklı su ortamlarında katalitik aktivite öncesinde ve sonrasında elde edilen UV–vis spektrumları	88
Şekil 5.27. Hüyük asit konsantrasyonunun degradasyon performansına etkisi	90
Şekil 5.28. BFO/h-BN (a) ve MFO/h-BN (b) katalizörlerinin farklı kirleticilere karşı katalitik aktivite eğrileri	91

Şekil 5.29. BFO/h-BN katalizörü ile TC degradasyonuna ait GC–MS spektrumu	92
Şekil 5.30. BFO/h-BN katalizörüne ait TC bozunum mekanizması.....	93
Şekil 5.31. MFO/h-BN katalizörü ile TC degradasyonuna ait GC–MS spektrumu	94
Şekil 5.32. MFO/h-BN katalizörüne ait TC bozunum mekanizması	95
Şekil 5.33. İbuprofen içeren atıksuya ait degradasyon grafiği (a) ve UV–vis spektrumu (b).....	96
Şekil 5.34. İbuprofen içeren atıksuya ait başlangıç (a); BFO/h-BN (b) ve MFO/h-BN (c) katalizörleri ile 120 dk sonunda GC–MS spektrumları	97
Şekil 5.35. İbuprofen içeren atıksuya ait başlangıç (a); BFO/h-BN (b) ve MFO/h-BN (c) katalizörleri ile 120 dk sonunda HPLC spektrumları	98
Şekil 5.36. İbuprofen içeren atıksuyun BFO/h-BN (a) ve MFO/h-BN (b) katalizörleri ile bozunum mekanizması	99
Şekil 5.37. Katalitik aktivite sonrası BFO/h-BN ve MFO/h-BN katalizörlerine ait atıksu KOİ giderim performansları.....	100
Şekil 5.38. BFO/h-BN (a) ve MFO/h-BN (b) katalizörlerine ait tekrar kullanılabilirlik deneyleri.....	101
Şekil 5.39. BFO/BNQDs yapısına ait SEM görüntüleri	102
Şekil 5.40. MFO/BNQDs yapısına ait SEM görüntüsü	103
Şekil 5.41. MFO/BNQDs katalizörüne ait SEM haritalama görüntüleri	103
Şekil 5.42. BFO/BNQDs (a) ve MFO/BNQDs (b) yapılarına ait EDS spektrumları	104
Şekil 5.43. BNQDs (a,b); BFO/BNQDs (c,d) ve MFO/BNQDs (e) katalizörlerine ait TEM görüntüleri	105
Şekil 5.44. BFO/BNQDs/1 katalizörüne ait XPS spektrumları	107
Şekil 5.45. MFO/BNQDs yapısına ait XPS spektrumları	108
Şekil 5.46. Saf BNQDs yapısına ait XRD spektrumu.....	109
Şekil 5.47. BFO ve BFO/BNQDs (a); MFO ve MFO/BNQDs (b) katalizörlerine ait XRD spektrumları	110
Şekil 5.48. BFO ve BFO/BNQDs katalizörlerin UV–vis DRS spektrumları	111
Şekil 5.49. BFO ve BFO/BNQDs katalizörlerin Tauc eğrileri	112
Şekil 5.51. MFO ve MFO/BNQDs katalizörlerine ait Tauc eğrileri.....	113
Şekil 5.52. BFO/BNQDs (a) ve MFO/BNQDs (b) katalizörlerine ait PL spektrumları	114
Şekil 5.53. BFO/BNQDs katalizörlerine ait XPS–VB spektrumu (a); bant potansiyelleri (b); fotoakım eğrileri (c) ve Nyquist eğrileri (d).....	116

Şekil 5.54. MFO/BNQDs XPS–VB spektrumu (a); bant potansiyeli (b); MFO ve MFO/BNQDs fotoakım eğrileri (c) ve Nyquist eğrileri (d).....	117
Şekil 5.55. BFO ve BFO/BNQDs katalizörlerine ait fotokataliz (a) ve foto-Fenton (b) aktivite sonuçları	119
Şekil 5.56. MFO ve MFO/BNQDs katalizörlerine ait fotokataliz (a) ve foto-Fenton (b) aktivite sonuçları	120
Şekil 5.57. Ortam pH değerinin BFO/BNQDs katalizörünün degradasyon verimine etkisi.....	121
Şekil 5.58. Ortam pH değerinin MFO/BNQDs katalizörünün degradasyon verimine etkisi.....	122
Şekil 5.59. BFO/BNQDs katalizörüne ait katalitik degradasyon reaksiyonunda etkin radikallerin belirlenmesi	123
Şekil 5.60. BFO/BNQDs katalizörüne ait TC degradasyonunun şematik gösterimi	124
Şekil 5.61. MFO/BNQDs katalizörüne ait katalitik degradasyon reaksiyonunda etkin radikallerin belirlenmesi	125
Şekil 5.62. MFO/BNQDs katalizörüne ait TC degradasyonunun şematik gösterimi	125
Şekil 5.63. Farklı anyonların varlığında BFO/BNQDs katalizörüne ait giderim yüzdeleri.....	126
Şekil 5.64. Farklı anyonların varlığında MFO/BNQDs katalizörüne ait giderim yüzdeleri.....	127
Şekil 5.65. Farklı su ortamlarında BFO/BNQDs katalizörüne ait giderim yüzdeleri.....	128
Şekil 5.66. Farklı su ortamlarında MFO/BNQDs katalizörüne ait giderim yüzdeleri.....	129
Şekil 5.67. BFO/BNQDs katalizörü ile TC degradasyon mekanizmasına ait GC–MS spektrumu	130
Şekil 5.68. BFO/BNQDs numunesine ait TC bozunum mekanizması	130
Şekil 5.69. MFO/BNQDs katalizörü ile TC degradasyon mekanizmasına ait GC–MS spektrumu	131
Şekil 5.70. MFO/BNQDs numunesine ait TC bozunum mekanizması.....	132
Şekil 5.71. BFO/BNQDs katalizörüne ait tekrar kullanılabilirlik deneyleri (a); taze ve kullanılmış katalizörlere ait SEM görüntüleri (b) ve XRD grafikleri (c)	133
Şekil 5.72. MFO/BNQDs katalizörüne ait tekrar kullanılabilirlik deneyleri	134
Şekil 5.73. BFO/h-BN ve BFO/BNQDs katalizörlerine ait katalitik performansların karşılaştırılması	135
Şekil 5.74. BFO/BNQDs@PE numunesine ait SEM görüntüleri	136
Şekil 5.75. BFO/BNQDs@PE numunesine ait EDS spektrumu.....	136

Şekil 5.76. BFO/BNQDs@PE katalizörüne ait XRD spektrumu	137
Şekil 5.77. BFO@PE ve BFO/BNQDs@PE katalizörlerinin fotokatalitik aktivite eğrileri.....	138
Şekil 5.78. BFO@PE ve BFO/BNQDs@PE katalizörlerine ait PMS aktivasyonu ile TC degradasyon eğrileri	139
Şekil 5.79. Kaplama miktarının katalitik performansa etkisi.....	139
Şekil 5.80. BFO/BNQDs@PE katalizörüne ait katalitik degradasyon reaksiyonunda etkin radikallerin belirlenmesi.....	140
Şekil 5.81. BFO/BNQDs@PE katalizörüne ait fotokataliz/PMS mekanizması	141
Şekil 5.82. BFO/BNQDs@PE katalizörüne ait tekrar kullanılabilirlik deneyleri....	142
Şekil 5.83. Saf filtre ve BFO/BNQDs kaplı filtrelerin görünümü	142
Şekil 5.84. Kullanılmış BFO/BNQDs@PE katalizörüne ait SEM görüntüsü	143
Şekil 5.85. Akış hızının BFO/BNQDs@PE katalizörünün katalitik aktivitesine etkisi.....	144
Şekil 5.86. Yatak yüksekliğinin BFO/BNQDs@PE katalizörünün katalitik aktivitesine etkisi	145
Şekil 5.87. Başlangıç kirletici konsantrasyonunun BFO/BNQDs@PE katalizörünün katalitik aktivitesine etkisi	145



HEKZAGONAL BOR NİTRÜR KATKILI PEROVSKİT KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Sunulan doktora çalışmasında; bor nitrürün iki boyutlu hekzagonal bor nitrür (h-BN) ve sıfır boyutlu bor nitrür kuantum nokta (BNQDs) formlarının fotokatalitik aktiviteleri incelenerek fotokataliz alanına kazandırılması amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında; BiFeO₃ (BFO) ve MnFeO₃ (MFO) perovskit katalizörler, impregnasyon yoluyla h-BN ile katkılanarak optik özellikleri ve katalitik aktiviteleri iyileştirilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonu SEM-EDS, TEM, XRD, XPS, FTIR, PL, UV-vis DRS, EIS ve BET analizleri ile detaylı incelenmiştir. FTIR ve XPS sonuçlarında; saf h-BN ve perovskit yapılarına ait pikler gözlenmiş ve bu da bor nitrürün perovskit yapısına başarıyla ilave edildiğini göstermiştir. Optik analiz sonuçlarında; h-BN katkılanmasından sonra perovskit katalizörlerin ışık absorpsiyon kapasiteleri önemli ölçüde artış ve rekombinasyon hızında düşüş gözlenmiştir. Fotokatalitik aktivite çalışmalarında; saf BFO (%65.4) ve MFO (%44.2) katalizörlerinin tetrasiklin (TC) giderim performansları h-BN ilavesi ile sırasıyla %80.1 ve %75.8 değerlerine yükselmiş ve bozunma mekanizması detaylıca açıklanmıştır. BFO/h-BN ve MFO/h-BN katalizörleri ibuprofen içeren ilaç üretim tesisinden temin edilen atıksu arıtım tesis çıkış suyu için yüksek katalitik performans göstermişlerdir. Çalışmanın ikinci aşamasında; BNQDs katkılanması ile BFO ve MFO katalizörlerinin performanslarının iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Katalizörlere ait TEM görüntülerinde küresel şekildeki kuantum noktaların perovskit yüzeyleri üzerinde başarıyla eklendiği gözlenmiştir. Perovskit fotokatalizörlerin BNQDs ilavesi ile yük transfer kapasitelerinin etkin şekilde iyileştiği görülmüştür. BNQDs katkılanmasından sonra saf BFO ve MFO katalizörlerinin fotokatalitik performansları sırasıyla %80 ve %70 değerlerine yükselmiş ve bu iyileşme, kuantum noktaların boşlukları yakalama özelliğine bağlanmıştır. Perovskit/BNQDs katalizörleri ile TC giderimi esnasında meydana gelen yan ürünler tespit edilerek degradasyon mekanizması detaylıca açıklanmıştır. Çalışmanın son aşamasında; tez çalışması boyunca maksimum performans gösteren BFO/BNQDs/1 katalizörü polyester elyaf filtre yüzeyine kaplanarak pratikte uygulanabilirliği incelenmiştir. Katalitik filtre ile TC degradasyonu; elektron alıcısı olarak sisteme eklenen peroksimonosülfat aktivasyonu ile gerçekleştirilmiştir. İlk olarak; farklı kaplama oranlarının filtrenin performansına etkisi incelenmiştir. Ardından; radikal tutucu deneyler ile fotokataliz/PMS mekanizması açıklanmıştır. Döngü deneyleri ile katalitik filtre beşinci kullanıma kadar etkin performans sunmuş ve katalizörlerin filtre yüzeyinde stabil olduğu karakterizasyon testleri ile görülmüştür. Katalitik filtreler ile sürekli akışlı sisteminde TC degradasyonu; akış hızı, yatak yüksekliği ve kirletici konsantrasyonu parametrelerinde incelenmiştir. Katalitik filtrelerin 7 saat boyunca etkin katalitik performans sunduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak; bor nitrürün farklı formları ile perovskit katalizörlerinin fizikokimyasal, optik ve fotoelektrokimyasal özellikleri iyileştirilerek çeşitli kirleticilere karşı katalitik aktiviteleri artırılmış ve bor nitrürün fotokataliz alanında etkin bir şekilde kullanım potansiyelinin olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Hekzagonal bor nitrür, Perovskit, Kuantum nokta, Fotokataliz



SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF CATALYTIC ACTIVITIES OF HEXAGONAL BORON NITRIDE INCORPORATED PEROVSKITE CATALYSTS

ABSTRACT

In the present doctoral study; the photocatalytic activities of two-dimensional hexagonal boron nitride (h-BN) and zero-dimensional boron nitride quantum dot (BNQDs) forms of boron nitride were examined in order to gain them in the field of photocatalysis. In the first part; BiFeO₃ (BFO) and MnFeO₃ (MFO) perovskite catalysts were doped with h-BN by impregnation to improve their optical properties and catalytic activities. The characterization of the catalysts was investigated in detail by SEM-EDS, TEM, XRD, XPS, FTIR, PL, UV-vis DRS, EIS and BET analyses. In FTIR and XPS results; the peaks of pure h-BN and perovskite structures were observed, indicating that boron nitride was successfully added to the perovskite structure. In the optical analyses; the light absorption capacity of the catalysts increased significantly and the recombination rate decreased after incorporation with h-BN. In photocatalytic activity studies, after addition of h-BN, tetracycline (TC) removal performances of pure BFO (65.4%) and MFO (44.2%) catalysts increased to 80.1% and 75.8%, respectively. BFO/h-BN and MFO/h-BN catalysts showed high catalytic performance for pharmaceutical production plant wastewater effluent containing ibuprofen. In the second part; it was aimed to improve the performances of BFO and MFO catalysts with incorporation of BNQDs. It was observed in the TEM images that spherical quantum dots were successfully added on the perovskite surfaces. The charge transfer capacities of perovskite photocatalysts were effectively improved with the addition of BNQDs. After BNQDs doping, the photocatalytic performances of pure BFO and MFO catalysts increased to 80% and 70%, respectively, which was attributed to the hole extraction ability of BNQDs. In the last part, the BFO/BNQDs/1 catalyst which showed maximum performance during the thesis study was coated on the polyester fiber filter surface and its practical applicability was investigated. The degradation by catalytic filter was achieved by peroxymonosulfate activation as an electron acceptor. Firstly, the effect of different coating ratios on the performance of the filter was investigated. After that, photocatalysis/PMS mechanism was explained by radical scavenging experiments. With the cycle experiments, the catalytic filter provided effective performance until the fifth use and it was seen by the characterization tests that the catalysts were stable on the filter surface. TC degradation in a continuous flow system with catalytic filters was investigated with the parameters of flow rate, bed height and pollutant concentration. The catalytic filters provided effective catalytic performance for 7 hours. As a result, the physicochemical, optical and photoelectrochemical properties of perovskite catalysts were successfully improved by different forms of boron nitride and the catalytic activities against various pollutants were greatly increased. This study demonstrated that boron nitride has a promising potential in the field of photocatalysis.

Keywords: Hexagonal boron nitride, Perovskite, Quantum dot, Photocatalysis



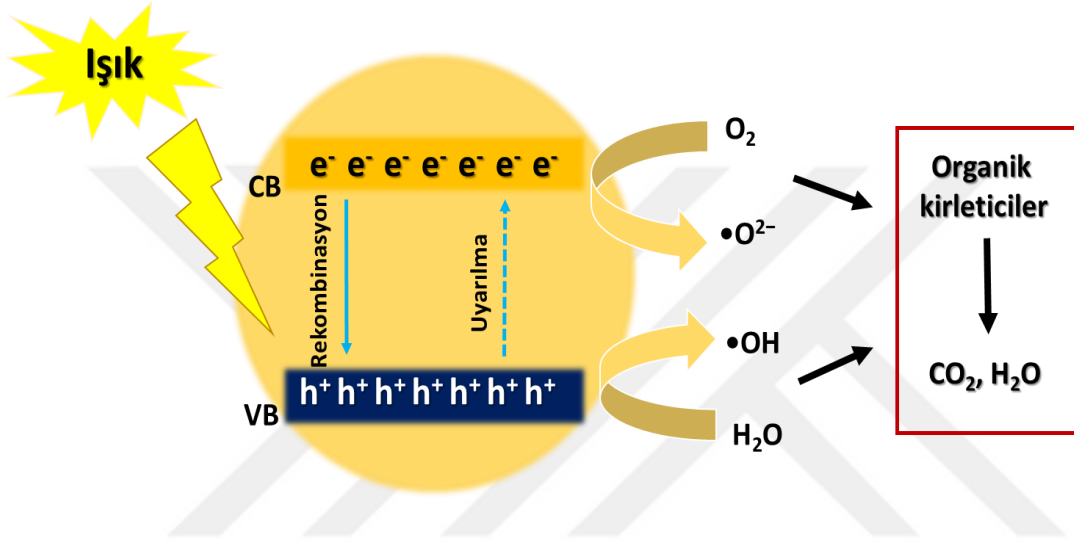
1. GİRİŞ

Modern endüstrinin hızlı bir şekilde gelişmesi neticesinde birçok organik kirletici (boyalar, farmasötikler, endokrin sistemi bozucu kimyasallar, kişisel bakım ürünleri ve pestisitler) yeraltı ve yüzey sularına deşarj olmaktadır. Bu organik kirleticilerin birçoğu doğa tarafından yok edilememekte ve kalıcı olarak insan ve hayvanlar üzerinde kanserojen, teratojenik etkiler göstermektedirler [1]. Bunların dışında endokrin sistemi olumsuz etkilenecek üreme ve gelişmeden sorumlu olan hormonların yapıları ve işleyişleri bozulmaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı organik kirleticilerin su ortamından uzaklaştırılmaları günümüzde büyük öneme sahip konuların başında gelmektedir. Ancak, bu kirleticiler atık sulardan biyolojik yöntemler, kimyasal yöntemler, adsorpsiyon ve membran filtrasyon gibi geleneksel yöntemlerle etkin bir şekilde uzaklaştırılamamaktadır.

Gelişmiş oksidasyon prosesleri, atık sularda bulunan organik kirleticileri parçalayarak sulardan verimli bir şekilde uzaklaştırarak çevre dostu bir yol izlemesi sebebiyle günümüzde araştırmacıların ilgisini büyük ölçüde çekmektedir. İleri oksidasyon süreçlerinde meydana gelen yüksek reaktif türler sayesinde birçok kirletici kolaylıkla bozunabilmekte, toksik olmayan zararsız ara ürünlere veya CO₂ ve H₂O'ya mineralize olabilmektedir. Homojen ve heterojen olmak üzere iki türde ileri oksidasyon metodu mevcuttur. Homojen kataliz sistemlerinde; katalizör ve reaktanlar aynı fazdadırlar. Bu sistemde; fotokatalizör ışık ile uyarıldıktan sonra elektron vericisi olarak indirgen ya da elektron alıcısı olarak oksidan olarak görev almaktadır [2].

Heterojen kataliz sistemleri; organik kirleticileri uzaklaştırılması için bir sistem (H₂O₂, O₃, persülfatlar, ışık vb.) ile birlikte yarı-iletken katalizörlerin ışığa maruz bırakılarak yüzeyinde çeşitli yükseltgenme-indirgeme tepkimeleri meydana gelmesi sonucu kirleticilerin parçalandığı etkin ve maliyetsiz bir süreçtir [3]. Fotokatalizörün ışığı absorbe edebilmesi ve elektron-boşluk çiftlerinin üretebilmesi için maruz kaldığı ışığın dalga boyu enerjisinin katalizörün bant boşluğu enerjisinden daha yüksek olması gerekmektedir. Fotokataliz prosesinin şematik gösterimi Şekil 1.1'de verilmiştir.

İlk olarak; fotokatalizör bant boşluğu enerjisinden daha yüksek bir enerjiye sahip ışık ile uyarılma sonucunda iletkenlik bandında elektronlar oluşur. Elektronlar iletkenlik bandından değerlik bandına transfer olurlar ve bunun neticesinde değerlik bandında pozitif yüklü boşluklar oluşur. Fotokataliz prosesinin son aşamasında; elektronlar, indirgeme reaksiyonlarında görev alarak süper oksit ($\bullet\text{O}^{2-}$) radikallerini; boşluklar ise oksidasyon reaksiyonlarında yer alarak $\bullet\text{OH}$ radikallerini oluştururlar [4]. Oluşan radikaller kirletici moleküllerini CO_2 ve H_2O 'ya dönüştürürler.



Şekil 1.1. Fotokataliz mekanizması

Yarı iletken malzemeler arasında olan perovskitler dar bant boşlukları sebebiyle fotokataliz alanında dikkat çekmektedirler. Genellikle ABO_3 formülü ile ifade edilen perovskitler; A ile temsil edilen büyük alkali katyon veya nadir toprak metallerinden ve B ile temsil edilen daha küçük katyon geçiş metali türlerinden oluşan katalizörlerdir. Ayarlanabilir bant yapıları, üstün ışın absorplama kapasiteleri, termal kararlılıkları, yüksek iletkenlikleri ve üstün kimyasal özellikleri nedeniyle ileri oksidasyon proseslerinde büyük ilgi görmektedirler.

Ferrit perovskitler (AFeO_3) arasında olan BiFeO_3 ve MnFeO_3 katalizörler; dar bant boşluğu enerjisi ve yüksek ışın absorpsiyon yeteneği sayesinde literatürde su oksidasyonu, fotokatalitik prosesle kirletici giderimi reaksiyonlarında etkin bir şekilde tercih edilmektedirler. Ancak; kullanım potansiyeline rağmen elektron/boşluk çiftlerinin yüksek rekombinasyon oranı sebebiyle ferrit tip perovskit katalizörlerin kullanımları sınırlı kalmıştır. Bu sebeple; iki boyutlu ve sıfır boyutlu bileşikler ile hetero yapı oluşturulabilmekte ve bu dezavantajlar ortadan kaldırılabilir.

İki boyutlu malzemeler içerisinde yer alan bor nitrür (BN); eşit sayıda bor (B) ve azot (N) atomuna sahip III–V grubu sentetik bir bileşiktir. Wurtzite bor nitrür (w-BN), kübik bor nitrür (c-BN), hekzagonal bor nitrür (h-BN) ve rombohedral (r-BN) olmak üzere dört farklı allotrop yapıya sahip olan bor nitrür; çevre dostu olması, geniş yüzey alanı ($\sim 3300 \text{ m}^2/\text{g}$), yüksek kimyasal/mekanik mukavemet, yüksek termal iletkenliği (600 W/mK), termal/elektriksel kararlılığı ve korozyon/oksidasyon direnci gibi önemli özelliklerinden dolayı enerji depolama ve dağıtma, gaz arıtma, sensör, fotokataliz gibi çeşitli alanlarda etkin şekilde kullanılmaktadır. Yapıdaki bor ve azot atomları, güçlü B–N kovalent sp^2 bağları ile bağlanırken; iki boyutlu katmanlar, diğer yarı iletkenlerle van der Waals hetero yapıların oluşmasını sağlayan zayıf kuvvetler tarafından bir arada tutulmaktadır [5]. Negatif yüklü N ve pozitif yüklü B atomları yük alıcı ve verici olarak görev yaparak düzensiz bir iyonik yapısına yol açmaktadır. Yüksek bant boşluğu enerjisine rağmen bor nitrür; yarı iletkenlerin yapılarına katılıp yük ayrımını hızlandırarak ve rekombinasyonu engelleyerek fotokatalitik özelliklerinin iyileşmesini sağlamaktadır [6].

İki boyutlu h-BN'nin sıfır boyutlu kuantum nokta seviyesine indirgenmesiyle elde edilen bor nitrür kuantum nokta (BNQDs) yapıları gelişmiş floresan özellikler sunmaktadırlar [7]. BNQDs yapılarının; h-BN ile aynı kristal özelliklere sahip olmalarına rağmen optik özellikleri; genişletilmiş ışık absorpsiyon kapasitesine yol açan ve fotokatalitik aktiviteyi hızlandıran kuantum hapsedme etkisinden dolayı tamamen farklıdır [8]. BNQDs yüzeyinde oksijen içeren negatif yüklü gruplar bulunmakta ve bu gruplar; pozitif yüklü boşluklar ile reaksiyona girerek onları ortamdan uzaklaştırmaktadır. Bu sayede fotokatalitik sistemlerde; boşlukları yakalama özelliğiyle bir yük ayrımı merkezi gibi görev yapmakta ve yük ayrımını hızlandırmaktadır.

Tez çalışmasında; fotokatalitik süreçlerde kullanımları sınırlı olan perovskit katalizörleri bor nitrürün farklı boyutları ile katkılandırılarak optik, fizikokimyasal ve foto-elektrokimyasal özelliklerinde iyileşme ve katalitik performanslarında artış hedeflenmiştir. Ek olarak; üretilen fotokatalizörlerin gerçek şartlarda da kullanılabilir olmaları için filtre yüzeyine kaplanması ve çeşitli kirleticilerin degradasyonunda etkin performans göstermeleri hedeflenmiştir.

- ❖ İlk aşamada; BiFeO_3 ve MnFeO_3 ferrit tipi katalizörlerin iki boyutlu h-BN ilavesi ile katalitik aktivitelerinin artırılması amaçlanmıştır. Hekzagonal bor nitrür ile katkılanırılan hetero yapıların karakteristik özellikleri ve h-BN'nin yapıya başarılı bir şekilde eklenmesi; SEM-EDS, TEM, HRTEM, XPS, FTIR, XRD, UV-vis DRS ve PL gibi çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Ağırlıkça farklı oranlarda h-BN ile katkılanırılan perovskit katalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri hedef kirletici olarak seçilen tetrasiklin antibiyotiğine karşı incelenmiştir. Ardından; perovskit/h-BN katalizörlerinin performansları farklı ortam koşulları altında (pH, anyon varlığı, farklı su ortamı) ve tekrar kullanılabilirlikleri döngü deneyleri ile test edilmiştir. Katalizörlerin fotokatalitik reaksiyon sonunda ortaya çıkan yan ürünler tespit edilerek bozunma mekanizması önerilmiştir. Perovskit/h-BN fotokatalizörlerin katalitik performansları ibuprofen içeren gerçek atık su ortamında da test edilmiştir.
- ❖ Tez çalışmasının ikinci aşamasında; perovskit katalizörler, bor nitrürün sıfır boyutlu versiyonu olan bor nitrür kuantum noktalar ile katkılanırılarak rekombinasyon oranlarının düşürölmesi ve bu sayede katalitik aktivitelerinin artırılması amaçlanmıştır. Hetero yapılarıdaki kuantum noktalar SEM-EDS, TEM, HRTEM, XPS, FTIR, XRD, UV-vis DRS, PL gibi karakterizasyon tesleri ile tespit edilmiştir. Ayrıca; kuantum noktaların foto-elektrokimyasal özelliklere etkisi EIS analizi ile incelenmiştir. Farklı oranlarda BNQDs eklenen katalizörlerin katalitik aktiviteleri tetrasiklin antibiyotiğine karşı farklı koşullardaki (pH, anyon, farklı su ortamı deneyleri) incelenmiştir. Perovskit/BNQDs katalizörü için etkin radikallerin belirlenmiş; reaksiyon sonunda oluşan yan ürünler ile tespit edilerek giderim mekanizması sunulmuştur. Son olarak; fotokatalizörlerin tekrar kullanım potansiyelleri döngü deneyleri ile incelenmiştir.

- ❖ Tez çalışmasının üçüncü ve son aşamasında; çalışma boyunca maksimum performans gösteren katalizör polyester elyaf filtre yüzeyine kaplanarak fotokatalizörlerin pratikte kullanımları hedeflenmiştir. Katalitik filtrelerin performansları; kesikli ve sürekli akış sisteminde tetrasiklinin gideriminde incelenmiş; bozunma mekanizmasında etkin radikallerin tespit edilerek detaylıca açıklanmıştır. Döngü deneyleri yapılarak; filtre yüzeyindeki katalizörlerin stabilitesi incelenmiştir.

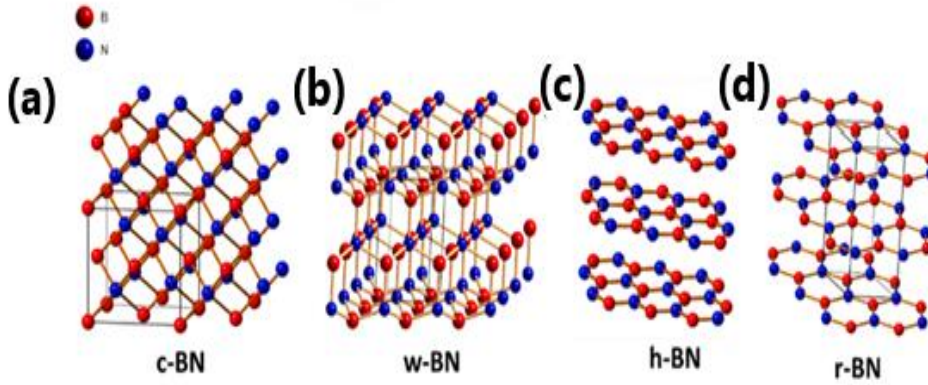


2. BOR NİTRÜR

Son yıllarda iki boyutlu malzemeler içerisinde yer alan bor nitrür (BN); çevre dostu olması, geniş yüzey alanı, yüksek kimyasal/mekanik mukavemet, termal/elektriksel kararlılığı ve korozyon/oksidasyon direnci gibi önemli özelliklerinden dolayı enerji depolama ve dağıtma, gaz arıtma, sensör, fotokataliz gibi çeşitli alanlarda etkin şekilde kullanılmaktadır. Tarihte ilk bor nitrür sentezi Balmain tarafından 1842 yılında potasyum siyanid ve borik asit (H_3BO_3) kullanılarak gerçekleştirilmiştir [9]. Eşit sayıda bor (B) ve azot (N) atomuna sahip III–V grubu sentetik bir bileşik olan bor nitrür; wurtzite bor nitrür (w-BN), kübik bor nitrür (c-BN), hekzagonal bor nitrür (h-BN) ve rombohedral (r-BN) olmak üzere dört farklı allotrop yapıya sahiptir. Bu fazlar, farklı geometrik kristal kafes yapısı, ısı iletkenlik, sertlik ve molar hacim gibi fiziksel özellikler açısından farklılık göstermektedirler (Tablo 2.1). Şekil 2.1’de gösterildiği gibi, B-N bağları arasındaki hibridizasyon farkı, bu fazlar arasındaki en temel ayrımıdır: h-BN ve r-BN, sp^2 konfigürasyonuna sahip fazlar iken; c-BN ve w-BN fazları sp^3 konfigürasyonuna sahiplerdir [10].

Tablo 2.1. Farklı BN yapılarına ait önemli fiziksel ve yapısal özellikler [11]

Özellikler	h-BN	c-BN	w-BN
Yapı	Hekzagonal	Çinko-blende	Lonsdaleit
Kafes yapısı (Å)	a= 2.5043, c= 6.6562	a= 3.615	a = 2.55, c = 4.17
Bağ uzunluğu (Å)	1.44	1.57	1.55
Yoğunluk (g/cm ³)	2.20	3.45	3.48
Isıl iletkenlik (W/ cm K)	2.35- 2.3 × 10 ⁻²	12	–
Sertlik (kg/mm ²)	–	4500	3400
Yığın modülü (Gpa)	36.5	369–400	390, 375
Standart molar hacim (cm ³ /mol)	10,892	7,1183	7,145



Şekil 2.1. Bor nitrür faz diyagramları (a) c-BN, (b) w-BN, (c) h-BN ve (d) r-BN [12]

Bor nitrür kristal yapılarının farklı sıcaklık ve basınç altındaki bağlı kararlılıkları Şekil 2.1(b)'de gösterilmektedir. Sırasıyla sp^3 ve sp^2 bağlarından oluşan kübik ve altıgen fazlar en kararlı olanlardır. Elmasa benzer bir yapıya sahip olan c-BN, tetrahedral olarak koordine edilmiş bor ve azot atomlarından oluşan bir çinko-blend yapısı sergilerken; h-BN, komşu B ve N atomlarından oluşan bir petek yapısı şeklindedir. Birbirine bitişik olan katmanlar arasında zayıf van der Waals etkileşimi vardır ve grafene benzer bir yapısal konfigürasyona sahip olduğundan literatürde “beyaz-grafen” ve “karbonsuz grafen” olarak da anılmaktadır [10]. Tez kapsamında, bu yapılar arasında hekzagonal bor nitrür yapısı fiziksel, kimyasal ve optik özellikleri açısından daha detaylı incelenmiştir.

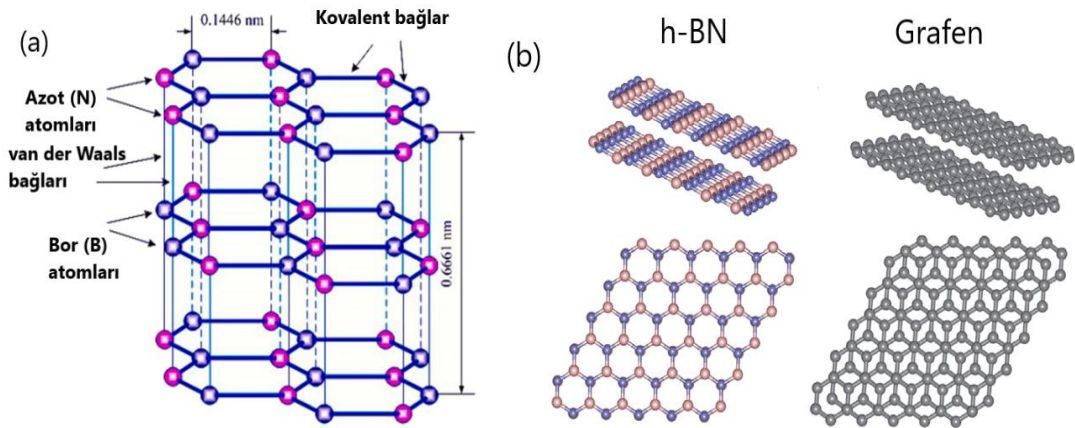
2.1. Hekzagonal Bor Nitrür

Literatürde “Beyaz-grafen” olarak adlandırılan hekzagonal bor nitrür; geniş yüzey alanı ($\sim 3300 \text{ m}^2/\text{g}$) ve yüksek ısı iletkenliği (600 W/mK) ile en kararlı formlardan biri olup, adsorpsiyon, gaz arıtma, hidrojen depolama, sensör, ilaç dağılımı gibi birçok alanda kullanılabilir olmasına olanak sağlayan benzersiz elektriksel ve optik özelliklere sahiptir. h-BN yapısında bor ve azot atomları, güçlü B-N kovalent sp^2 bağları ile bağlanırken, katmanlar arasında zayıf van der Waals bağları ile bir arada tutulmaktadır [5].

2.1.1. Fiziksel ve kimyasal özellikler

Bor nitrür, kovalent bağlı bor ve azot atomlarının oluşturdukları düzlemlerin van der Waals kuvvetleriyle birbirlerine bağlanarak bal peteğine benzer altıgen bir yapı oluşturdukları beyaz renkte bir malzemedir. Grafendeki C–C bağları 0.142 nm

uzunluğuna sahipken; B–N bağları iyonik bağlar olup 0.144 nm uzunluğunda ve altıgen halkaların merkezlerinin birbirlerine olan uzaklığı 0.25 nm'dir (grafende bu değer 0.246 nm'dir) (Şekil 2.2(a)). Her bir BN katmanlarındaki bitişik altıgen halkaların, alternatif olarak c eksenini boyunca yerleştirilmiş B ve N atomlarıyla üst üste getirildiği AA yığına sahiptir ve bu da elektrostatik/polar-polar etkileşimlerin oluşmasını sağlamaktadır. Grafen yapısında ise her katmandaki altıgenin merkezinde yer alan C atomları ile yarım altıgen AB yığına (Bernal dizisi) sahiptir (Şekil 2.2(b)). h-BN yapısında hem kovalent hem de iyonik bağların bulunması: düzleminde Lewis yapı oluşturan B ve N atomlarının elektronegatifliklerinin farklı ($B = 2.04$, $N = 3.04$) olmasından kaynaklanmaktadır [11]. Yüksek yüzey alanı, etkin fonksiyonel gruplar ve konjuge π sistemlerinin varlığı, BN malzemelerinin kirletici molekülleri ile etkileşimlerini artıran özelliklerdir. BN' nin gözenekli yapısı ve iyonik B–N bağının varlığı, kirleticilerin bor nitrür yüzeyi ile elektrostatik etkileşime girmesini ve yüzey kompleksleşmesini sağlamaktadır. Bu da malzemeleri kirleticilerin adsorpsiyonu için tercih edilen adaylar haline getirmektedir [9]. Kısmi iyonik yapıda, bitişik katmanlar arasında altıgenlerin dikey yerleşmesi, sp^2 konfigürasyonunun faz kararlılığını da sağlamaktadır [12].

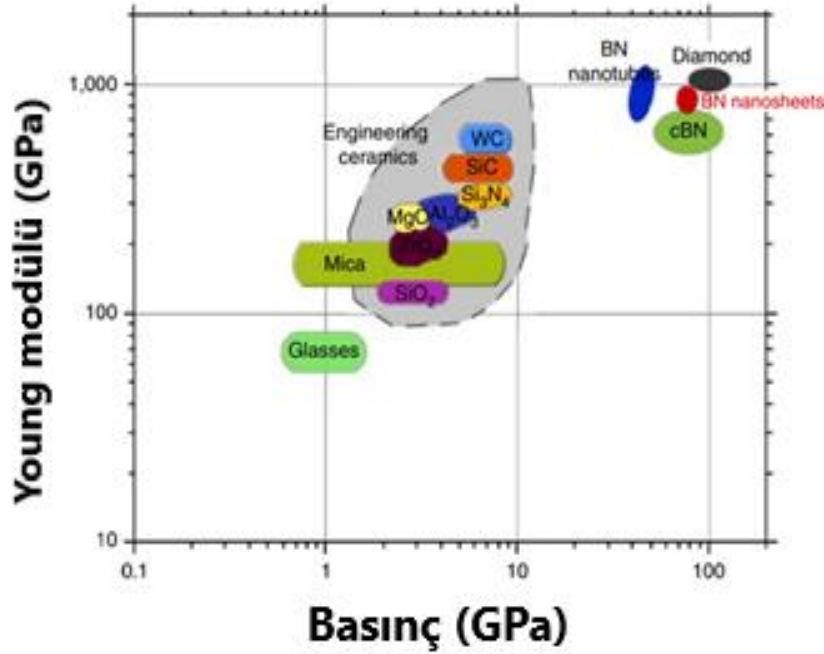


Şekil 2.2. Hekzagonal bor nitrür kafes yapısı (a), h-BN ile grafen yapıları (b) [11,12]

h-BN yapısının farklı kimyasal reaktiflere ve ortamlara karşı üstün kimyasal kararlılığı; oksidasyona dirençli ve korozyona dayanıklı filmlerin yüksek sıcaklıktaki üretiminde kullanılabilirliğini sağlamaktadır. Kimyasal reaksiyonlara karşı bu stabilitesi yapıda mevcut olan sigma (σ) bağlarından kaynaklanmaktadır. h-BN yapısı, hidroflorik asit ve asetik asit gibi zayıf asitlerde ve hidrojen bromür, sülfürik asit,

hidroklorik asit ve nitrik asit gibi güçlü asitlerde çözünmemektedir. Bununla birlikte, sülfürik asit ve nitrik asit gibi yüksek oksitleyici asitlerin h-BN yüzeyinde kısmi oksidasyonuna sebep olabildiği de literatürde bildirilmiştir. Bu oksitlenme esnasında yüzeydeki bor bölgeleri Lewis asit gibi davranarak Lewis asit–baz etkileşimleri yoluyla asitlerdeki merkezi atomların çift elektronlarını alırlar. Ayrıca, alkali ve toprak alkali florürlerin yüksek sıcaklık ve basınçta h-BN yapısını aşındırdığı bilinmektedir [12].

Mekanik özellikler açısından incelendiğinde; Young modülü ve gerilme mukavemeti açısından geleneksel seramik malzemelerle kıyaslandığında (Şekil 2.3), ~100 GPa değerinde bir çekme dayanımı ve ~1 TPa Young modülü gibi yüksek mekanik mukavemetleri ile h-BN malzemeleri birçok uygulamada kullanılmaktadır [12].

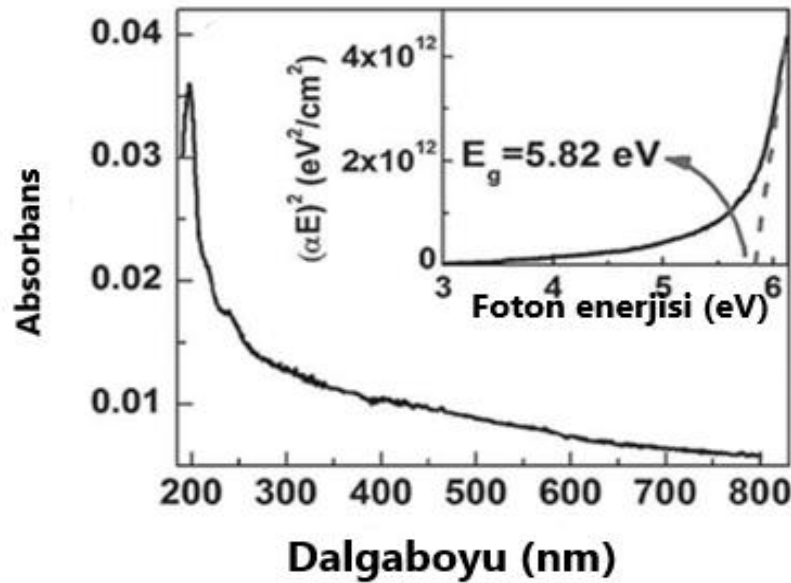


Şekil 2.3. h-BN' nin mekanik özelliklerinin diğer yalıtkanlarla kıyaslanması [12]

2.1.2. Optik özellikler

Hekzagonal bor nitrür optik özellikleri açısından grafenden farklılık göstermektedir. Grafen tabakasında delokalize olan π elektronları grafeni yarı metalik hale getirirken, h-BN' de bu elektronlar azot atomları etrafında lokalize olma eğilimindedirler ve bu da h-BN'ye yalıtkan özellik kazandırmaktadır. Hekzagonal bor nitrür, ultraviyole absorpsiyon bölgesinde (200-220 nm) belirgin bir pik göstermektedir (Şekil 2.4) [10].

Hekzagonal bor nitrürün bant boşluk enerjisinin 5.2 ile 6 eV arasında değişkenlik gösterdiği ve optik absorpsiyonunun $7.5 \times 10^5/\text{cm}$ değerlerine kadar yüksek olabileceği bildirilmiştir. Ayrıca, yığın h-BN yapısı 0.7 eV değerinde uyarılma enerjisine sahipken kalınlığın azaldığı tek katmanlı yapıda bu değer 2.1 eV değerine çıkmaktadır. Bulk h-BN yapısı, tek bir atomik katman için meydana gelen 6.1 eV'lik bir doğrudan (direct) bant boşluk enerjisine sahipken, yaklaşık 5.95 eV civarında dolaylı (indirect) geniş bir bant aralığına sahiptir. Dolaylı bant aralığına rağmen, elektron-boşluk etkileşimlerinin güçlü eşleşmesi sayesinde h-BN yapısında yoğun derin ultraviyole emisyonu gözlenmektedir. Bunlarla birlikte h-BN, fotonların optik fononlara bağlanması nedeniyle oluşan elektromanyetik modlar olan hiperbolik fonon-polaritonların yayılmasını destekleyen doğal ve önemli bir hiperbolik malzemedir [13,14]. Geniş bant aralığı ve ultraviyole lüminesans özellikleri sayesinde h-BN lazer, foton emisyonu, dedektör uygulamalarında kullanılmaktadır [10].



Şekil 2.4. h-BN yapısına ait absorpsiyon spektrumu [10]

2.1.3. Sentez yöntemleri

Sentez yöntemi, hekzagonal bor nitrür yapısını, kristallliğini, yüzey özelliklerini ve dolayısıyla katalitik performansını etkileyen en önemli parametredir. Hekzagonal bor nitrür üretimi için literatürde farklı metodlar geliştirilmiştir (Tablo 2.2). Bor nitrür üretimi yukarıdan-aşağıya (top-down) ve aşağıdan-yukarıya (bottom-up) yaklaşımlarla üretim olarak ikiye ayrılmaktadır. Top-down yönteminde var olan yığın

h-BN'den istenilen morfolojiye doğru bir yol izlenirken; bottom-up yönteminde öncü malzemelerden bulk yapının elde edildiği yöntemlerdir. Top-down yöntemler eksfoliyasyon, kimyasal buhar biriktirme, piroliz yöntemleri örnek verilebilirken bottom-up yöntemlere; hidrotermal yöntem, polimerik öncül yöntemi örnek verilebilmektedir.

Tablo 2.2. Hekzagonal bor nitrür üretim yöntemleri

Sentez yöntemi	Öncü malzemeler	Kullanım alanı	Morfoloji	Yüzey alanı	Kaynak
Piroliz	Borik asit, üre	Adsorpsiyon	İnce film	17.5 m ² g ⁻¹	[15]
Islak kimyasal reaksiyon	Borik asit, üre, melamin	—	Nanorot	—	[16]
Katalitik yöntem (CuO)	Borik asit, amonyum klorür	—	Küresel	75 m ² /g	[17]
Sıvı faz yöntemi	Borik asit, melamin	Adsorpsiyon	Fiber	1144 m ² /g	[18]
Hidrotermal	KBH ₄ NH ₄ F Zn	Fotokataliz	Mikroküp	~86.9 m ² /g	[19]
Polimerik öncül	Borik asit, melamin	Adsorpsiyon	whisker	964.4 m ² /g	[20]
Polimerik öncül	Borik asit, melamin	Sensör	whisker	964.3 m ² /g	[21]
Kalınlık					
Kimyasal buhar biriktirme	Diborazane	—	İnce film	< 7 nm	[12]
Kimyasal buhar biriktirme	Borazin	Elektriksel cihazlar	İnce film	5–15 nm	[22]

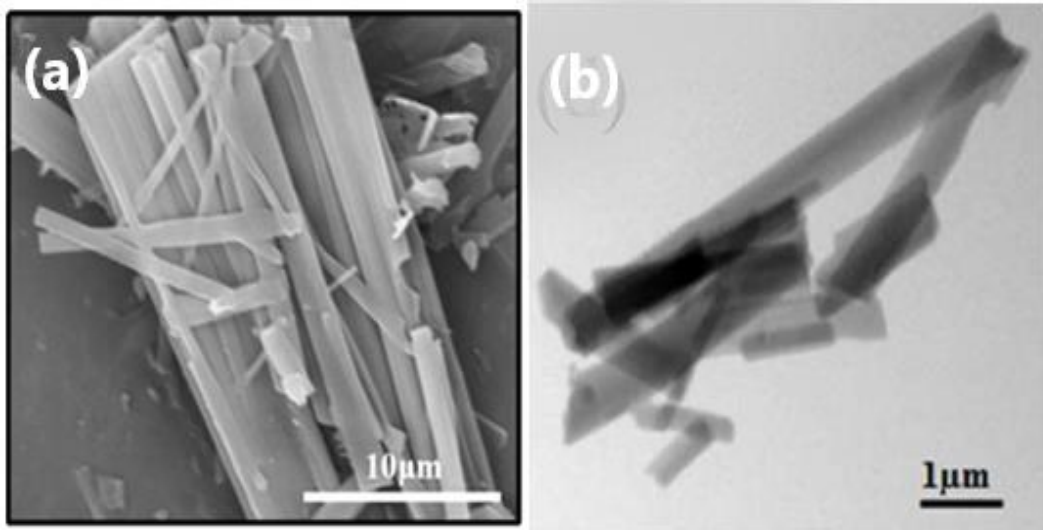
Kimyasal buhar biriktirme yöntemi; substratlı ve substratsız olarak ikiye ayrılmaktadır. Substrat kullanılarak gerçekleştirilenler, düzenlenmiş bir atomik

kalınlık ve minimum safsızlıklar ile yüksek kaliteli hekzagonal bor nitrür üretmek için uygun maliyetli bir yaklaşım olarak kimyasal buhar biriktirme ile gerçekleştirilir. İki boyutlu malzemeler genellikle bu yöntemle bir alt tabaka üzerinde biriktirilmektedir ve elde edilen malzemelerin karakteristik özellikleri ve iki bitişik katman arasındaki etkileşimler bu yöntemin araştırma konularındandır. İlk olarak 1990 yılında, $B_3N_3H_6$ 'nın Pt (111) ve Ru (0001) gibi geçiş metalleri üzerinde biriktirilmesiyle ilk h-BN tabakası elde edilmiştir [11]. Genel itibariyle kimyasal buhar biriktirme tekniği, substratın yüzeyinde reaksiyona giren ve ayrılan bir veya daha fazla uçucu kimyasal içermektedir. Hekzagonal bor nitrür metal tuzlarından ve amonyak boran, bor triklorür, borazin, amonyak gibi organik öncülerden ve substrat olarak ise Cu, Ni, Ag, Au ve Ru gibi geçiş metallerinden elde edilmektedir. Geçiş metalleri bu proses esnasında katalizör görevi görerek öncü malzemeleri h-BN'ye dönüştürmektedir. Substrat yüzeyi tamamıyla h-BN ile kaplandıktan sonra öncü malzemelerin reaksiyonu sona ererek h-BN eldesi tamamlanmış olmaktadır. Hekzagonal bor nitrür üretiminde kimyasal buhar biriktirme yöntemi, kolay uygulanabilirliği, kristal yapının hassas bir şekilde kontrol edilebilmesi gibi avantajları sayesinde sıklıkla başvurulan yöntemler arasındadır. Ancak, kimyasal reaksiyonda yeterli ve eşit reaktanların kullanılması gerekli olduğu için prosedür karmaşık bir hale gelmektedir [23,24].

Piroliz yöntemi, bor ve azot öncülerini birleştirerek yüksek bir sıcaklığa ısıtmak suretiyle h-BN nanoyapılarının elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir. Nag ve diğ., 900 C' de üre ve borik asidi karıştırarak çok katmanlı h-BN yapıları elde etmişlerdir [25]. Bu yöntemde genellikle melamin, borik asit, bor oksit ve üre gibi düşük maliyetli bor ve azot içeren kimyasalları kullanılır. h-BN mikro veya nanoyapıları, B veya N kaynakları değiştirilerek oluşturulabilmektedir. Literatürde Zhu ve diğ., h-BN üretimi için kullandıkları piroliz yönteminde farklı molar oranlarında borik asit ve üre'yi saf su içerisinde çözdürüp ardından çözücü buharlaştırılmıştır ve 1900 m²/g yüzey alanına sahip h-BN üretimi gerçekleştirmişlerdir [26].

Polimerik öncü yöntemi, bor ve azot kaynakları olarak borik asit, melamin, amonyak gibi malzemelerin bir sıvı çözücü içerisinde sıcaklık altında belli süreler karıştırılarak öncü malzemelerin elde edildiği; daha sonra bu öncü malzemelerin tüp fırın içerisinde hidrojen ve azot gazı altında yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldığı kolay uygulanabilir bir işlemdir. İşlem sonunda elde edilen hekzagonal bor nitrür yapıları genel itibariyle

ince lif şekline ve diğer yöntemlere göre daha yüksek yüzey alanına sahip olmaktadır. Li ve arkadaşları, polimerik öncül yöntemiyle elde ettikleri hekzagonal bor nitrür yapısının ince tel (whisker) şekline sahip olduğunu (Şekil 2.5) ve yüzey alanının ise $964.4 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğunu bildirmişlerdir [20]. Ayrıca, elde ettikleri bor nitrür yapısının yüzey kusurlarının ve mikro/mezo porlarının yüzey alanını artırarak adsorpsiyon kapasitesini de arttırdığını ifade etmişlerdir. Yöntemin kullanıldığı $964.3 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip yapılar elde edilen ve sensör olarak kullanılan başka bir çalışmada ise; yüksek sıcaklıkların kullanıldığı polimerik yöntemin yüksek kristallik sağladığı bildirilmiştir [21].



Şekil 2.5. h-BN ince tel yapısına ait SEM (a) ve TEM (b) görüntüleri [20, 21]

2.1.4. Literatürde h-BN ile ilgili yapılan çalışmalar

Negatif yüklü azot ve pozitif yüklü bor atomlarının yük alıcı ve verici olarak işlev görerek iyonik B-N bağı oluşturdıkları yapı sayesinde h-BN; WO_3 [27], g- C_3N_4 [28], Ag_3PO_4 [29], SnO_2 [19] ve TiO_2 [30] gibi malzemelerle birleştirilerek fotokatalitik aktivitenin artırılması sağlanmaktadır [5]. Geniş bant boşluğu enerjisine sahip olmasına rağmen, yarı iletkenlerin katalitik performanslarını; e^-/h^+ çiftlerinin ayrımını artırarak, h^+ transferini sağlayarak ve yeniden birleşme (rekombinasyon) oranını azaltarak büyük ölçüde iyileştirebilmektedir [6]. Literatürde şimdiye kadar metal oksitler ve metal sülfürler (TiO_2 , ZnO , WO_3 ve CdS), bizmut esaslı (BiOBr , BiOCl , $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ ve BiOI), gümüş esaslı (AgI , AgBr , Ag_3PO_4 , AgVO_4 , and AgCrO_4) veya metal içermeyen (grafitik karbon nitrür gibi) farklı yarı iletken malzemeleri ile bor

nitürler kompozit form oluşturularak fotokatalitik giderim veya fotokatalitik hidrojen üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Tablo 2.3) [31].

Hekzagonal bor nitür, yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı sayesinde yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir ve bu yüzden kirletici maddelere karşı adsorpsiyon performansı da literatürde araştırılmıştır. Kirletici moleküllerin aromatik halkaları ile h-BN yüzeyi arasındaki oluşan π - π etkileşimleri kirleticilerin adsorpsiyonunda etkin performans sağlamaktadır [20]. Ayrıca, h-BN'nin yüksek yüzey alanının adsorpsiyonda olduğu gibi fotokatalitik aktivitenin artırılmasında da önemli bir rol oynadığı bildirilmiştir [32]. Enrofloksasin gideriminin gerçekleştirildiği bir çalışmada hidrotermal-kalsinasyon yöntemi kullanarak g-C₃N₄ yapısı h-BN ile modifiye edilmiştir. Fotokatalitik çalışmalarda h-BN ilavesinin yüzey alanını artırarak sağladığı ekstra aktif bölgeler sayesinde kirleticilerin reaksiyona girdiği bölgelerin arttığını ve bu sayede performansın iyileştiğini bildirmişlerdir [33].

Tablo 2.3. Literatürde çalışılan BN esaslı fotokatalizörler ve elde edilen sonuçlar

Katalizör	Kirletici	BN içeriği (w/w)	Kaynak
BN-TiO ₂	MB	%44	[34]
BN-TiO ₂	MO	%10	[35]
h-BN/TiO ₂	RhB ve MB	%0.5	[36]
h-BN/TiO ₂	RhB ve MB	%0.5	[30]
SnO ₂ @BN	MO	%20	[19]
BN/WO ₃	RhB	%5	[37]
h-BN/ZnO	RhB ve MB	%1	[38]
Ag ₃ PO ₄ /BN	RhB	%0.5	[29]
AgI / BN	RhB	%0.2	[39]
Bi ₂ WO ₆ /BN	RhB	%3	[40]
Bi ₄ O ₅ I ₂ / BN	BPA	%3	[27]
BiOBr / BN	RhB, CIP	%1	[41]
g-C ₃ N ₄ / BN	RhB, TC	%0.48	[42]

Sheng ve ark., saf TiO_2 ile karşılaştırıldığında h-BN/ TiO_2 nanokompozitinin, Rodamin B ve Metilen mavisi boyar maddelerine karşı daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu bildirmişlerdir ve bu iyileşmeyi ara yüzeydeki uyarılmış elektron transferinin hızlandırılmasına atfetmişlerdir [36].

Acharya ve ark. [43], h-BN ve karbon nitrür ile saf karbon nitrürden daha yüksek fotokatalitik performansa sahip bir Z-şeması p-n heteroyapısı oluşturmuşlardır ve katalitik aktivitedeki iyileşmeyi daha düşük yük transfer direncine ve yüksek e^-/h^+ ayırımından kaynaklandığı bildirilmiştir. h-BN/ TiO_2 fotokatalizörleri ile boyar madde giderimi nin yapıldığı bir başka çalışmada; yapıdaki h-BN miktarının belli bir değere kadar olan artışı, fotokatalitik reaksiyon verimini arttırdığı gözlemlenmiştir [6]. Giderim miktarındaki artış, rekombinasyon hızının düşmesine ve elektron-boşluk çiftlerinin birbirinden ayrılmasının h-BN ile hızlandırılmasına atfedilmiştir. Benzer şekilde; Fu ve ark. [30], h-BN/ TiO_2 fotokatalizörlerini bilyalı dondurma yöntemiyle sentezlemişler ve katalizörlerin rekombinasyon oranlarının belirlenmesi için yapılan fotoluminesans analize göre, fotoluminesans yoğunluğunun, h-BN eklenme miktarı arttıkça düştüğü gözlemlenmiştir. Hekzagonal bor nitrürün katalizör yapısına katılmasının elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon hızlarını düşürdüğü ve dolayısıyla fotokatalitik giderim verimini arttırdığı rapor edilmiştir.

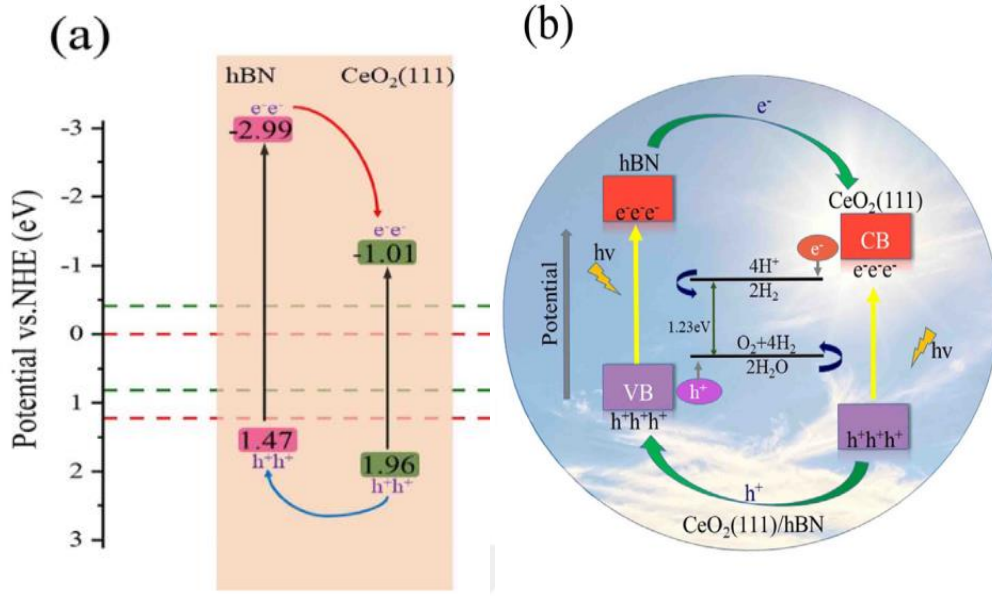
Li ve ark. [20], Rodamin B (RhB) ve metilen mavisi adsorpsiyonu için hekzagonal bor nitrür fiber yapıları sentezlemişlerdir. Üretilen h-BN fiber yapısının morfolojisini incelemek amacıyla yapılan SEM analizinde h-BN fiber yapısının lifler şeklinde düzensiz bir yapı sergilediği, yüzey üzerinde çöküntüler olduğu ve ortalama uzunluğunun birkaç ile on mikrometre aralığında değiştiği gözlenmiştir. Mikroyapı analizi için yapılan TEM analizde yapıların paralel ve rastgele yığılış bir katman yapısına sahip olduğu, katman kalınlığının 1.365 nm olduğu ölçülmüştür. Katmanlar arası mesafe 0.341 nm'dir ve h-BN'nin (002) düzlemine oldukça yakın olduğunu gözlemlenmişlerdir. Hekzagonal bor nitrür nanofiber yapıları ile ticari h-BN'nin karşılaştırıldığı çalışmada, ticari BN yapısı %13 oranında RhB adsorbe ederken bor nitrür nanofiber yapısının 90 dakika içerisinde %90 oranında RhB adsorbe ettiği gözlemlenmiştir. Aynı zamanda üretilen h-BN fiber yapılarının 40 dakika içerisinde metilen mavisini adsorbe ettiği tespit edilmiştir.

α -Fe₂O₃/h-BN kompozit yapısının sentezlendiği bir çalışmada metilen mavisinin fotokatalitik giderimi incelenmiştir. Hekzagonal bor nitrür ilavesiyle fotolüminesans yoğunluğun düştüğü görülmüştür. Saf haldeki h-BN ve Fe₂O₃ yapılarının giderim verimleri sırasıyla %44 ve %51 iken; kompozit katalizör ile giderim veriminin %91'e çıktığı bildirilmiştir. Giderim verimindeki bu artış hekzagonal bor nitrür ilavesinin elektron/boşluk çiftlerinin ayrımını hızlandırarak rekombinasyon hızını azaltmasına atfedilmiştir [44].

Bor nitrür ile yapılan bir başka çalışma ise 2018 yılında ve Ji ve arkadaşları tarafından plastik sektöründe sıklıkla kullanılan ve insan sağlığı açısından toksik olan bisfenol A'nın fotokatalitik giderimi için incelenmiştir [42]. Çalışmada, bizmut esaslı Bi₄O₅I₂ yarı iletken katalizöre bor nitrür ilavesi solvotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Fotolüminesans ve elektron empedans ölçümlerine göre, kompozit malzemenin ara yüzdeki elektron transferinin daha hızlı olduğu, rekombinasyon hızının daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan fotokatalitik giderim çalışmasında ise 20 dakika içerisinde saf ile %57 bisfenol A giderimi gerçekleşirken BN/Bi₄O₅I₂ kompoziti ile %97 giderim verimi gerçekleşmiştir. Fotokatalitik performanstaki bu artış bor nitrürün elektron absorpsiyon kapasitesine bağlanmıştır.

Hekzagonal bor nitrürün elektronik bağ yapma kapasitesinin düşük olduğundan ve elektron verici olarak görev yaptığından bahsedilen bir çalışmada; CeO₂ yapıları ile heteroyapı oluşturulmuş ve fotokatalitik olarak hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir [45]. Katalizörlerin bant yerleşimlerinin uyduğu tip-II mekanizmasında (Şekil 2.6), h-BN' den; elektronik bağ yapma kapasitesi yüksek olan CeO₂'ye elektron transferi gerçekleşerek hidrojen gazı elde edilmektedir.

Fu ve ark. [38], hekzagonal bor nitrürün katalitik aktivitesini h-BN/ZnO kompozit yapısını bilyalı freze tekniği ile üreterek Rhodamin B ve Metilen kırmızısı giderimi üzerinde test etmişlerdir. Çalışmada, saf ZnO katalizöre ait Rhodamin B ve Metilen kırmızısı giderimleri sırasıyla %33 ve %30 iken; h-BN ilavesiyle bu değerler %82 ve %60'a yükselmiştir. Giderimdeki iyileşme; bor nitrürün yüzeyindeki negatif yük sayesinde boşlukların yakalanmasına ve yüksek yüzey alanıyla kirleticilerin adsorpsiyonunun artmasına bağlanmıştır.



Şekil 2.6. h-BN/CeO₂ katalizörü ile gerçekleştirilen katalitik proses mekanizması [45]

2.2. Bor Nitrür Kuantum Noktalar

Kuantum nokta yapıları 10 nm' nin altında bir boyuta sahip 0 boyutlu malzemelerdir. Boyut ve kenar özelliklerinin sinerjik etkisi sayesinde kuantum noktalar birçok önemli özellik sergilemektedirler ve bu sayede biyo-görüntüleme [46], kanser araştırmaları [47], sensör [48] ve fotokataliz uygulamalarında etkin şekilde kullanılmaktadır. Literatürde çinko sülfür, kadmiyum tellür, çinko selenit ve kadmiyum sülfür gibi metalik kuantum noktalar yaygın olarak kullanılmalarına rağmen insan sağlığına ve çevreye zararlı olan ağır metaller içermeleri nedeni ile kullanımları sınırlıdır. Bu sebeple; düşük toksisiteye sahip, çevre dostu, biyoyumlu ve etkinliği yüksek metal içermeyen kuantum noktaların üretimi son zamanlarda önemli araştırma konularından biri haline gelmiştir. Karbon ve grafen esaslı kuantum nokta yapıları; üretim kolaylığı, kimyasal ve fiziksel özellikleri sayesinde araştırmacılar tarafından kullanılan çevre dostu kuantum noktalara örnek verilebilir. Bunların dışında; fosfor, kükürt ve bor nitrür gibi kuantum nokta yapıları da son yıllarda keşfedilmeye başlanmıştır.

Bor nitrür kuantum noktalar (BNQDs), grafene analog bir yapı sergileyen h-BN malzemelerinin 0 boyutlu formlarıdır. BNQDs yapılarının kütlesi üzerindeki doymuş sp² bağlarının oranı yüksektir ve elektrik yalıtımı, yüksek termal iletkenliği, optik özellikleri, termal ve kimyasal kararlılığı ve mekanik mukavemeti sayesinde son yıllarda araştırmacıların ilgisini çeken bir malzeme olmuştur. Bunlarla birlikte, bor

nitür kuantum noktaları ayarlanabilir floresan emisyon ve karbon kuantum noktalar gibi düşük toksisite özelliklerine sahiptirler. Ancak karbon kuantum noktalardan farklı olarak BNQDs, yüksek biyouyumluluk özelliği göstermektedir.

2.2.1. Fiziksel ve kimyasal özellikler

Bor nitür kuantum nokta yapıların fiziksel, kimyasal ve optik özellikleri sentez yönteminden etkilenmektedirler. Genel itibariyle 2–5 nm boyutlarında küresel şekle sahiptirler. XRD, FTIR, XPS gibi karakterizasyon testlerinden elde edilen sonuçlarda, karakteristik BNQDs piki kristal h-BN'ye göre çok daha geniş gözlemlenir. Bu farklılık, nanokristal yapıların kalınlığı birkaç atomik katmanın altına düştüğünde ortaya çıkmaktadır. BNQDs yüzeyinde bulk h-BN yapısı ile benzer şekilde B-N bağları görünmektedir. Tablo 2.4'de BNQDs yüzey yapısının belirlenmesi için elde edilen FTIR pik değerleri gösterilmiştir. Yapıda, çözücülerden veya oksijen içeren fonksiyonel gruplardan gelen O atomları, BNQD yapısının B kısmına Lewis asit-baz etkileşimleri yoluyla tutunarak N–B–O, B–O–B/O–B–O ve B–O bağlarını oluşturmuştur. Ek olarak, yüzeyde hidroksil gruplarına da rastlanmaktadır. Bunların dışında sentez esnasında kullanılan çözücüye (amonyak, dimetilformamid) bağlı olarak amin (N–H) ve metil (C–H) fonksiyonel grupları da görülebilmektedir [12].

Tablo 2.4. BNQDs yapısına ait karakteristik FTIR pikleri [12]

Bağ	Dalgaboyu (cm ⁻¹)	Yüzey grupları
B–N	1395	BN'nin gerilme titreşimi
B–N–B	900–1100	BN'nin bükülme titreşimi
N–B–O	450–750	Yüzey oksidasyonu (O–B–O formunda)
B–O	850–1150	B bölgelerinin oksitlenmesi (B ₂ O ₃ formunda)
O–H	3400–3450	Hidroksil grupları (su molekülü varlığında)
N–H	3400–3450	Amin grupları
C–H (CH ₃)	2930	Metil grupları
C–H (CH ₂)	692	Hidrokarbonlar (Alkalik fosfataz'dan gelen)
C–H (CH)	918	Hidrokarbonlar (Alkalik fosfataz'dan gelen)

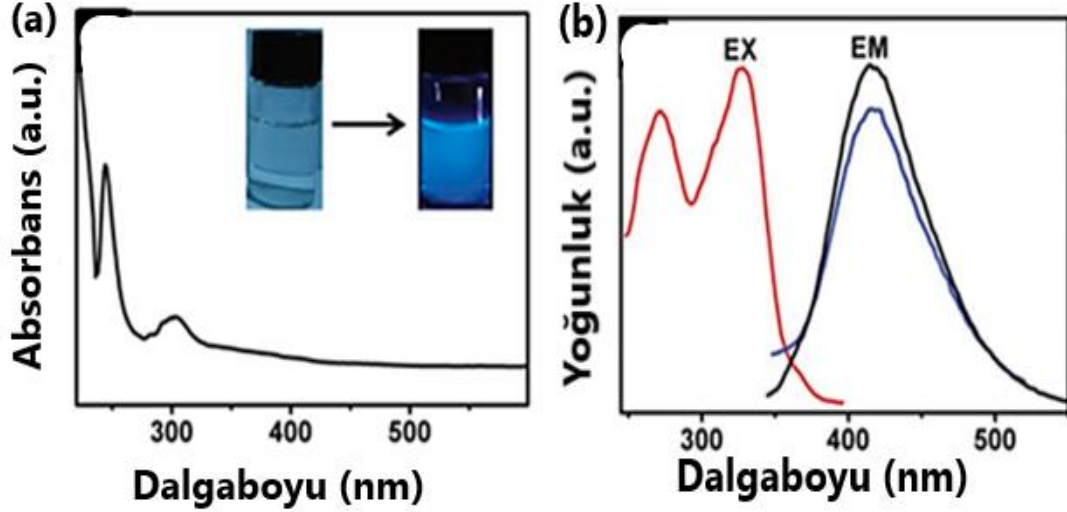
Kuantum noktaların sentezi esnasında kullanılan çözücünün polaritesinin yüksek olmasının yüzey veya sınırlardaki negatif oksijen ve pozitif bor arasındaki Coulomb kuvvetini arttırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, BNQDs yapısının daha yüksek sıcaklıklarda veya uzun sürelerde işlem görmesinin daha yüksek bir O/N oranına yol açtığı da bildirilmiştir [12].

2.2.2. Optik özellikler

BNQDs yapıları optik özellikleri sebebiyle biyogörüntüleme ve açık-kapalı prob sensörleri için büyük bir potansiyele sahiptirler. Boyutsal nanoyapılandırma, bulk h-BN yapısına göre bor nitrür kuantum noktalardaki bazı elektronik durumları ortadan kaldırmaktadır ve en yüksek dolu moleküler orbital-en düşük boş moleküler orbital (HOMO-LUMO) arasında daha geniş bir enerji farkına ve absorpsiyon spektrumunda 190 nm' ye doğru bir kaymaya neden olabilmektedir. Bununla birlikte, bor nitrür kuantum noktalara ait absorpsiyon spektrumunda ikinci veya hatta üçüncü yarı keskin tepe noktaları saptanabilmektedir. Örneğin, Şekil 2.7(a), çözücü olarak dimetilformamid kullanılarak hazırlanan BNQDs için ikincil tepe noktalarının varlığını göstermektedir. Absorpsiyon spektrumundaki bu değişiklik; yüzey kimyasındaki değişikliğin, boyut ve morfolojinin yanı sıra BNQDs yapısının absorpsiyon merkezlerini de önemli ölçüde etkilediği göstermektedir [12]. Absorpsiyon spektrumundaki bu genişleme ve ikiye ayrılmanın temelde üç mekanizma ile açıklanabilmektedir: i) h-BN yapısına eklenen safsızlık atomlarının ve yeni enerji seviyelerinin oluşumu; ii) yeni elektronik durumlara sebep olan yapı veya sınırlardaki kusurların varlığı; iii) yüzeylerin/kenar bölgelerinin fonksiyonelleştirilmesi ve elektron dağılımında bozulma. Bunlarla birlikte çalışmalar BNQDs yapısı için 6.5 eV'lik bant aralığı enerjisi belirlemiştir. BNQDs genel itibarıyla 356 nm dalgaboyundaki ışık altında güçlü fotoluminesans emisyonu gösterdiği bilinmektedir (Şekil 2.7(b)) ancak son zamanlarda yeşil ve derin yeşil alanlarda da emisyonlar gözlenmiştir [12].

Üretim prosesi koşullarına bağlı olarak bor nitrür kuantum noktalar için %0.7 ile %85 aralığında floresans kuantum verimi bildirilmiştir. Floresans kuantum verimini belirlemek için, genellikle 400–600 nm emisyon aralığında kuantum verimi 0.54 olan bir kinin sülfat çözeltisi (0.1 mM sülfürik asit) kullanılır. Sonuçlar, bor-oksijen komplekslerinin ışınsal rekombinasyon merkezlerini arttırdığını göstermektedir.

Bildirilen en yüksek kuantum verim (%85), florlu BNQDs yapılarından elde edilmiştir. Bu nanokristallerde, florun; bor ve nitrojen ile yaptığı bağ etkileşimleri optik bant aralığını değiştirmektedir [12].



Şekil 2.7. BNQD yapısına ait UV-vis (a) ve fotoluminesans (b) spektrumları [12]

2.2.3. Sentez yöntemleri

Literatürde bor nitrür kuantum nokta yapıları yukarıdan aşağıya (top-down) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) yöntemlerle sentezlendiği bildirilmiştir (Tablo 2.5). Yukarıdan aşağıya yöntemlerinde h-BN tozu, çeşitli proseslerin uygulanmasıyla tabakalar arasındaki van der Waals kuvvetlerinin parçalanmasıyla daha ince nano tabakalara ve kuantum nokta yapılarına eksfoliyasyon edilmektedir. Aşağıdan yukarıya yöntemlerinde ise bor ve azot öncüleri kullanılarak BNQDs yapıları elde edilebilmektedir. Eksfoliyasyon yöntemi ile elde edilen kuantum noktalar iyi bir kristal yapıya sahip oldukları bilinmektedir ancak boyut olarak poli-dispersiyon bir karakter sergilemektedirler. h-BN yapısında bulunan zayıf van der Waals etkileşimleri kırılmayı mümkün kılmaktadır ancak düzlem içerisindeki güçlü kovalent bağlar kuantum yapıların oluşumunu engellemektedirler. Bu sebeple h-BN yapısını 0D'ye indirmek zaman almaktadır ve ayrıca verim de düşüktür. Bununla birlikte aşağıdan yukarı yöntemlerinde BNQDs yapılarının şekil, boyut gibi karakteristik özellikleri daha iyi kontrol edilebilmektedir ancak kristallik yukarıdan aşağıda yöntemlerine göre daha düşük olabilmektedir [49].

Tablo 2.5. BNQDs üretim yöntemleri

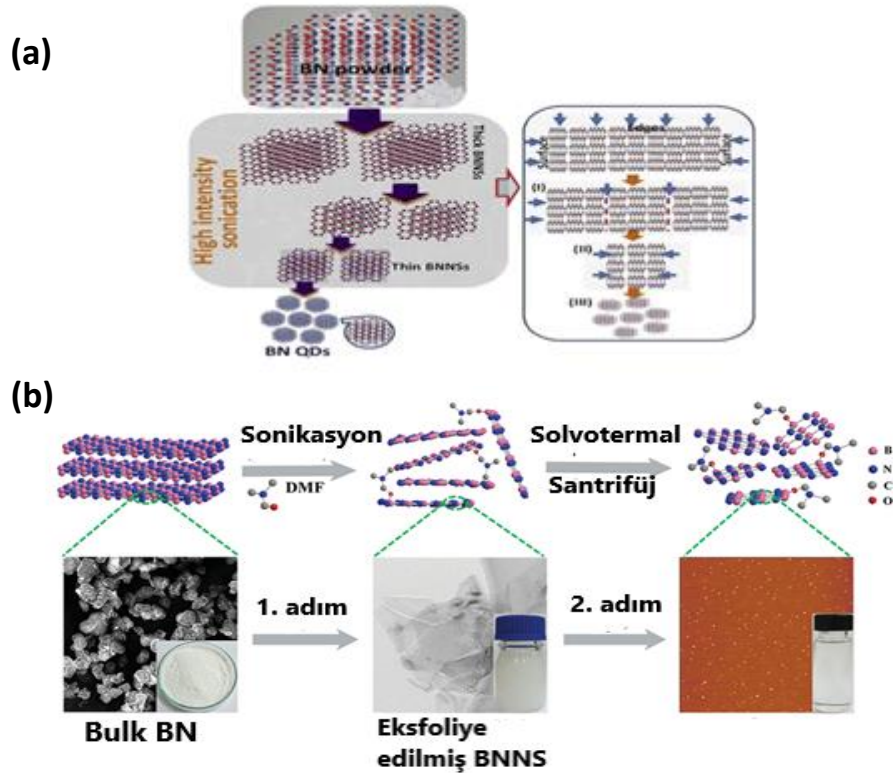
Sentez yöntemi	Öncü malzeme	Boyut	Kaynak
<i>Bottom-up</i>			
Eksfoliyasyon	Yığın h-BN	10 nm	[50]
Solvotermal	h-BN film dimetilformamid	3.4 nm	[51]
Eksfoliyasyon- Solvotermal	Yığın h-BN	3.46 nm	[52]
<i>Top-down</i>			
Hidrotermal	Borik asit Melamin	5 nm	[53]
Hidrotermal	Borik asit Melamin		[7]
Hidrotermal	Borik asit Melamin	2-5 nm	[54]
Hidrotermal	Borik asit Amonyak	2 nm	[48]
Hidrotermal	Borik asit Üre	1.5-5.4 nm	[55]
Hidortermal	Borik asit Amonyak		[56]
Hidrotermal	Borik asit Amonyak	1.5 nm	[57]

Sonikasyon destekli sıvı eksfoliyasyon yöntemi

Sıvı eksfoliyasyon yöntemi; kolay uygulanabilir, çevre dostu ve toksik işlemler içermeyen yukarıdan-aşağıya sınıfı içerisinde bulunan bir prosestir. Bu yöntem genellikle yeterli yüzey enerjisine/polariteye sahip etanol, dimetilformamid ve N-Metil-2-pirolidon gibi sıvı çözücüler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Sıvının polaritesi, sıvı eksfoliyasyonunda önemli parametredir ve h-BN katmanları arasındaki zayıf van der Waals bağlarının kırılabilmesi sıvının yüzey enerjisiyle doğru orantılıdır. Daha yüksek polariteye sahip sıvı, h-BN katmanları ile güçlü bir şekilde etkileşime

girerek yığın hekzagonal bor nitrür yapısını önce BN nano tabakalarına ve ardından daha düşük boyuttaki kuantum noktalara kolaylıkla indirmektedir. Bu yöntem ile alakalı literatürde en çok araştırılan konu ise farklı polar sıvıların üretim verimine ve elde edilen kuantum noktaların karakteristik, optik özelliklerine etkileridir.

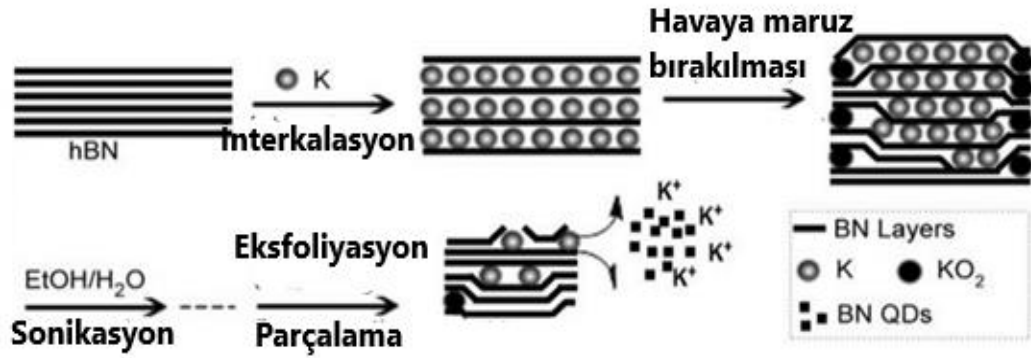
Lei ve ark. [49], 2015 yılında BNQDs elde ettikleri bu yöntemde ilk olarak h-BN yapısındaki van der Waals bağlarını kırabilecek yüksek polariteye sahip dimetilformamid ve dimetil sülfoksit içinde dağıtılarak süspansiyonlar oluşturulmuştur ve elde edilen süspansiyonlar 8 saat boyunca ultrasonikasyona tabi tutulmuştur (Şekil 2.8(a)). Sonikasyon işlemi sonucunda elde edilen h-BN nano film yapılarının kuantum noktalara ayrışmasını sağlamak amacıyla 140 C’de 24 saat boyunca kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. İşlem sonucunda 3.3 nm’lik bir boyuta sahip yüksek hidrofilikliğe sahip bor nitrür kuantum nokta yapıları elde edilmiştir. Li ve ark. dimetilformamid içinde sonikasyon ve solvotermal yöntem kullanarak kontrol edilebilir boyutta bor nitrür kuantum nokta üretimini Şekil 2.8(b)’de gösterildiği şekilde gerçekleştirmiştir. Elde edilen kuantum noktaların boyutlarının ortalama 2.62 nm olduğu ve yüksek floresan kuantum verimine (%19.5) sahip olduklarını bildirmişlerdir [52].



Şekil 2.8. Eksfoliyasyon yöntemiyle BNQDs üretimi [49,52]

İnterkalasyon (Araya ekleme) yöntemi

İnterkalasyon yöntemi, h-BN tabakaları arasındaki aralığı değiştirmek ve böylece eksfoliyasyonu sağlamak için iyonların kristal boşluğa tersinir olarak eklendiği yukarıdan aşağıya sınıftaki bir işlemdir [58]. Bu yöntem ile üretilen bor nitrür kuantum nokta yapılarının küçük boyut ve ince kalınlık gibi avantajları vardır. Bu yöntemin verimliliği, kullanılan interkalasyon iyonlarının boyutu ve özelliklerinden büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu yöntemde; lityum sodyum ve potasyum, genellikle kullanılan iyonlardır. h-BN katmanları arasındaki büyük boşluklar ve zayıf van der Waals kuvveti nedeniyle bor nitrür filmlerinin eksfoliyasyonunu sağlamak amacıyla bu iyonlar ara katmanlara eklenmekte ve daha sonra kuantum nokta üretiminde başvurulmuş diğer yöntemlerle birleştirilmektedir. Lin ve ark. [49], bor nitrür kuantum nokta üretimini potasyum iyonunun araya eklenmesiyle gerçekleştirmişlerdir. Şekil 2.9’da gösterildiği gibi; potasyum kullandıkları yöntemde h-BN yapısının kısa süreli havaya maruz bırakılmasıyla interkalasyona uğraması ve ultrasonik işlem ile bor nitrür yapısının parçalanmasını içeren bir yöntem uygulanmıştır. İşlem sonucunda 10 nm yanal boyuta sahip ürün elde etmişlerdir ve ayrıca yığın h-BN yapısının bant boşluğu enerjisinin 6.51 eV değerine yükseldiğini gözlemlemişlerdir.



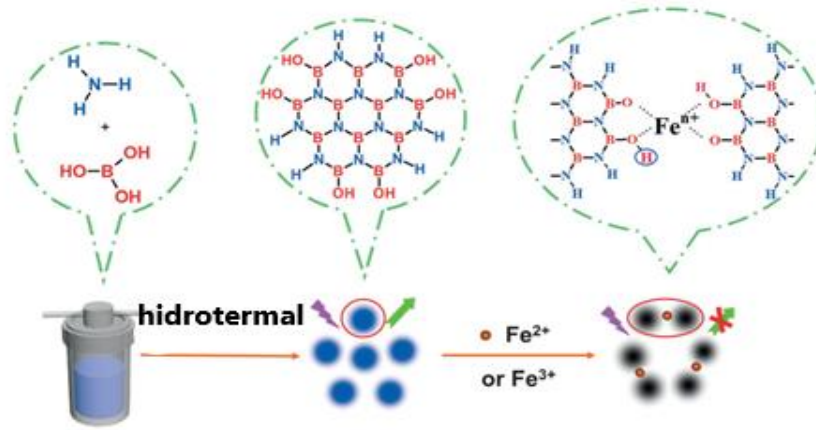
Şekil 2.9. Potasyum iyonu kullanılarak gerçekleştirilen interkalasyon yöntemi [49]

Sonuç olarak, iyon interkalasyon yöntemi, tek katmanlı yapıya sahip bor nitrür kuantum noktaları hazırlamak için etkili bir yaklaşım sağlamaktadır. Ancak, diğer üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında, bu yöntemle elde edilen kuantum noktalar düşük kuantum verimi ve büyük parçacık boyutu sorunlarına sahiptir [49].

Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntemde, kuantum noktalar öncü malzemeler kullanılarak reaksiyon ortamı olarak su veya organik çözücüler ile yüksek sıcaklık ve basınç altında üretilmektedir. Literatürde ilk olarak Liu ve ark., Şekil 2.10'da görüldüğü gibi azot atmosferi altında öncü olarak borik asit ve amonyak çözeltisi kullanarak BNQDs üretimini gerçekleştirmişlerdir [56]. Çalışmalarında, hidrotermal işlem süresinin, öncülerin birleşiminin ve reaksiyon sıcaklığının kuantum noktaların boyutu üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre reaksiyon sıcaklığı 180 °C ve reaksiyon süresi 12 saat olarak belirlendiğinde öncülerin molar oranının partikül boyutuna etkisinin çok az olduğunu bildirmişlerdir. Kullanılan yöntem ile elde edilen HRTEM analizine göre bor nitrür kuantum noktaların boyutunun ortalama 2.38 nm olduğu ve ayrıca %18.3 şeklinde yüksek bir kuantum verimine sahip olduğunu raporlamışlardır.

Genel olarak, hidrotermal yöntem tek katmanlı yapı ve yüksek verim ile bor nitrür kuantum nokta yapılarının üretimi için etkili, düşük maliyetli ve nispeten kolay bir yaklaşım sunmaktadır.



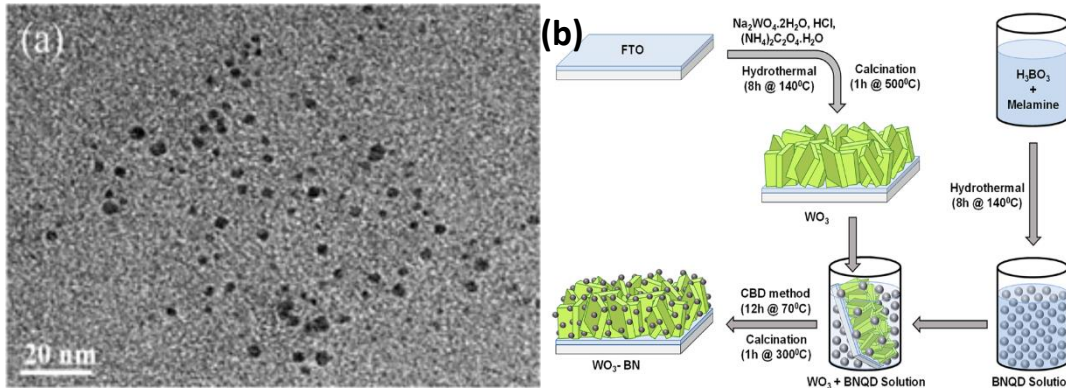
Şekil 2.10. Hidrotermal yöntem ile BNQDs üretimi [56]

2.2.4. Literatürde BNQDs ile ilgili çalışmalar

Literatürde bor nitrür kuantum noktalar sensör, hidrojen üretimi ve fotokataliz gibi birçok alanda kullanılmıştır (Tablo 2.5). Yang ve ark., metal içermeyen g-C₃N₄ yapısına BNQDs ilave ederek g-C₃N₄'ün optik özelliklerini iyileştirerek katalitik performansını arttırmayı hedeflemişlerdir [7]. Tetrasiklin degradasyonunun

incelendiği çalışmada saf karbon nitrür 1 saat içerisinde %31 oranında tetrasiklin giderimi gerçekleştirirken optimum BNQDs miktarına sahip fotokatalizörün %82 oranında tetrasiklin giderimi gerçekleştirildiği görülmüştür. Giderim verimindeki bu artış BNQDs yapısının elektron-boşluk çiftlerinin ayrışmasını sağlaması ve transfer hızlarını arttırmasına atfedilmiştir. Küresel, 2–5 nm boyutlarına sahip BNQDs yapılarının (Şekil 2.11(a)) fosfor yüzeyine impregnasyon yöntemiyle eklendiği bir çalışmada Rhodamin B boyar maddesinin giderimi incelenmiş ve BNQDs ilavesiyle giderim hızının 2.27 kat arttığı bildirilmiştir.

Mohanta ve ark. [53], kimyasal biriktirme yöntemi (Şekil 2.11(b)) kullanarak WO_3 /BNQDs nanobloklerini üretmişlerdir. Bor nitrür kuantum noktaya ait zeta potansiyel değeri -34.2 olarak hesaplanmıştır ve zeta potansiyelin oldukça negatif bir değere sahip olması sayesinde; BNQDs yapısının pozitif yüklü boşlukları kolayca ekstrakte edebileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca WO_3 /BNQDs nanobloklerinin yük transfer oranının saf WO_3 'e kıyasla 2.44 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir. BNQDs ilavesinin rekombinasyon oranını engellemesinin yanı sıra yük transfer hızını iyileştirdiğini ve bor nitrür kuantum nokta yapısının daha verimli su oksidasyonunu sağladığını rapor etmişlerdir.



Şekil 2.11. Küresel BNQDs yapısına ait TEM görüntüsü [54] (a) Biriktirme yöntemi ile üretilen WO_3 /BNQDs blok yapısı [53] (b)

Fotokatalitik olarak tetrasiklin gideriminin gerçekleştirildiği bir çalışmada, bor nitrür kuantum noktalar Bi_2MoO_6 filminin üzerine eklenerek heteroyapı elde edilmiştir [8]. BNQDs sınır bölgelerinde negatif yüklerin baskın olduğu bildirilen çalışmada; heteroyapı ile tetrasiklin giderim hızının saf Bi_2MoO_6 'ya göre 3.1 kat arttığı gözlemlenmiştir. Fotokatalitik giderim mekanizmasına göre; BNQDs yüzeyindeki negatif yüklü oksijen içeren gruplar boşlukları ekstrakte ederek elektron/boşluk

çiftlerinin ayrımını sağlamaktadır. Ayrıca yarı iletkenin değerlik bandından ayrılan boşluklar BNQDs yüzeyinde tetrasiklini doğrudan yan ürünlerine dönüştürdüğü bildirilmiştir.

Zhang ve ark. [59], metal organik çerçevelere eklenen BNQDs ile %35.1 olan tetrasiklin gideriminin %84.2'ye çıktığını bildirmişlerdir. Katalitik verimdeki artışın, BNQDs' ların yapıya eklenmesiyle spesifik yüzey alanın artmasına; boşlukların BNQDs tarafından alınmasıyla rekombinasyondaki azalmaya ve görünür bölgedeki absorplama kapasitesinin artmasına bağlamışlardır.

Son yıllarda yapılan bir çalışmada, BNQDs ile modifiye edilmiş Bisfenol S/g-C₃N₄ hetero yapısı ile sülfametazin giderimi çalışılmıştır [60]. Elde edilen fotoluminesans, photocurrent, absorpsiyon spektrumu gibi karakterizasyon testlerine göre; yapıya BNQDs ilavesi ile elektron/boşluk çiftlerinin transfer hızlarının arttığı, rekombinasyon oranının azaldığı ve katalizörlerin ışık absorpsiyon miktarının arttığı ve bant boşluk enerjisinin düştüğü görülmüştür. Katalizörün optik özelliklerindeki bu iyileşme sonucunda katalitik aktivitenin de BNQDs ilavesinden sonra %40'tan %97'ye yükseldiği bildirilmiştir.

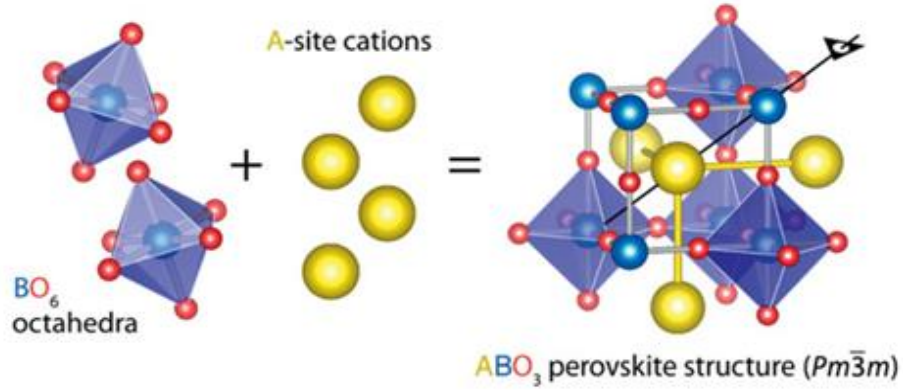
Tablo 2.5. Literatürde gerçekleştirilen BNQDs çalışmaları

Katalizör	Kullanım Alanı	Kaynak
BNQDs/WO ₃	Su oksidasyonu	[53]
BNQDs/g-C ₃ N ₄	Tetrasiklin antibiyotik giderimi	[7]
BNQDs/Fosfor	Boya giderimi	[54]
BNQDs	Sensör (Askorbik asit tespiti)	[55]
BNQDs	Ni tespiti	[61]
ZnO-BNQDs	Sensör	[48]
BNQDs	Sensör	[57]
BNQDs/Ti ₃ C ₂ T _x	Elektrokatalitik N ₂ fixation	[51]



3. PEROVSKİT KATALİZÖRLER

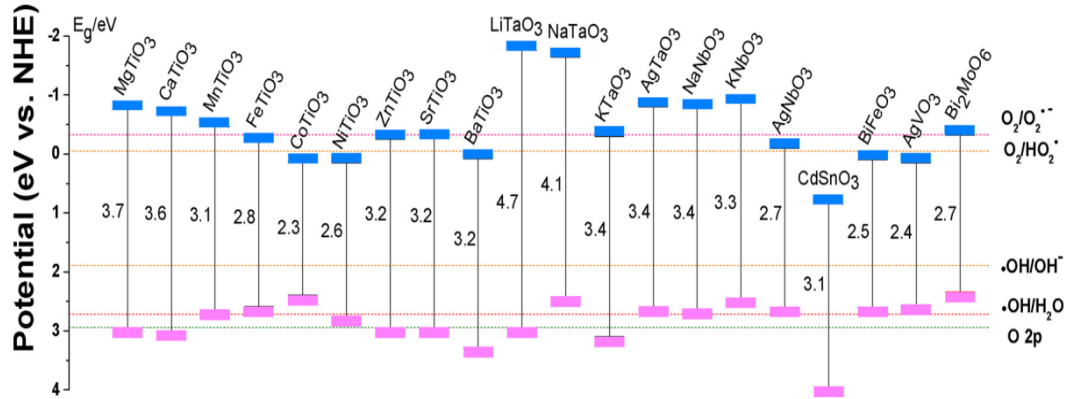
Perovskit malzemeler; ayarlanabilir bant yapıları ile yüksek oranda ışın absorplama kapasiteleri, etkin foto-indüklenmiş elektron/boşluk hareket potansiyelleri, termal kararlılıkları, yüksek iletkenlikleri ve kolay işleme gibi kimyasal özellikleri nedeniyle üçüncü nesil fotokatalizörler olarak ileri oksidasyon proseslerinde büyük ilgi görmektedirler [62]. Perovskitler; ortorombik, rombohedral, tetragonal, monoklinik ve triklinik kristal yapılarında bulunabilirler. İdeal perovskit yapısı $Pm\bar{3}m-O_h^1$ grubu ile kübik formdur. Perovskitler genellikle ABO_3 formülü ile ifade edilmektedirler; bu formülde gösterilen A; büyük alkali katyon veya nadir toprak metallerini sembolize ederken, B ise daha küçük katyon geçiş metali türlerini ifade etmektedir (Şekil 3.1). Bu yapıda, B katyonu oksijen anyonlarıyla 6 kat koordineli ve merkezde konumlanan A katyonu 12 kat koordineli oktahedra yapı sergilemektedir. Perovskit yapısı, farklı boyut ve yüke sahip iki tip B iyonu katkılandırılarak uygun şekilde modifiye edilebilmektedir. İdeal kübik perovskit yapısında, her oksijen iki B^{3+} iyonu tarafından paylaşılmaktadır ve 180° 'lik bir B–O–B açısı oluşturmaktadırlar. Bu konfigürasyon, manyetik B^{3+} katyonları arasındaki süper değişim etkileşimlerini kolay hale getirmektedir [63].



Şekil 3.1. Kübik ABO_3 perovskit yapısı [64]

Demir esaslı perovskit katalizörlerin yüksek katalitik performansa sahip olduğu bilinmektedir [65]. Literatürde, $BaFeO_3$, $LaFeO_3$, $SrFeO_3$, $BiFeO_3$, $GaFeO_3$ and $MnFeO_3$ gibi yüksek fotokatalitik performansa sahip çeşitli ferrit tip perovskit katalizörler üretilmiştir. Bunlar arasında perovskit $BiFeO_3$ ve $MnFeO_3$ katalizörler, düşük maliyet, yüksek kimyasal kararlılık ve ferromanyetik özellikleri ile dikkat çekmektedir [66].

Perovskitlerin elektriksel iletkenlikleri yapıdaki elementlere göre ve sentez yöntemlerine göre farklılıklar göstermektedir. Çoğu perovskit yarı iletken olmasına rağmen, dielektrik özellikleri için de kullanılabilirler. Perovskitlerdeki elektriksel davranış, belirli atomik bölgelerde bulunan dıştaki elektronlara bağlıdır. Bu elektronlar kendiliğinden bir moment taşıyabildiğinden, perovskitlerin elektriksel ve manyetik özellikleri arasında güçlü bir bağlantı bulunmaktadır [63].



Şekil 3.2. Çeşitli perovskitlere ait karakteristik bant yapıları [67]

Perovskit yapıya sahip bileşikler, kızılötesi, görünür ve ultraviyole spektroskopik çalışmalar için model sistemler olarak kullanılmıştır. Perovskit malzemeler son yıllarda diyetler, fotodedektörler, lazer yayıcılar ve transistörler gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Perovskit esaslı güneş pillerinin en yüksek fotoelektrik dönüşüm veriminin %25.2 değerlerine ulaştığı bilinmektedir. Ayrıca perovskitler; elektrik üretimi için perovskit tipi güneş pillerinde ışık emiciler olarak kullanıldığı gibi, hidrojen üretimi için su ayrıştırma proseslerinde katalizör olarak, atık sulardan organik kirleticilerin giderimi için fotokatalizör olarak kullanılmaktadırlar [62]. Perovskit yapısındaki bağlar, fotokatalitik reaksiyonları kolaylaştıran elektron ve boşluklar için üç boyutlu bir transfer kanalı sağlamaktadır [68,69]. Ayrıca; yapıyı oluşturan elementlerin türüne ve optik açıdan karakteristik özelliklerine göre, perovskitlerin değerlik ve iletken bant seviyeleri ve bant boşluğu enerjileri değişmektedir (Şekil 3.2).

Perovskit malzemeler literatürde sol-jel, hidrotermal, solvotermal, çöktürme, yüksek sıcaklıklarda katı faz reaksiyonları gibi sentez yöntemleri kullanılarak üretilmişlerdir. Perovskitlerin sentezleri için kullanılan yaklaşımlar; nanokristallerin boyutu, şekli,

saflığı, yüzey alanı ve dolayısıyla elektronik özellikleri gibi özellikleri üzerinde güçlü etkilere sahiptir.

3.1. Çeşitleri

Genel itibariyle, ABO_3 perovskitlerdeki A bileşeninin değeri $2+$ iken bazı durumlarda $3+$; B kation değeri $4+$ iken $3+$ olabilmektedir [70]. ABO_3 tip perovskitler bileşendeki metal iyonlarının yarıçaplarına ve oksidasyon durumlarına göre; $A^{1+}B^{5+}O_3$ (niobatlar, tantalatlar), $A^{2+}B^{4+}O_3$ (titanatlar) ve $A^{3+}B^{3+}O_3$ (ferritler) sınıflarına ayrılmaktadırlar.

Niobatlar ($ANbO_3$, A = Na, K, Ag, Cu) ve Tantalatlar ($ATaO_3$, A= Na, K, Ag, Li) ABO_3 tip perovskitlerin $A^{1+}B^{5+}O_3$ sınıfına ait bir alt gruptur. Tantalatlar, Ta 5d orbitallerine dayalı olarak uygun bir bant aralığı oluşturmaktadır. Ayrıca, verimli taşıyıcı transferi olgusu, TaO_6 bağlantılarının yapı bozulmasıyla meydana gelen kristal yapıya atfedilmektedir, bu da artan fotokatalitik aktiviteye yol açmaktadır. Tantalat perovskitlere örnek olarak verilebilen $NaTaO_3$ ve $KTaO_3$ yapıları, kolay bulunabilir olmaları, düşük toksisiteleri gibi etkin özelliklere sahip olmalarının yanı sıra, katalitik aktiviteyi sağlayan H^+/H_2 potansiyelinden daha negatif iletkenlik bandı potansiyeline sahiptirler. Bununla birlikte, değerlik bandının O 2p orbitalleri içermesinden dolayı, $NaTaO_3$ 'ün geniş bir bant aralığı (4.0 eV) oluşturduğu rapor edilmiştir, bu da onu yüksek rekombinasyonuna ek olarak sadece ultraviyole ışık altında aktif hale getirmektedir [71]. Bir diğer geniş bant aralığına sahip $KTaO_3$ de (3.6 eV) UV ışık altında aktif bir fotokatalizör olarak bilinmektedir. Bunlarla birlikte niobatlar da örnek olarak literatürde; $NaNbO_3$ (3.08 eV) ve $KNbO_3$ (3.14 eV) katalizörler, fotokatalitik H_2 üretimi için bildirilmiştir. Ayrıca, $NaNbO_3$ 'ün toksik olmaması, yüksek stabilitesi ve elektron/boşluk transferini sağlayan oktahedral kristal yapısından bahsedilmiştir. Niobat ve tantalatların sentezi için katı hal reaksiyonu, polimerize kompleks yöntemi en çok kullanılan yöntemlerdir [70].

Perovskitlerin bir diğer $A^{2+}B^{4+}O_3$ sınıfına ait alt grubu ise titanatlardır ($ATiO_3$, A = Ca, Sr, Ba, Mg, Fe v.s.). Titanatlar; üstün elektronik, optik özellikler ve yüksek stabiliteye sahip bileşiklerdir, ancak yüksek bant aralıkları onların yalnızca ultraviyole ışık altında aktif olmalarına sebep olmaktadır. $SrTiO_3$, uygun bant seviyelerine ve düz bant potansiyeline dayalı olarak en geleneksel ve yaygın olarak çalışılan titanat perovskittir. Ayrıca, karakteristik bant özellikleri onu su ayırmasına, Ti^{3+} ve Ti^{4+} arasında elektron

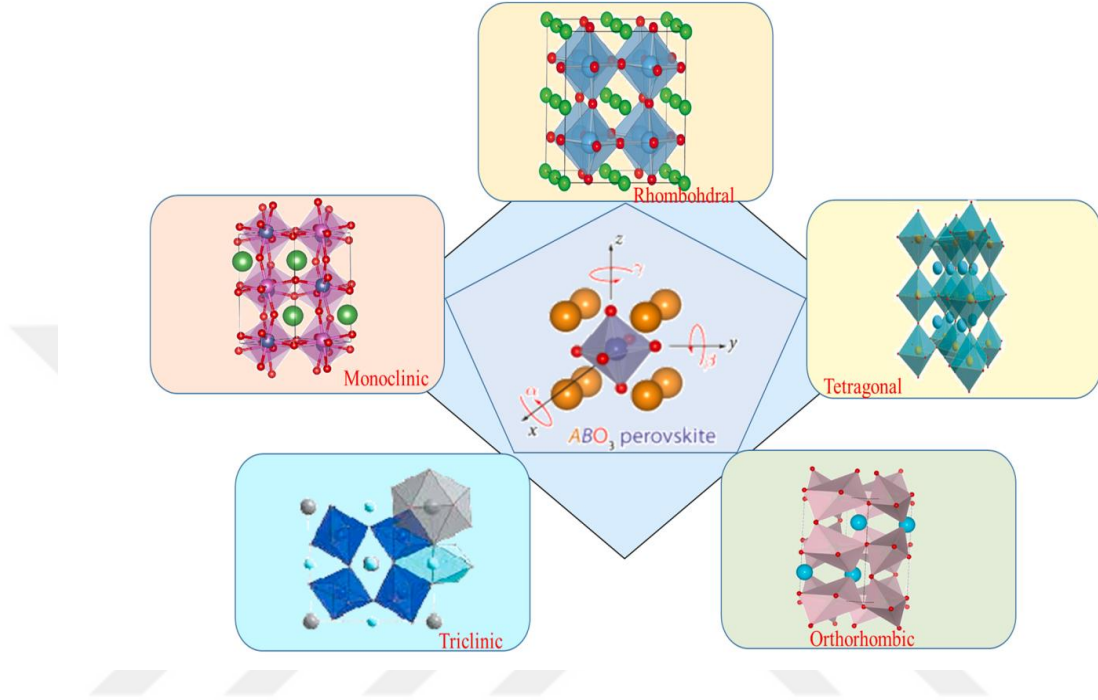
dönüştürme kabiliyetine, yüzey kusurlarının mevcudiyetine ve yüksek stabiliteye uygun kılmalıdır. Ancak bunlara rağmen, yüksek bant boşluğu enerjisi (3.2 eV) SrTiO_3 'ün görünür ışık altında aktivitesini engellemektedir [71]. Titanatlar literatürde en çok katı hal reaksiyon yöntemi, hidrotermal yöntem ve polimerize kompleks yöntemleri ile üretilmektedir [70].

ABO_3 perovskitler ayrıca, görünür ışık fotoaktivitesine sahip, dar bant aralıklı ferrit perovskitlerden oluşan $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ alt grubunu da içermektedir. Ferrit perovskitler; yüksek fotokatalitik aktiviteye, yüksek stabiliteye sahip bileşiklerdir. AFeO_3 genel formülüne sahip demir bazlı perovskitler, çok çeşitli ferro-, piezo- ve piro-elektriksel özellikler sergilemekte ve bu sayede manyeto-optik, elektrot, sensörler ve refrakter malzemeler olarak uygun hale gelmektedirler. Literatürde ferrit tip perovskitler, ileri oksidasyon teknolojisinde katalizör olarak kullanılmış ve yüksek bir giderim aktivitesi sergilemişlerdir [72]. Demir oksitler ve hematit bileşikler, daha az elektron iletkenliği ve düşük verimli elektron boşluk difüzyonu dahil olmak üzere diğer sınırlamalarla birlikte düşük bir iletkenlik bandı potansiyeline sahiplerdir. Ferrit tip perovskitlerin, iyi fotokatalitik aktivite göstererek diğer demir oksitlerin limitlerinin üstesinden geldiği bildirilmiştir. Örneğin LaFeO_3 , 2.07 eV'lik dar bir bant aralığına sahip temel bir ferrit fotokatalizör olarak bilinmektedir ve dar bant aralığı enerjisi onu görünür ışık altında aktif hale getirmektedir. Optoelektronik avantajlarının yanı sıra toksik değildir ve oldukça karardır [71]. Dar bant boşluğu (2.2 eV) sayesinde görünür ışık aktivitesine sahip olan BiFeO_3 ; gelişmiş multiferrik ve manyeto-elektrik özellikleri göstererek fotokataliz alanında kullanılmaktadır. Bir diğer ferrit tip perovskit olan mangan ferrit (MnFeO_3); mangan ve demir elementlerinin oksijen ile koordineli oktahedral yapı oluşturmasıyla meydana gelen multiferroik ve düşük maliyetli bir perovskit katalizörüdür ve mikrodalga cihazlarında [73], lityum iyon pillerinde [74] ve katalizör [75] olarak kullanılmıştır [76]. MnFeO_3 , redoks özelliği, lityum iyon pil için daha yüksek teorik kapasitesi (500-1000 mAh/g) ve daha düşük çalışma potansiyeli nedeniyle genellikle elektrokimyasal alanlarda kullanılan bir katalizördür [74]. MnFeO_3 'ün fotokataliz alanında kullanımı sınırlı kalmıştır.

3.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

İdeal bir perovskitin yapısal geometrik düzenlemesi kübik form olmasına rağmen, her iki katyon arasındaki yarıçaplardaki değişiklikler yapıyı değiştirebilmektedir ve bu

durum; perovskit yapısındaki BO_6 kısmının genellikle eğimli olduğu anlamına gelmektedir. Böylece, kübik perovskit yapısındaki bozulma, kübik kristal fazın monoklinik, triklinik, tetragonal, ortorombik ve ortogonal fazlara dönüşmesine de yol açmaktadır (Şekil 3.3) [77].



Şekil 3.3. Perovskit kristal yapıları [63]

Perovskit yapısındaki $BiFeO_3$, Neel sıcaklığı ($T_N = 647$ K) ve Curie sıcaklığı ($T_C = 1103$ K) ile ferromanyetik özellikler gösteren bir malzemedir. Oda sıcaklığında, bulk fazında $R3c$ boşluk grubu ile ($a = 5.58$ Å and $c = 13.9$ Å) rombohedral (eşkenar dörtgen) yapı sergilemektedir (Şekil 3.2) [78]. Rombohedral yapının açısı yaklaşık ca. 89.3 – 89.48° ve kafes parametresi ile 3.965 Å, ferroelektrik polarizasyon göstermektedir. Termal genleşme katsayısı değerleri 6.5×10^{-6} ila $13 \times 10^{-6} K^{-1}$ arasında değişmektedir, bu da izotropik veya lineer olmayabileceğini doğrulamıştır. Yapısal bakış açısı için önemli bir diğer faktör, oksijen oktahedranın dönüş açısıdır. Kübik perovskit, iyonik boyutlarla tamamen eşleşen 0° ’lik bir açıya sahiptir [79].

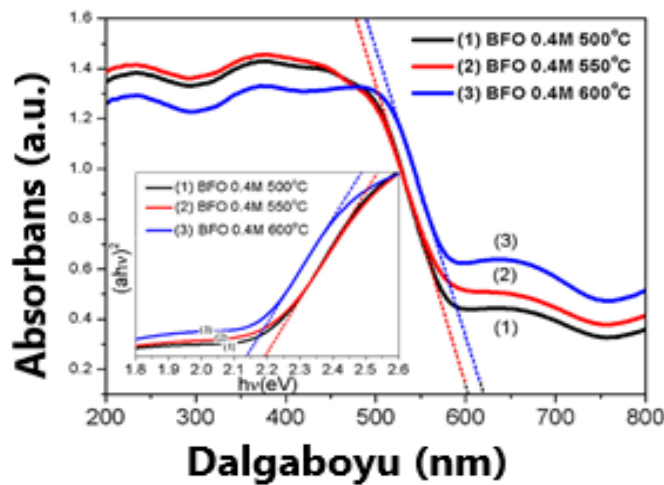
Literatürde yapılan bir araştırmada $BiFeO_3$; $[111]_{\text{kübik}}$ açısının $[001]_{\text{hekzagonal}}$ forma denk geldiği pseudo-kübik kristal faz şeklinde üretilmiştir. Perovskit yapısında; ferroelektriklik Bi kısmında, manyetiklik ise Fe kısmında bulunmaktadır [79]. Diğer yandan $BiFeO_3$; her Fe^{3+} spin-up orbitalin en yakın altı adet spin-down Fe komşularıyla çevrili olduğu bir G-tipi antiferromanyetik olarak bilinmektedir.

BiFeO_3 'ün kristal yapısı ve kafes aralığı üzerinde sıcaklığın önemli bir etkisi bulunmakla birlikte birim hücresindeki atomik koordinatlar 5-300 K sıcaklıkları arasında neredeyse hiç değişmemektedir. Birim hücre polarizasyonunu belirleyen Fe ve O iyonlarının z atomik koordinatları 300 K'nın üzerine çıktıkça yükselmektedir. Fe–Bi bağ uzunluğunda ve Fe–O–Fe, O–Fe–O bağ açılarında kademeli bir artışa ve sonuç olarak ise manyetizasyon ve polarizasyonda bir azalmaya yol açmaktadır [80].

3.3. Optik Özellikleri

Oksijen oktahedral rotasyonların perovskitlerin kristal yapısını değiştirdiği bilinmektedir. Bununla birlikte, bu rotasyonlar perovskitin dipol ve elektronik bant yapısının değişmesine yol açan kristal alanda değişikliklere sebep olarak; uyarım kapasitelerini, elektron/boşluk çiftlerinin transferini ve redoks kabiliyetini etkilemektedirler. Bu oktahedral rotasyonların, perovskit kenarında O_2 iyonlarında kayma meydana gelmesi nedeniyle B–O bağının uzunluğunu ve B–O–B açısını etkilemesinden kaynaklandığı bilinmektedir. Ayrıca, A ve B katyonlarının elementel değerlik durumları iyonik metal yarıçaplarına bağlı olarak; perovskitin ışığı absorbe etme kapasitesi ve foto–indüklenmiş yük taşıyıcılarının ömrünü belirlemektedir [77].

BiFeO_3 fotokataliz ve fotoiletken cihazlarda yüksek performans gösteren verimli bir optik malzemedir. Literatürde BiFeO_3 için 2.2–2.8 eV (direkt) ve 0.4–1.0 eV (indirekt) olmak üzere iki tip bant boşluğu değerinden bahsedilmektedir. Ayrıca, sentez sıcaklığının artmasının absorpsiyon kabiliyetini arttırdığı ve bant boşluğu enerjisini düşürdüğü de bildirilmiştir (Şekil 3.4) [81].

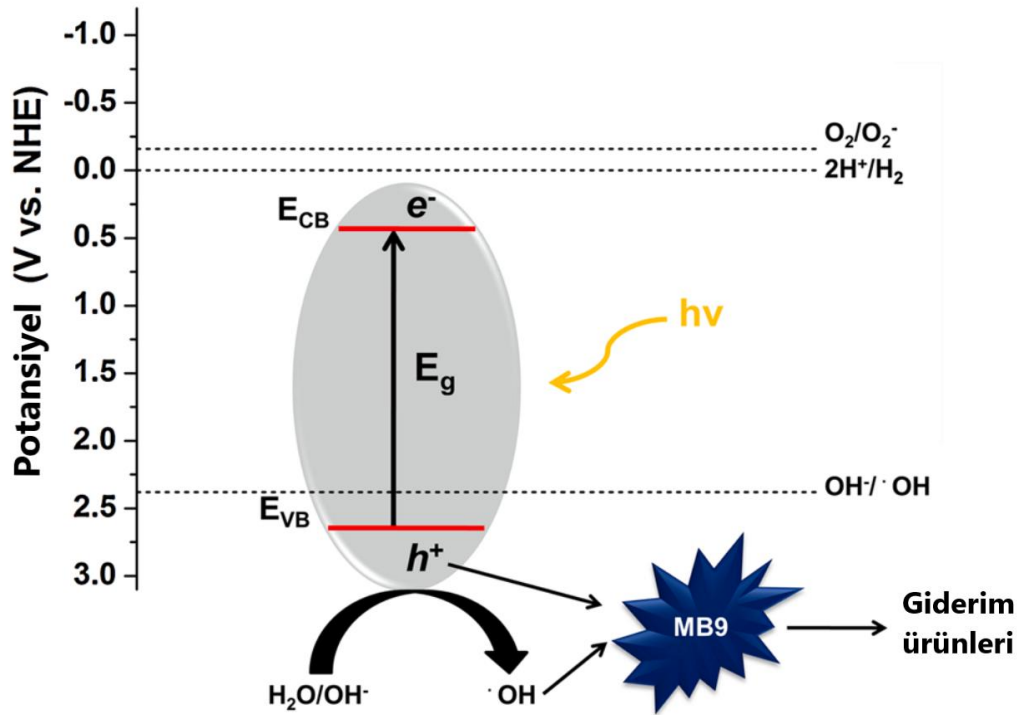


Şekil 3.4. Farklı sıcaklıklarda sentezlenmiş BFO'ya ait absorpsiyon spektrumu [81]

BiFeO₃ nanokristallerinin optik özelliklerini incelemek için kullanılan fotoluminesans spektrumunda, 454 nm (2.73 eV) civarında güçlü bir emisyon piki gösterdiği bildirilmektedir.

Rombohedral (eşkenar dörtgen) kristal yapısı ile bizmut ferrit, düşük bant boşluğu enerjisi (2.0–2.7 eV) sayesinde görünür ışık altında uyarılabilmektedir [5]. Bu tür parçacıklardaki kübik benzeri yüzlerin {111} ışığı diğer morfolojilere göre daha verimli bir şekilde absorbe edebildiği gösterilmiştir [82]. Aynı zamanda BiFeO₃, kuantum hapsedme etkisi nedeniyle gelişmiş manyetik, elektriksel ve optik özellikler göstermektedir [83].

Fotokatalitik bir proseste; foto-indüklenmiş elektron, yüzeyde adsorbe edilen O₂ ile reaksiyona girerek (redoks potansiyeli: -0.16 V) kirleticiler ile direkt reaksiyona giren O₂⁻ oluşturur. Boşluklar ise, kirleticiler moleküllerini doğrudan parçalayabilir veya adsorbe edilmiş su molekülleri veya yüzey hidroksil grupları ile reaksiyona girerek (redoks potansiyeli: 2.38 V) hidroksil radikallerini (•OH) oluşturmaktadır. Yüksek oranda oksitleyici •OH serbest radikalleri, kirleticiler moleküllerini parçalayabilmektedirler. Bu işlemde; bir fotokatalizörün birinci reaksiyonunun gerçekleşmesi için iletkenlik bandının potansiyelinin, -0.16 V'den daha negatif olması ve ikinci reaksiyon için ise değerlik bandının potansiyelinin, 2.38 V'den pozitif olması gerekmektedir. Şekil 3.5'te BiFeO₃'e ait bir fotokataliz mekanizması şematize edilmiştir. BiFeO₃'ün değerlik bant (VB) ve iletkenlik bant (CB) enerjileri literatürde sırasıyla 2.6 eV ve 0.4 eV olarak bildirilmiştir. BiFeO₃'ün iletim bandından elde edilen foto-üretilmiş elektronlarla O₂'nin indirgenmesiyle O₂⁻ oluşumu, O₂/O₂⁻ (-0.16 eV) redoks potansiyeli BiFeO₃'ün değerlik bant potansiyelinden (+0.4) daha negatif olduğundan gerçekleşmemektedir. BiFeO₃'ün 2.38 V değerinden daha pozitif bant potansiyeli sayesinde ise ikinci reaksiyon gerçekleşebilmektedir [84].



Şekil 3.5. BiFeO₃ katalizör ile boya giderim mekanizması [84]

Fotokatalitik aktivitesinin yanısıra, BiFeO₃ yapısındaki Fe³⁺ iyonları ile hidroksil radikalleri üreterek etkin bir Fenton sistemi sağlar ve kalıcı organik kirleticilerin sulu ortamdan uzaklaştırmasında oldukça etkilidir [85]. Ancak, elektron ve boşluk çiftlerinin yüksek birleşme hızları nedeniyle katalitik aktivitesi Bi₂O₃, BiOI ve BiOBr gibi diğer bismut bazlı katalizörlerden daha düşüktür [86]. Bu nedenle, BiFeO₃'ün karbon malzemeler [87,88] ve yarı iletkenler [7] gibi diğer fotokatalizörlerle sentezlenmesi, bu sorunun üstesinden gelmek için uygun bir yaklaşım olabilmektedir.

3.4. Sentez Yöntemleri

Perovskit katalizörlerin sentez yöntemleri incelendiğinde; çalışılan sıcaklık aralığının önemli olduğu gözlenmiştir. Özellikle mekaniksel yöntemlerde farklı sıcaklıklarda çalışılması durumunda safsızlıkların oluştuğu bildirilmiştir. Literatürde BiFeO₃ ve MnFeO₃ için sol-jel, hidrotermal, solvotermal, çöktürme ve yanma gibi sentez yöntemleri genellikle kullanılmaktadır (Tablo 3.1). Ferrit katalizörlerin sentezi için kullanılan yöntemler oda sıcaklığında kolaylıkla uygulanabilirlerdir ancak sentez esnasında Bi₂Fe₄O₉, Bi₂₅FeO₃₉ ve MnFe₂O₄ gibi safsızlıklar görülebilmektedir.

Tablo 3.1. BiFeO₃ üretim yöntemleri [79]

Sentez yöntemi	Öncü malzemeler	Morfoloji
Çöktürme	Demir nitrat, Bizmut nitrat, HNO ₃ , NaOH	Nanopartikül
Sol-jel	Demir nitrat, Bizmut nitrat, etilen glikol	Nanopartikül
Ultrases	Demir nitrat, Bizmut nitrat, etilen glikol	Nanopartikül
Hidrotermal	Demir (III) klorür, Bizmut nitrat, aseton, NaOH, amonyak	Nanoküp
Hidrotermal	Demir nitrat, Bizmut nitrat, KOH, PEG 200	
Solvotermal	Demir nitrat, Bizmut nitrat, gliserol, etanol, sitrik asit	Mikroküre
Aerosol sprey	Demir nitrat, Bizmut nitrat, gliserol	Mezo gözenekli küre
Elektrospining	Demir nitrat, Bizmut nitrat, etanolamin, glasiyel asetik asit, polivinilpirolidon, dimetilformamid, aseton	Nanofiber
Yanma	Demir nitrat, Bizmut nitrat, Al-nitrat, HNO ₃	Nanotoz
Yanma	Demir nitrat, Bizmut nitrat, Sm-nitrat, Gd-nitrat, Pr-nitrat, alfa-anilin	Nanotoz
Pechini	Demir nitrat, Bizmut nitrat, L-nitrat, etilen glikol, sitrik asit	Nanotoz

3.4.1. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, reaktif metal öncüllerin hidrolizi ile 15 nm'den küçük, 100 nm'den büyük metal oksitlerin partiküllerinin elde edildiği bir yöntemdir. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre; düşük sıcaklıklarda ultra ince gözenekli toz partiküllerin eldesi ve endüstriyel ölçekte üretimin sağlanabilmesi gibi birçok avantajı vardır.

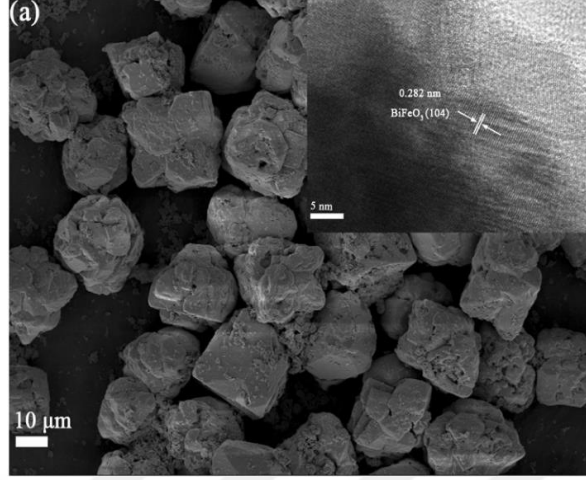
Bu yöntemde elde edilen BiFeO_3 'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri, prosesin hidroliz ve kurutma adımlarına bağlıdır. Gao ve diğerleri [89], perovskit yapıya ve 80–120 nm arasında değişen boyutlara sahip tek fazlı BiFeO_3 partiküllerinin, metal nitratlar ve polietilen glikolün sırasıyla bağ oluşturunca (complexant) ve dağıtıcı olarak kullanıldığı bir sol-jel yöntemiyle elde edilebileceğini bildirmiştir. 50–250 nm aralığında boyuta sahip BiFeO_3 sentezlenen başka bir çalışmada ise; kullanılan öncüllerin konsantrasyonlarının ve tavlama sıcaklığının katalizörün safsızlığı, partikül boyutu, absorpsiyon karakteri ve bant aralığı üzerinde önemli etkileri bulunmuştur. Ayrıca farklı tavlama sıcaklıklarının karşılaştırıldığı çalışmada 600°C sıcaklıkta üretilen katalizörün düşük bant aralığına sahip olduğu (2.1 eV) ve daha yüksek görünür ışık duyarlılığı gösterdiği bildirilmiştir [81]. Bunlarla birlikte, safsızlık ve aglomerasyon, sol-jel yöntemiyle BiFeO_3 sentezinde dezavantaj oluşturan unsurlardır.

MnFeO_3 için ise; sitrik asit kullanılarak gerçekleştirilen sol-jel yönteminde, mangan oksit, demir nitrat hidrat ve sitrik asit suda karıştırıldıktan sonra belirlenen sıcaklığın altında jel oluşumu sağlanana kadar karıştırılır ve ardından kalsinasyon işlemi uygulanır. 100 °C'de gerçekleştirilen sol-jel prosesinde endotermik dehidrasyon reaksiyonlarının mevcut olduğu ve 600 °C'de kalsinasyonun uygulanması ise C–N bağlarının NO ve NO₂ çıkışına sebep olan ekzotermik reaksiyonlar göstermektedir [76].

3.4.2. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntem, düşük sıcaklık ve yüksek basınç altında yüksek kristallik, yüksek saflık ve dar parçacık boyutu dağılımına sahip nanoyapıların ve mikro yapıların üretimi için kullanılan bir yöntemdir. Özellikle hidratlı malzemeler, yüksek sıcaklıkta sıcaklık ve basınçta reaktifliğin artması sebebiyle bu yöntemle üretilmektedirler. Katalizörün karakteristik özelliklerinin; reaktiflerin konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve yüzey aktif maddelerin türü gibi faktörlerden etkilendiği bilinmektedir. Kaynama noktasının çok üzerinde çalışılan bir çözücü kullanıldığında; çözücü otoklav gibi kapalı bir kaptaki ısıtılır, böylece otojen basınç ortam basıncını çok artırır. Bu, çözücünün etkin kaynama noktasını otomatik olarak yükseltir. Çözücünün su olduğu durumda, teknik genellikle hidrotermal olarak adlandırılır [90]. Li ve arkadaşları, hidrotermal yöntem kullanarak ürettikleri BiFeO_3 yapısını mikro boyutlardan nano boyutlara (50–60 nm) düşürmüşlerdir ve kübik morfolojiye sahip

katalizörleri elde etmişlerdir (Şekil 3.6). Hidrotermal ile elde ettikleri nano formun elektronların yüzeye iletimini kolaylaştıracak bir yol sunduğunu da bildirmişlerdir [91].



Şekil 3.6. Hidrotermal yöntem ile üretilmiş kübik BFO yapısına ait SEM görüntüsü [91]

3.4.3. Çöktürme yöntemi

Çöktürme yöntemi; çeşitli iyonlar içeren bir katının, bir çözelti fazından ayrılmasını içeren ve multiferroik nanopartiküller hazırlamak için kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Bu işlemde asidik katyon çözeltisi (nitratlar veya klorürler) ve bazik çöktürücü (genellikle NH₄OH, NaOH ve KOH) ile birlikte reaksiyona girer ve amorf hidroksit çöktürmeleri çözeltiden ayrılır. Bizmut ferrit için ise; bizmut nitrat ve demir nitrat çözeltisi, bir hidroksit çöktürücü elde etmek için amonyum hidroksit veya sodyum hidroksit ile muamele edilir. Saf faz BiFeO₃ elde etmek için çöktürme, 550–750 °C aralığında bir sıcaklıkta kalsinasyona tabii tutulur. Bu yöntemin bir dezavantajı, çöktürme esnasında parçacık boyutu ve boyut dağılımını kontrol etmedeki zorluktur [80,92]. Bununla birlikte bu yöntemde yüksek verim elde edildiği de bildirilmiştir [93]. Maleki ve diğerleri, 550 °C kalsinasyon işlemi uyguladıkları çöktürme yöntemi ile safsızlıkların olmadığı BiFeO₃ yapısı elde ettiklerini bildirmişlerdir [94].

3.4.4. Kalsinasyon yöntemi

Bu yöntemde MnFeO₃ sentezi için; genellikle oksalik dihidrazid (C₂H₆N₄O₂), manganez (II) nitrat hidrat ve demir (III) nitrat nonahidrat gibi öncü malzemeler kullanılmaktadır. Öncü malzemeler homojen bir çözelti oluşturacak şekilde sıcaklık

altında karıştırılır ve ardından yakıt çözeltisi köpüksü form elde etmek için öncü çözeltisine eklenir ve ardından elde edilen köpük form kurutulur ve kalsinasyon işlemine tabii tutulur.

3.5. Perovskitlerin Modifikasyonu

Perovskitlerin yapısal modifikasyonu; uygulandıkları alandaki aktivasyonlarını arttırmak için sıklıkla başvurulmuş bir yöntemdir. Perovskitler; sentez yöntemleri, kullanılan öncü malzemeler değiştirilerek ve farklı elementlerin yapıya ilavesiyle modifiye edilebilmektedirler ve modifiye edilmemiş perovskitlerle kıyaslandığında yüksek aktivite ve stabilite göstermektedirler [72,95].

Perovskit modifikasyonu için kullanılan metodların çoğu, kafes yapısındaki A bölgesi ve B bölgesindeki geçiş metallerinin değişimlerini kapsamaktadır. Ancak, en yüksek azot içeriğine sahip oksijen bölgelerinde yapılan değişiklikler, değerlik bandının elektronik yapısını değiştirmenin güçlü bir yoludur.

Perovskit yapıları, A ve B bölgelerindeki katyonların yer değiştirilmesiyle ve katyonlara yapıda kararlı bir şekilde kalacak metan iyonlarının ilave edilmesiyle de modifiye edilebilmektedir. A ve B bölgelerinin yer değiştirmesi neticesinde saf perovskit yapısının simetrisi değişmekte ve elektronik bant yapısı ve katalitik aktivite üzerinde önemli etkisi olan katyon ya da oksijen boşlukları oluşabilmektedir. Metal iyonlarının A ve B bölgelerine eklenmesini iyonların yarıçapları belirlemektedir. B bölgesine eklenen metal iyonlar alıcı olarak görev yapan Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , and Mg^{2+} iyonları iken; A bölgesine yerleşen metal iyonları donör olarak görev yapan Sm^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} ve Mn^{2+} iyonlarıdır. $Sn^{2+/4+}$, $Pb^{2+/4+}$, Sb^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} ve Ho^{3+} gibi bazı iyonlar ise hem A hem de B bölgesine yerleşebilmektedirler.

Literatürde; perovskit modifikasyonu ile perovskitlerin elektronik yapıları; yüzey yapıları ve kristal yapıları modifiye edilerek katalitik verimleri arttırılmıştır. Zhang ve ark., $NaNbO_3$ 'e g- C_3N_4 ilavesi ile perovskit katalizörün bant boşluğu enerjisinin düştüğü ve elektron boşluk çiftlerinin transfer hızının arttığını ve dolayısıyla fotokatalitik aktivitesinin de arttığını gözlemlemişlerdir [96]. Li ve ark., ferrit tip $LaFeO_3$ perovskite Ca ilave etmişler ve perovskit katalizörün ışın absorpsiyon kapasitesinin arttığını bildirmişlerdir [97]. Titanat grubuna ait $SrTiO_3$ katalizöre karbon ilavesi ile modifikasyonu gerçekleştiren Chang ve ark., modifikasyonun

sisteme bol miktarda eşleşmemiş elektron sağlamanın yanı sıra, aynı zamanda ışık absorpsiyon bölgesini görünür aralığa kadar genişlettiğini ve bu sayede; fotokatalitik bozunma aktivitesini arttırdığını bildirmişlerdir [98].

3.6. Literatürde Perovskitlerle İlgili Yapılan Çalışmalar

Bizmut ferrit, literatürde fotokatalitik degradasyon alanında yaygın kullanılan yarı iletken malzemeler sınıfındadır (Tablo 3.2). Niu ve ark., CuO/BiFeO₃ p-n yapısını hidrotermal ve impregnasyon yöntemlerini birlikte kullanarak üretmişlerdir. BiFeO₃ (BFO) yapısını CuO ile birleştirmenin perovskitin katalitik aktivitesini önemli ölçüde arttırdığı gözlemlenmiştir. Saf BFO'ya göre CuO/BFO kompozit katalizörünün 3.3 kat daha fazla metil kırmızısı giderdiği belirlenmiştir. Katalitik performanstaki bu iyileşme CuO ilavesi ile kompozit yapısının ışığı absorbe edebilme kabiliyetinin artmasına ve bant yapıları sayesinde elektron-boşluk yapılarının üretimindeki artışa bağlanmıştır [99].

Abraham ve ark. [100], MoS₂/BiFeO₃/Ag₃PO₄ kompozit yapısını elde ederek metilen mavisi giderimi gerçekleştirmişlerdir ve performansın saf katalizörlere oranla 8 kat arttığını bildirmişlerdir. BiFeO₃/Bi₂WO₆ kompozit yapısının üretildiği bir çalışmada boyar madde giderimi üzerinde çalışılmıştır. Saf BiFeO₃'ün düşük bant boşluğunun (2.3 eV) dezavantajının yok edildiği kompozit katalizörde tip-II bant yapısı gözlemlenmiştir ve boşluklar Bi₂WO₆'nın değerlik bandından BiFeO₃'ün değerlik bandına transfer olurken; elektronlar ise tam tersi istikamette transfer gerçekleştirmişlerdir (Şekil 3.7(a)). Bu transferler sayesinde rekombinasyonun düştüğü ve bu sayede katalitik verimin arttığı gözlemlenmiştir [101].

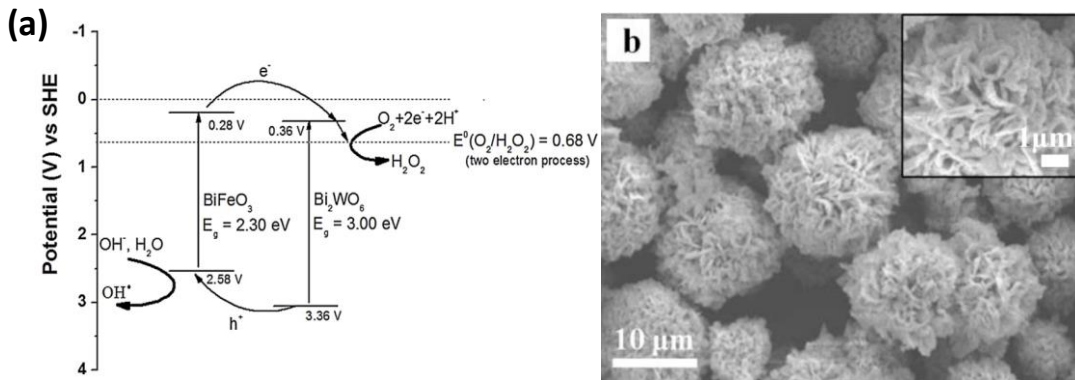
Zhang ve diğerleri, çiçek şeklindeki morfolojiye sahip BiFeO₃ (Şekil 3.7(b)) yüzeyine ekledikleri α -Fe₂O₃ ile bir kompozit yapısı oluşturarak saf BFO'nun Rhodamin B boyar maddesi giderimindeki performansını iyileştirmeyi hedeflemişlerdir. Giderim performansının 2 kattan daha fazla arttığı çalışmadaki iyileşme; BFO'nun ışığı absorbe edebilme kapasitesinin artmasına ve elektron-boşluk çiftlerinin heteroyapıda oluşan arayüz transferi sayesinde rekombinasyon oranlarının düşmesine atfedilmiştir [102].

BiFeO₃ yapısına itriyum ilave edilerek katalitik aktivitesinin artırılması amaçlanan bir çalışmada, itriyum ilavesinden sonra yüzey alanının 8.86 m²/g'dan 10.78 m²/g'a çıktığı, ayrıca bant boşluğu enerjisinin de azaldığı bildirilmiştir. Görünür bölgede ışığı

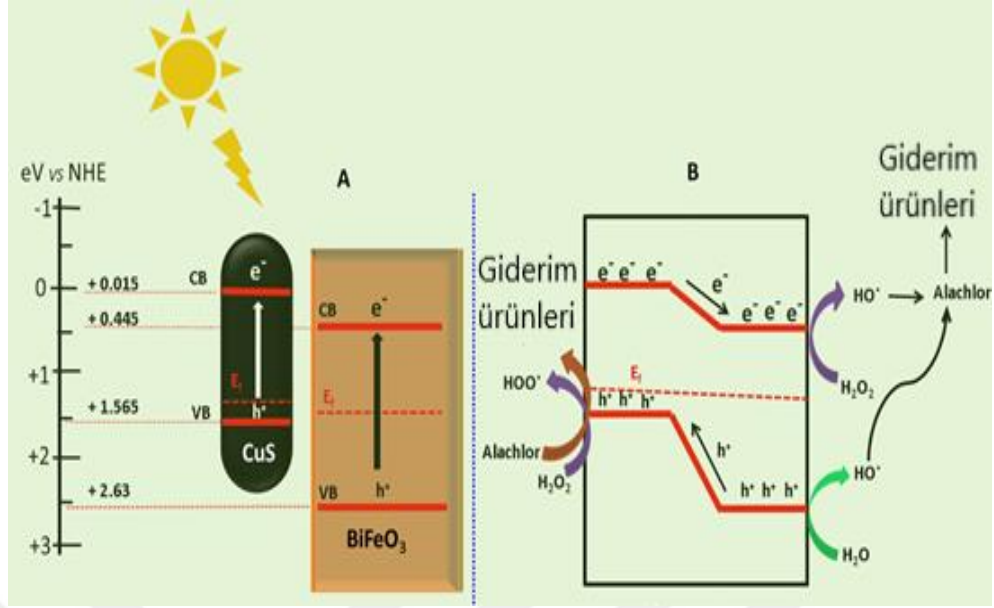
absorbe edebilme kapasitesinin artmasının yanı sıra; yüzey alanının artmasıyla daha çok kirletici molekülünün bozulması sayesinde verimin arttığı bildirilmiştir [103].

Tablo 3.2. Literatürde BiFeO₃ ile gerçekleştirilen fotokataliz çalışmaları

Fotokatalizör	Kirletici	Giderim verimi	Kaynak
CuO/BiFeO ₃	Metil kırmızısı	~%50-4.5 saat	[99]
MoS ₂ /BiFeO ₃ /Ag ₃ PO ₄	Metilen mavisi	~%90-5 saat	[100]
BiFeO ₃ -Bi ₂ WO ₆	Metilen mavisi	%54- 1 saat	[101]
	Rhodamin B	%36- 1 saat	
CQDs/BiFeO ₃	Rhodamin B	~%65- 2.5 saat	[88]
CuS/BiFeO ₃	Alaklor pestisit	%95- 1 saat	[104]
Ba/BiFeO ₃	Benzen	%97- 50 dakika	[105]
CdSe QDs/BiFeO ₃	Fenol	%98.5- 1 saat	[106]
Ag ₂ S/BiFeO ₃	Metil kırmızısı	%80- 4 saat	[107]
Bi ₂ WO ₆ /BiFeO ₃ /g-C ₃ N ₄	Rhodamin B	%99.85- 30 dakika	[85]
	Tetrasiklin	%83.68- 45 dakika	



Şekil 3.7. BFO/Bi₂WO₆ fotokataliz mekanizması [101] (a); BFO'ya ait SEM görüntüsü [102] (b)

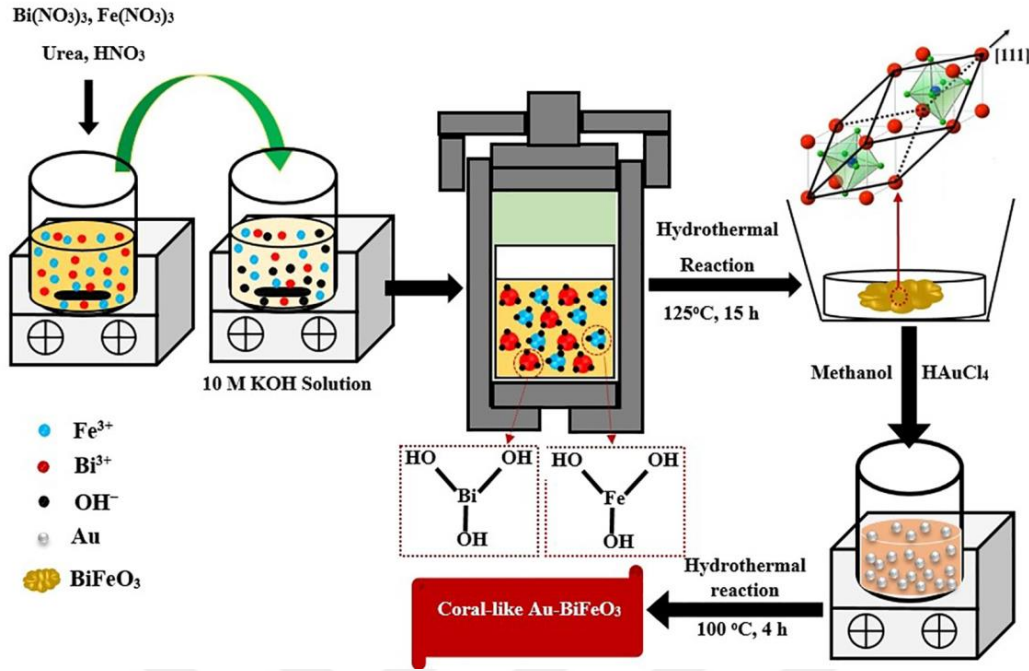


Şekil 3.8. CuS/BFO hetero yapısına ait fotokataliz mekanizması [104]

Huang ve ark., BiFeO₃ yapısına CdS kuantum noktalar ekleyerek katalitik performansı arttırmayı hedeflemişlerdir [106]. Boyutları 10 nm' den daha düşük olan ve BFO sınırlarında gözlemlenen kuantum noktaların; BFO'nun yük transfer hızını etkili bir şekilde arttırdığını bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada ise karbon kuantum noktaların sistemdeki uyarılmış elektronları alarak saf BiFeO₃'ün Rodamin B gideriminde katalitik aktivitesini 7.3 kat arttırdığı bildirilmiştir [88].

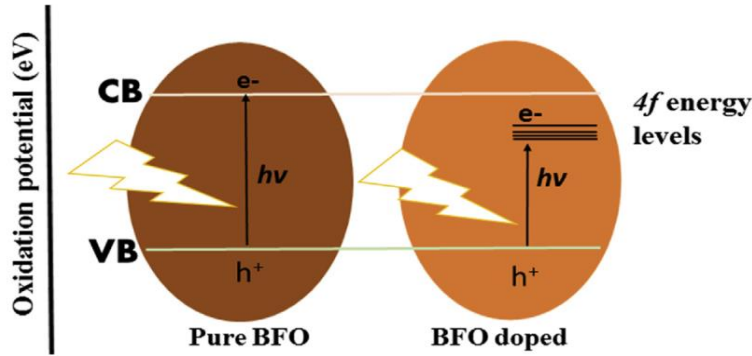
Bi₂O₃/BiFeO₃ p-n heteroyapısı Duan ve ark. tarafından sentezlenmiş ve ardından heteroyapının oksijen boşlukları artırılarak katalitik aktivitesi artırılmıştır. Elde edilen sistemde saf haldeki BiFeO₃' ün giderim veriminin 8.7 kat arttığı bildirilmiştir. Katalitik verimdeki iyileşme hetero yapı ve oksijen boşluklarının sinerjik etkisi ile birlikte ışın absorpsiyon kapasitesinin artmasına, rekombinasyon oranının azalmasına ve elektron/boşlukların ayırım hızlarının artmasına bağlanmıştır [108].

Altın nanopartiküllerinin BiFeO₃ yüzeyine hidrotermal yöntem ile Şekil 3.9'daki proses ile eklenerek kompozit yapı oluşturularak 2,4-diklorofenoksiasetik asit giderildiği bir çalışmada ara yüzeyde oluşan yük transfer direnci karakterizasyon testleri ile ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre Au-BiFeO₃ kompozitinin saf BFO'ya göre düşük ark yarıçapı göstererek kompozit arayüzünde yük transferinin yüksek oranda gerçekleşebildiği bildirilmiştir [109].



Şekil 3.9. Au/BFO kompozit yapısının hidrotermal yöntem ile üretimi [104]

Bunlarla birlikte BFO yapısına Ni, Sm, La, Gd, Ba, Na, Pt gibi metallerin yüklenmesinin bant yapısını iyileştirerek rekombinasyonun azalttığı bildirilmiştir. Özellikle nadir toprak elementleri ile katkılanması, elementlerin özel 4f elektron konfigürasyonları nedeniyle malzemenin fotokatalitik özelliklerinde önemli bir gelişme sağlamaktadır (Şekil 3.10) [93]. Literatürde BFO için yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre yapıya başka bir malzeme ilavesinin perovskitlerin katalitik performanslarını önemli ölçüde artırdığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.10. BFO bant yapısının modifikasyonu [101]

4. MATERYAL ve METOD

4.1. Kullanılan Kimyasal ve Malzemeler

Borik asit (H_3BO_3), mangan klorür ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), üre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) ve hidrojen peroksit (H_2O_2 , %50 w/w) Isolab firmasından; Bizmut nitrat penta hidrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Orange II (%85), Indigo karmin, Siprofloksasin Sigma–Aldrich kimya firmasından; demir klorür ($\text{Fe}(\text{Cl}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Lab-Scan Analytical Sciences firmasından; amonyak çözeltisi (NH_4OH , %25) Carlo Erba firmasından temin edilmiştir. Tetrasiklin (>%98), Etilen diamin tetra asetik asit disodyum tuzu ($\text{EDTA}-\text{Na}_2$), izopropanol (IPA) ve benzokinon (BQ) Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Nitrik asit (HNO_3 , %25), hidroklorik asit (HCl , %37), melamin ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, %99) ve sodyum hidroksit (NaOH) Merck firmasından temin edilmiştir.

Vakum pompasında 0.45 μm Sartorius marka selüloz nitrat filtre kullanılmıştır. Şırınga filtre olarak 0.45 μm Macherey–Nagel ve ALWSCI Grup; mavi bant filtre olarak Macherey–Nagel markasına ait filtre kullanılmıştır.

Katalizörlerin immobilizasyonu bölümünde kullanılan 18–20 mm kalınlığındaki A40 polyester filtre KMC Grup firmasından temin edilmiştir.

Tez çalışmasında katalizörlerin sentezi ve aktivite deneyleri; Yalova Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Katalizör Teknolojileri ve Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihazlar;

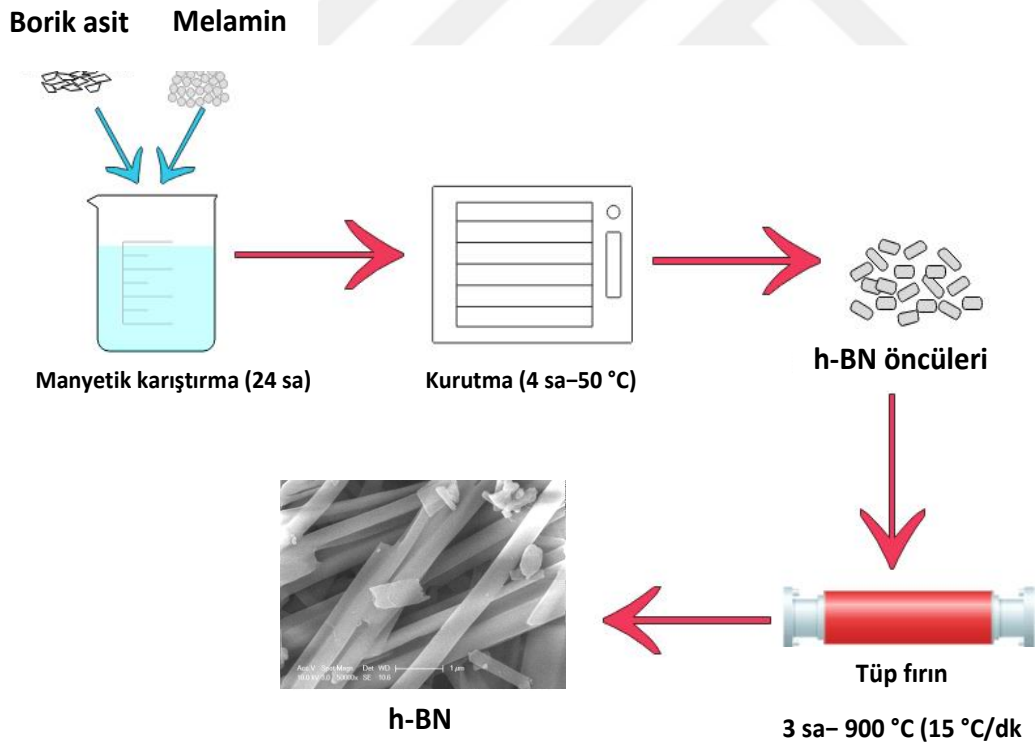
- Terazî (Shimadzu ATX224)
- Manyetik karıştırıcı (Isotex, Heidolp MR3001, IKA)
- Etüv (Binder)
- Ultrasonik banyo (Isolab)
- Paslanmaz çelik hidrotermal reaktör
- pH metre (Hanna Instruments HI2211)
- Destile su cihazı (Protek Lab MIPRO)
- UV–vis spektrofotometre (PG Instruments T80+ UV/Vis)
- Vakum pompası (Lab 312 DrVac-600)

- Peristaltik pompa (BT100-2J)
- Fotoreaktör

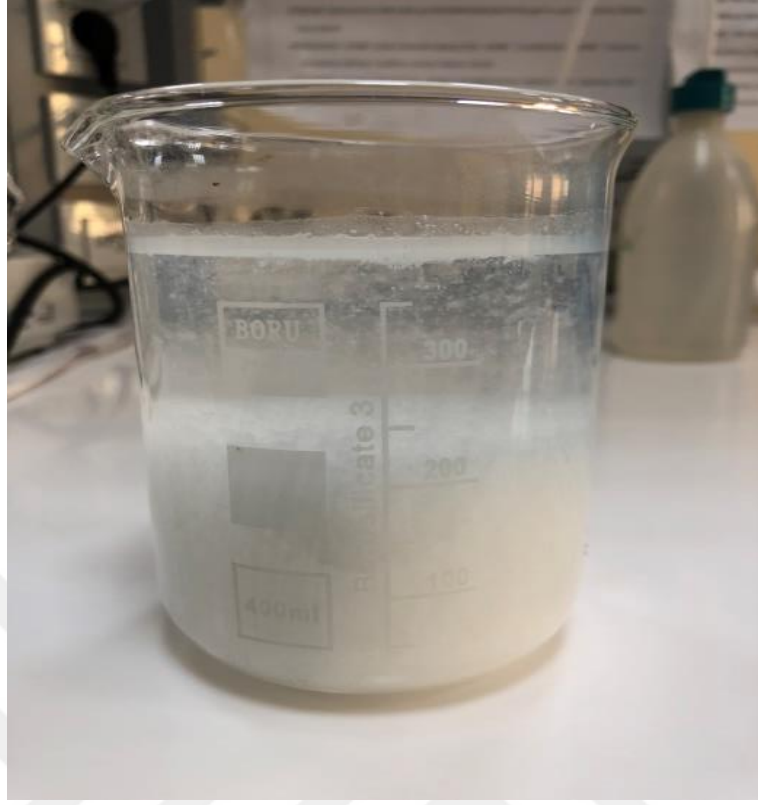
4.2. Katalizörlerin Sentezi

4.2.1. h-BN Sentezi

Hekzagonal bor nitrür literatürde başvurulan yöntemlerden biri olan polimerik reaksiyon yöntemi ile sentezlenmiştir [20]. Şekil 4.1’de şematize edilen yöntemde; ilk olarak 0.1 M H_3BO_3 ve 0.1 M $C_3H_6N_6$ distile su içerisinde 30 dk boyunca 90 °C sıcaklık altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Ardından elde edilen solüsyon 24 sa oda sıcaklığında bekletilerek beyaz çökelti elde edilmiştir (Şekil 4.2). Beyaz çökelti filtre kâğıdıyla süzülerek etüvde kurutulmuştur (4 sa–50 °C). Son olarak, 3 saat boyunca 900 °C’de (15 °C/dk) tüp fırında gaz atmosferi (%5 H_2 ve %95 N_2) altında muamele edildikten sonra ve h-BN yapıları oda sıcaklığında elde edilmiştir.



Şekil 4.1. h-BN sentez aşamaları



Şekil 4.2. 24 saat oda sıcaklığında bekleterek elde edilen beyaz h-BN çökeltisi

4.2.2. BNQDs Sentezi

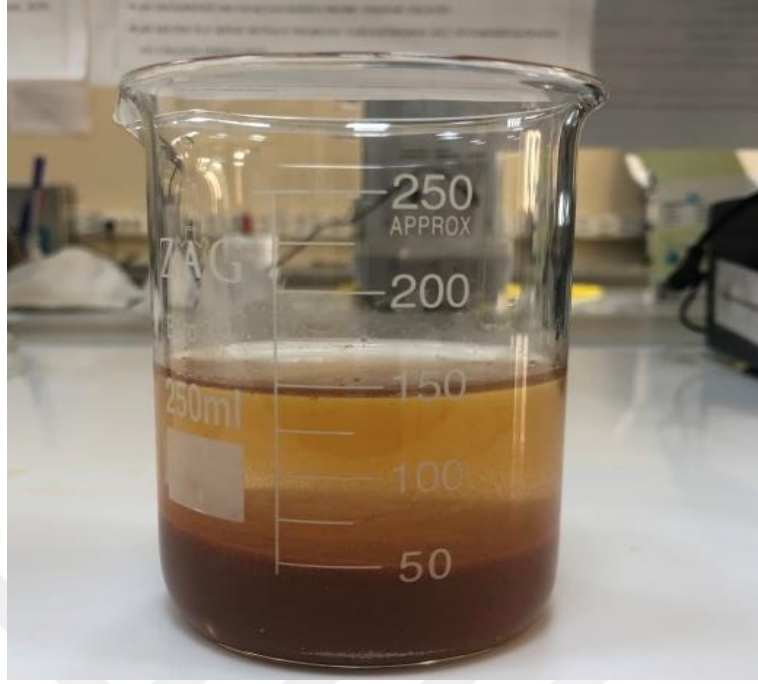
BNQDs yapıları Şekil 4.3’de gösterilen hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Borik asit (1.2 g) 30 mL distile su içinde çözdürülmüş ve daha sonra çözeltiye 2.4 mL NH_4OH eklenmiştir. Bu karışım, 12 saat boyunca 200 °C’de teflon paslanmaz çelik bir otoklavda hidrotermal olarak işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra oda sıcaklığına soğutularak +4 °C’de saklanan numune BNQDs/1 olarak isimlendirilmiştir. BNQDs numunesinin diğer konsantrasyonları; mevcut yöntemde belirli borik asit ve amonyak miktarlarının 0.5 ve 2 katı kullanılarak hazırlanmıştır ve son olarak sırasıyla BNQDs/0.5 ve BNQDs/2 olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 4.3. BNQDs sentez aşamaları

4.2.3. BiFeO₃ Sentezi

BiFeO₃ (BFO) fotokatalizörü çöktürme metodu kullanılarak elde edilmiştir [101,110]. Sentezin ilk aşamasında; 0.1 M Bi(NO₃)₃.5H₂O 50 mL HNO₃ (2.5 M) içerisinde çözdürülmüştür Çözelti 1 elde edilmiştir. Eş zamanlı olarak 50 mL distile su içerisinde 0.1 M Fe(Cl₃)₃.6H₂O çözdürülerek Çözelti 2 elde edilmiştir. Ardından Çözelti 2, damla damla Çözelti 1'e eklenerek elde edilen solüsyonun pH değeri 6 M NaOH yardımı ile pH 10'a yükseltilmiştir. Elde edilen solüsyon, 24 sa boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Süre sonunda Şekil 4.4'de gösterilen çökelti elde edilmiştir. Çökelti filtre kağıdı ile süzülüp distile su ile yıkanarak etüvde kurutulmuştur (80 °C–24 sa). Son aşamada, toz numuneye 600 °C'de (20 °C /dk – 3 sa) kalsinasyon uygulanmıştır.



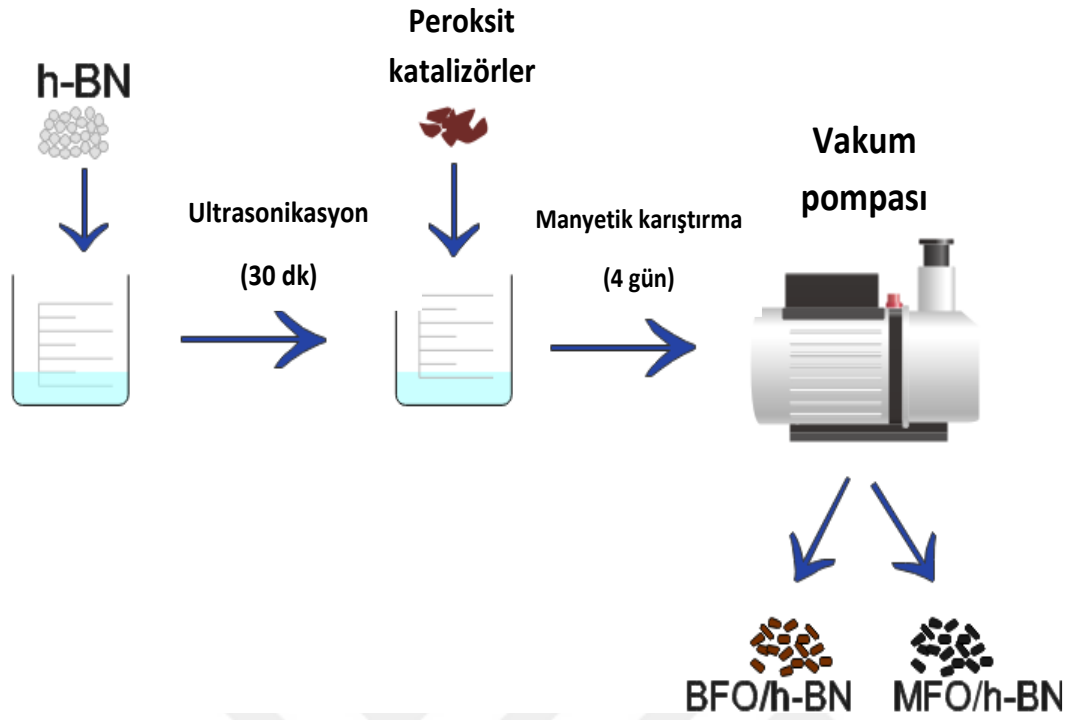
Şekil 4.4. Çöktürme işlemi sonunda elde edilen BFO çökteltisi

4.2.4. MnFeO₃ Sentezi

MnFeO₃ (MFO) katalizörleri geleneksel hidrotermal metod kullanılarak sentezlenmiştir. İlk olarak, 1.35 g Fe(Cl₃)₃.6H₂O ve 0.6 g CH₄N₂O 30 mL distile su içerisinde 90 °C sıcaklık uygulanarak çözündürülmüştür (Çözelti A). Eş zamanlı olarak; 0.98 g MnCl₂.4H₂O aynı şartlarda distile su içerisinde çözündürülmüştür (Çözelti B). Daha sonra, B çözeltisi A çözeltisi içerisine damla damla eklenerek paslanmaz çelik otoklava aktarılmış ve hidrotermal muameleye (210 °C–18 sa) tabi tutulmuştur. Son aşamada, toz numuneye 600 °C’de (20 °C /dk – 3 sa) kalsinasyon uygulanmıştır.

4.2.5. h-BN/perovskit Sentezi

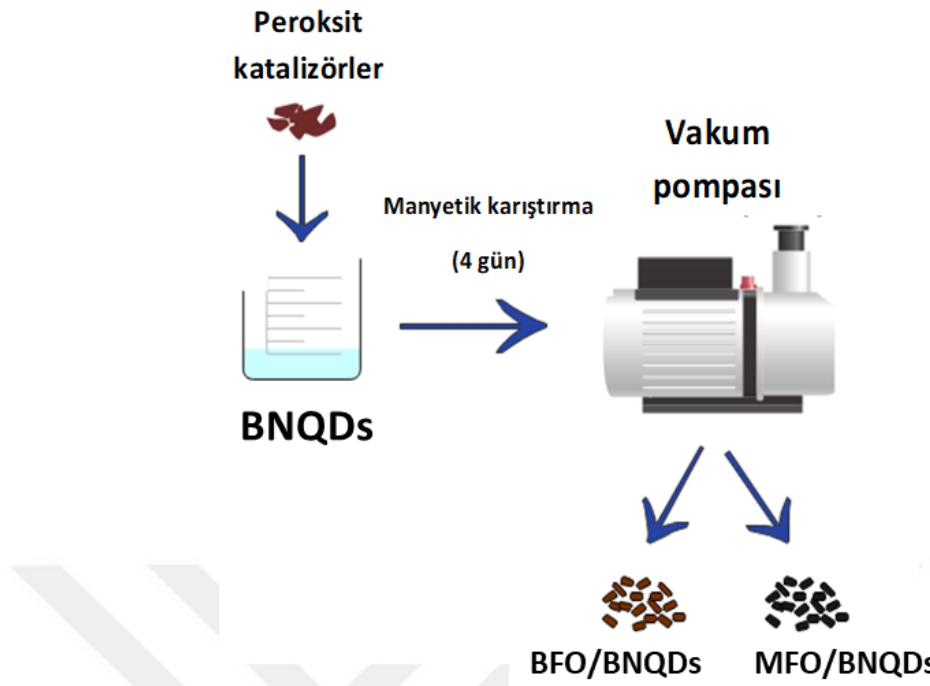
Hetero yapılı BFO/h-BN ve MFO/h-BN fotokatalizörleri Şekil 4.5’de şematize edilen impregnasyon metodu ile sentezlenmiştir. İlk aşamada; h-BN 5, 10, 20 ve 30 ağırlık % oranlarında 20 mL distile suda 30 dk boyunca ultrasonikasyona tabi tutulmuştur. Ardından, perovskitler h-BN çözeltisine ilave edilerek karanlık bir ortamda 4 gün boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Son aşama olarak; h-BN ile katkılanmış hetero yapıdaki katalizörler vakum pompası yardımı ile toplanarak etüvde kurutulmuştur (50 °C–2 sa). Elde edilen hetero yapılı fotokatalizörler; BFO/h-BN_x ve MFO/h-BN_x olarak isimlendirilmiştir (x: 5, 10, 20 ve 30 şeklinde h-BN’nin ağırlıkça oranını temsil etmektedir).



Şekil 4.5. h-BN/perovskit sentez aşamaları

4.2.6. BNQDs/perovskit Sentezi

BNQDs/perovskit fotokatalizörleri, Şekil 4.6’da şematize edilen impregnasyon yöntemi ile üretilmiştir. Belirlenen miktardaki perovskit katalizörler, 20 mL BNQDs çözeltisi içerisinde 4 gün boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 4 gün sonunda elde edilen katalizörler vakum pompası ile toplanarak 50 °C–2 saat koşullarında etüvde kurutulmuştur. Farklı konsantrasyonlara sahip BNQDs çözeltisi kullanılarak sentezlenen hetero yapıdaki katalizörler; perovskit/BNQDs/x (x: 1, 2 ve 3) şeklinde isimlendirilmiştir.



Şekil 4.6. BNQDs/perovskit sentez aşamaları

4.2.7. BNQDs/perovskit Katalizörlerin Filtre Yüzeyine İmmobilizasyonu

BNQDs/perovskit hetero yapılar filtre yüzeyine immobilizasyon için KMC Grup firmasından temin edilen; polyester filtreler $D = 1.25$ cm ölçüsünde kesilerek hazırlanmıştır. Distile su (25 mL) içerisindeki BFO/BNQDs (50, 70, 90 mg) çözeltisi içerisine filtre eklenerek 2 sa ultrasonikasyon işleme tabi tutulmuştur. Ardından filtre içeren çözelti orbital karıştırıcıda 24 sa karıştırıldıktan sonra su banyosuna (70 °C) aktarılarak 12 sa boyunca karıştırmaya devam edilmiştir. Ardından çözeltilerden alınan filtreler distile su ile yıkanarak 50 °C etüvde 1 saat boyunca kurutulmuştur.

4.3. Karakterizasyon Testleri ve Kullanılan Cihazlar

4.3.1. SEM–EDS analizi

Üretilen fotokatalizörlerin yüzey morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX) ile analiz edilmiştir. Katalizörlerin yüzey elementel durumları Taramalı Elektron Mikroskobuna adapte edilmiş bir EDS (Energy Dispersive X–Ray spektrum) cihazı ile ölçülmüştür. Elementel durumların tespiti için; numunede bulunan elementin sahip olduğu piklere ait X ışınları seçilerek dedektörde

sayılmış; ve ardından seçilen elementin yüzey üzerindeki göreceli oranı hesaplanmıştır.

4.3.2. TEM– HRTEM analizleri

Katalizörlere ait görüntülerin elde edilerek tanelerin yapılarının analiz edilmesi için; numuneye bir elektron demetinin gönderildiği geçirimli elektron mikroskobu (TEM), JEOL JEM-2100 (UHR) cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Numuneler altınla kaplandıktan sonra; ürün katmanı oluşumunun sıcaklığa bağımlılığını değerlendirilerek görüntüler yüksek çözünürlüklerde kaydedilmiştir.

4.3.3. FTIR analizi

Fourier transfer kızılötesi (FTIR) spektrumları; kafes yapısına bor nitrür ilavesi yüzey kimyasındaki değişimi izlemek için bir Perkin Elmer Spectrum 100 Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi ile elde edilmiştir. Numunelerin spektrumlarına ait verileri, kısa işlem süresi ve ön işlem gerektirmemesi nedeniyle zayıflatılmış toplam yansıma yöntemi (ATR) ile $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ arasında elde edilmiştir. Bu metot, yüksek oranda IR iletim kabiliyetine ve kırılma indeksine sahip bir kristal kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.3.4. XPS analizi

Yüzey elektronik durumları X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS; Thermo Scientific K-Alpha X-ray photoelectron spectrometer) ile incelenmiştir. XPS analizi; numunelerin yüzeyinde bulunan elementel bileşimin karakterize edildiği bir yöntemdir. Öncelikle numune; yüksek vakum altında tek enerjili X-ışını ışımasına maruz bırakılan pelet halinde preslenmiştir. Ardından; pelet üzerindeki ışınlanmış fotoelektronlar yayılarak koparılan bağların kinetik enerjileri ile ilgili spektrumlar elde edilmiştir. Bu çalışmada; h-BN ve BNQDs yapılarının BiFeO_3 ve MnFeO_3 perovskitleri ile aralarında oluşan bağların tespiti ve katalizörlerin yüzey elektronik durumlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

4.3.5. XRD analizi

Numunelerin kristal fazları; X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri ile elde edilmiştir. Yöntemde; numuneler akık havan içerisinde küçük boyutlara indirgenmiş ve küçük

boyuttaki numuneler alkol–baz çözeltisi ile Si kristal yüzeye yapıştırılmıştır. Ardından pik profilleri; 20°–85° 2 θ aralığında CuK α radyasyon kaynağı kullanılarak Panalytical X’Pert PRO model difraktometre ile elde edilmiştir.

4.3.6. DRS analizi

Fotokatalizörlerin ışık absorpsiyon yeteneklerinin belirlenmesi için; Perkin-Elmer Lambda 750 model spektrofotometre kullanılarak UV–vis difüz yansıma spektrumları (DRS) elde edilmiştir. Difüz yansıma spektrumları UV–vis ile IR bölgesi aralığında elde edilmektedir. Difüz yansıma spektrum verileri kullanılarak Kubelka–Munk fonksiyonu ile elde edilen Tauc grafiği üzerinden numunelerin bant aralığı enerjileri hesaplanmıştır.

4.3.7. BET analizi

Numunelerin spesifik yüzey alanları, Brunauer-Emmett-Teller (BET) modeli kullanılarak bir Quadrasorb SI-MP analiz cihazında 77 K’de elde edilen nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden ölçülmüştür. Analiz; sıvı azot içerisine daldırılmış cam tüp içerisine farklı basınç değerlerine ait saf azotun uygulanması esasıyla gerçekleştirilmiştir. Göreceli basınç (P/P_0) karşı gözeneklere adsorbe edilen azot miktarı belirlenerek adsorpsiyon eğrileri oluşturulmuştur. Ardından; göreceli basınç azaltılarak adsorbe edilmiş azot gözeneklerden uzaklaştırılarak desorpsiyon eğrileri elde edilmiştir.

4.3.8. PL analizi

Sentezlenen fotokatalizörlere ait rekombinasyon oranlarının tespiti için fotoluminesans (PL) analizi gerçekleştirilmiştir. Fotoluminesans analizi perovskitler için 345 nm ve h-BN için 325 nm dalga boyuna sahip bir ışık ile Perkin Elmer FL6500 spektrofotometre kullanılarak ölçülmüş; veriler kaydedilerek PL spektrumları elde edilmiştir.

4.3.9. KOİ ve TOC analizleri

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), standart 5220 B-açık geri akış (riflaks) yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Diğer isimleri dikromat oksitleme, titrimetrik yöntem olan bu metod; 50 – 900 mg/L aralığında bir ölçüm aralığına sahiptir. KOİ deneyinde

standart olarak, organik maddelerin oksitlenmesi amacıyla sülfürik asit ve potasyum dikromat içeren bir karışım kullanılmıştır. Gümüş iyonlarının katalizör olarak kullanıldığı sistemde; numune geri soğutma altında %50 sülfürik asit içeren bir ortamda okside edilmiştir.

Organik karbon içeriği; çözeltideki organik madde kirliliğini açıklayan önemli bir parametredir. Bu nedenle; sulardaki kirliliğin gideriminde organik kirlleticilerin degradasyonunun hesaplanması yeterli olmayıp; toplam organik karbon birikiminin de bilinmesi gerekmektedir [111]. Toplam Organik Karbon (TOC) içeriği, Shimadzu TOC 500 A cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Deney başlangıcında ve deney sonunda tetrasiklin çözeltisinden alınan numunelere ait TOC değerleri ölçülmüş; yüzde TOC giderimleri hesaplanmıştır.

4.3.10. Foto–elektrokimyasal analizler

Fotoakım analizi; indiyum kalay oksit (ITO) camının (1 cm^2) yüzeyine kaplanan fotokatalizörlerin çalışma elektrotu, Pt plakasının sayaç elektrotu ve Ag/AgCl plakasının referans elektrot olarak kullanıldığı üç elektrotlu hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Elektrotlar elektrolit çözeltisine daldırılmış; dengeye ulaşıldıktan sonra açık devre voltajı kaydedilmiştir. Lineer tarama voltametrisi, karanlık koşullar altında -1 ile $+2$ volt arasında gerçekleştirilmiştir. Ardından; ışık yakılarak aynı tarama ışık altında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Güneş ışığına yakın aydınlatma olarak AM.1.5G filtreli 150W gücüne sahip ksenon (Xe) lambası kullanılmıştır.

Katalizörlere ait yük transfer kinetiğinin değerlendirilmesi amacıyla elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Empedans verileri; Nyquist diyagramı elde edilerek yorumlanmıştır. Nyquist diyagramı; gerçek empedans bileşimine (Z') karşı hayali empedans bileşimine (Z'') ait grafiğin elde edilmesiyle oluşturulmuştur. Grafikteki yay; katalizörün bulunduğu çalışma elektrotuna ait yük transfer kinetiğini temsil ederken grafikte görülen yarım daireye ait çap ise yük transfer direncini göstermektedir. Bu yüzden dairenin çapının küçük olması yük transfer direncinin düşük ve dolayısıyla yüksek elektron hareketini temsil etmektedir. EIS ölçümleri; 0.1 Hz ila 120 kHz frekans aralığında eşdeğer bir devre voltajı ile elde edilmiştir. Çalışma elektrotu olarak BFO, BFO/BNQDs, MFO ve MFO/BNQDs katalizörleri kullanılırken; sayaç olarak grafit ve referans elektrot olarak normal hidrojen elektrot (NHE) kullanılmıştır. Aydınlatma Xe ark lambası ile

gerçekleştirilmiş ve eşdeğer bir devre voltajı ile 0.1 Hz ila 120 kHz frekans aralığında 0.5 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde ölçüm alınmıştır.

4.3.11. Zeta potansiyeli analizi

İzoelektrik nokta ölçümleri pH 2–12 aralığında Malvern Zetasizer cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı pH değerine sahip çözeltide süspanse edilen katalizörlerin zeta potansiyelleri ölçülmüş ve grafiğe aktarılarak izoelektrik nokta tayini yapılmıştır.

4.3.11. GC–MS analizi

Tetrasiklin degradasyon sonucunda ortamdaki ürünlerin tespiti için öncelikle çözeltiler diklorometan ile sıvı-sıvı ekstraksiyona tabi tutularak ürünlerin diklorometan fazı içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. GC–MS analizi Agilent, HP5 MS cihazında gerçekleştirilmiş; kolonun sıcaklığı, 50 °C'den (3 dk tutularak) 300 °C'ye (2 dk tutularak) 5 °C/dk olacak şekilde ayarlanmıştır ve tüm enjeksiyonlar, bölünmez modda 250 °C'de gerçekleştirilmiştir.

İbuprofen degradasyon sonucunda ortamdaki ürünlerin tespiti için HP5 MS (30 m, 0.25 mm iç yarıçap, 0.25 µm kalınlık) kolonu kullanılarak yapılmıştır. Analiz öncesi, atıksudan ibuprofen ilk olarak diklorometan fazına ardından metanol fazına ekstrakte edilerek alınmıştır. Analiz; 100 °C başlangıç sıcaklığı 1 dk tutularak; 300 °C'ye çıkarılarak (10 °C/dk) ve son sıcaklıkta da 10 dk kalarak gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon sıcaklığı 300 °C olarak; taşıyıcı gaz olarak helyum gazı sabit akış hızında (7.7 mL/dk) kullanılmıştır. Numuneler (1 µL) spitless modda 1 dk tutularak enjekte edilmiştir.

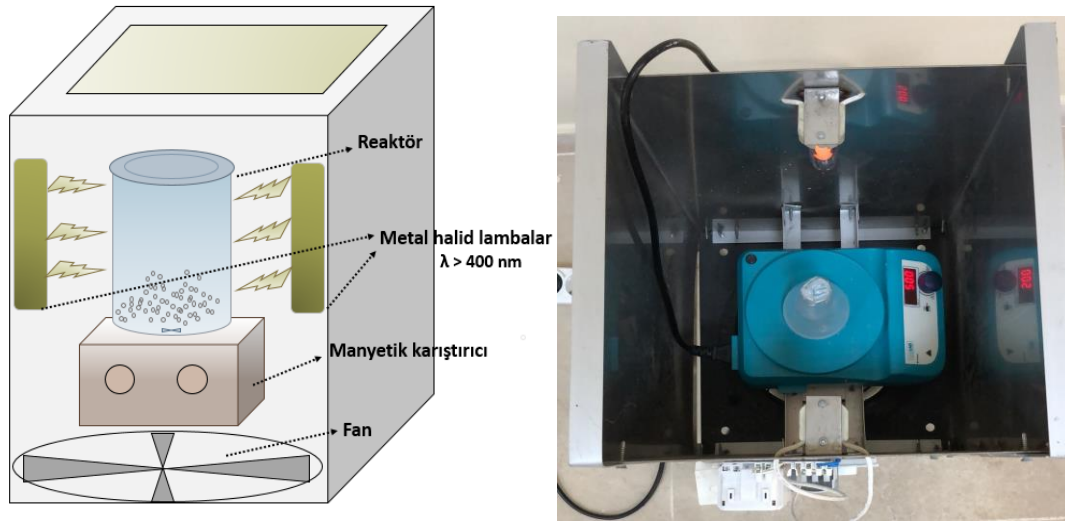
4.3.12. HPLC analizi

İlaç üretim tesisinden temin edilen atıksu arıtım tesis çıkış suyu içerisindeki ibuprofen konsantrasyonları iki adet Shimadzu LC-20AD pompadan ve Shimadzu SPD-M20A fotodiyot detektörden oluşan HPLC sistem kullanılarak analiz edilmiştir. Kromatografik kolon olarak; Agilent–ZORBAX Eclipse XDB–C18 (2.1 mm, 150 mm, 3.5 µm) marka kolon kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 40 °C'ye ayarlanmıştır. Mobil faz %60 asetronitril ve %40 ultra saf sudan (%0.3 asetik asit içeren) oluşmaktadır. Mobil faz; 0.2 mL/dk değerinde sabit akış hızında ve enjeksiyon hacmi

ise 4 uL olarak gerçekleştirilmiştir. Son olarak dalgaboyu 220 nm olarak ayarlanarak veriler toplanmış ve spektrum elde edilmiştir.

4.4. Fotokatalitik Aktivite Deneyleri

h-BN ve BNQDs ilaveli perovskit katalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri, tetrasiklin antibiyotiğine karşı görünür ışık altında incelenmiştir. Görünür bölgede ışınlama için; λ : 400–800 nm dalgaboyunda ışıma yapan iki adet metal halojen lambaya sahip, altındaki fan ile soğutma sağlanan kare şeklindeki bir fotoreaktör kullanılmıştır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Görünür ışık fotoreaktörü

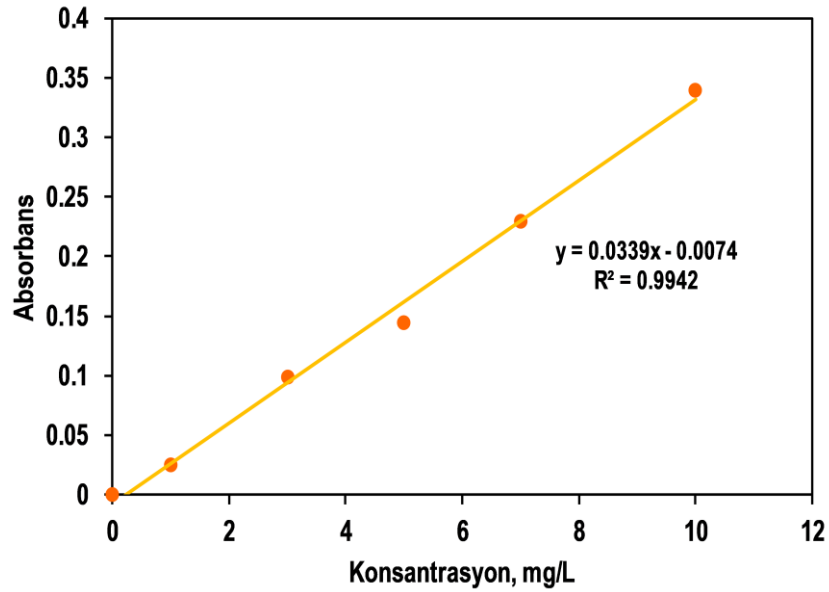
Fotokatalitik giderim deneylerinde, 0.2 g/L dozundaki fotokatalizör 10 mg/L konsantrasyona sahip tetrasiklin çözeltisi içerisinde eklenmiştir. Aydınlatmayı başlatmadan önce, süspansiyonlar 30 dakika boyunca karanlıkta manyetik karıştırıcı kullanılarak adsorpsiyon–desorpsiyon dengesinin sağlanması amacıyla karıştırılmıştır. Foto–Fenton deneylerinde ise tetrasiklin çözeltisine 10 mM H₂O₂ eklenmiştir. Deney süresinde belirlenen aralıklarda TC çözeltisinden yaklaşık 3 mL’lik numuneler alınarak 0.45 µm Macherey–Nagel sırınga filtreler yardımıyla süzülerek konsantrasyonları UV–vis spektrofotometre (PG Instruments T80+ UV/Vis) ile TC’ye ait dalgaboyunda analiz edilmiştir. Farklı kirleticilerin kullanıldığı çalışmalarda ise aynı prosedür uygulanarak siprofloksasin, indigo karmin, orange II degradasyonu gerçekleştirilerek; kirleticilere ait dalgaboylarında UV–vis

spektrofotometre ile konsantrasyonları analiz edilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan kirleticilere ait dalgaboyları Tablo 4.1’de listelenmiştir.

Tablo 4.1. Kirleticilere ait UV–vis spektrofotometre dalgaboyu değerleri

Kirletici	Dalgaboyu (nm)
Tetrasiklin	360
Siprofloksasin	273
Orange II	485
İndigo karmin	552

Tetrasiklin analizi için standart kalibrasyon eğrisini (Şekil 4.8) oluşturmak amacıyla; 1, 3, 5, 7 ve 10 mg/L konsantrasyonlarında antibiyotik çözeltileri hazırlanarak UV–vis spektrofotometre ile 360 nm dalgaboyunda absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon değerleri Lambert–Beer kanunu ile hesaplanmıştır [112].



Şekil 4.8. Tetrasikline ait 360 nm’de elde edilen kalibrasyon eğrisi

Yüzde degradasyon değerleri Denklem 4.1 ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Degradasyon} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Denklemde; C_0 başlangıç konsantrasyonunu; C_t hedef kirleticinin t zamanındaki konsantrasyonunu temsil etmektedir.

Deneylerin ilk aşamasında, saf h-BN, BFO ve MFO katalizörlerinin katalitik aktiviteleri ölçülmüş ve ardından farklı oranlarda h-BN ve BNQDs içeren katalizörlerin katalitik verimleri incelenerek optimum h-BN ve BNQDs oranı tespit edilmiştir. İkinci aşamada, optimum bor nitrür oranı belirlenen katalizörlerin başlangıç çözelti pH değerinin katalitik performansa etkisi üç farklı pH değerinde (3, 6.7, 10) incelenmiştir. Çözelti pH değeri HCl ve NaOH kullanılarak değiştirilmiştir.

Çeşitli anyonların performansa etkisi; 0.1 mM (klorür (Cl^-), sülfat (SO_4^{2-}) ve karbonat (CO_3^{2-}) anyonlarının varlığında incelenmiştir. Deneylerde; Cl^- , SO_4^{2-} ve CO_3^{2-} kaynağı olarak 10 mg/L TC çözeltisine sırasıyla NaCl, Na_2SO_4 ve Na_2CO_3 ilave edilerek (spike) fotokataliz deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Fotokatalizörlerin farklı su ortamlarındaki aktiviteleri; göl suyu, deniz suyu, içme suyu ortamlarında gibi aynı prosedür kullanılarak test edilmiştir. Farklı su ortamları deneylerinde; 10 mg/L konsantrasyondaki TC çözeltisi temin edilen sular içerisinde spike yöntemiyle ilave edilmiştir.

Heteroyapıların fotokataliz mekanizmalarını aydınlatmak amacıyla, radikal tutucu deneyleri süperoksit ($\bullet\text{O}_2^-$), hidroksil ($\bullet\text{OH}$) ve boşluk (h^+) radikalleri için sırasıyla; 0.3 mM BQ, 3 mM IPA ve 3 mM EDTA- Na_2 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Radikal tutucular belirlenen konsantrasyonlarda TC çözeltisine eklenerek katalitik giderim deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Hümik asit içeriğinin katalitik verime etkisinin ölçüldüğü deneylerde; hümik asit çözeltileri (1–5 mg/L), 0.1 M konsantrasyonda hazırlanan NaOH içerisinde çözdürülerek hazırlanmıştır. Hümik asit çözeltileri hazırlanma aşamasında 24 saat manyetik karıştırma sonra M&Nagel mavi bant filtre kullanılarak süzölmüş ve bu sayede çözünmeyen katı partiküller uzaklaştırılmıştır.

Katalizörlerin tekrar kullanılabilirliklerinin ölçüldüğü deneylerde; 2 saat sonunda konsantrasyonu ölçülen çözelti içerisinde taze TC çözeltisi belirlenen miktarda

eklenerek çözelti yeniden 10 mg/L konsantrasyona ayarlanmıştır ve deneylere devam edilmiştir.

TOC ve KOİ analizleri için deneyler standart koşullarda (katalizör konsantrasyonu: 0.2 g/L; TC başlangıç konsantrasyonu: 10 mg/L; H₂O₂: 10 mM) olacak şekilde gerçekleştirilerek reaksiyon sonunda şırınga filtre kullanılarak numune alınmıştır. KOİ analizi için numune H₂SO₄ kullanılarak pH 2 değerine ayarlanmıştır.

Tetrasiklin bozunumunda ortaya çıkan ara ürünlerin tespiti ve giderim mekanizmasının belirlenmesi için, foto-Fenton şartlarında 120 dk görünür ışık ışımasından sonra numuneler toplanarak gaz kromatografi kütle spektrometresi (GC-MS) ile analiz edilmiştir.

Ibuprofen içeren ilaç üretim tesisinden temin edilen atıksu arıtım tesis çıkış suyu deneylerinde; deneyden önce atık su mavi bant filtre ile süzülerek katı partiküller uzaklaştırılmıştır. Ardından fotokataliz reaksiyonları gerçekleştirilmiş; reaksiyon sonunda yaklaşık 2 mL alınan numuneler HPLC ve GC-MS cihazları ile analiz edilmiştir.



5. TARTIŞMA ve SONUÇ

5.1. h-BN/Perovskit Katalizörleri ile İlgili Çalışmalar

5.1.1. Karakterizasyon sonuçları

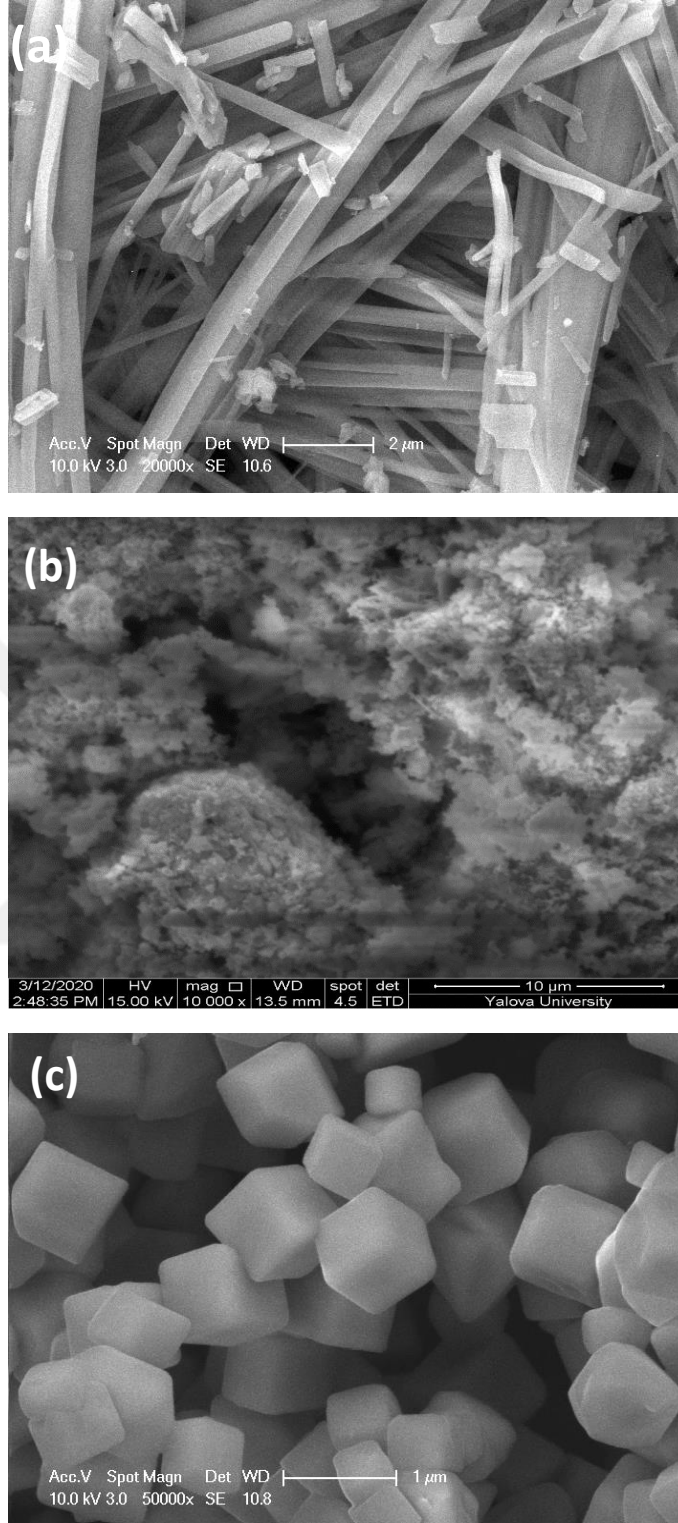
5.1.1.1. SEM–EDS analizleri

Sentezlenen h-BN, BFO, MFO, BFO/h-BN ve MFO/h-BN fotokatalizörlerinin (Şekil 5.1) morfolojik yapıları SEM görüntüleme tekniği ile; elementel içerikleri ise EDS analizi ile incelenmiştir. Şekil 5.2(a)’da gösterildiği gibi; saf haldeki hekzagonal bor nitrürün, ince tel (whisker) şeklinde düzensiz bir yapı sergilediği ve yüzeylerinde ufak çöküntülerin olduğu gözlenmiştir. Literatürde de benzer morfolojide h-BN yapısı araştırmacılar tarafından raporlanmıştır [20].



Şekil 5.1. Sırasıyla BFO, BFO/h-BN, MFO, MFO/h-BN ve h-BN numuneleri

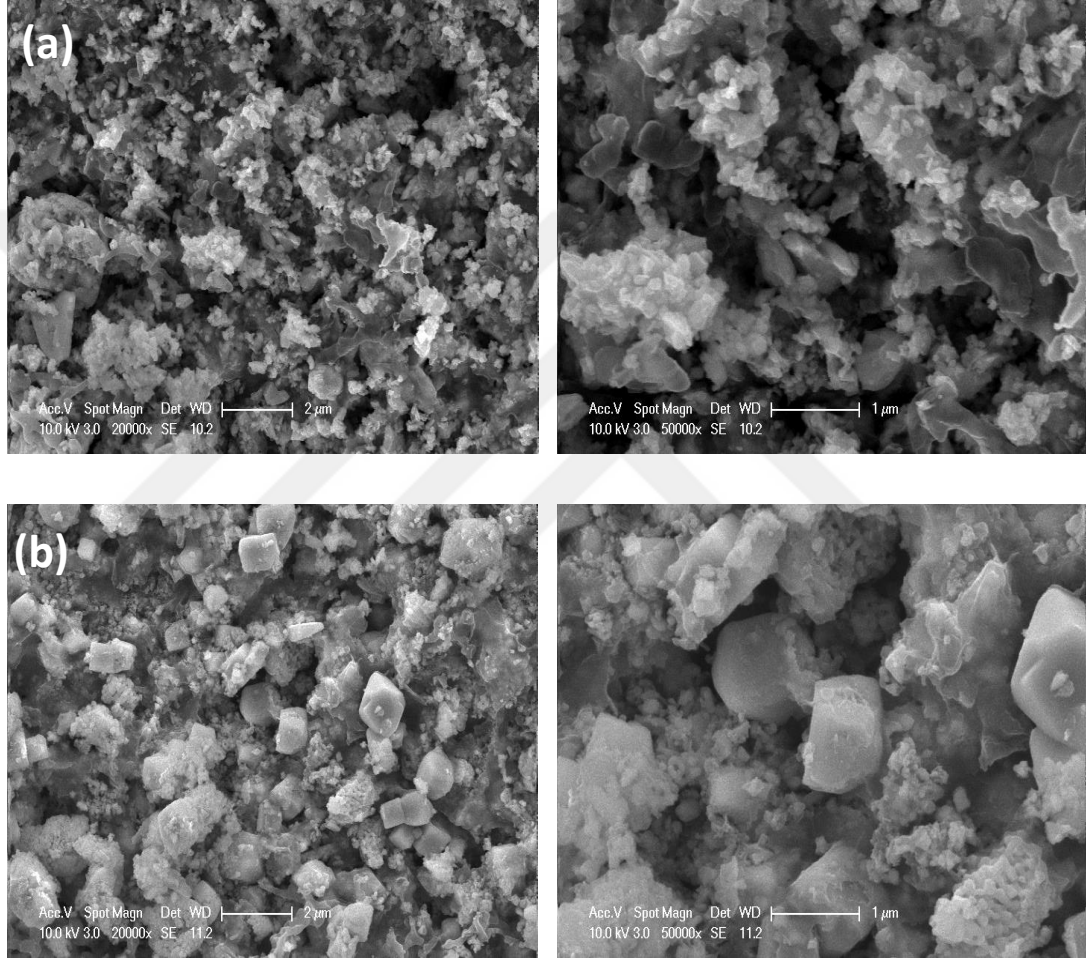
Saf ferrit tipi BiFeO_3 katalizörünün ise; düzensiz ve gözenekli yapı sergilediği görülürken; MnFeO_3 perovskit malzemesinin ideal kübik yapıda olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.2(b-c)). Hekzagonal bor nitrür ilavesi ile elde edilen heteroyapıların, saf perovskitler ile benzer morfolojiler sergiledikleri gözlenmiş; bu da impregnasyon sonucunda perovskitlerin morfolojik yapılarının değişmediğini göstermiştir. (Şekil 5.3). Her iki BFO/h-BN ve MFO/h-BN hetero yapılarında bor nitrürün perovskitleri ağ benzeri bir yapı ile çevrelediği görülmüştür.



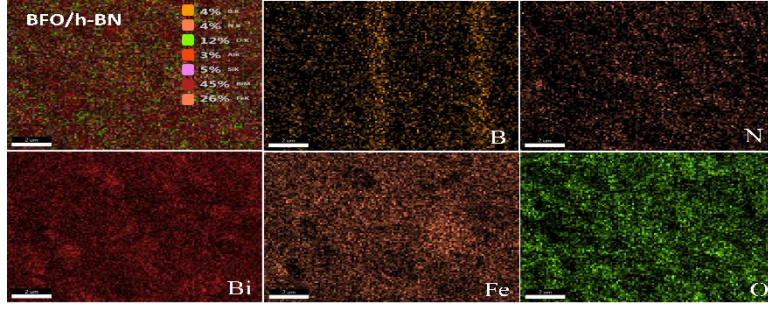
Şekil 5.2. Saf h-BN (a), BFO (b) ve MFO (c) katalizörlerine ait SEM görüntüleri

BFO/h-BN ve MFO/h-BN hetero yapılarındaki element içeriği ve dağılımı EDS ve haritalama analizleri ile tespit edilmiştir (Şekil 5.4–5). BFO/h-BN yapısına ait EDS analizinde; Bi, Fe, B ve N atomlarının yapıda sırasıyla ağırlıkça; %48.3, %26.0, %4.9 ve %5.4 bulunduğu belirlenmiştir. MFO/h-BN katalizörü için ise Mn, Fe ve O

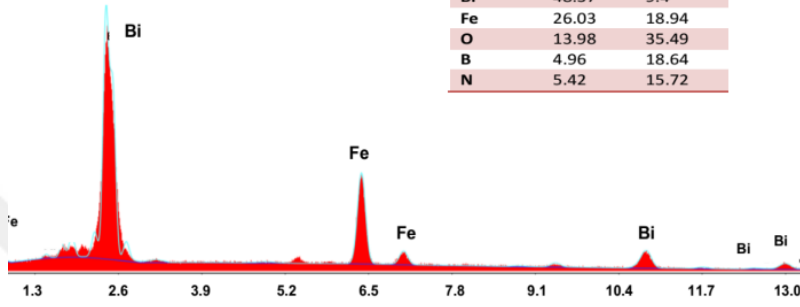
elementlerinin sırasıyla ağırlık yüzdeleri %20.9, %37.8, %27.0 olarak bulunmuştur. Yapıya h-BN'nin başarılı bir şekilde ilave edildiği ise; B ve N atomlarının sırasıyla %5.1 (ağ.) ve %5.3 (ağ.) olarak bulunmasıyla doğrulanmıştır. EDS analizinde elde edilen sonuçlar hekzagonal bor nitrürün hetero yapıya hedeflendiği miktarda (~%5) eklendiğini göstermiştir. Elementel haritalama sonuçlarına göre ise bor ve azot atomlarının perovskit yapısında homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir.



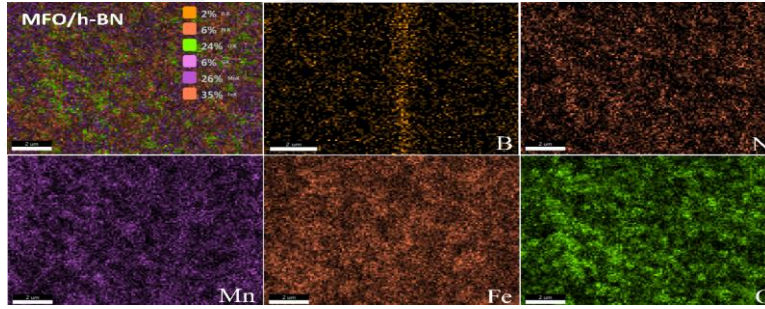
Şekil 5.3. BFO/h-BN (a) ve MFO/h-BN (b) hetero yapılarına ait SEM görüntüleri



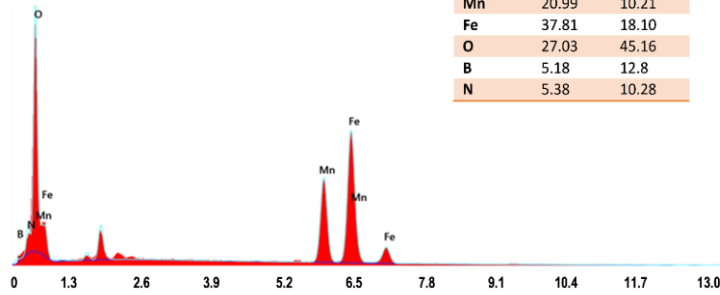
Element	Wt. %	At. %
Bi	48.37	9.4
Fe	26.03	18.94
O	13.98	35.49
B	4.96	18.64
N	5.42	15.72



Şekil 5.4. BFO/h-BN katalizörüne ait EDS–haritalama sonuçları



Element	Wt. %	At. %
Mn	20.99	10.21
Fe	37.81	18.10
O	27.03	45.16
B	5.18	12.8
N	5.38	10.28

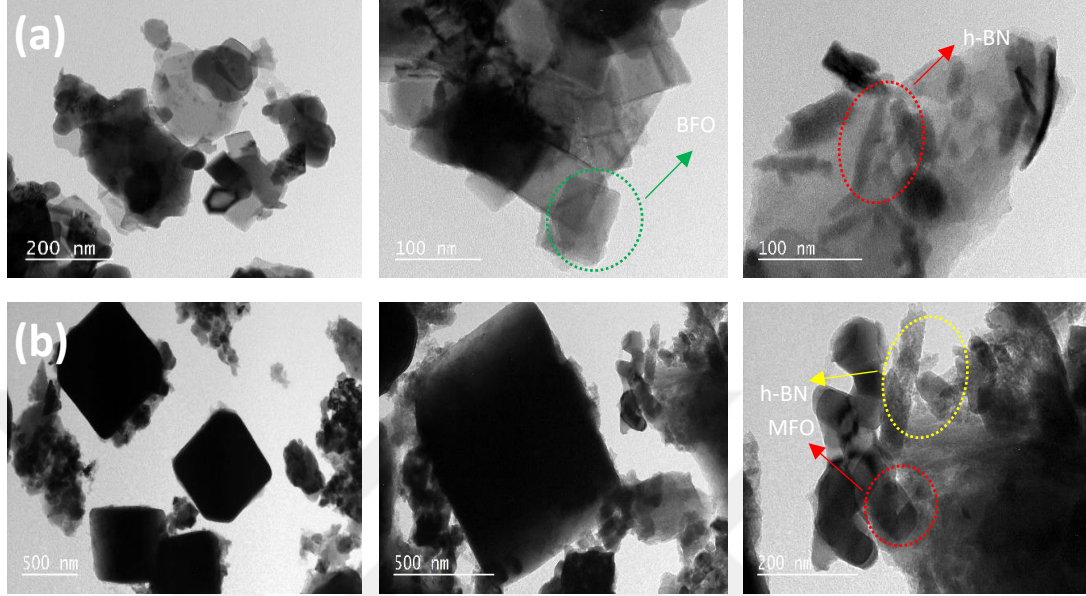


Şekil 5.5. MFO/h-BN katalizörüne ait EDS–haritalama sonuçları

5.1.1.2. TEM analizi

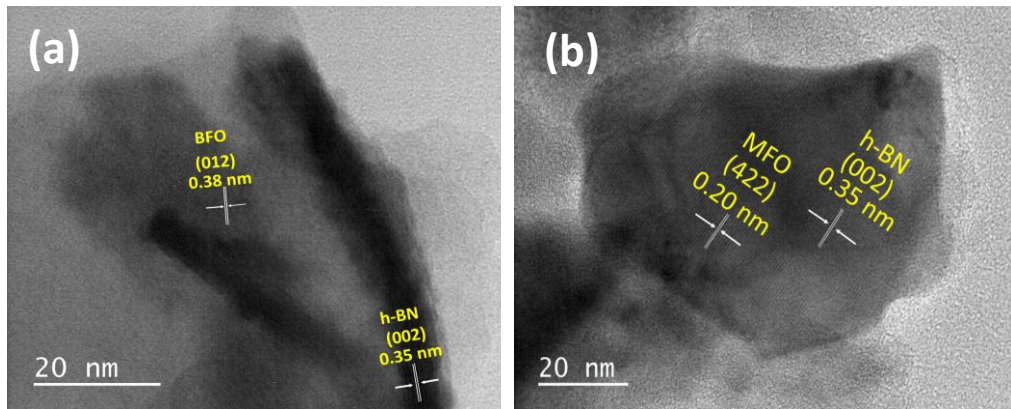
Hetero yapıdaki katalizörlerin morfolojilerinin detaylı incelenmesi amacıyla TEM görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 5.6). BFO/h-BN'ya ait görüntüde, gözenekli yapıdaki BFO perovskitlerinin ince tel şeklindeki h-BN ile çevrili olduğu gözlenmiştir. Benzer

şekilde, h-BN yapılarının kübik morfolojiye sahip MFO yapısının etrafına homojen olarak yerleştirildiği bulunmuştur. Hetero yapılara ait görüntülerde h-BN'nin ince tel veya çubuk benzeri yapısına sahip olduğu doğrulanmıştır.



Şekil 5.6. BFO/h-BN (a), MFO/h-BN (b) katalizörlerine ait TEM görüntüleri

Şekil 5.7(a)'da gösterilen BFO/h-BN'ye ait HRTEM görüntülerinde; 0.39 nm aralığı, rombohedral yapıdaki BiFeO₃ perovskitin (012) kristal fazını yansıtırken; 0.35 nm aralığı h-BN'ye ait (002) düzlemini göstermektedir [113]. MFO/h-BN hetero yapısına ait HRTEM görüntüsünde ise (Şekil 5.7(b)) 0.20 nm olarak ölçülen aralık (422) perovskit tip bileşikler düzlemine karşılık gelirken [74]; h-BN'nin (002) düzlemi de gözlemlenmiştir [38]. Heteroyapıların HRTEM görüntülerinde gözlemlenen perovskit düzlemleri ve h-BN düzlemleri, h-BN'nin perovskit bileşiklere kristal yapılarda herhangi bir bozulma olmadan başarılı bir şekilde ilave edildiğini göstermiştir.

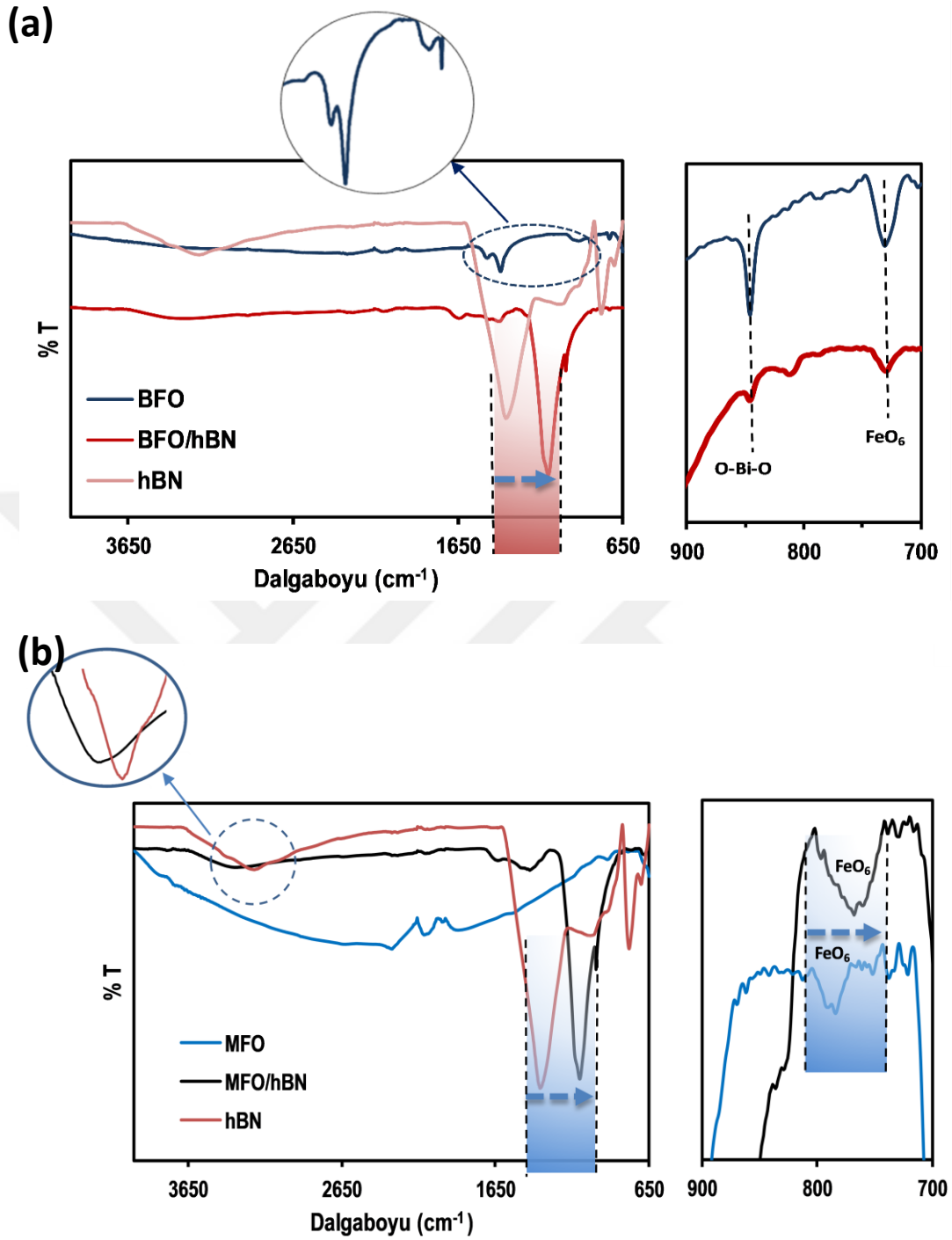


Şekil 5.7. BFO/h-BN (a), MFO/h-BN (b) katalizörlerine ait HRTEM görüntüleri

5.1.1.3. FTIR analizi

h-BN, BFO, MFO, BFO/h-BN ve MFO/h-BN katalizörlerinin yüzey fonksiyonel grupları FTIR analizi ile incelenmiştir. h-BN, BFO ve BFO/h-BN katalizörlerine ait sonuçlar Şekil 5.8(a)'da gösterilmektedir. Saf h-BN katalizörüne ait spektrum incelendiğinde 777 ve 1354 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler bor nitrürün hekzagonal fazına ait sırasıyla $\delta(\text{B-N-B})$ ve $\nu(\text{B-N})$ gerilme modlarının varlığını göstermektedir [29,114]. h-BN yüzeyinde bulunan B-OH/B-NH_2 bağlarına ait pik ise 3213 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir [115]. Bor nitrür yüzeyinde hidroksil gruplarının varlığı bilinmektedir. Buna bağlı olarak; 3400 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik hidroksil gruplarına ve adsorbe edilmiş su moleküllerinden gelen O-H bağlarına ait olduğu belirlenmiştir [33]. Saf BFO yapısına ait spektrumda gözlemlenen 1500 and 1400 cm^{-1} değerindeki absorpsiyon bantları sentez aşamasında kullanılan nitrat iyonlarına aitken; $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ değerlerine denk gelen pikler BiO_3 yapısındaki O-Bi-O 'ya ait simetrik gerilme titreşimlerine işaret edilmiştir (Şekil 5.10) [83,103]. Ayrıca, $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pikler, BiFeO_3 yapısındaki oktahedral FeO_6 gruplarının gerilme modlarına ait oldukları bildirilmiştir [116]. BFO/h-BN yapısına ait spektrum incelendiğinde; saf BiFeO_3 bileşiğine ait FeO_6 ve O-Bi-O pikleri gözlemlenirken; buna ek olarak, yapıda h-BN'nin varlığına işaret eden $\nu(\text{B-N})$ gerilmesine ait pik gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, saf h-BN spketrumunda gözlemlenen pikin (3213 cm^{-1}) hetero yapıya ait spektrumda kaybolduğu görülmüştür ve bu durum hetero yapıdaki B-O bağlarından kaynaklanmaktadır.

Şekil 5.8(b)'de h-BN, MFO ve MFO/h-BN katalizörlerine ait FTIR spektrumları gösterilmiştir. Saf MFO yapısında ferrit tip perovskitte bulunan FeO_6 gruplarına işaret eden pikler gözlemlenmiştir ($700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$). FeO_6 pikine ek olarak hafif bir kayma ile $\nu(\text{B-N})$ gerilmesine ait pikler gözlenmiştir. Buna ek olarak, hafif bir pozitif kayma ile hem saf h-BN yapısı hem de MFO/h-BN hetero yapısı için B-OH/B-NH_2 bağlarına ait pikler tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar h-BN'nin MFO perovskitinin yapısal özelliklerini bozmadan yapıya başarıyla dahil edildiğini göstermektedir.



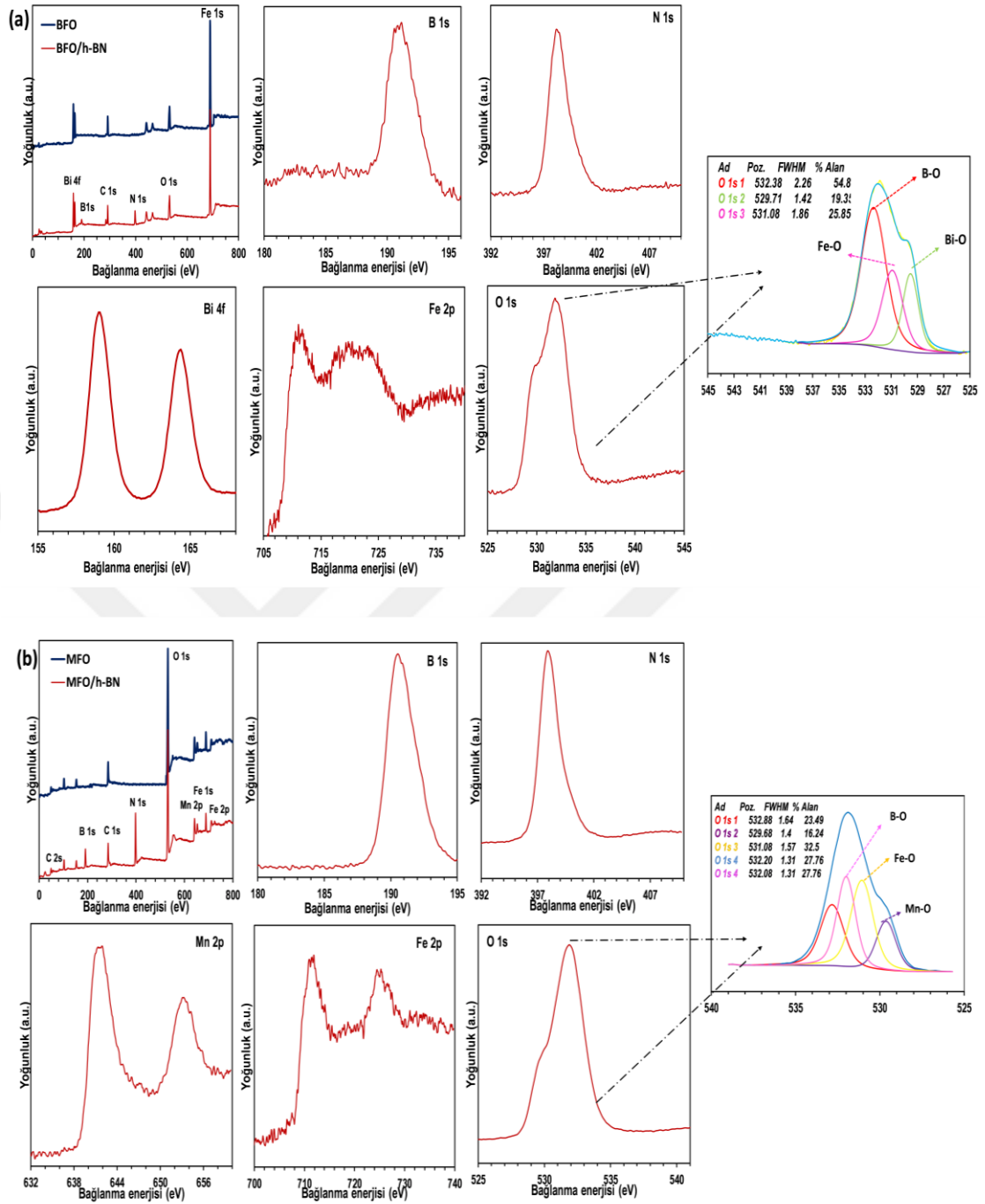
Şekil 5.8. h-BN, BFO ve BFO/h-BN (a) h-BN, MFO ve MFO/h-BN (b) katalizörlerine ait FTIR spektrumları

5.1.1.4. XPS analizi

Hekzagonal bor nitrür ile perovskit yapıdaki katalizörler arasında oluşan kimyasal bağların incelenmesi ve hetero yapılarının bileşimlerini tespit etmek için XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.9(a)'da BFO ve BFO/h-BN katalizörlerine ait

XPS analiz sonuçlarını göstermektedir. BFO spektrumunda perovskite ait Bi 4f, O 1s ve Fe 1s orbitallerine ait pikler gözlemlenirken, BFO/h-BN yağısında ek olarak B 1s ve N 1s pikleri gözlemlenmiştir. h-BN yapısının varlığını gösteren B 1s ve N 1s orbitallerine ait pikler sırasıyla 191.1 eV ve 398.2 eV’de gözlenmiştir [114,117]. B 1s spektrumunda gözlemlenen 191.2 eV değerindeki pik; sp^2 -BN’ye atfedilmiştir [118]. Diğer yandan, H_3BO_3 ve B_2O_3 yapılarına ait piklerin (194 eV) [119] gözlemlenmemesi; bu yapıların kristal halde bulunmadığını ve h-BN’ nin perovskit yapısına başarılı bir şekilde ilave edildiğini doğrulamaktadır. N 1s spektrumunda görülen 398.3 eV değerindeki pik, hibridize olmuş sp^2 -N-B bağlarını göstermektedir [33]. Bi 4f spektrumunda görülen 158.9 eV ve 164.3 eV değerlerindeki pikler; $BiFeO_3$ yapısındaki Bi^{3+} elementine ait, sırasıyla Bi 4f_{7/2} ve Bi 4f_{5/2} orbitallerine karşılık gelmektedir [101]. Fe 2p grafiğinde ise, sırasıyla Fe 2p_{3/2} ve Fe 2p_{1/2}’ye ait olan 711.4 ve 724.8 eV değerlerinde iki pik gözlemlenmektedir [101]. O 1s spektrumunda, Bi-O bağlarına ve Fe-O’nun kafes yapıdaki oksijenine ve hidroksil yapıdaki oksijene ait olduğu bilinen sırasıyla yaklaşık 529.7 eV, 531.08 eV ve 532.08 eV değerlerinde pikler gözlenmiştir [100,120]. Bunlarla birlikte, 532.3 eV civarındaki pik (at. %54.81) B-O bağlarına atfedilmektedir [121]. XPS analizinde tespit edilen borun oksijen ile yaptığı bağlar, bor nitrür yapısının perovskit yapıya başarıyla eklendiğini göstermektedir.

Şekil 5.9(b)’de MFO ve MFO/h-BN katalizörlerine ait XPS analiz sonuçlarını göstermektedir. Saf MFO yapısına ait XPS spektrumunda; Mn 2p, O 1s, Fe 2p ve Fe 1s pikleri gözlemlenirken; MFO/h-BN yapılarına ait spektrumda ek olarak h-BN’ nin yapıdaki varlığını gösteren B 1s ve N 1s pikleri gözlemlenmiştir (Şekil). Mn 2p’ye ait spektrumda 641.6 and 653.1 eV değerlerinde pikler sırasıyla Mn 2p_{3/2} ve Mn 2p_{1/2} orbitallerini göstermektedir [74]. Fe 2p spektrumunda ise, sırasıyla Fe 2p_{3/2} ve Fe 2p_{1/2}’ye ait 711.8 ve 725 eV bağ enerjilerinde pikler tespit edilmiştir [74]. O 1s’e ait spektrumda, O_{ads} olarak adlandırılan kimyasal olarak absorbe edilen oksijen türlerine ait 531.9 eV’ de bir pik gözlemlenmiştir [116]. B 1s spektrumunda, B-N bağlarını gösteren 190.4 eV değerinde pik gözlenmiştir [33]. BFO/h-BN numunesine ait spektrum ile benzer şekilde, kristal haldeki H_3BO_3 ve B_2O_3 ’e ait pikler gözlemlenmemiştir. N 1s spektrumu incelendiğinde h-BN’ye ait 397.8 eV’de bir pik gözlemlenmiştir [117]. O 1s spektrumunda 529.6 eV, 531.08 eV, 532.08 eV ve 532.88 eV değerlerinde tespit edilen pikler sırasıyla; Mn-O, Fe-O, B-O bağlarına ve O^{2-} gruplarına işaret etmektedir [122].



Şekil 5.9. BFO/h-BN (a) ve MFO/h-BN yapılarına ait XPS spektrumları

5.1.1.5. BET analizi

Sentezlenen saf perovskit, h-BN ve hetero yapıların spesifik yüzey alanlarının hesaplanması amacıyla BET analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre h-BN' nin yüzey alanı $1019.08 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde literatürde de saf h-BN'ye ait yüksek yüzey alanları belirtilmiştir [20]. Hekzagonal bor nitrürün perovskit yapılarına kıyasla çok daha yüksek olan yüzey alanı,

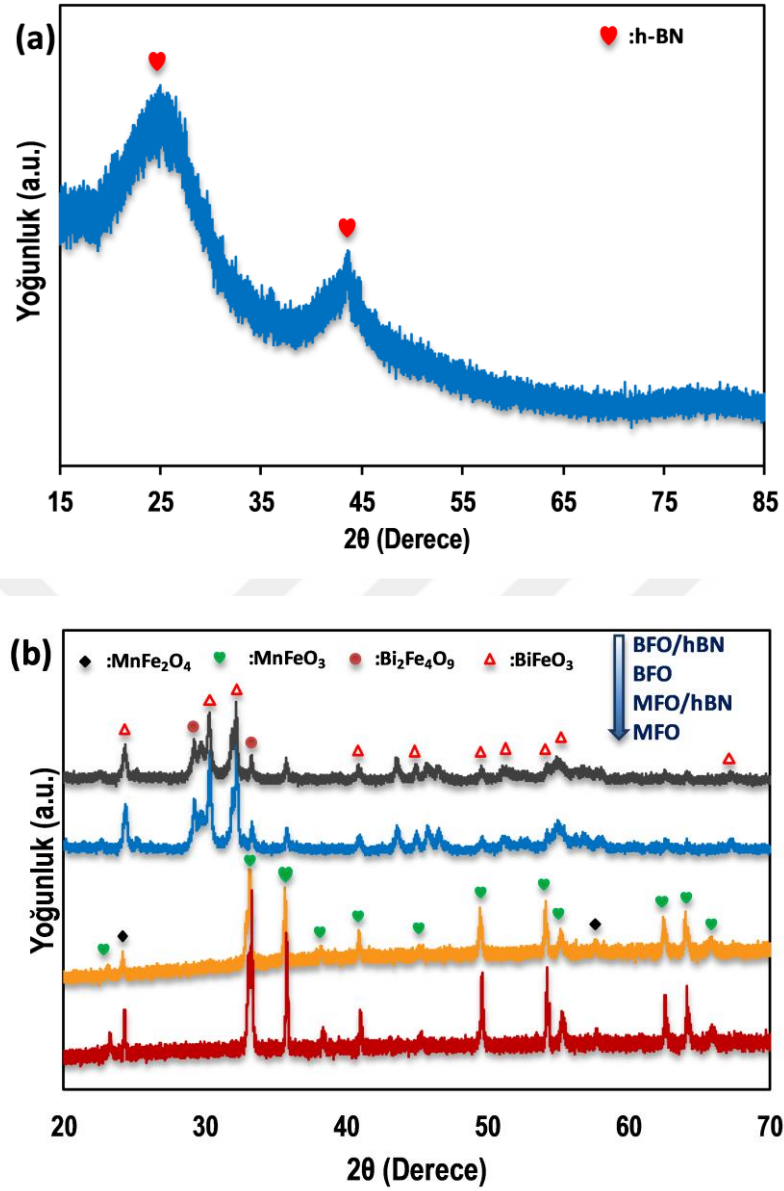
fotokatalitik reaksiyon sırasında hedef kirleticilerin yüzeye erişimini iyileştirmekte ve hetero yapılarda arayüz bağlantısı sağlamaktadır.

Saf BFO ve MFO yapılarının ise yüzey alanları sırasıyla 3.2 m²/g ve 2.8 m²/g olarak ölçülmüştür. h-BN ilavesinden sonra saf perovskitlerin spesifik yüzey alanları BFO/h-BN için 4.9 m²/g; MFO/h-BN için 5.3 m²/g şeklinde bulunmuştur. Yüzey alanlarındaki düşük miktardaki artış, h-BN ilavesinin yüzey özelliklerini önemli ölçüde etkilemediğini göstermektedir. Buna göre, hetero yapıların fotokatalitik performanslarının daha iyi olması; katalizörlerin optik özelliklerini iyileştirmesine bağlanabilmektedir.

5.1.1.6. XRD analizi

Sentezlenen katalizörlerin kristal faz özelliklerini tespit etmek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen spektrumlar Şekil 5.10'da gösterilmiştir. Saf h-BN'ye ait spektrumda görülen, $2\theta=27^\circ$ 'de bor nitrürün hekzagonal fazına ait (002) düzlemi gözlenmiştir (JCPDF 73-2095) [20,123]. Buna ek olarak 41.6° 'de bor nitrürün grafitik yapısına ait (100) düzlemi bulunmaktadır (JCPDS card No. 34-0421) [19]. Saf BFO yapısında ve BFO/h-BN hetero yapısında BiFeO₃'ün rombohedral fazına ait (012), (104), (110), (202), (024), (116), (122), (018), (214), (220) düzlemler sırası ile 23° , 30.24° , 32.23° , 40.93° , 45.04° , 50° , 51° , 54.22° , 55° , 67.38° değerlerinde tespit edilmiştir (JSPDS dosya No. 86-1518). Bunların dışında, literatürde de belirtilen oluşum kinetiğinden dolayı Bi₂Fe₄O₉'a ait 29° ve 33.35° değerlerinde düşük yoğunlukta safsızlık gözlenmiştir [124].

Kübik perovskit MFO ve MFO/h-BN yapılarına ait XRD spektrumlarında MnFeO₃'e ait 23° , 33° , 36° , 38° , 41° , 45° , 49° , 54° , 55° , 62° , 64° ve 65° de tespit edilen sırasıyla (211), (222), (123), (400), (411), (322), (431), (125), (440), (026), (145) ve (622) düzlemlerinde pikler gözlemlenmiştir (JCPDS Card No: 01-075-0894) ve bu da MnFeO₃'ün yapılarda kristal halde bulunduğunu doğrulamıştır [74]. Ek olarak, MFO yapısında düşük oranda ve safsızlık halinde spinel ferrit olan MnFe₂O₄ pikleri de gözlemlenmiştir [125]. XRD sonuçlarına göre bor nitrür ilavesinin perovskitlerin kristal yapılarını değiştirmediği kanısına varılmıştır [126,127].

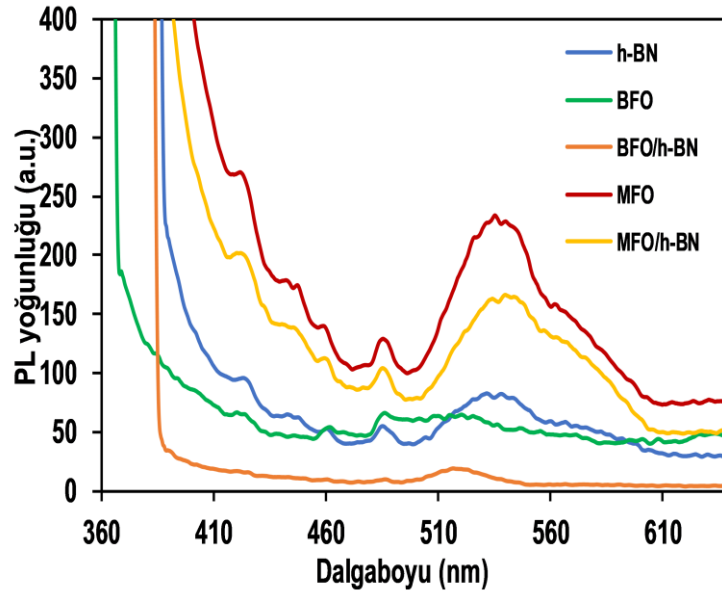


Şekil 5.10. Saf h-BN (a) ve hetero yapılara (b) ait XRD spektrumları

5.1.1.7. Optik özellikler

Fotokatalizörlerin transfer ve ayırma verimliliklerini ve ışıkla uyarılmış yüklerin taşınmasını tespit etmek için fotoluminesans (PL) analizi yapılmıştır. Saf ve hetero yapıdaki katalizörlerin 370 nm dalga boyundaki PL eğrileri Şekil 5.11’de gösterilmiştir. Düşük fotoluminesans yoğunluğu elektron/boşluk (e^-/h^+) çiftlerinin yeniden birleşme oranlarındaki düşüşü ve dolayısıyla fotokatalitik aktivitedeki artışı temsil etmektedir [128]. Saf perovskitler birbirleri ile kıyaslandıklarında BFO’ nun MFO’ya göre daha düşük yoğunlukta olduğu ve buna göre katalizörün daha düşük rekombinasyon hızına sahip olduğu belirlenmiştir. h-BN katalizörüne ait PL

spektrumu incelendiğinde ise; yüksek bant boşluğu enerjisinden dolayı uyarılmasının güç olduğu ve ihmal edilebilir bir fotoluminesans yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir [43]. Ancak buna rağmen, h-BN'nin yapılara eklenmesinden sonra, perovskit yapıların PL yoğunluklarının ve dolayısıyla rekombinasyon oranlarının belirgin şekilde düştüğü tespit edilmiştir. Buna göre hetero yapılardaki fotokatalitik performansların da belirgin şekilde artması beklenmektedir.

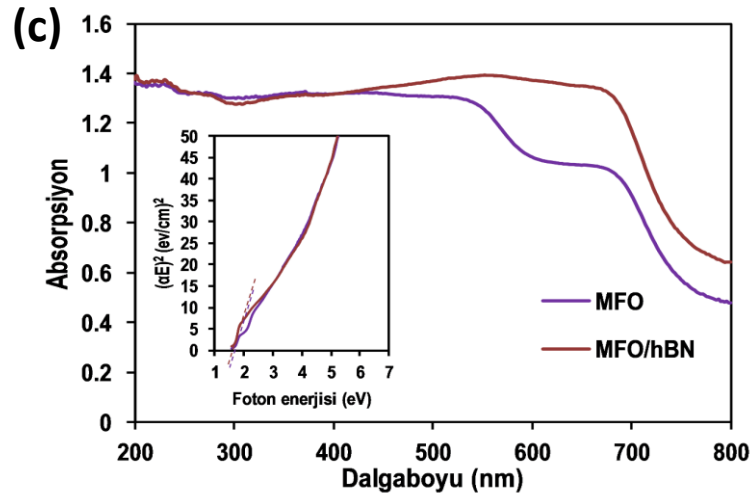
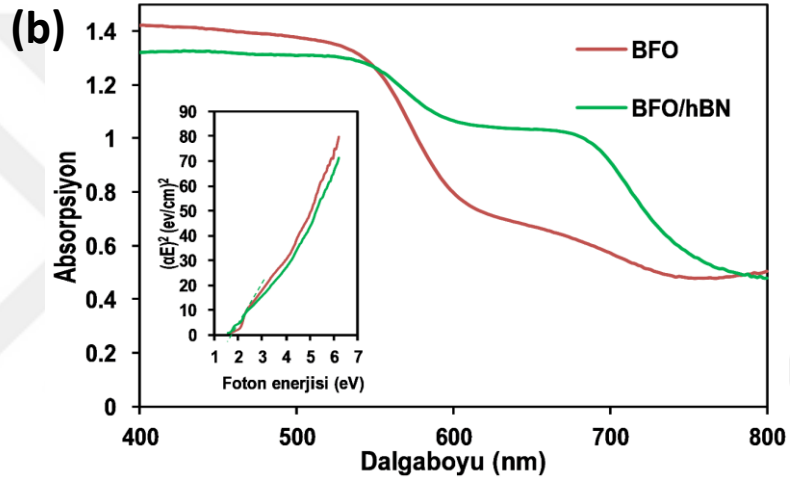
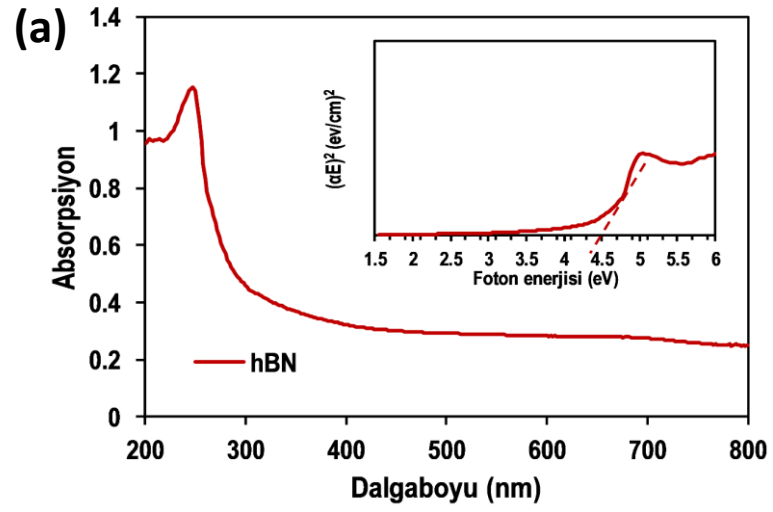


Şekil 5.11. Sentezlenen numunelere ait PL spektrumu

Katalizörlerin ışık absorpsiyon kapasitelerinin incelenmesi amacıyla UV-vis absorpsiyon spektrumları; bant boşluk özelliklerinin incelenmesi amacıyla ise Kubelka-Munk fonksiyon grafikleri $((\alpha E)^2$ vs. foton enerjisi $(h\nu)$) (Şekil 5.12), Denklem 5.1'e göre elde edilmiştir:

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (5.1)$$

Denklemde geçen α , h , ν ve E_g terimleri sırasıyla absorpsiyon sabiti, Planck sabiti, ışık frekansı ve bant boşluğu değerlerini ifade etmektedir [112]. h-BN'nin UV spektrumu incelendiğinde 310 nm civarında belirgin pik gösterdiği ve yüksek bant boşluğu (4.5 eV) değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Literatürde de h-BN'ye ait benzer sonuçlar elde edilmiştir [129].

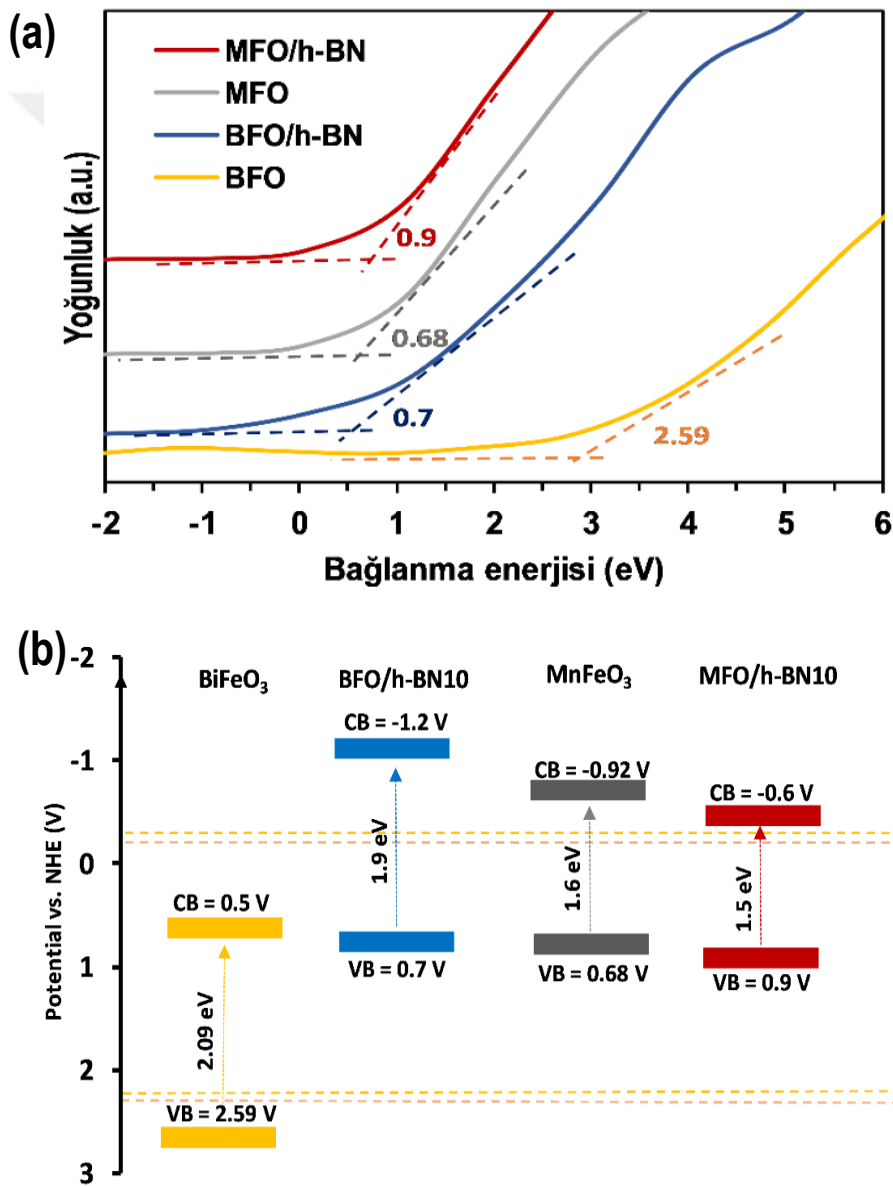


Şekil 5.12. h-BN (a); BFO ve BFO/h-BN (b); MFO ve MFO/h-BN (c) yapılarına ait UV-vis DRS spektrumları

Saf perovskitlerin bant boşluğu enerjileri 2.1 eV (BFO) ve 1.6 eV (MFO) olarak hesaplanmıştır ve bu düşük bant boşluk enerjileri görünür bölgedeki ışın absorplama

kapasitelerinin yüksek olduğunu göstermektedir. h-BN katkılandırıldıktan sonra, BFO ve MFO'nun görünür bölgede ışın absorplama kapasitelerinin arttığı ve BFO/h-BN ve MFO/h-BN hetero yapılarının bant boşluk enerjileri sırasıyla 1.9 eV ve 1.5 eV olarak hesaplanmıştır.

Katalizörlerin değerlik bant potansiyellerindeki (VB) değişimler XPS analizi ile elde edilen spektrumlar kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 5.13'de gösterildiği üzere; BFO, BFO/h-BN, MFO ve MFO/h-BN katalizörlerinin değerlik bant değerleri sırasıyla 2.59 eV, 0.7 eV, 0.68 eV ve 0.9 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.13. XPS–VB spektrumu (a) ve katalizörlerin bant potansiyelleri (b)

Katalizörlerin iletkenlik bant potansiyelleri (CB) ise aşağıdaki formülden (Denklem 5.2) ile hesaplanmıştır.

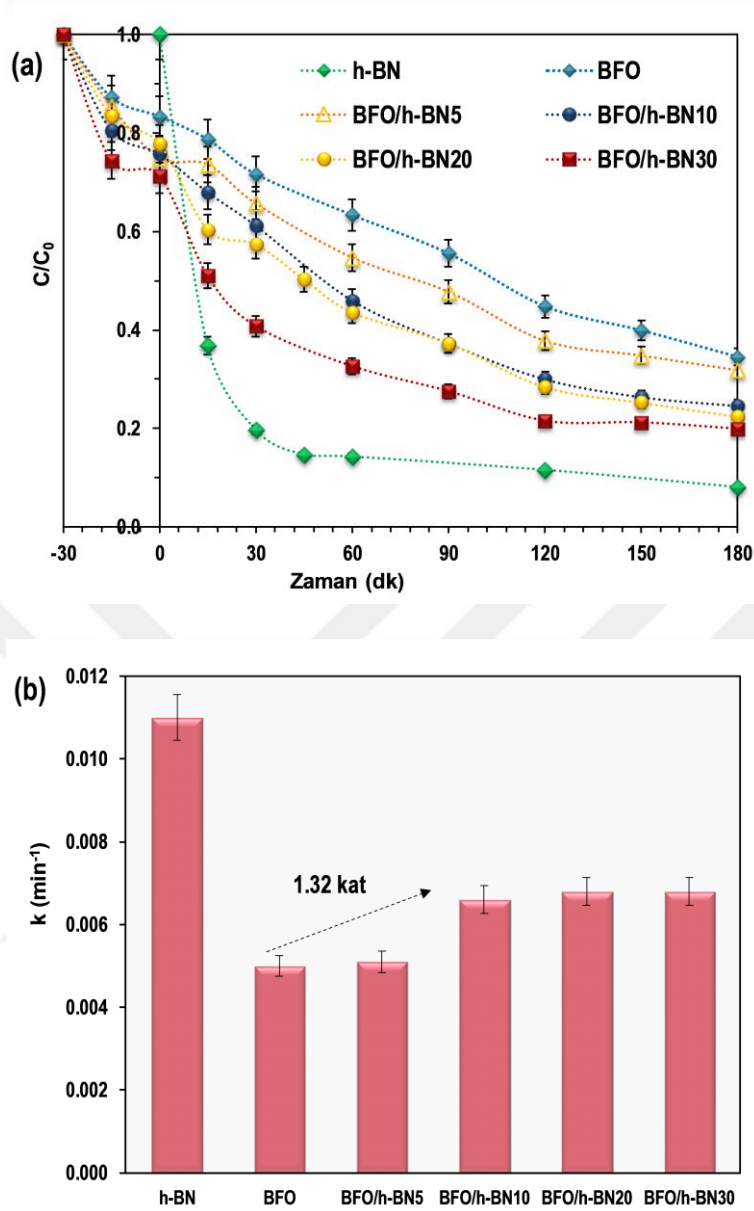
$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (5.2)$$

BFO, BFO/h-BN, MFO ve MFO/h-BN yapılarının iletkenlik bantları sırasıyla; 0.5 eV, -0.2 eV, -0.92 eV ve -0.6 eV olarak belirlenmiştir [7]. Şekil 5.13(b)'de görüldüğü üzere, saf perovskitlerinin bant potansiyellerinde değişimler gözlemlenmiştir ve bu durum, h-BN ilavesinin optik yapıyı değiştirdiğini göstermektedir.

5.1.2. Fotokatalitik aktivite deneyleri

Tetrasiklin; hem insanlar için hem de tarımsal olarak en yaygın kullanılan antibiyotiklerden biridir ve TC içeren atık suların doğaya deşarj edilmesi su ortamında tehlike oluşturmaktadır [130]. İkincil kirletici oluşturmeyen teknolojiler ile TC'nin su ortamından uzaklaştırılması günümüzde önemli hale gelmiştir. Bu sebeple, bu çalışmada katalizörlerin katalitik aktivitelerini ölçmek için hedef kirletici olarak TC seçilmiştir. Bor nitrür katkılanmış perovskit esaslı hetero yapılarının fotokatalitik performansları görünür ışık altında tetrasiklin antibiyotiğine karşı incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.14–15'de gösterilmiştir.

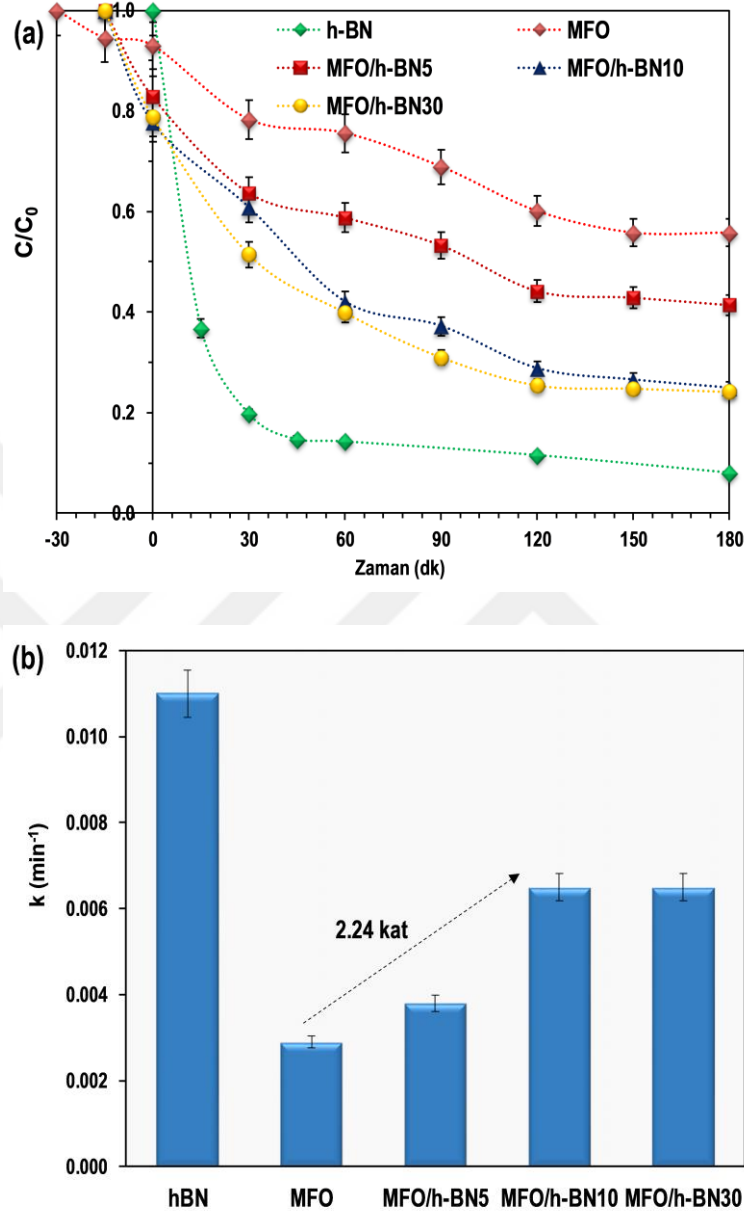
Görünür ışık altında 180 dakika aydınlatma sonucunda, saf perovskit yapısındaki BFO için katalitik giderim verimi %65.4 ve hız sabiti $k_{app} = 0.005 \text{ min}^{-1}$ iken; saf h-BN numunesi için degradasyon verimi %91.9 ve hız sabiti $k_{app} = 0.011 \text{ min}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.14). Saf BFO yapısına h-BN ilavesiyle elde edilen BFO/h-BN katalizörünün fotokatalitik giderim performansı; h-BN oranının %5'ten %30'a arttırılmasıyla önemli ölçüde yükselmiştir. h-BN oranının %10 olduğu fotokatalizörün giderim verimi %75.4 ($k_{app} = 0.0066 \text{ dk}^{-1}$) iken; %30 h-BN içeren BFO/h-BN katalizörünün aktivitesi %80.1 ($k_{app} = 0.0068 \text{ dk}^{-1}$) olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.14. h-BN katkılılandırmasının BFO katalizörünün katalitik aktivitesine etkisi (a); katalizörlere ait katalitik hız sabitleri (b)

Diğer yandan, saf MFO katalizörü %44.2 ($k_{app} = 0.0029 \text{ dk}^{-1}$) oranında düşük bir giderimine sahipken; MFO/h-BN5, MFO/h-BN10 and MFO/h-BN30 katalizörleri için degradasyon verimleri sırasıyla %58.6, %75.0 ve %75.8 olarak belirlenmiştir (Şekil 5.15). Tetrasiklin antibiyotikinin başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L 'den, 2.39 'ye (MFO/h-BN10) ve 2.33 mg/L 'ye (MFO/h-BN30) düşürülmüştür. Bu bulgulara göre, h-BN içeriğinin %10'dan %30'a artırılmasının katalitik verime çok önemli bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Her iki katalizör sistemi için, 180 dakika sonundaki giderim verimleri göz önünde bulundurulduğunda, BFO/h-BN10 ve MFO/h-BN10

katalizörleri optimum katalizörler olarak belirlenmiştir ve parametre deneylerinde bu optimum oranlarla devam edilmiştir.



Şekil 5.15. h-BN katkılandırmasının MFO katalizörünün katalitik aktivitesine etkisi (a); katalizörlere ait katalitik hız sabitleri (b)

Hetero yapıların fotokatalitik performanslarındaki artış, optik analiz sonuçları elde edilen gelişmiş görünür ışın absorpsiyon özelliğine ve yavaşlatılmış rekombinasyon hızına atfedilmiştir. DRS analizine göre, katalizörlerin görünür ışığı absorbe edebilme yetenekleri h-BN katkılandırılması ile artmıştır ve bant boşluğu enerjileri her iki tip perovskit katalizörü için de düşmüştür. Fotoluminesans analiz sonuçlarına göre, h-BN katkılandırılması ile hetero yapıların PL yoğunluklarının azaldığı ve dolayısıyla

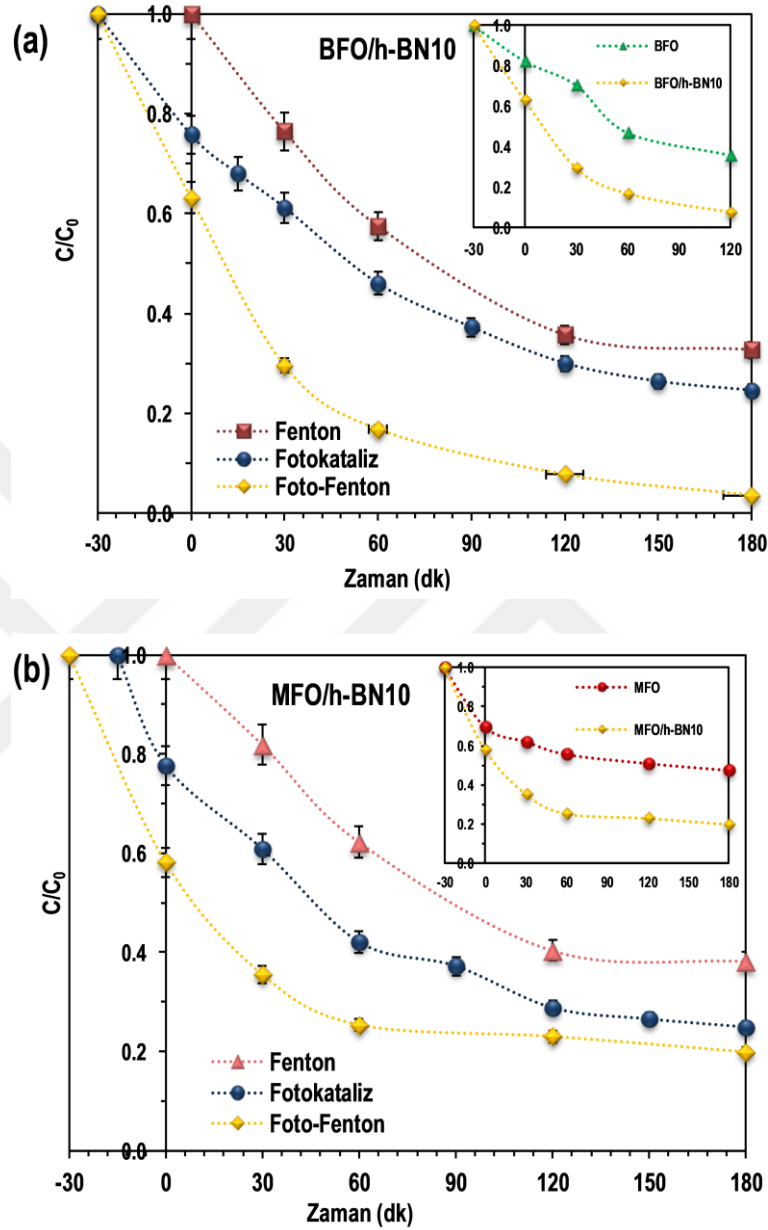
rekombinasyon hızlarının düştüğü ve bunun da fotokatalitik giderimi iyileştirdiği gözlenmiştir. Ayrıca fotokatalitik degradasyon verimindeki artış, hekzagonal bor nitrürün fotokatalitik reaksiyondaki pozitif yüklü boşlukları yakalama özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bor nitrür yüzeyindeki negatif yüklü hidroksil gruplarının pozitif yüklü boşluklar (h^+) ile reaksiyona girerek rekombinasyon hızının düşmesini sağlamış ve ayrıca $\bullet OH$ radikalleri üreterek de giderimi hızlandırmıştır.

Sonuç olarak, perovskit/h-BN katalizörlerinin degradasyon performanslarının iyileştirilmesi; (i) genişletilmiş ışın absorpsiyon ve düşük bant boşluk enerjisine; (ii) boşluk yakalama özelliğine ve (iii) yavaşlatılmış rekombinasyon hızına bağlanmıştır.

İlk aşamada; h-BN impregnasyon sonrası kalsinasyon işleminin degradasyon verimine etkisi incelenmiştir. Kalsinasyon uygulanmayan BFO/h-BN ve MFO/h-BN hetero yapıların fotokatalitik giderim aktiviteleri sırasıyla %75.4 ve %75 iken; kalsinasyon uygulanan katalizör ile giderim verimleri %74 ve %70 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, kalsinasyon işleminin fotokatalitik giderim verimine önemli bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Diğer yandan, perovskit/h-BN hetero yapıları hidrotermal yöntem (90 °C–12 saat) ile üretilmiş ve impregnasyon metodu ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre hidrotermal yöntem ile üretilen BFO/h-BN ve MFO/h-BN katalizörlerinin katalitik performanslarında belirgin bir artış gözlenmemiştir. Bu bilgiler ışığında, hetero yapıli fotokatalizörler impregnasyon yöntemi ile sentezlenmiştir.

Hetero yapıli katalizörlerin Fenton ve foto-Fenton katalitik aktiviteleri H_2O_2 (10 mM) varlığında incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.16'da gösterilmiştir. Karanlık ortamda BFO/h-BN10 ve MFO/h-BN10 katalizörleri için Fenton giderim verimleri sırasıyla %67.2 ve %61.7 olarak hesaplanmıştır. Katalizörlerin foto-Fenton giderim performansları, fotokatalitik ve Fenton giderim aktivitelerinden daha yüksek bulunmuştur. Bor nitrür katkılandırıldıktan sonra saf BFO numunesinin foto-Fenton degradasyon yüzdesi %73.2'den %97.4'e (BFO/h-BN10) yükselmiştir. Diğer yandan; saf MFO numunesinin foto-Fenton performansı %52.4'ten %80.1'e yükseltilmiştir (MFO/h-BN10). BFO/h-BN10 ve MFO/h-BN10 katalizörleri için reaksiyon hız sabitleri, saf perovskitlere göre sırasıyla 2.4 ve 2.6 kat daha yüksek hesaplanmıştır (Şekil 5.17(a–b)). Öte yandan, saf BFO, MFO'dan daha iyi fotokatalitik performans

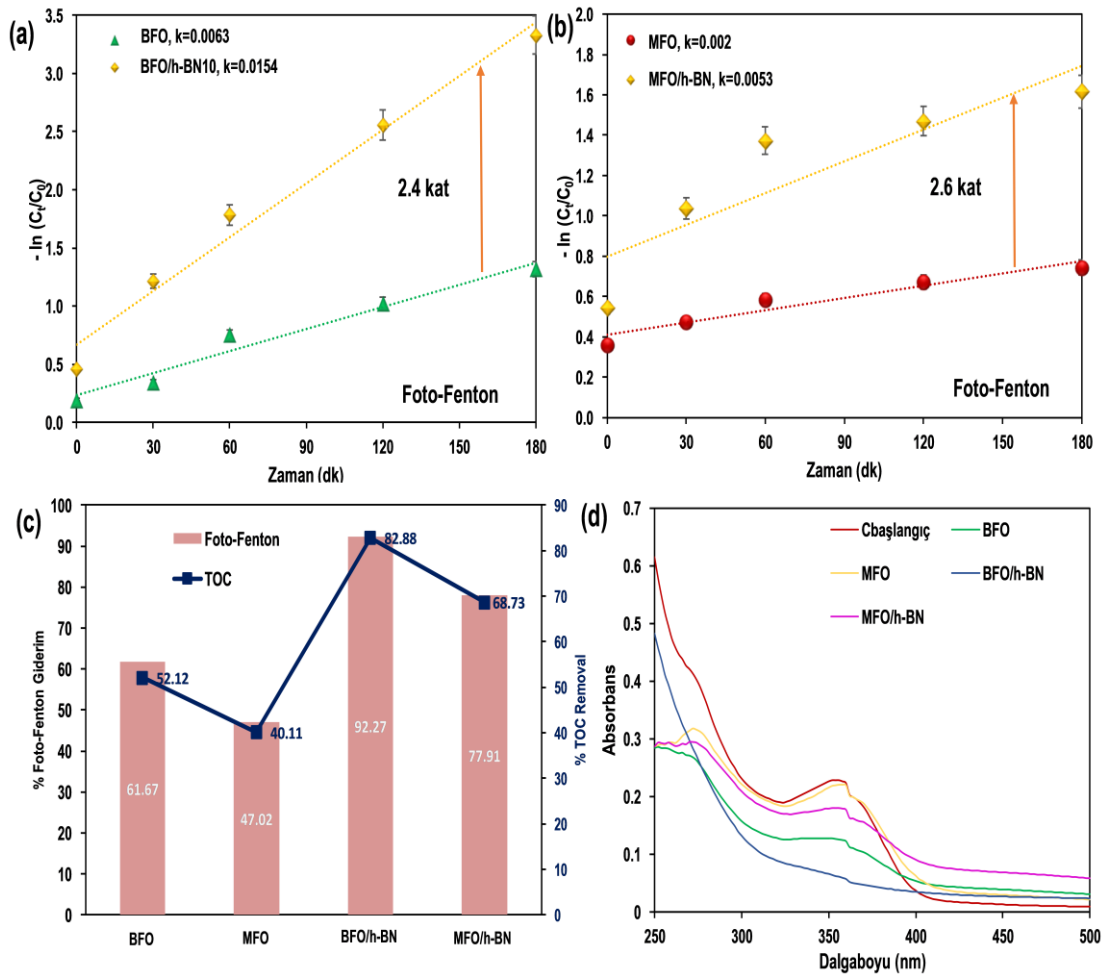
sergilemiştir ve bu da, PL bölümünde belirtildiği gibi daha düşük rekombinasyon oranına atfedilmiştir.



Şekil 5.16. BFO/h-BN (a) ve MFO/h-BN (b) katalizörlerine ait Fenton, Foto-Fenton degradasyon eğrileri

Sentezlenen hetero yapıların fotokatalitik giderimdeki artışlarını incelemek amacıyla UV absorbands spektrumları da elde edilmiştir ve Şekil 5.17(d)'de görüldüğü gibi, yaklaşık 360 nm'de olan TC pikinin MFO/h-BN katalizörü için saf MFO'dan daha düşük olduğu görülürken; BFO/h-BN için ise neredeyse kaybolduğu gözlenmiştir. İleri oksidasyon proseslerinde katalizörlerin katalitik aktivitelerinin daha etkin şekilde

incelenmesi için toplam organik karbon içeriğinin de ölçülmesi önemlidir. Görünür ışık altında 180 dk sonrasında, saf perovskitlerin ve hetero yapıli katalizörlerin TOC verimleri Şekil 5.17(c)'de sunulmuştur. BFO/h-BN ve MFO/h-BN numunelerinin giderim yüzdeleri sırasıyla, %82.8 ve %68.7 olarak saf perovskitlerden daha yüksek olarak bulunmuştur. Hetero yapıdaki katalizörlerin TOC giderimindeki yüksek performansları, h-BN katkılandırılmasının fotokatalitik performanslarını arttırdığını ve hedeflenen iyileştirmenin sağlandığını göstermektedir.

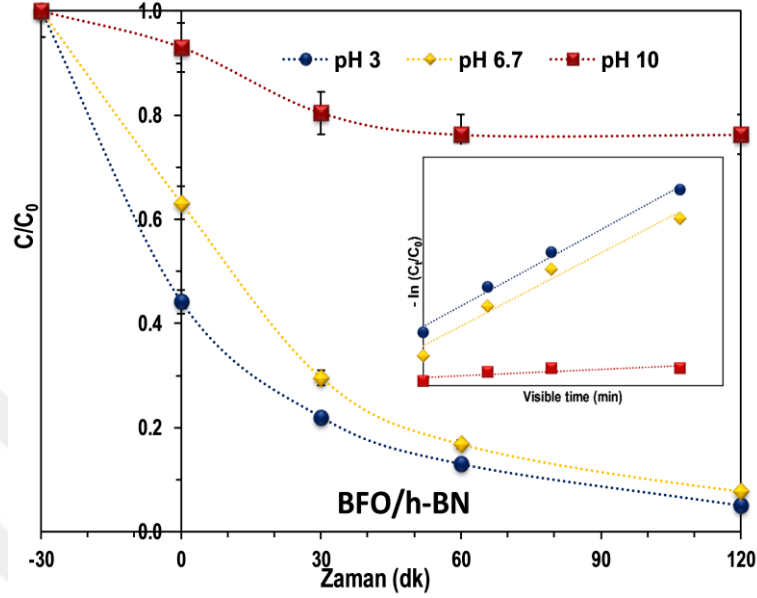


Şekil 5.17. Foto-Fenton deneyleri için hız sabitleri BFO/h-BN (a) ve MFO/h-BN (b); TOC giderim verimleri (c), TOC giderimi için elde edilen UV-vis absorbans spektrum (d)

5.1.2.1. Çözelti pH değerinin katalitik aktiviteye etkisi

Çözelti pH'sı fotokatalitik giderim sistemlerinde hem katalizör yüzeyini hem de hedef kirleticinin yük özelliklerini etkilediğinden önemli bir parametredir. Bu nedenle fotokatalitik giderim deneyleri pH 3, doğal pH (6.7) ve pH 10 olmak üzere üç farklı

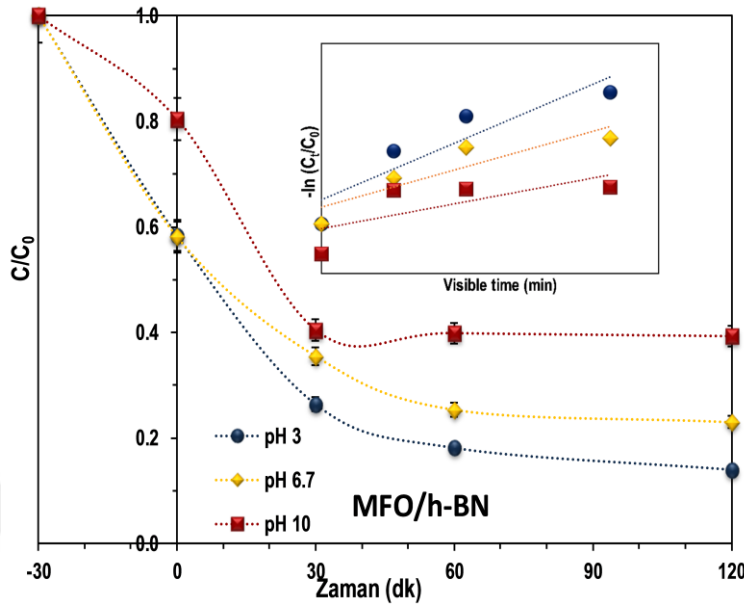
pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Şekil 5.18–19’da gösterilmiştir. pH 6.7’de BFO/h-BN ve MFO/h-BN için katalitik performans yüzdeleri sırasıyla, %92.2 ve %77.0 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.18. Ortam pH değerinin BFO/h-BN katalizörünün degradasyon verimine etkisi

BFO/h-BN sisteminde TC giderim verimi asidik koşullarda (pH 3) %94.3 değerine yükselirken, alkali ortamda (pH 10) bu değer %23.7 olarak hesaplanmıştır. Benzer durum, MFO/h-BN katalizörü için de elde edilmiş; en yüksek performans %86 olarak pH 3’de hesaplanmıştır. Protonlama-deprotonlama reaksiyonları nedeni ile tetrasiklinin molekülünün 3.3, 7.68 ve 9.7 şeklinde üç pK_a değerine sahip olması çözelti pH’sından oldukça etkilenebileceğini göstermektedir [130]. Farklı pH değerlerinde tetrasiklin; anyonik (TCH^- ve TC^{2-} , $pH > 9.7$), zwitteriyon (TCH_2^0 , $pH = 3.4-9.7$) ve katyonik (TCH^{3+} , $pH < 3.3$) formlarda bulunmaktadır [131]. Asidik pH değerlerinde Foto-Fenton katalitik performansının yüksek bulunması, perovskit yapısında bulunan 3+ değerlikli Fe iyonunun Fenton tepkimesine girmesinden kaynaklanmaktadır [100]. Bazı ortamda ise H_2O_2 ’nin O_2 ve H_2O ’ya hızlıca bozunmasından dolayı katalitik giderimde azalma meydana gelmiştir. Ayrıca, pH 4–11 aralığında, hetero yapıların H_2O_2 ’den $\bullet OH$ oluşturma reaksiyonu da engellenebilmektedir. Bunun dışında; yüksek pH değerlerinde $HCOO^-$, CO_3^{2-} gibi alkali türlerin $\bullet OH$ tutucu olarak rol alması da katalitik aktiviteyi düşüren etkenler

arasındadır [132]. Elde edilen bulgulara göre; nötral ve asidik çözelti pH değerlerinin perovskit/h-BN hetero yapıları için optimum olduğu kanısına varılmıştır.

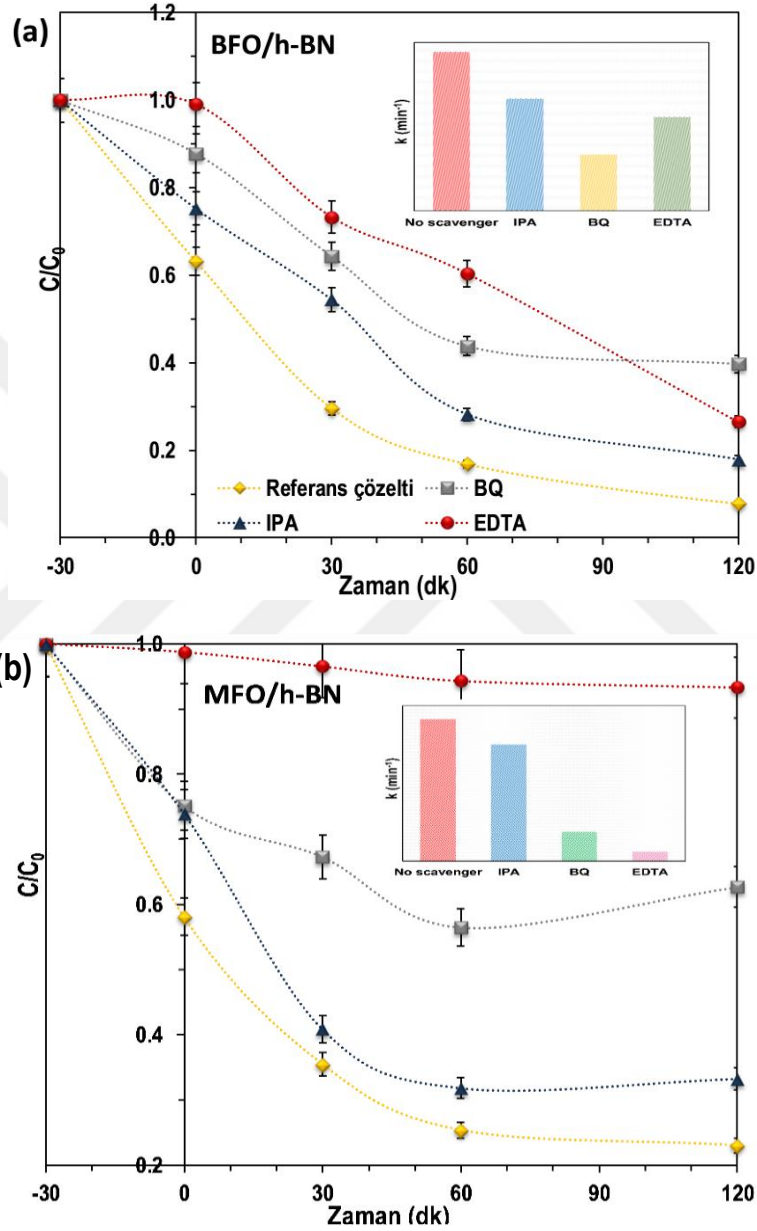


Şekil 5.19. Ortam pH değerinin MFO/h-BN katalizörünün degradasyon verimine etkisi

5.1.2.2. Ortamdaki etkin radikallerin belirlenmesi

BFO/h-BN ve MFO/h-BN katalizörleri ile fotokatalitik degradasyon mekanizmasındaki etkin radikallerin belirlenmesi için çözeltiye radikal tutucu ajanlar ilave edilmiştir. Reaksiyon esnasında oluşan süperoksit ($\bullet\text{O}_2^-$), hidroksil ($\bullet\text{OH}$) ve boşluk (h^+) radikalleri için sırasıyla; 0.3 mM benzokinon (BQ), 3 mM izopropanol (IPA) ve 3 mM etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) ilave edilmiştir ve sonuçlar Şekil 5.20’de gösterilmiştir. Çözeltiye IPA’nın eklenmesiyle, BFO/h-BN katalizörü için aktivite düşük seviyede azalırken; BQ (%60.2 giderim) ve EDTA’nın (%73.5 giderim) varlığı fotokatalitik performansı oldukça düşürmüştür. Degradasyondaki verimlerdeki bu düşüşler; TC gideriminde $\bullet\text{O}_2^-$ ve h^+ türlerinin etkin olduklarına işaret etmektedir. BFO/h-BN katalizörü ile olası TC giderim mekanizması Şekil 5.22(a)’da gösterilmiştir. Katalizör yüzeyine absorbe olan fotonlar; iletkenlik bandında elektron uyarımını sağlamaktadır. Uyarılmış elektronlar iletkenlik bandından değerlik bandına transfer olarak değerlik bandında boşluklar oluşturmaktadır. h-BN yüzeyindeki negatif yüklü hidroksil grupları boşluklar ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek $\bullet\text{OH}$ radikallerini üretmektedirler ve bu reaksiyon sayesinde elektron/boşluk çiftlerinin rekombinasyonu da engellenmektedir.

Foto-uyarılmış elektronlar, düşük enerjili h-BN bandından ($CB = -2.99$ eV) daha yüksek BFO bandına ($CB = 0.44$ eV) aktarılarak O_2 moleküllerini $\bullet O_2^-$ radikallerine indirgemektedirler [45]. Reaksiyonun son basamağı olarak; tetrasiklin, oksitleyici radikaller tarafından küçük moleküllere ayrıştırılmıştır.

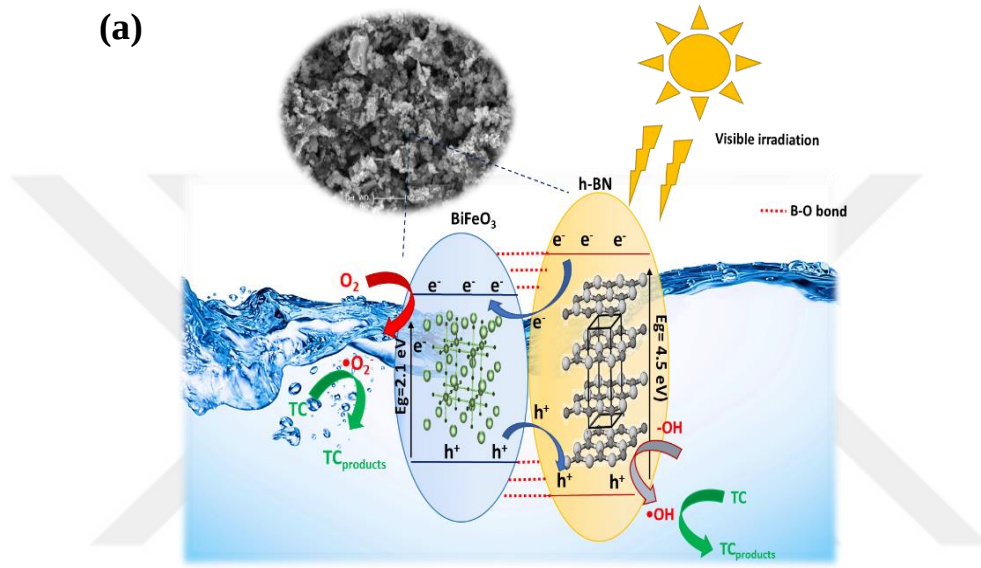


Şekil 5.21. BFO/h-BN (a) ve MFO/h-BN (b) katalizörlerine ait katalitik degradasyon reaksiyonunda etkin radikallerin belirlenmesi

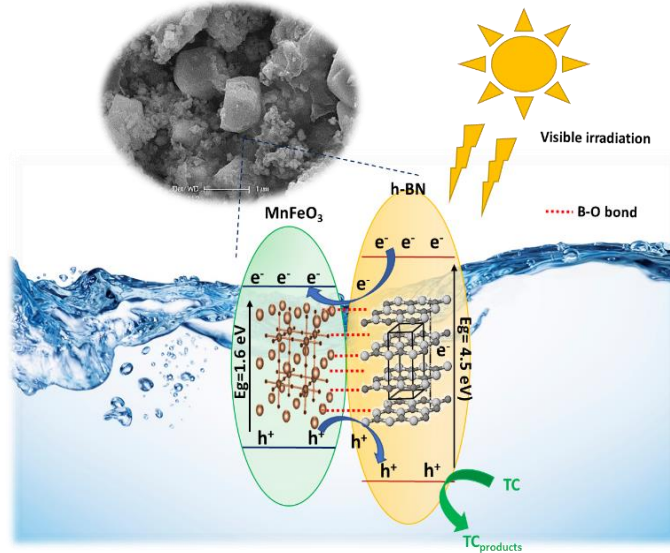
MFO/h-BN katalizör sisteminde IPA'nın varlığının giderim veriminde çok az bir etkiye sahip olduğu görülmüştür ve bu da; $\bullet OH$ radikallerinin etkin radikal olmadığını göstermiştir (Şekil 5.21). Ancak, katalitik performans BQ ve EDTA eklenmesiyle önemli ölçüde düşmüş ve sırasıyla %37.2 ve %6.7 olarak elde edilmiştir. Elde edilen

sonuçlar; boşlukların bu sistemde en aktif tür olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, $\bullet\text{O}_2^-$ radikalleri de proseste önemli rol oynamaktadır ve ikincil etkin tür olarak bulunmuştur. MFO/h-BN katalizörü ile olası TC bozunum mekanizması Şekil 5.22(b)'de gösterilmiştir. Katalizörün iletkenlik bandında oluşan elektronlar, değerlik bandına geçerek değerlik bandında boşlukların oluşumunu sağlarlar. Foto-uyarılmış boşluklar direkt olarak tetrasiklin molekülleri ile reaksiyona girerek tetrasiklini toksik olmayan küçük moleküllere indirgerler.

(a)



(b)



Şekil 5.22. BFO/h-BN (a) ve MFO/h-BN (b) katalizörlerine ait TC degradasyonunun şematik gösterimi

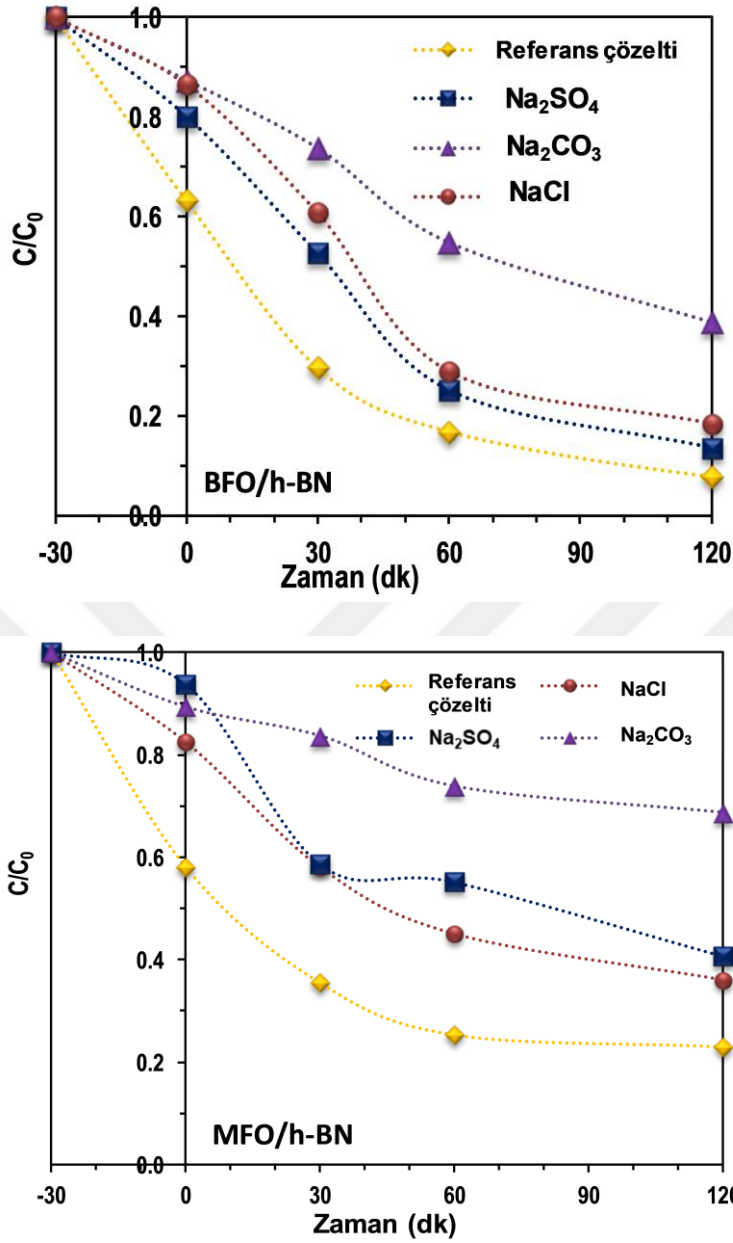
5.1.2.3. Ortamdaki anyonların katalitik aktiviteye etkisi

Çözeltide anyonların varlığı, fotokatalizörün yüzey adsorpsiyon hızını ve partikül dağılım özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Bu nedenle, ortamdaki anyonların fotokatalitik giderime etkisini incelemek amacıyla başlangıç TC çözeltisine ($C_i = 10 \text{ mg/L}$) klorür (Cl^-), sülfat (SO_4^{2-}) ve karbonat (CO_3^{2-}) anyonları (0.1 mM konsantrasyonda) eklenmiştir. 120 dakika ışığa sonunda BFO/h-BN numunesi için, %92.4 olan giderim verimi Cl^- , SO_4^{2-} ve CO_3^{2-} anyonlarının eklenmesiyle sırasıyla %81.3, %86.4 ve %61.1 değerlerine düşmüştür (Şekil 5.23). MFO/h-BN katalizörü için ise %80.1 olan fotokatalitik bozunum verimi; Cl^- , SO_4^{2-} ve CO_3^{2-} varlığında sırasıyla %58.8, %59.3, %31.3 değerlerine düşmüştür. Antibiyotik çözeltisine Cl^- iyonlarının eklenmesi her iki sistem için de ihmal edilebilir seviyede bir düşüş meydana getirmiştir. Bu durum TC iyonlarının katalizör yüzeyine Cl^- iyonlarından daha etkin şekilde adsorbe olduğunu göstermektedir. Diğer yandan, Cl^- anyonlarının $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin tutucusu olarak rol almaları giderimdeki düşüşü açıklamaktadır (Denklem 5.3):



Düşüşün ihmal edilebilir seviyede olması; $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin her iki katalizör için de etkin tür olmamasından kaynaklanmaktadır. Çözeltideki SO_4^{2-} anyonları ise katalitik aktiviteyi iki şekilde etkileyebilmektedir; (i) katalizör yüzeyinde kirleticilerle rekabetçi adsorpsiyonun oluşması (ii) anyonların h^+ ve $\text{OH}^\bullet$ radikal tutucu olarak rol oynaması (Denklem 5.4–5):





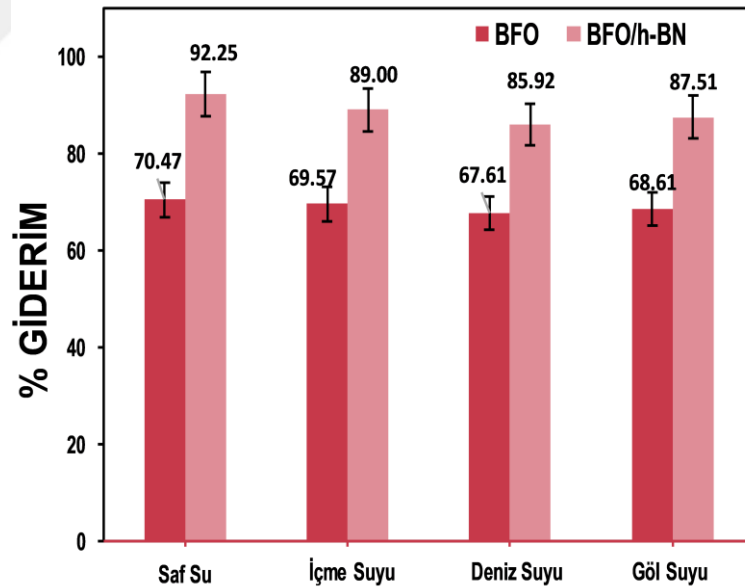
Şekil 5.23. Ortamda bulunan farklı anyonların katalitik aktiviteye etkisi

SO_4^{2-} iyonları $\text{OH}^\bullet$ ve h^+ ile reaksiyona girdiğinde reaktivitesi düşük olan $\text{SO}_4^{\bullet-}$ türlerini oluşturmaktadır. BFO/h-BN katalizör sisteminde SO_4^{2-} iyonlarının aktiviteyi belirgin şekilde düşürmemesi; bu sistemde, $\text{OH}^\bullet$ ve h^+ radikallerinin ana aktif türler olmadığını göstermektedir. MFO/h-BN katalizörü için ise, boşlukların önemli rol oynayan türler olduğu görülmüş ve buna bağlı olarak ortamdaki SO_4^{2-} iyonlarının degradasyon verimini Cl^- anyonlarından daha fazla azalttığı gözlenmiştir. Diğer yandan, CO_3^{2-} anyonlarının her iki katalizör için de antibiyotik degradasyon giderim verimini önemli ölçüde azalttığı gözlenmiştir. Bu etki, CO_3^{2-} iyonlarının degradasyon

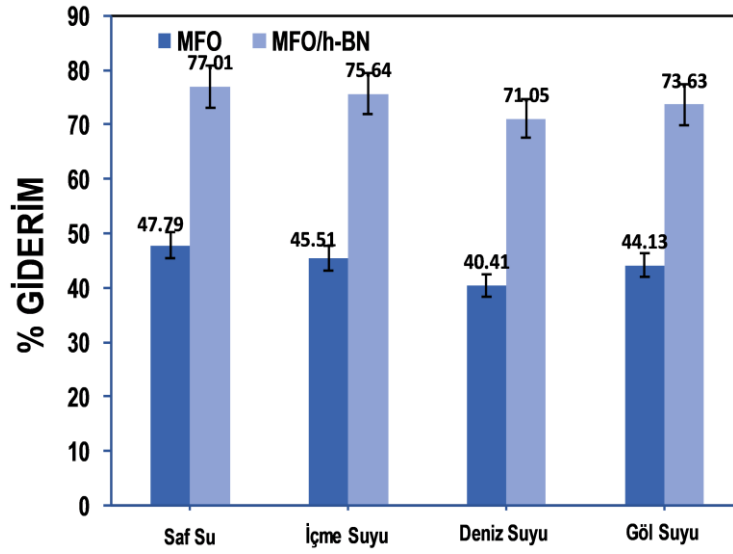
reaksiyonunu engelleyen oksitleyici gücünden ($E^\circ = 1.78 \text{ V}$) kaynaklanmaktadır [133].

5.1.2.4. Farklı su ortamlarının katalitik aktiviteye etkisi

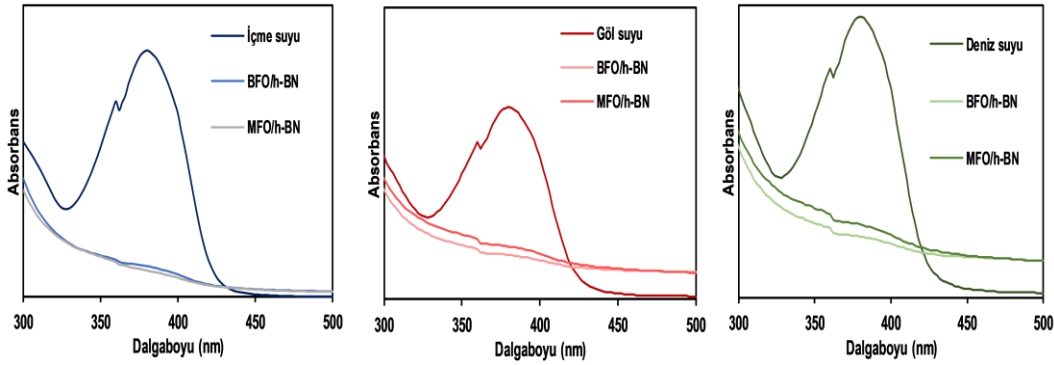
Fotokatalizörlerin pratikteki uygulanabilirliklerinin ölçülmesi amacıyla; farklı bölgelerden alınan içeriği bilinen yüzey suları kullanılarak fotokatalitik aktivite deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde; Marmara denizine ait deniz suyu, Büyükçekmece gölüne ait göl suyu kullanılmıştır. Fotokatalitik aktivite deneyleri öncesinde numuneler mavi bant filtre ile süzülmüştür. Deneylerde kullanılan içme suyunun içeriği: pH 7.58, Al 1.34 $\mu\text{g/L}$, Cl^- 0.27 mg/L, Na < 0.5 mg/L, SO_4^{2-} 0.91 mg/L, Mn < 1.0 $\mu\text{g/L}$, Fe < 1.0 $\mu\text{g/L}$ oksitlenebilirlik 1.64 mg/L O_2 iken; göl suyunun içeriği: SO_4^{2-} 305 mg /L, Na 135 mg/L, $\text{NO}_3\text{-N} \leq 3\text{mg/L}$, çözünmüş O_2 5.40 mg/L ve pH değeri 7.7 olduğu bilinmektedir. Deniz suyundaki askıda katı madde ve yağ/gres miktarları sırasıyla 15.5 mg/L ve $\leq 10 \text{ mg/L}$ şeklinde temin edilmiştir. Görünür ışık altında 120 dk sonunda ölçülen degradasyon verimleri Şekil 5.24–25’de gösterilmiştir.



Şekil 5.24. Farklı su ortamlarında, BFO ve BFO/h-BN’ye ait giderim yüzdeleri



Şekil 5.25. Farklı su ortamlarında, MFO ve MFO/h-BN'ye ait giderim yüzdeleri



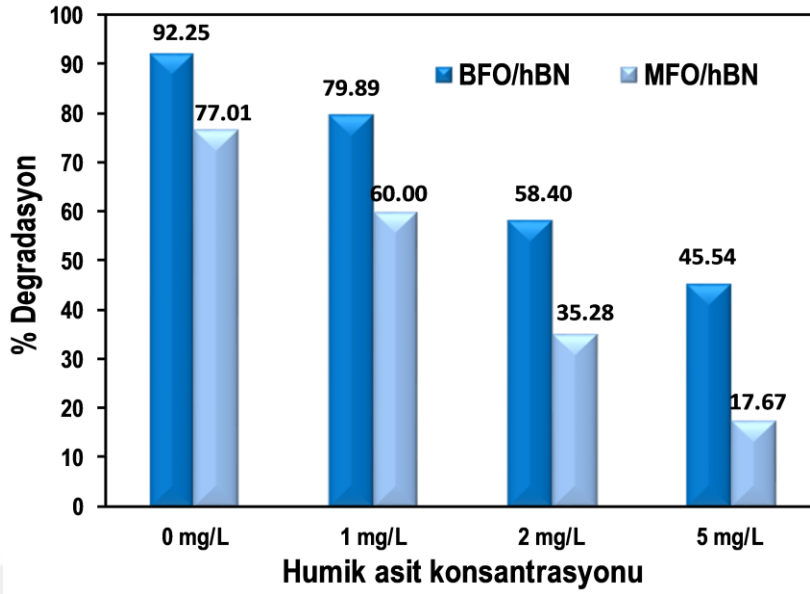
Şekil 5.26. Farklı su ortamlarında katalitik aktivite öncesinde ve sonrasında elde edilen UV-vis spektrumları

BFO/h-BN katalizörü için; içme, deniz ve göl suyu ortamlarında sırasıyla %91.8, %85.9 ve %87.5 degradasyon verimleri elde edilmiştir. MFO/h-BN için ise; katalitik giderim oranları içme, deniz ve göl sularında sırasıyla %76.9, %71.0, %73.6 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca; incelenen her su ortamında hetero yapıların katalitik aktivitelerinin saf perovskitlere oranla daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Hetero yapıdaki katalizörler için elde edilen UV-vis spektrumlarında (Şekil 5.26), 360 nm'de TC'ye ait karakteristik pikin yoğunluğunun fotokatalitik reaksiyon sonunda belirgin şekilde azaldığı gözlenmiştir. Deniz suyunda elde edilen katalitik giderim yüzdelерinin diğer su ortamlarına oranla düşük olmasının sebebi; deniz suyu ortamının daha kompleks bir içeriğe sahip olması şeklinde açıklanabilmektedir. Diğer yandan; deniz suyunun yüksek pH (pH 8.20) değerine sahip olması da fotokatalitik aktivitede bir

miktar düşüşe sebep olmaktadır. Genel olarak, farklı su ortamlarında ortalama %70–80 degradasyon sağlanması, fotokatalizörlerin farklı koşullarda da etkin performans sağladıkları ve endüstriyel olarak kullanılabilme potansiyellerine işaret etmektedir.

5.1.2.5. Hümik asit etkisi

Yüzey sularında hümik asit gibi doğal organik maddelerin varlığı, pratik kullanımda fotokatalizörlerin aktivitelerini etkileyebilmektedir. Bu nedenle; sentezlenen hetero yapılı fotokatalizörlerin aktiviteleri, farklı hümik asit konsantrasyonlarında (1, 2 ve 5 mg/L) incelenmiştir. Şekil 5.27’de gösterildiği gibi, BFO/h-BN katalizörünün normal şartlarda %92.2 olan foto-Fenton aktivitesinin, 1 mg/L, 2 mg/L ve 5 mg/L hümik asit ilavesiyle sırasıyla %79.8, %58.4 ve %45.5 değerlerine kademeli olarak gerilediği görülmüştür. MFO/h-BN numunesi için ise; %77.0 olan giderim yüzdesi sırasıyla 1 mg/L, 2 mg/L ve 5 mg/L konsantrasyonlarda %60, %35.2 ve %17.6 değerine düşmüştür. Degradasyon verimlerindeki bu azalma, ortamdaki hümik asitin fotokatalizörlerin yüzeyini kaplayarak katalizör gözeneklerini tıkamasına bağlanmış; bu da; fotokatalizörlerin reaktif bölgelerini sınırlayarak kirletici molekülleri ile etkileşimini engellemekte ve katalitik aktivitenin düşmesine neden olmuştur. Bunun dışında; yüksek hümik asit konsantrasyonları ışık absorpsiyonunu da engelleyerek radikal üretimi için gerekli olan oksidanların aktivasyonunu azaltmaktadır. Luo ve ark. [134], siprofloksasin antibiyotiğinin biyokütle ile giderimini incelemişler ve ortamdaki hümik asitin giderimi negatif yönde etkilediğini gözlemlemişlerdir. Giderimdeki bu azalmayı, gözeneklerin hümik asit tarafından kapatılması sonucunda antibiyotik moleküllerinin adsorban yüzeyi ile temasının azalmasına bağlamışlardır.

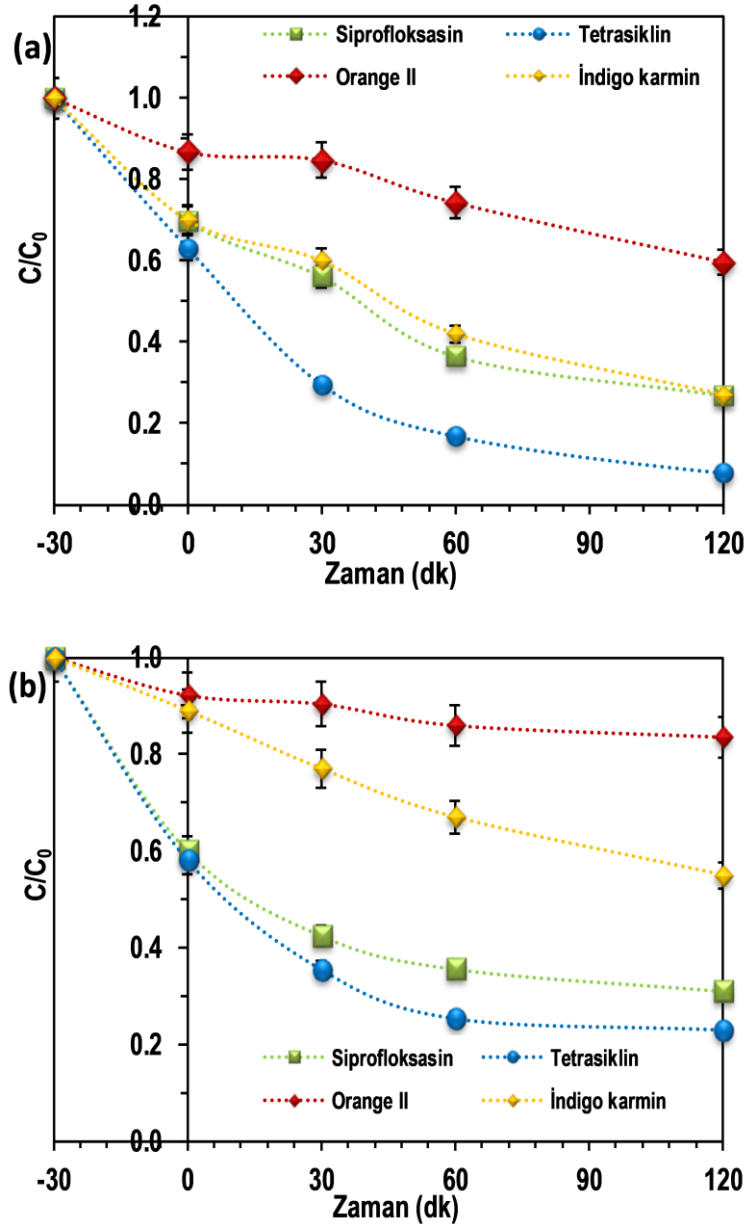


Şekil 5.27. Hümik asit konsantrasyonunun degradasyon performansına etkisi

5.1.2.6. Katalizörlerin farklı kirleticiler üzerinde test edilmesi

Sentezlenen hetero yapıdaki numunelerin, farklı kirleticileri de etkin bir şekilde giderebilmeleri konvansiyonel kullanımları açısından önemlidir. Bor nitrür ilaveli katalizörlerin fotokatalitik performansları; gıda, tekstil, ilaç ve kozmetik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan organik kirleticilerin (indigo karmin, orange II ve siprofloksasin) varlığında incelenmiştir (Şekil 5.28(a-b)). Boyar madde olarak kullanılan indigo karmin; esas olarak kozmetik ve gıda endüstrilerinde indikatör olarak ve tekstil endüstrisinde polyester elyafları renklendirmek için kullanılmaktadır. BFO/h-BN katalizörü için indigo karmin giderimi %73 olarak hesaplanırken; MFO/h-BN numunesi ile %45.0 degradasyon oranı elde edilmiştir. Bir diğer organik kirletici olan Orange II ise, başlıca tekstil, kağıt, ve gıda endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan kompleks bir moleküler yapıya sahip azo boyar maddedir. 120 dakika içerisinde, BFO/h-BN ve MFO/h-BN hetero yapıları ile sırasıyla; %40.3 ve %16.4 Orange II giderimi gerçekleştirilmiştir. İndigo karminin, Orange II'ye göre daha yüksek degradasyon oranına sahip olması; boyar maddeler içerisinde merkezi $-C=C-$ bağının kolaylıkla kırılmasından ve moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır [135]. Orange II'nin nispeten düşük giderim oranı, yapıda bulunan ve giderimi zorlaştıran yüksek enerjili azo gruplarına ($-N=N-$) ve uzun organik moleküllerinden kaynaklanmaktadır [136]. Deneva ve ark., azo yapıdaki boya moleküllerinin renk ve stabilitelerini etkileyen karakteristik azo-hidrazin

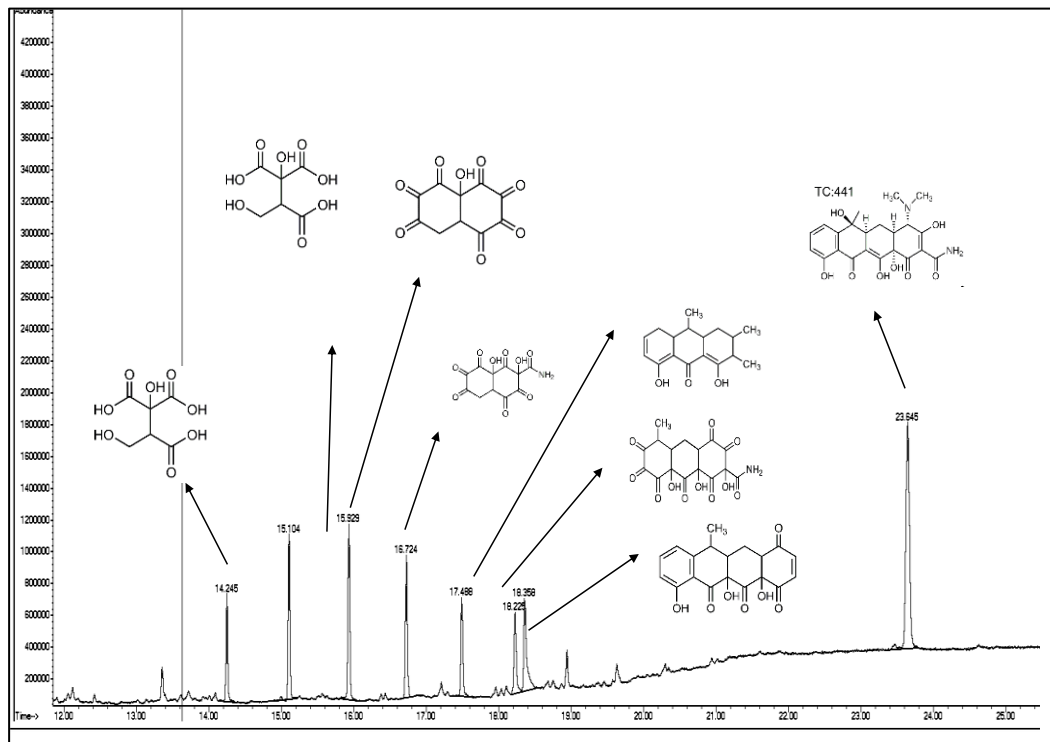
tautomerizminin; degradasyonu etkilediğini bildirmişlerdir [137]. Diğer yandan; boyaların molekül boyutları ve katalizör yüzey özellikleri de degradasyon verimine etki etmektedir. Siprofloksasin antibiyotiği için BFO/h-BN (%73.1) ve MFO/h-BN (%68.9) katalizörleri ile etkin giderim oranları elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, sentezlenen hetero yapılı fotokatalizörlerin; tetrasiklin dışında diğer antibiyotik ve boyaların da katalitik giderimde etkin olduğu kanısına varılmıştır.



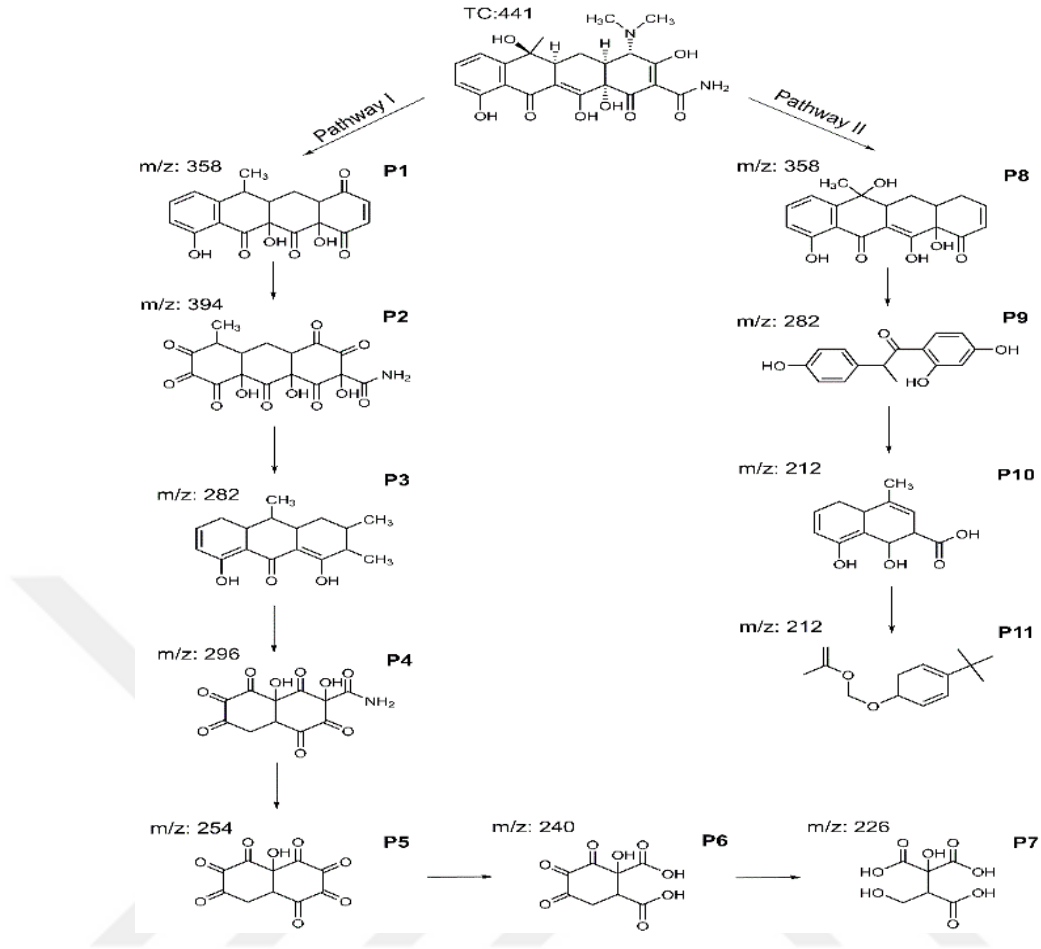
Şekil 5.28. BFO/h-BN (a) ve MFO/h-BN (b) katalizörlerinin farklı kirleticilere karşı katalitik aktivite eğrileri

5.1.2.7. Yan ürünlerin ve giderim mekanizmasının belirlenmesi

BFO/h-BN ve MFO/h-BN katalizör sistemleri ile TC gideriminde oluşan ara ürünleri belirlemek ve giderim mekanizmalarını açıklamak amacıyla reaksiyon sonunda çözeltiler GC-MS analizi ile incelenmiş ve BFO/h-BN katalizörü için elde edilen spektrum Şekil 5.29'da ve ara ürünler Tablo 5.1'de gösterilmiştir. BFO/h-BN katalizörü ile tetrasiklin bozunum mekanizması Şekil 5.30'da verilmiştir. *Mekanizma I* için; P1 ($m/z=358$) ve P2 ($m/z=394$) ürünleri sırasıyla; $\bullet\text{OH}$ radikallerinin TC molekülünün $-\text{NH}_2$ grubu ile reaksiyona girmesi ve karboatomik halkaların bölünmesiyle oluşmaktadır. Ardından P1 ve P2 bileşikleri, P3 ($m/z = 282$) ürününe dönüşmekte ve P3 ürününün okside olmasıyla P4 ($m/z = 296$), P5 ($m/z = 254$), P6 ($m/z = 240$) ve P7 ($m/z = 226$) ürünleri oluşmaktadır [138]. *Mekanizma II* için, TC yapısında bulunan $-\text{N}-\text{CH}_3$ grubu kırılarak ve dehidrasyon yoluyla asilamino ve amino gruplarının kaybıyla P8 ürününe dönüşmektedir. Fotokataliz reaksiyonu, P8 ürününün demetilasyonu ile P9'a ($m/z = 282$) dönüşmesiyle devam etmektedir. Ardından, sırasıyla P10 ($m/z = 212$) ve P11 ürünlerine oluşmaktadır. Sonuç olarak; BFO/h-BN katalizör yüzeyinde TC degradasyonu; hidroksil reaksiyonları, benzen halka açılması ve oksidasyon reaksiyonları ile gerçekleşmiştir [139].



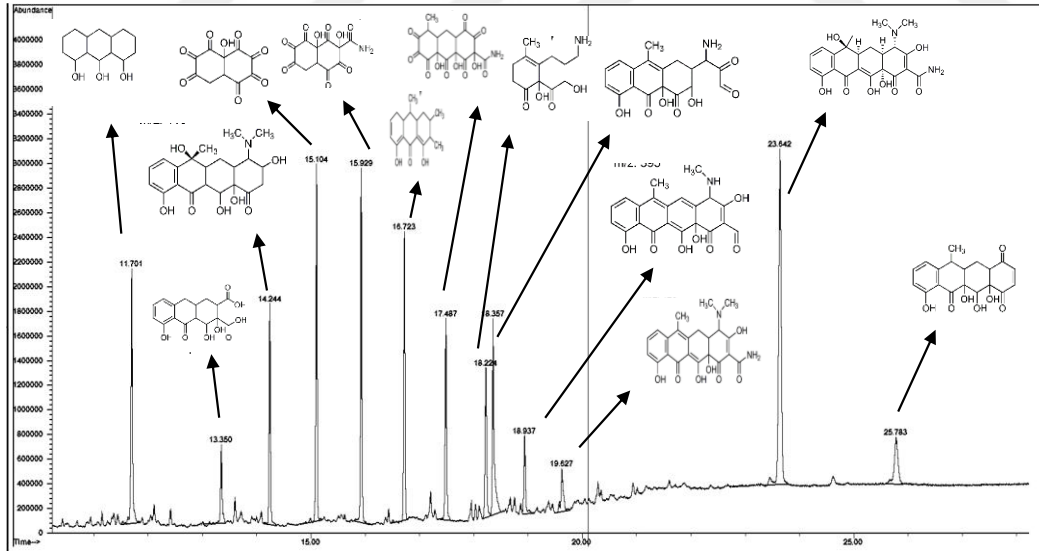
Şekil 5.29. BFO/h-BN katalizörü ile TC degradasyonuna ait GC-MS spektrumu



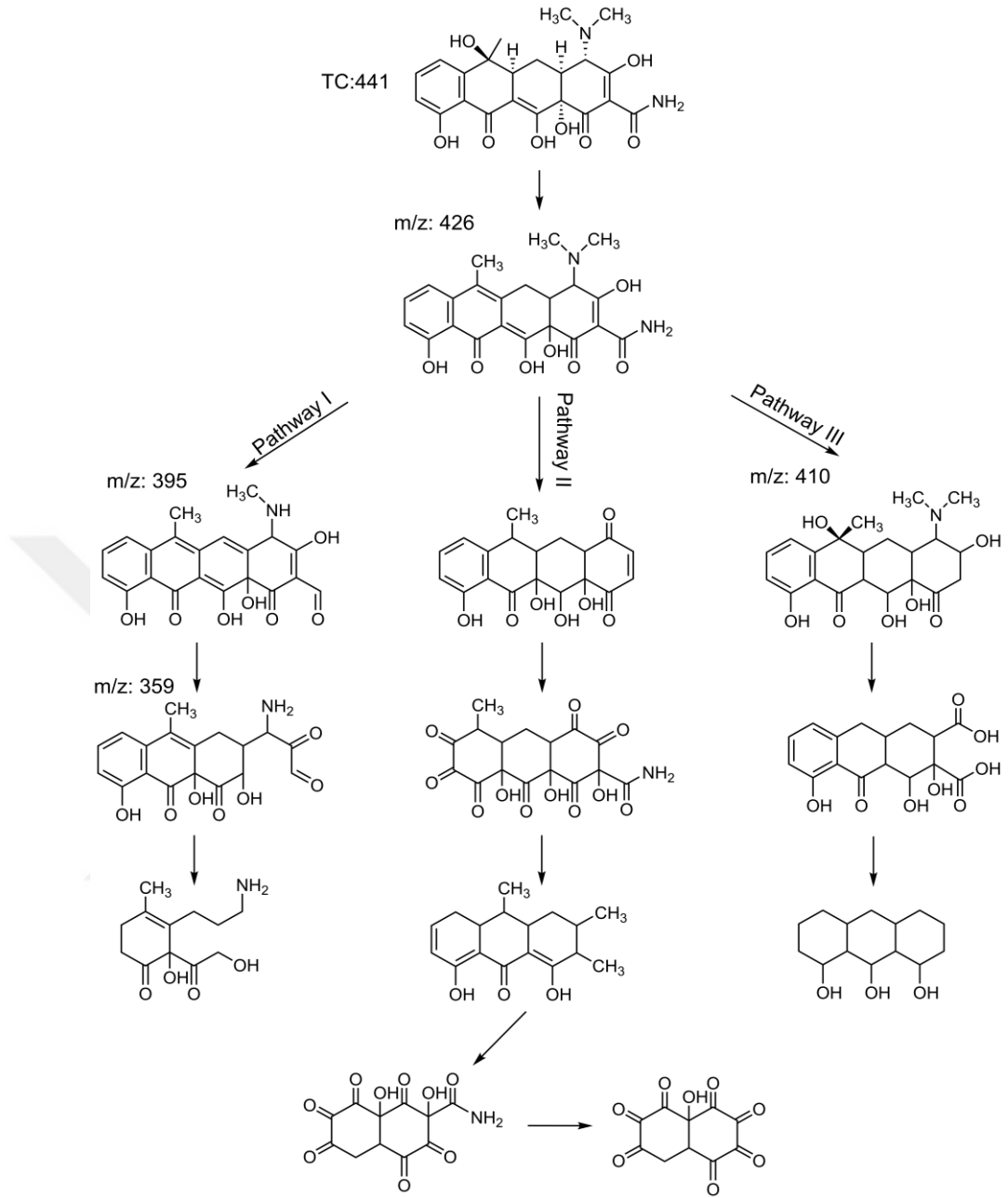
Tablo 5.1. BFO/h-BN katalizörü ile degradasyon mekanizmasına ait ara ürünler

Ürün	RT (dk)	m/z	%
P1	18.36	358	93%
P2	18.23	394	86%
P3	17.49	282	91%
P4	16.72	296	91%
P5	15.93	254	81%
P6	15.11	240	91%
P7	14.25	226	91%
P8	18.36	358	93%
P9	18.23	282	95%
P10	17.49	212	89%
P11	16.72	212	86%

MFO/h-BN katalizörü için elde edilen spektrum Şekil 5.31’de ve ara ürünler Tablo 5.2’de gösterilmiştir. MFO/h-BN katalizörü ile tetrasiklin bozunum mekanizması Şekil 5.32’de verilmiştir. *Mekanizma I*’de, temel olarak h^+ ’lar tarafından gerçekleştirilen halka açılma reaksiyonları sonucu 445, 426, 395, 359, 241, 120 m/z değerlerinde ara ürünleri oluşmuştur. Ardından bu moleküller, NH_4 , karboksilik asitler, CO_2 , H_2O ve diğer inorganik ara ürünlere dönüşmüştür [140]. *Mekanizma II*’de, $\bullet OH$ radikali; TC’nin fonksiyonel C–C çift bağları, fenolik hidroksil ve amino grupları ile reaksiyona girmektedir. –OH gruplarının uzaklaştırılması, – NH_2 grubunun bölünmesi ve karboatomik halkanın bozunması reaksiyonları sonucu sırasıyla; P1, P5 ve P6 ürünleri oluşmuştur. P6 ürünü, P7’ye (m/z = 282) dönüşmüş ve halka açılma sonucunda oksidasyon ürünleri olan; P8 (m/z = 298) ve P9 (m/z = 253) oluşmuştur [138]. P10 ürünü, direkt olarak tetrasiklinden bağ kırılma reaksiyonları ile oluşurken; P11 ürünü, halka açılma, dehidrasyon ve demetilasyon reaksiyonları ile meydana gelmiştir. Düşük m/z değerine sahip P12 ürünü, bağ kırılma ve halka açılma reaksiyonları ile üretilmiştir. Bu reaksiyon, h^+ ve $\bullet O_2^-$ radikallerinin sinerjik etkisiyle gerçekleşmektedir. Son olarak, ara ürünler CO_2 ve H_2O ’ya dönüşmüştür.



Şekil 5.31. MFO/h-BN katalizörü ile TC degradasyonuna ait GC–MS spektrumu



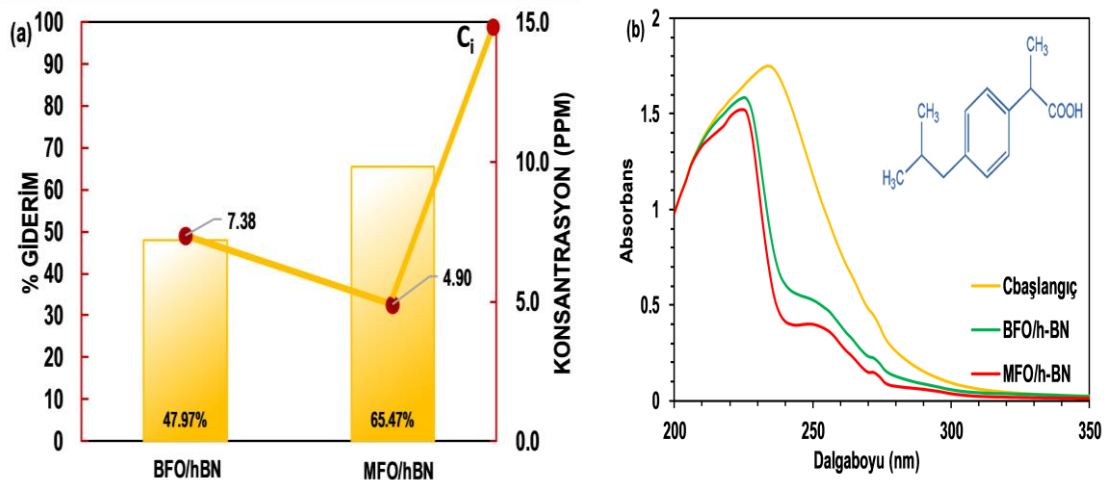
Şekil 5.32. MFO/h-BN katalizörüne ait TC bozunum mekanizması

Tablo 5.2. MFO/h-BN katalizörü ile degradasyon mekanizmasına ait ara ürünler

Ürün	RT (dk)	m/z	%
P1	19.63	422.485	76%
P2	18.94	394.454	95%
P3	18.36	358.308	91%
P4	18.23	240.282	95%
P5	25.78	347.163	30%
P6	17.49	394.454	94%
P7	16.72	282.329	91%
P8	15.93	296.344	98%
P9	15.11	254.297	96%
P10	14.25	408.225	90%
P11	13.35	338.391	91%
P12	11.70	242.225	72%

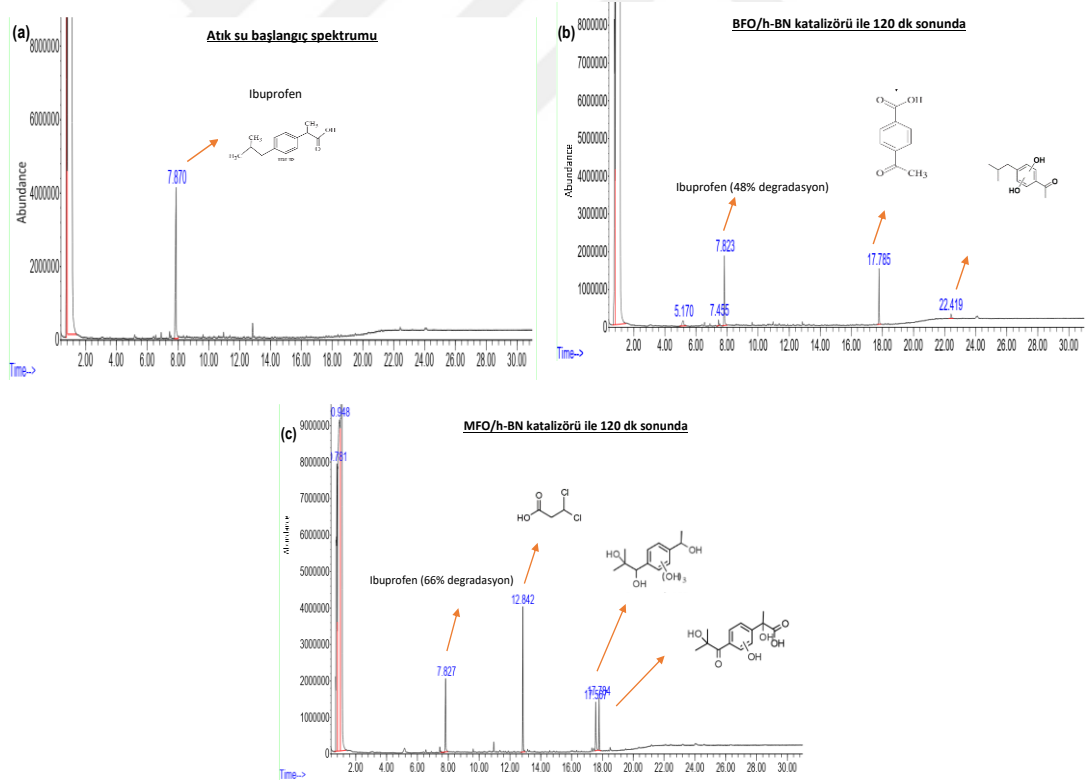
5.1.2.8. İbuprofen içeren atık su ile katalitik performans incelenmesi

Hetero yapılu numunelerin katalitik aktivite deneyleri; ilaç üretim tesisinden temin edilen atıksu arıtım tesis çıkış suyu kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar 5.33–34’de verilmiştir.



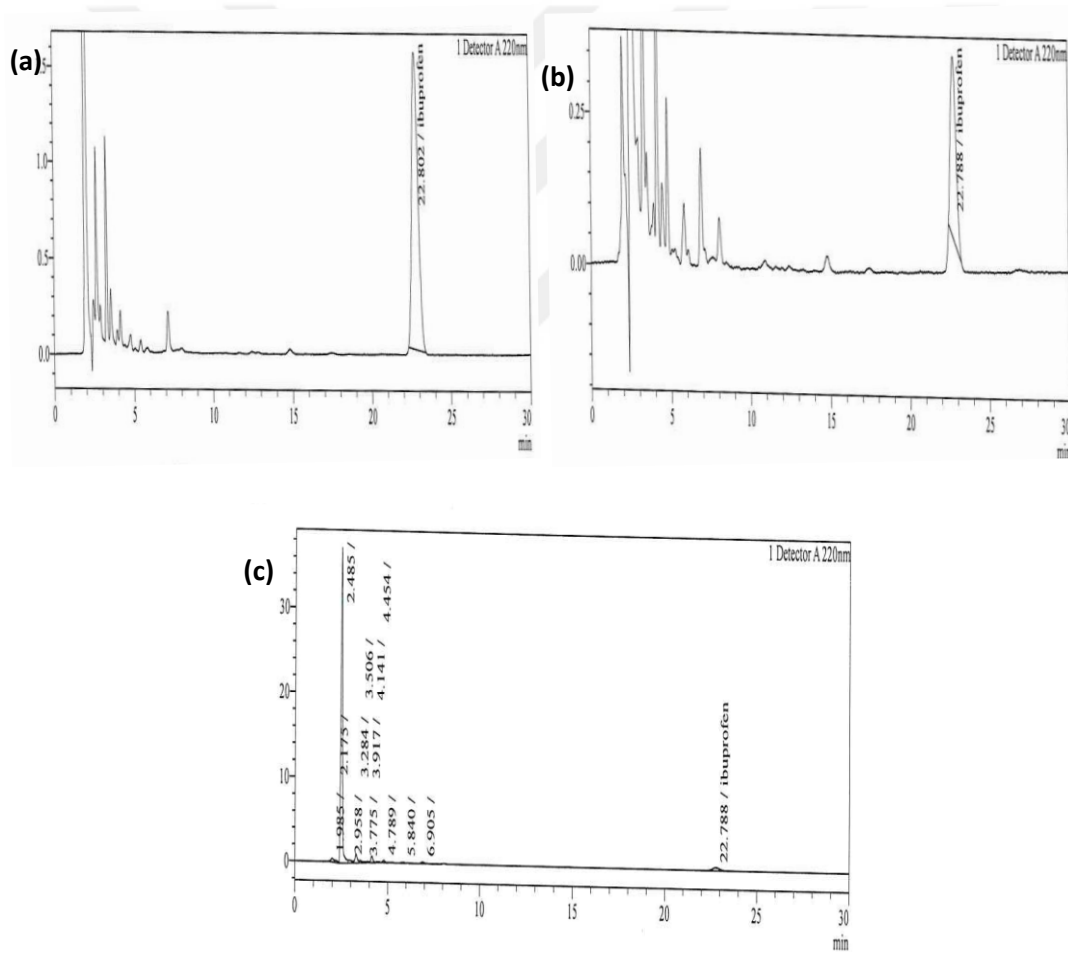
Şekil 5.33. İbuprofen içeren atıksuya ait degradasyon grafiği (a) ve UV-vis spektrumu (b)

Nonsteroidal bir anti-inflamatuar çeşidi olan ibuprofen antibiyotiği içeren arıtım tesis çıkış suyu; analjezik türde ilaçlar üreten bir farmasötik fabrikasından temin edilmiştir. BFO/h-BN ve MFO/h-BN katalizörlerinin ibuprofenin giderimine yönelik foto-Fenton katalitik performansları, görünür ışık altında incelenmiştir. Fotokatalitik aktivite sonrası, UV-vis, GC-MS ve HPLC spektrumları elde edilmiştir. BFO/h-BN ve MFO/h-BN katalizörleri ile 120 dakikalık aydınlatma sonrasında, UV-vis absorpsiyon spektrumunda, 270 nm’de gözlemlenen karakteristik ibuprofen pikinin belirgin şekilde düştüğü görülmüş ve bu da fotokatalizörlerin çözeltideki ibuprofen konsantrasyonunu etkin şekilde düşürebildiğini göstermiştir. GC-MS (Şekil 5.34(a-c)) ve HPLC spektrumlarındaki (Şekil 5.35(a-c)) ibuprofene ait pik yoğunluklarından hesaplanan antibiyotik konsantrasyonu, 15 mg/L’den BFO/h-BN katalizörü ile 7.38 mg/L’ye (%48 degradasyon) ve MFO/h-BN 4.90 mg/L’ye (%66 degradasyon) düştüğü gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar; hetero yapıli katalizörlerin, ilaç endüstrisi atık sularının arıtılmasında kullanım potansiyeline sahip olduklarını göstermiştir.

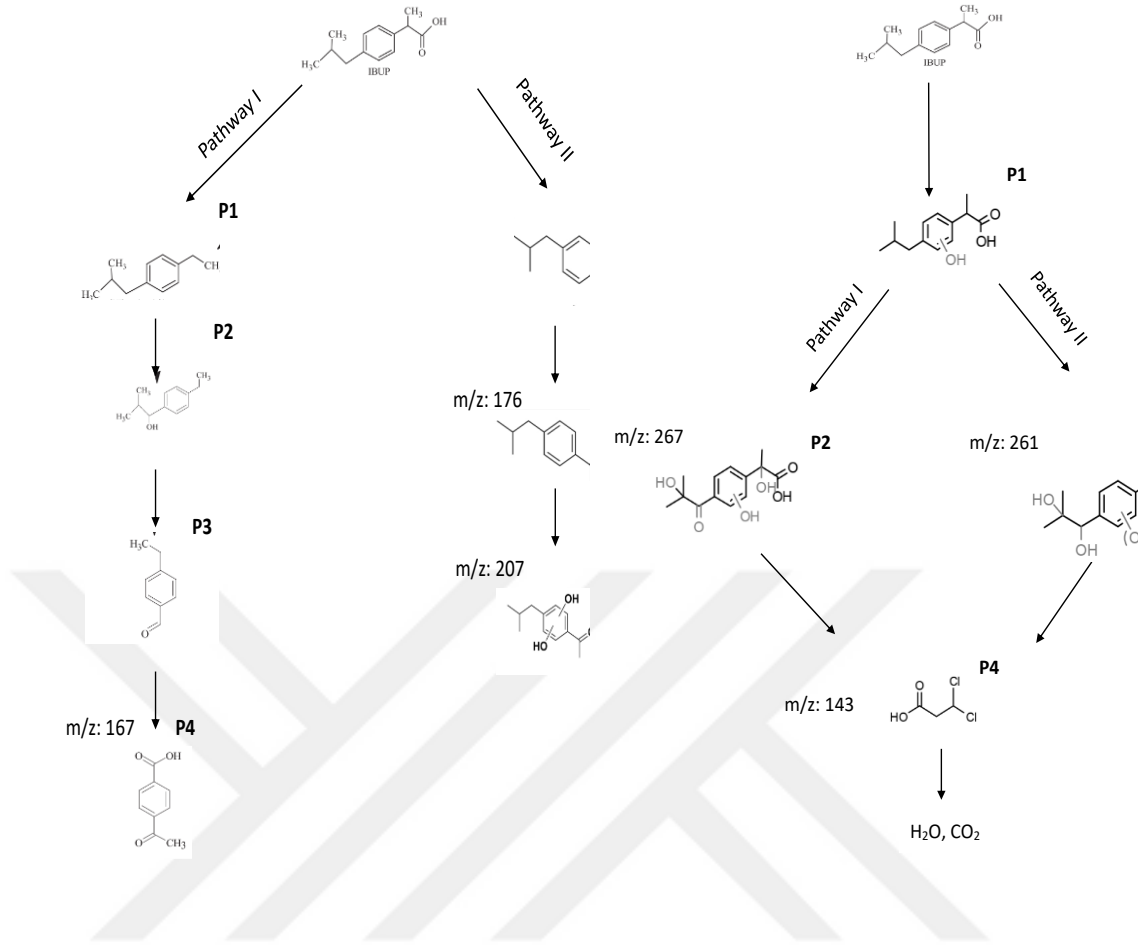


Şekil 5.34. İbuprofen içeren atıksuya ait başlangıç (a); BFO/h-BN (b) ve MFO/h-BN (c) katalizörleri ile 120 dk sonunda GC-MS spektrumları

İbuprofen içeren atık suyun fotokatalitik bozunma mekanizmasının belirlenmesi için GC-MS analizi gerçekleştirilmiştir. BFO/h-BN katalizörü için *mekanizma I'* de (Şekil 5.36(a)), 161, 168, 134 m/z değerlerine sahip olası yan ürünler sırasıyla; hidroksilasyon, dekarboksilasyon ve 2-propanol grubunun kaybı ile oluşmuştur. Ardından, 134 m/z değerindeki ara ürün molekülünün oksidasyonu ile P4 (m/z=167) ürünü oluşmuştur [141]. Bir diğer katalitik *mekanizma II'* de ise; boşlukların oksidasyonu ile benzil radikali P5 ürünü oluşturmakta ve ardından ibuprofenin birincil fotokimyasal ürünlerinden olan 4-izobütilasetofenona (P6, 176 m/z) dönüşmektedir [141]. Mekanizmanın son basamağı olarak, P6 ürününe iki oksijen atomunun eklenmesi ile m/z = 207 değerine sahip P7 oluşmaktadır [142].

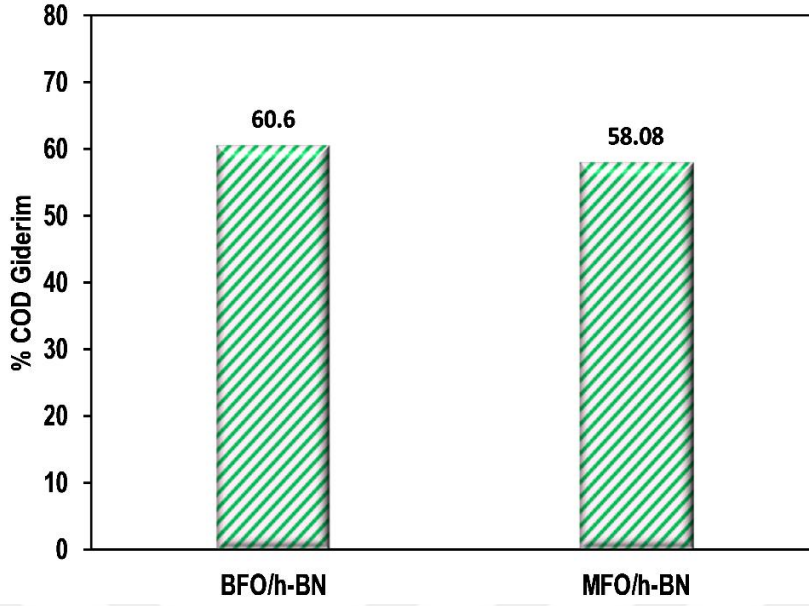


Şekil 5.35. İbuprofen içeren atıksuya ait başlangıç (a); BFO/h-BN (b) ve MFO/h-BN (c) katalizörleri ile 120 dk sonunda HPLC spektrumları



Şekil 5.36. İbuprofen içeren atıksuyun BFO/h-BN (a) ve MFO/h-BN (b) katalizörleri ile bozunum mekanizması

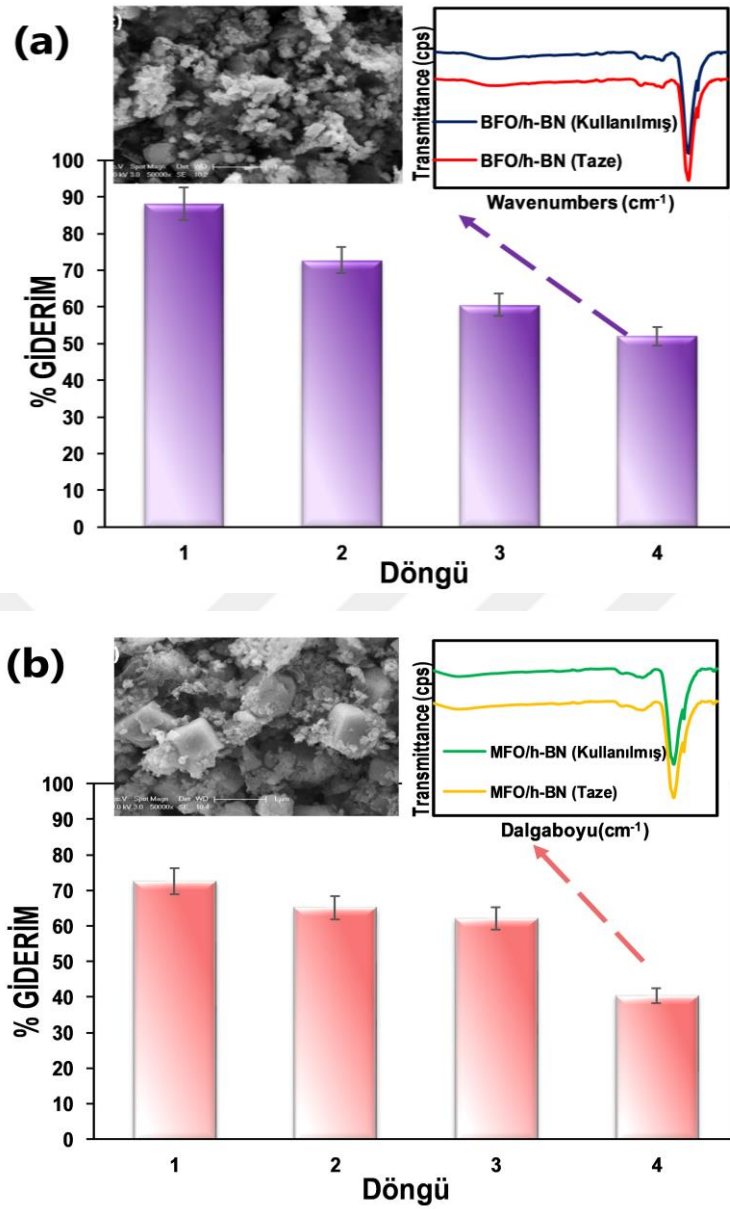
Hetero yapılı fotokatalizörlerin pratikte kullanılma kapasitelerini doğrulamak için, degradasyon reaksiyonlarından sonra kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerleri ölçülmüştür (Şekil 5.37). Sonuçlara göre, KOİ giderim oranları BFO/h-BN ve MFO/h-BN için sırasıyla %60.6 ve %58.0 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.37. Katalitik aktivite sonrası BFO/h-BN ve MFO/h-BN katalizörlerine ait atıksu KOİ giderim performansları

5.1.2.8. Tekrar kullanılabilirlik deneyleri

Fotokatalizörlerin birden fazla katalitik reaksiyonda tekrar kullanılabilir olmaları; ekonomik açıdan önemlidir. Bu nedenle; görünür ışık altında kullanılan katalizörler için döngü deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her döngünün sonunda, kalan antibiyotik çözeltisinin konsantrasyonu spektrofotometre ile ölçüldükten sonra bir sonraki deney için taze tetrasiklin çözeltisi eklenerek konsantrasyon yeniden 10 mg/L'ye ayarlanmıştır. Şekil 5.38(a)'da gösterildiği gibi, BFO/h-BN ile ilk reaksiyonda TC giderimi %88.0 iken, dördüncü reaksiyonda degradasyon oranı %52'ye düşmüştür. MFO/h-BN için ise (Şekil 5.38(b)); birinci döngüde %72.5 olan giderim yüzdesi, üçüncü döngüde %62'ye; beşinci döngüde ise belirgin şekilde %32'ye düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 5.38. BFO/h-BN (a) ve MFO/h-BN (b) katalizörlerine ait tekrar kullanılabilirlik deneyleri

Katalitik degradasyon verimlerindeki düşüş; reaksiyon sırasında oluşan, katalizör yüzeyindeki reaktif bölgelere adsorbe olarak bloke olmalarına sebep olan ve TC yan ürünlerinden kaynaklanmaktadır. Belirtilen yan ürünler, “5.1.2.7 Yan ürünlerin ve giderim mekanizmasının belirlenmesi” bölümünde gerçekleştirilen GC–MS analizi ile tespit edilmiştir. Diğer yandan, döngü deneyleri sonrasında kullanılan katalizörlerin morfolojik ve yüzey fonksiyonel özellikleri SEM ve FTIR analizleri ile incelenmiştir. Kullanılan katalizörlerin FTIR spektrumunda pik yoğunluklarında ihmal edilebilir seviyede düşüş gözlenmiş ve fotokatalizörlerin yüzey fonksiyonel gruplarının

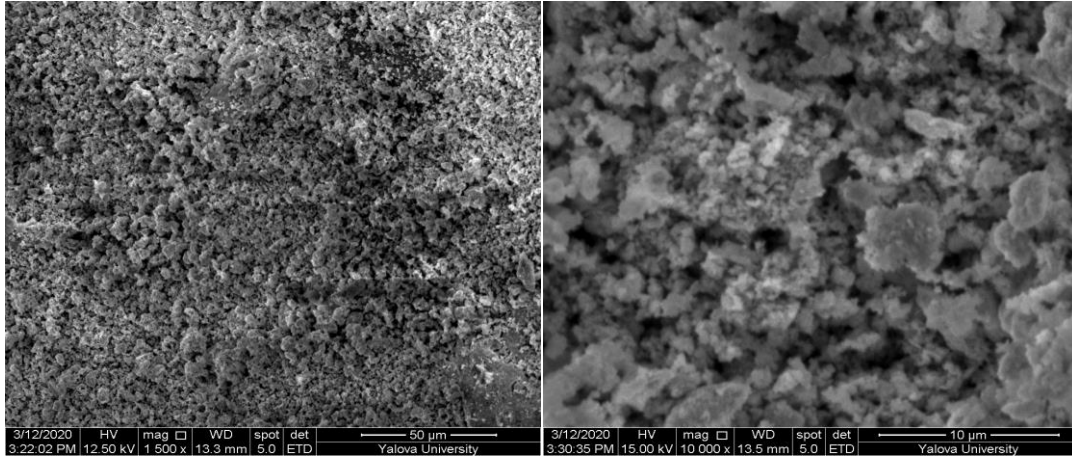
dördüncü döngü sonrasında da aktif olduğu kanısına varılmıştır. Diğer yandan; kullanılan numunelerin SEM görüntülerinin taze katalizörler ile benzer olması morfolojik yapıda aktivite sonrası bir değişim olmadığını göstermiştir.

5.2. BNQDs/Perovskit katalizörleri ile ilgili çalışmalar

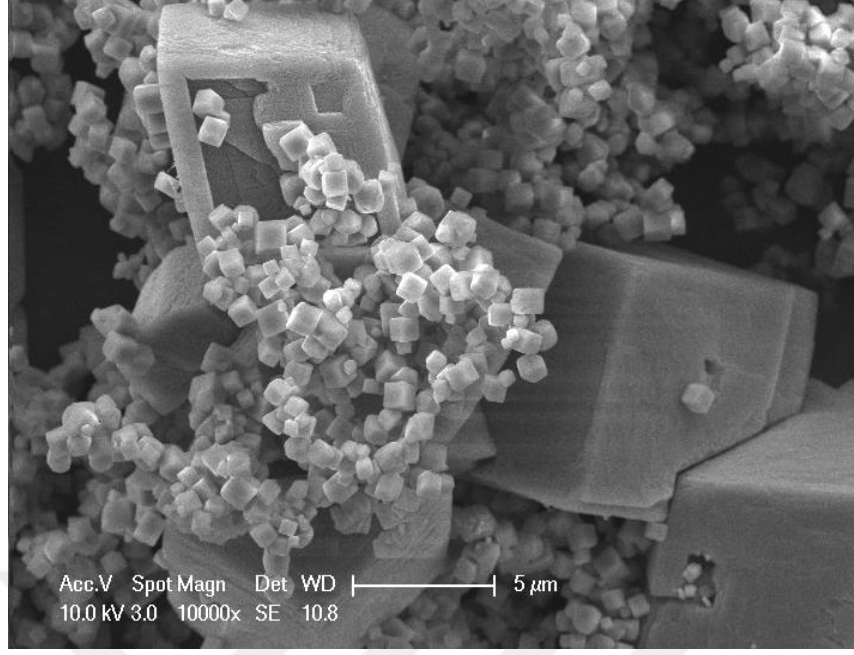
5.2.1. Karakterizasyon Sonuçları

5.2.1.1. SEM–EDS analizleri

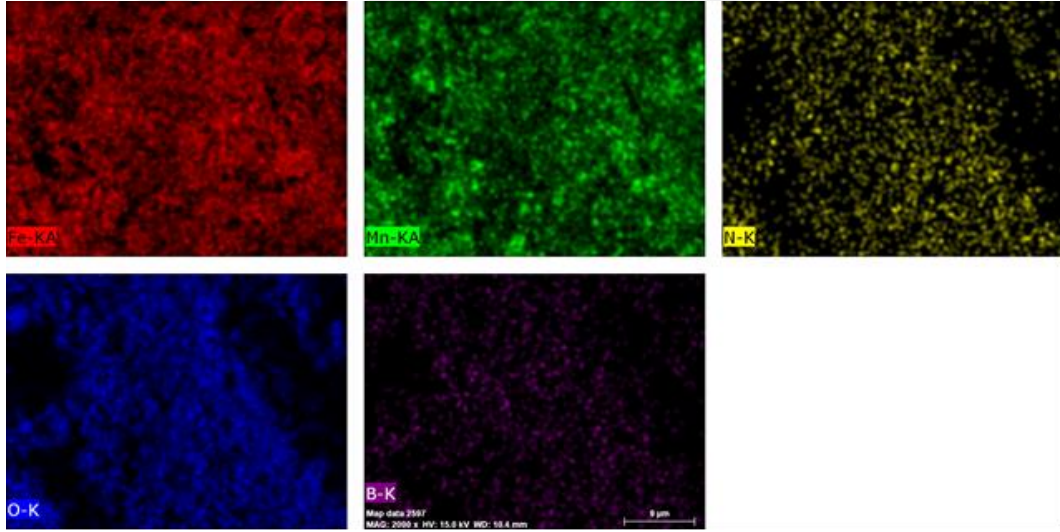
Sentezlenen saf BNQDs yapısının ve BNQDs katkılı perovskit katalizörlerin morfolojik özellikleri SEM görüntüleme tekniği ile; elementel içerikleri ise EDS analizi ile incelenmiştir. Daha önce, “5.1.1.1 SEM-EDS analizleri” başlığında incelendiği üzere; saf BFO katalizörü düzensiz ve gözenekli bir yapı sergilemiş; BFO/BNQDs katalizörü için de benzer morfoloji gözlenmiştir (Şekil 5.39). Diğer yandan; kübik kristal yapı sergileyen saf MFO’nun da BNQDs ilavesinden sonra yapısal şeklinin değişmediği gözlenmiştir (Şekil 5.40). MFO/BNQDs katalizörüne ait haritalama görüntüleri (Şekil 5.41); bor ve azot atomlarının MFO yapısına homojen bir şekilde dağıldığı gözlenerek impregnasyon işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermiştir.



Şekil 5.39. BFO/BNQDs yapısına ait SEM görüntüleri

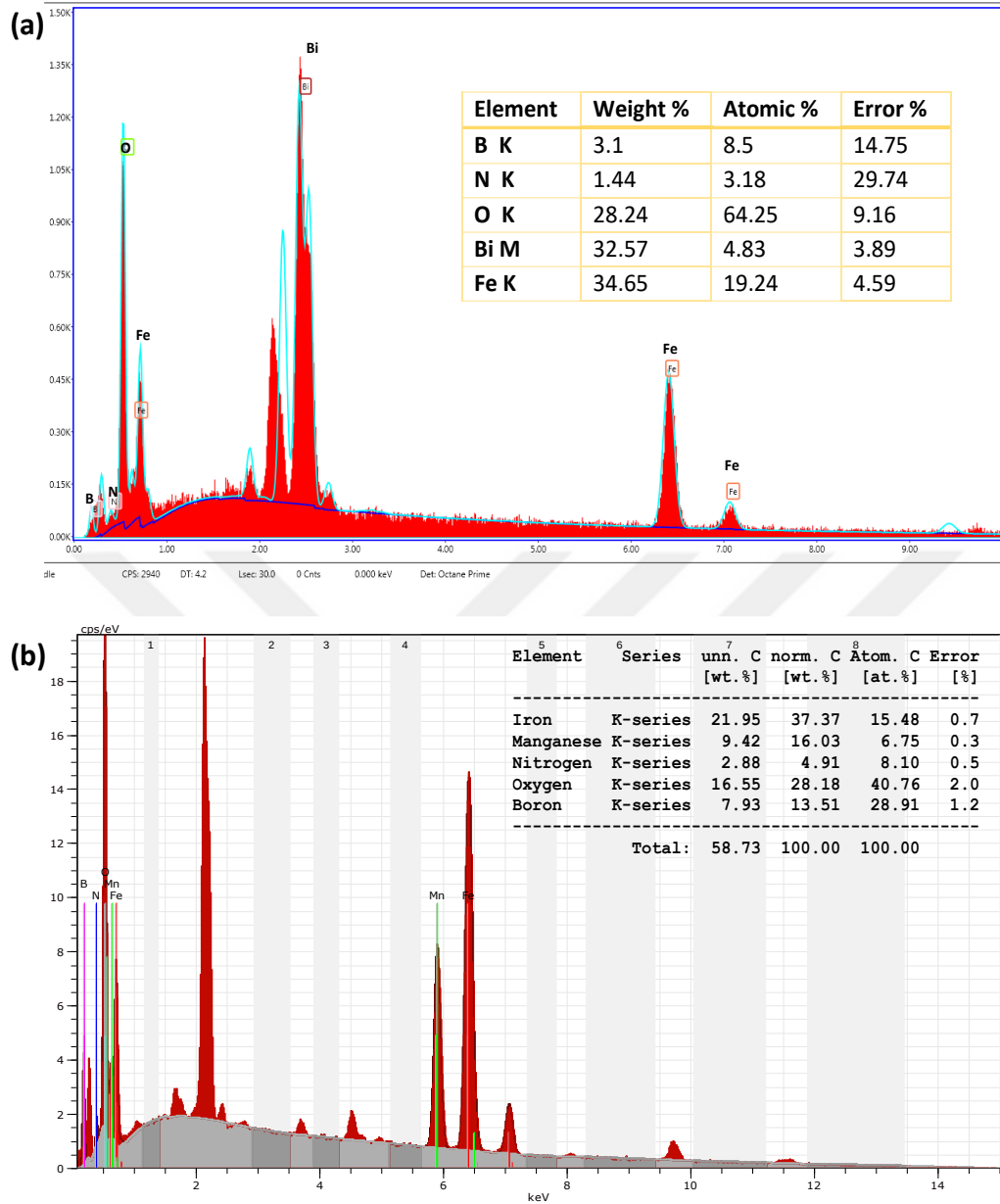


Şekil 5.40. MFO/BNQDs yapısına ait SEM görüntüsü



Şekil 5.41. MFO/BNQDs katalizörüne ait SEM haritalama görüntüleri

BFO/BNQDs heteroyapısına ait EDS elementel analiz incelendiğinde (Şekil 5.42(a)); yapıdaki Bi, Fe ve O elementlerine ek olarak B, N atomlarının gözlenmesi BNQDs ilavesinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. B ve N atomlarının ağırlık oranı sırasıyla %3.1 ve %1.4 olarak belirlenmiştir. MFO/BNQDs katalizörünün EDS spektrumunda (Şekil 5.42(b)); sırasıyla %16.0, %37.3, %28.1, %13.5 ve %4.9 ağırlık oranlarıyla Mn, Fe, O, B ve N elementleri saptanmıştır.

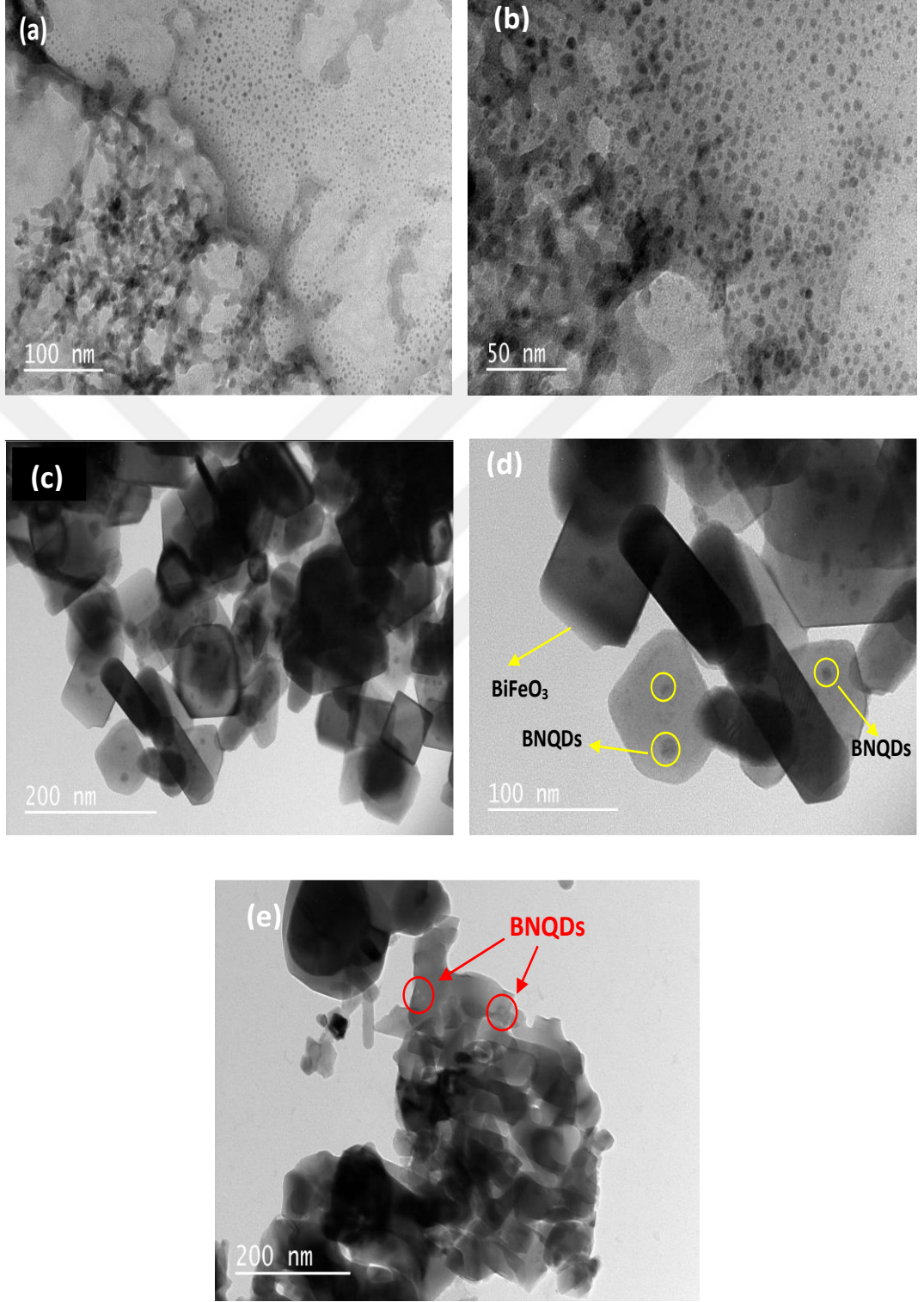


Şekil 5.42. BFO/BNQDs (a) ve MFO/BNQDs (b) yapılarına ait EDS spektrumları

5.2.1.2. TEM analizi

BNQDs/perovskit yapılarındaki kuantum noktaların varlığını gözlemlemek amacıyla saf BNQDs, BFO/BNQDs ve MFO/BNQDs katalizörlerin TEM görüntüleri elde edilmiştir. BFO/BNQDs için elde edilen görüntülerde (Şekil 5.43); küresel şekildeki kuantum noktaların boyutlarının 2–4.5 nm aralığında olduğu görülmüştür. Ayrıca bu yapıların, kübik BFO yüzeyi üzerinde koyu noktalar olarak düzgün bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir. MFO/BNQDs katalizörüne ait TEM görüntüsünde ise; MFO

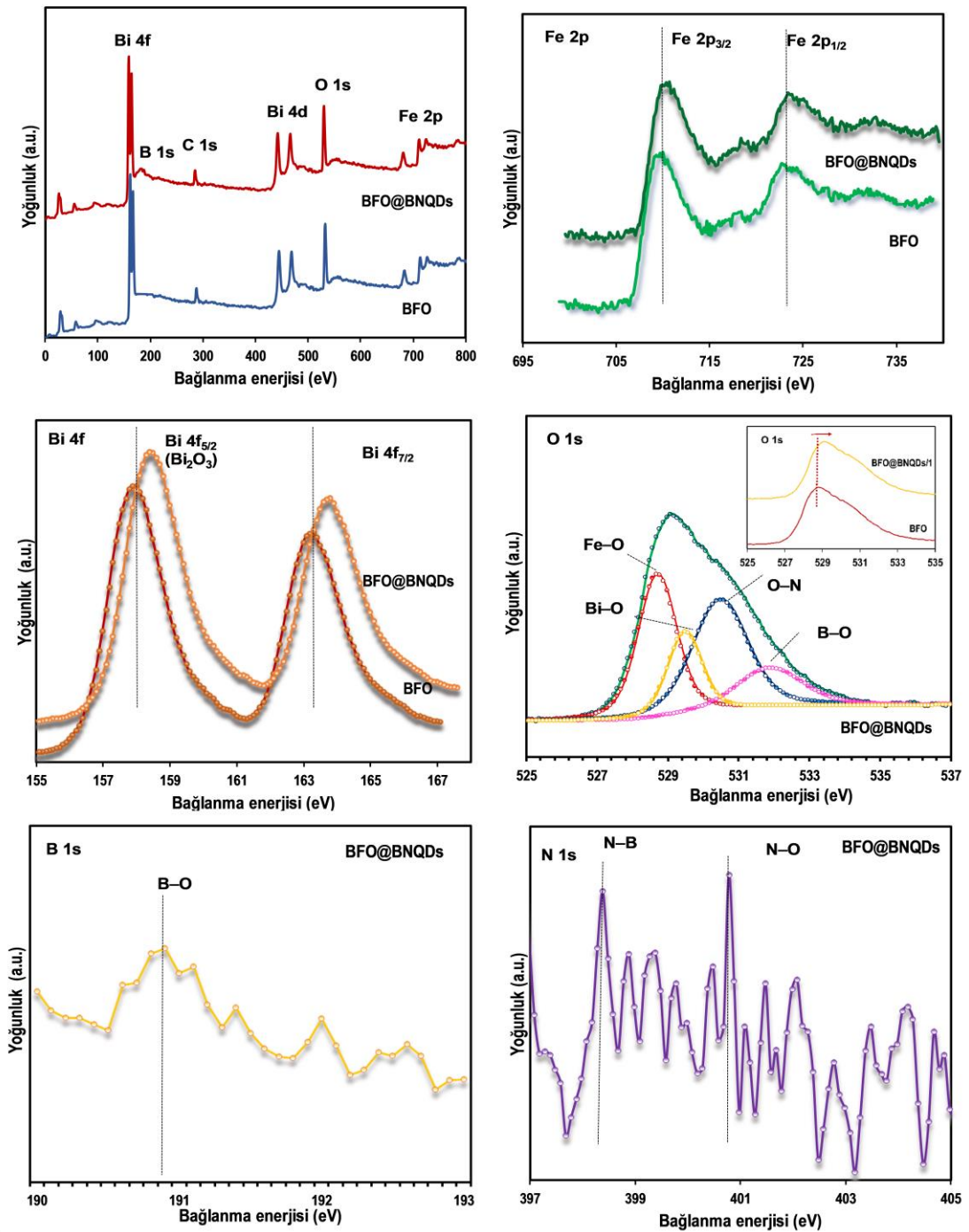
kübik yapısının korunduğu ve kuantum noktalarının etkili bir şekilde yapıya eklendiği görülmüştür.



Şekil 5.43. BNQDs (a,b); BFO/BNQDs (c,d) ve MFO/BNQDs (e) katalizörlerine ait TEM görüntüleri

5.2.1.3. XPS analizi

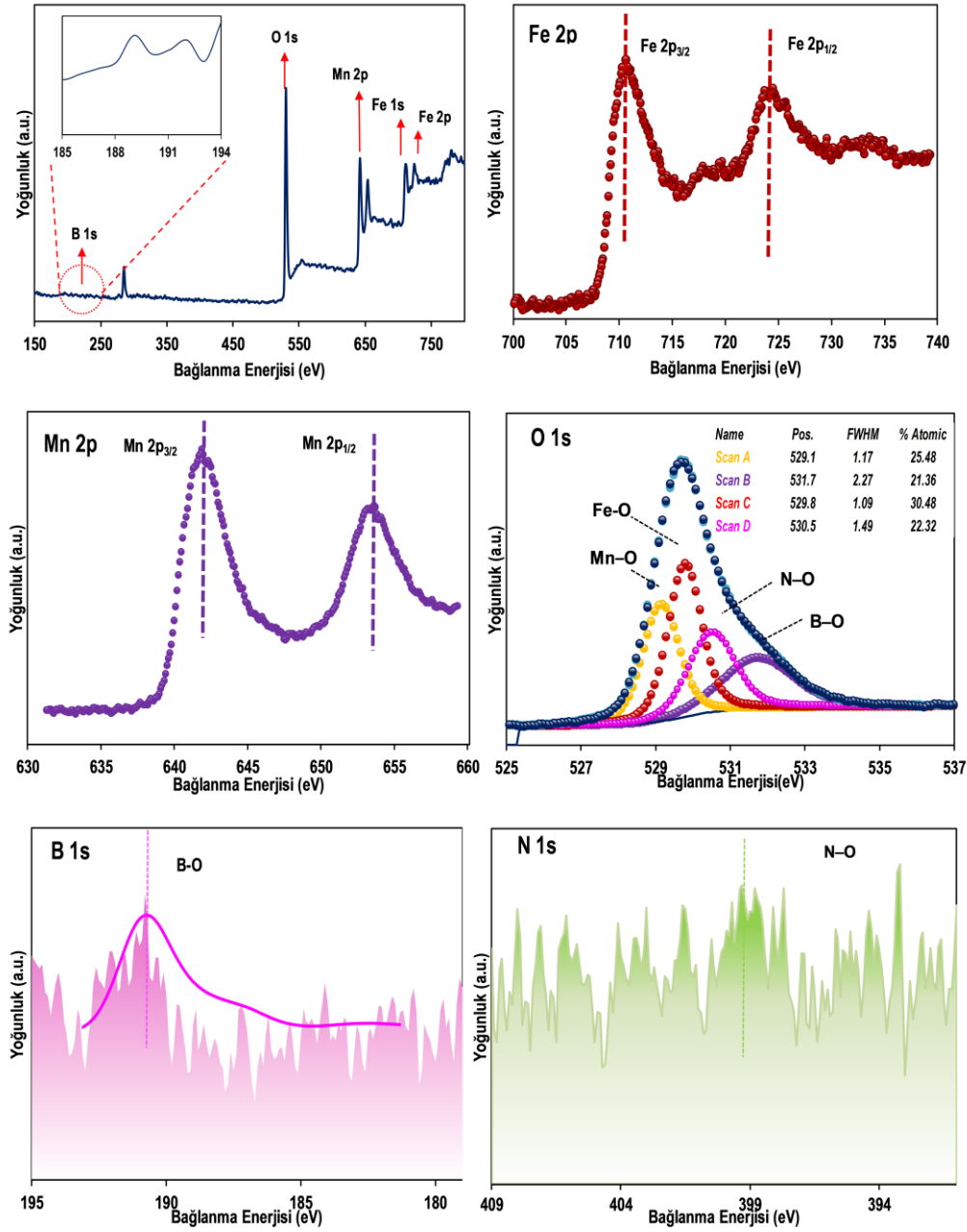
Hetero yapıdaki fotokatalizörlerin kimyasal bağlanma durumları ve yüzey elementel bileşimleri, XPS ölçümleri ile analiz edilmiştir. Saf BFO ve BFO/BNQDs/1 katalizörlerinin spektrumları incelendiğinde, perovskit yapısındaki Bi, Fe ve O elementleri görülmüştür (Şekil 5.44). Hem saf BFO hem de BFO/BNQDs/1 örnekleri için; Bi 4f spektrumunda, sırasıyla Bi 4f_{7/2} ve Bi 4f_{5/2}'ye ait olduğu bilinen 158.38 ve 163.68 eV değerlerinde bulunan Bi³⁺ orbitalinin varlığına işaret eden iki pik gözlenmiştir [143]. Fe 2p spektrumu ise; sırasıyla Fe 2p_{3/2} ve Fe 2p_{1/2} orbitallerine ait sırasıyla 710.68 eV ve 723.58 eV merkezli iki belirgin pik göstermiştir [144]. BFO/BNQDs/1 numunesinin spektrumunda ise; ek olarak, B atomuna ait pik belirlenmiştir. Öte yandan, BFO/BNQDs/1 katalizörüne ait Bi 4f ve Fe 2p spektrumlarında, saf BFO'ya ait karakteristik pikler yüksek bağlanma enerjilerinde gözlenmiştir. Pik pozisyonlarındaki bu değişim, BNQDs yapısının varlığı nedeniyle elektron transferinin meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 5.44'te gösterildiği gibi N 1s spektrumunda; 398.3 eV ve 400.7 eV'de görülen pikler sırasıyla N–B ve N–O bağlarını gösteren bağlanma enerjileri olarak tanımlanmıştır [8,48]. Ayrıca, B 1s spektrumu, sırasıyla 191 eV ve 192 eV'lik bağlanma enerjileri B–O ve B–N bağlarını göstermektedir [8]. B atomları için N'nin yüksek afinitesinin sonucu olarak oluşan N ile B bağına ait piklerin gözlemlenmesi; yapıdaki BNQDs varlığına işaret etmektedir [118]. Saf BNQDs için karakteristik B–N bağının bağlanma enerjisinin 191.3 eV'de bulunduğu bilinmektedir [54]. Hetero yapıda ise B–N bağına ait bağlanma enerjisinde pozitif kayma görülmesi; BFO ve BNQDs yapıları arasında güçlü bir etkileşim olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, BFO/BNQDs/1 katalizörüne ait O 1s spektrumunda gözlemlenen ana pik noktasının BFO'ya kıyasla daha yüksek bağlanma enerjisinde ölçülmüş olması da; BFO ve BNQDs yapıları arasındaki güçlü kimyasal ilişkiyi göstermiştir. Ayrıca, O 1s spektrumu sırasıyla Fe–O, Bi–O, O–N ve B–O bağlarına işaret eden 528.7, 529.49, 530.48 ve 531.89 eV enerjilerinde görülen piklere bölünmüştür [99,118,145,146]. B ve N atomlarının oksijen ile yaptığı bağlar; BNQDs yapısının oksijen atomları aracılığıyla BFO ile elektronik olarak etkileşim sağlayarak BFO yapısına etkin katkılандığını göstermiştir.



Şekil 5.44. BFO/BNQDs/1 katalizörüne ait XPS spektrumları

MFO/BNQDs/0.5 katalizörüne ait XPS spektrumları Şekil 5.45’de gösterilmektedir. BNQDs ve MFO yapılarına ait Mn, Fe, O, B elementleri tespit edilmiştir. MFO/BNQDs yapısına ait Mn 2p spektrumunda, 641 ve 652.9 eV’de görülen pikler, sırasıyla Mn atomlarının Mn 2p_{3/2} ve Mn 2p_{1/2} orbitallerini işaret etmektedir [125]. Fe 2p spektrumunda, sırasıyla Fe 2p_{3/2} ve Fe 2p_{1/2}’ye ait olan 711 ve 724 eV bağlanma

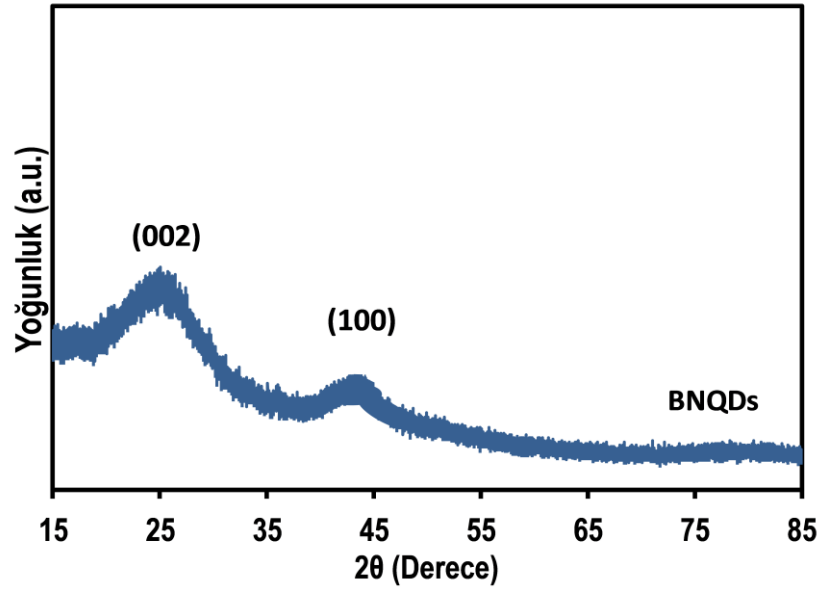
enerjilerinde iki karakteristik pik elde edilmiştir [110]. O 1s'e ait yüksek çözünürlüklü spektrumda; sırasıyla Mn–O, B–O, Fe–O ve N–O bağlarına karşılık gelen 529.1, 531.7, 529.8 ve 530.5 eV değerlerinde bulunan dört pik gözlenmiştir. N–O (%22.3) ve B–O (%21.3) bağları ayrıca MFO yapısı üzerinde BNQDs varlığını göstermiştir [107,118,146,147]. Ren ve ark., B–O ve N–O gibi tespit edilen kimyasal bağların Bi_2MoO_6 ve BNQDs arasındaki ara yüzeydeki yük transferini desteklediğini bildirmişlerdir [8].



Şekil 5.45. MFO/BNQDs yapısına ait XPS spektrumları

5.2.1.4. XRD analizi

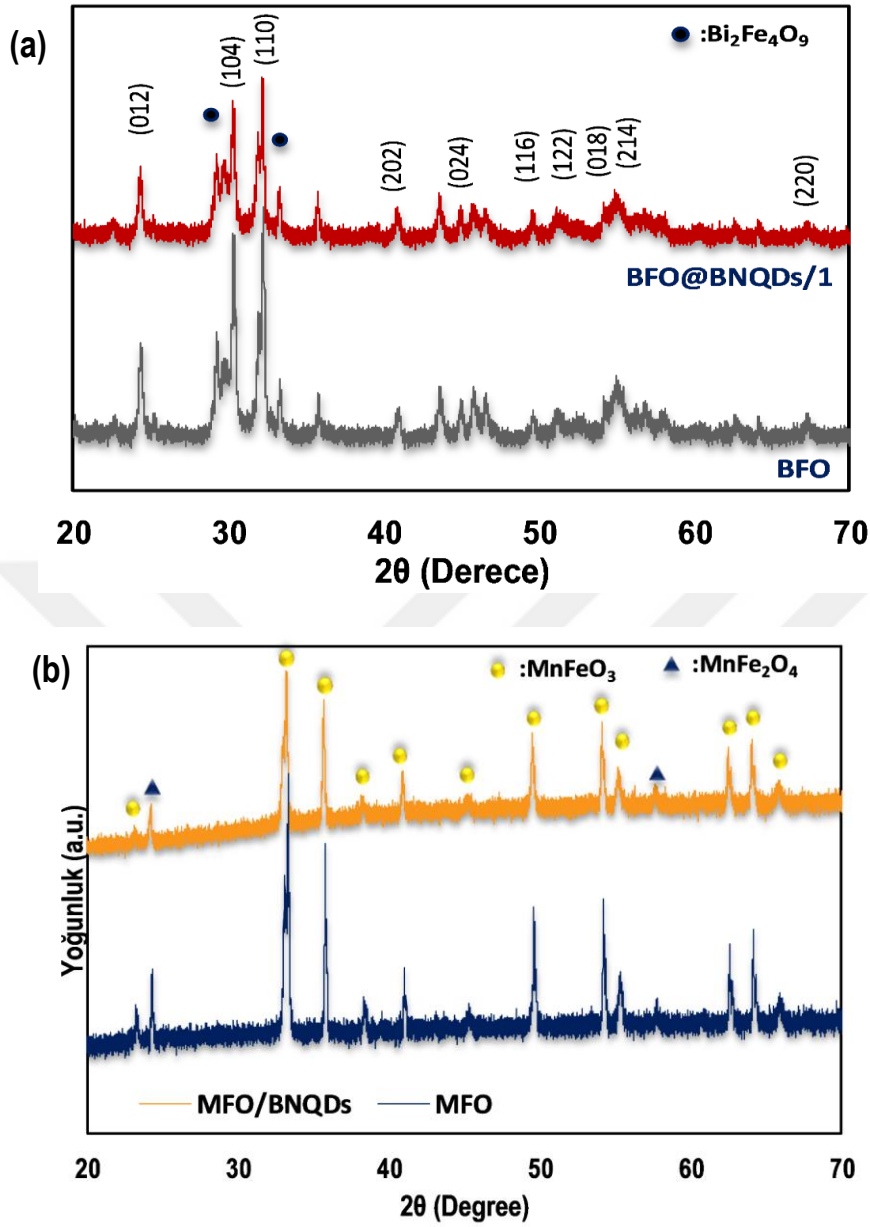
Sentezlenen BNQDs/perovskit numunelerin kristal faz özelliklerini karakterize etmek için X-ışını kırınım sonuçları elde edilmiştir. BNQDs spektrumunda (Şekil 5.46), h-BN'ye ait karakteristik iki pik gözlenmiştir. 25°'deki pik (002) hekzagonal faz düzlemini işaret ederken; 42°'deki nispeten düşük yoğunluğa sahip pik ise (100) hekzagonal bor nitrür düzlemine karşılık gelmektedir [114,148].



Şekil 5.46. Saf BNQDs yapısına ait XRD spektrumu

BFO ve BFO/BNQDs/1 yapısına ait XRD spektrumunda (Şekil 5.47(a)), “5.1.1.5. XRD analizi” bölümünde belirtildiği gibi BiFeO_3 'ün rombohedral kristal düzlemlerinde olduğu tespit edilmiştir. BNQDs katkılandırılmasından sonra hetero yapıya ait spektrumda bor nitrürün karakteristik piklerinin gözlenmemesi; yapıdaki kuantum noktaların düşük oranda olmasından kaynaklanmaktadır. Ek olarak; BNQDs ilavesinden sonra BiFeO_3 'ün kristal yapısının bozulmadığı görülmüştür.

MFO ve MFO/BNQDs/0.5 katalizörlerine ait XRD sonuçları Şekil 5.47(b)'de gösterilmektedir. Daha önce “5.1.1.5. XRD analizi” bölümünde belirtildiği gibi; saf MnFeO_3 kübik kristal düzleminde bulunmaktadır. BFO/BNQDs yapısı ile benzer şekilde, BNQDs miktarının nispeten düşük oranı nedeniyle hetero yapıda bor nitrüre ait pik gözlemlenmemiştir ve bu da kristal yapının bozulmadığını göstermektedir.



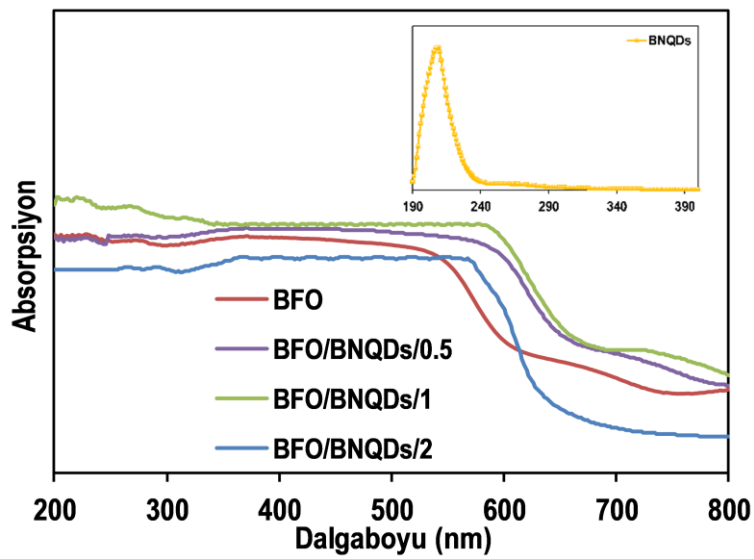
Şekil 5.47. BFO ve BFO/BNQDs (a); MFO ve MFO/BNQDs (b) katalizörlerine ait XRD spektrumları

5.2.1.5. Optik özellikler

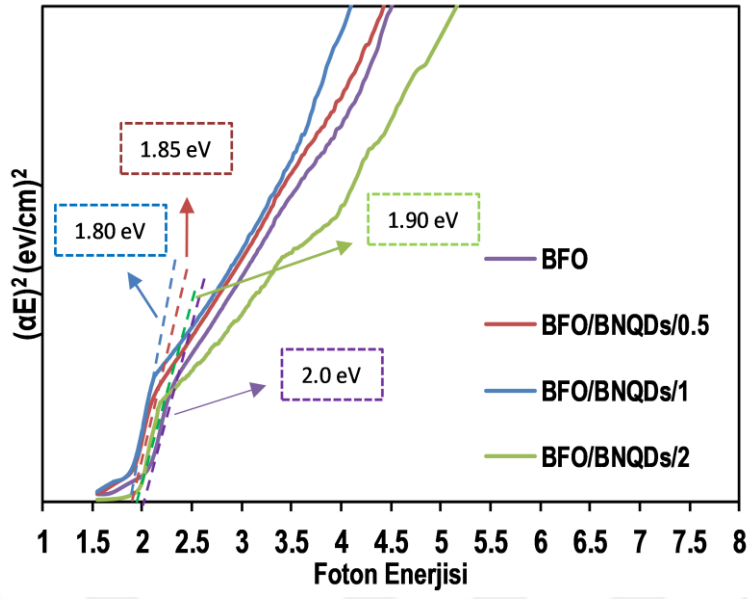
Fotokatalizörlerin optik özelliklerinin incelenmesi amacıyla UV-vis DRS spektrumları elde edilmiştir. Şekil 5.48’de gösterildiği gibi, BNQDs yapısının maksimum absorpsiyon dalga boyu 210 nm olarak ölçülmesi literatürdeki çalışmalarla örtüşmektedir [8,56]. Saf BFO numunesi, yaklaşık 660 nm bölgesinde absorpsiyon sergilemekte ve bu sonuç, görünür ışık aralığında gelişmiş bir uyarılma performansı olduğunu göstermektedir. Yapıya BNQDs eklenmesi, BFO’nun görünür ışığa yanıt aralığını yaklaşık 710 nm’ye kadar genişletmiştir. BFO/BNQDs/0.5 ve

BFO/BNQDs/1 numunelerinin ışık absorpsiyon kapasiteleri, önemli ölçüde iyileşerek görünür ışığın kullanımını arttırmıştır. BFO/BNQDs/2 numunesine ait absorbans eğrisi ise, saf BFO ile benzer bulunmuştur. Bu durum; yapıya ilave edilen fazla BNQDs'un perovskitin optik özelliklerini olumlu etkileyemeyeceğini ortaya koymaktadır. Hetero yapıdaki katalizörlerin bant aralığı enerjilerini hesaplamak için Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılmıştır (Denklem 5.1) ve sonuçlar Şekil 5.49'da gösterilmiştir. BFO, BFO/BNQDs/0.5, BFO/BNQDs/1 ve BFO/BNQDs/2 katalizörleri için bant aralığı enerjileri sırasıyla 2.0, 1.85, 1.80 ve 1.9 eV olarak hesaplanmıştır. Saf BFO'nun bant aralığı enerjisinin, BNQDs katkılılandırılması ile düşürüldüğü gözlenmiştir ve bu da; daha etkin görünür ışın absorpsiyonu sağlamaktadır. Böylelikle, BNQDs dâhil edilmesiyle perovskitlerin fotokatalitik performanslarının artması beklenmektedir.

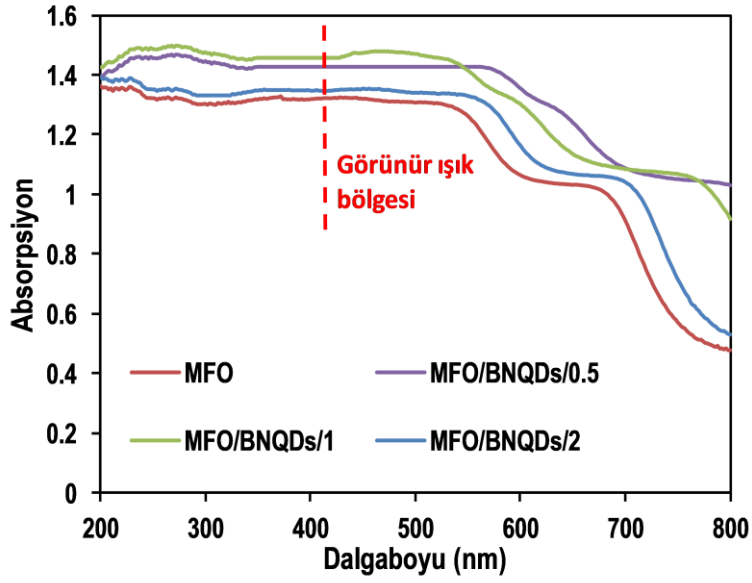
MFO ve MFO/BNQDs katalizörlerine ait UV-vis DRS sonuçları incelendiğinde; yapıya BNQDs eklenmesinin MFO'nun görünür ışık absorpsiyon kapasitesini arttırdığı gözlenmiştir (Şekil 5.50). MFO, MFO/BNQDs/0.5, MFO/BNQDs/1, MFO/BNQDs/2 katalizörleri için bant aralığı değerleri sırasıyla 1.6, 1.5, 1.55 ve 1.6 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.51). MFO/BNQDs/0.5 fotokatalizörünün diğer katalizörlerden nispeten daha dar bir bant aralığı değerine sahip olması nedeniyle; fotokatalitik performansının diğer numunelere kıyasla daha yüksek olması beklenmektedir.



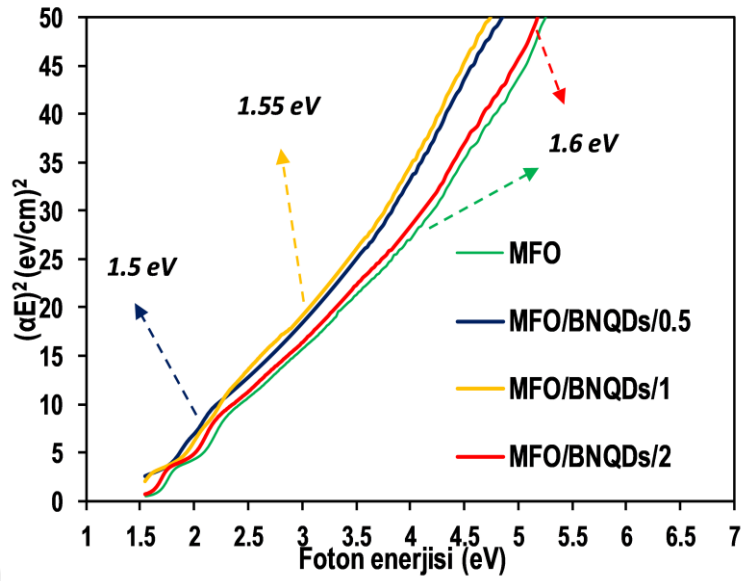
Şekil 5.48. BFO ve BFO/BNQDs katalizörlerin UV-vis DRS spektrumları



Şekil 5.49. BFO ve BFO/BNQDs katalizörlerin Tauc eğrileri

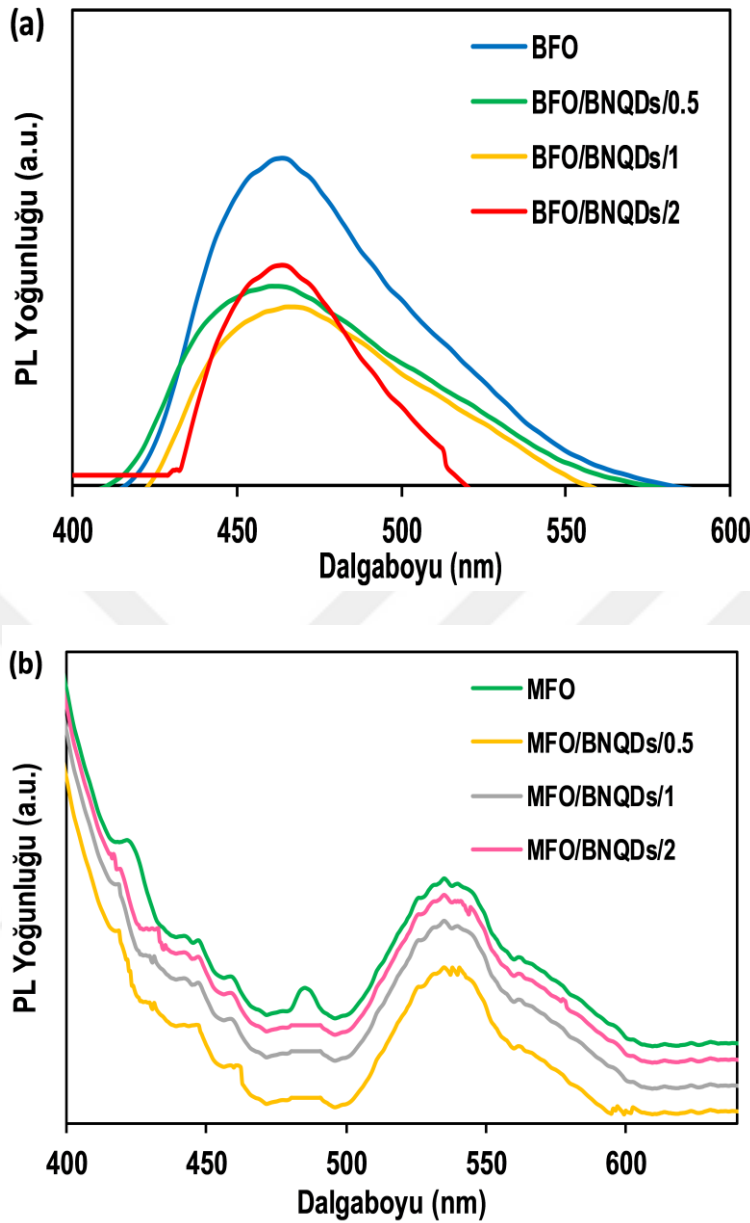


Şekil 5.50. MFO ve MFO/BNQDs katalizörlerine ait UV-vis DRS spektrumları



Şekil 5.51. MFO ve MFO/BNQDs katalizörlerine ait Tauc eğrileri

Elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon hızlarının belirlenmesi amacıyla fotoluminesans (PL) analizleri gerçekleştirilmiştir. Düşük PL yoğunluğu, e^-/h^+ çiftlerinin daha yüksek ayrılma kapasitesini ve dolayısıyla daha iyi fotokatalitik performansı ifade etmektedir. Şekil 5.52(a)'da, 366 nm'lik bir uyarma dalga boyunda katalizörlerin PL eğrilerini göstermektedir. Saf BFO ile karşılaştırıldığında; yapıya BNQDs eklenmesi ile PL yoğunluklarının azaldığı gözlenmiş ve bu da; kuantum noktaların boşlukları yakalama özelliğinden kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır. BNQDs yapısındaki negatif yüklü hidroksil grupları boşlukları yakalama özelliğine sahiptir ve böylelikle; foto-uyarılmış yüklerin rekombinasyonunu engellemektedir [8]. BFO/BNQDs/1'in diğer numunelere kıyasla daha düşük rekombinasyon oranına sahip olduğu görülmektedir ve bu katalizörün; e^-/h^+ çiftlerinin etkin ayırma kapasitesi sayesinde üstün katalitik aktivite sergilemesi beklenmektedir. Bununla birlikte, yapıdaki BNQDs oranının artması elektron-boşluk çiftlerinin ayırma verimliliğinde bir azalmaya neden olduğu ve BFO/BNQDs/2 numunesi için BFO/BNQDs/0.5 ve BFO/BNQDs/1'e kıyasla PL yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.52. BFO/BNQDs (a) ve MFO/BNQDs (b) katalizörlerine ait PL spektrumları

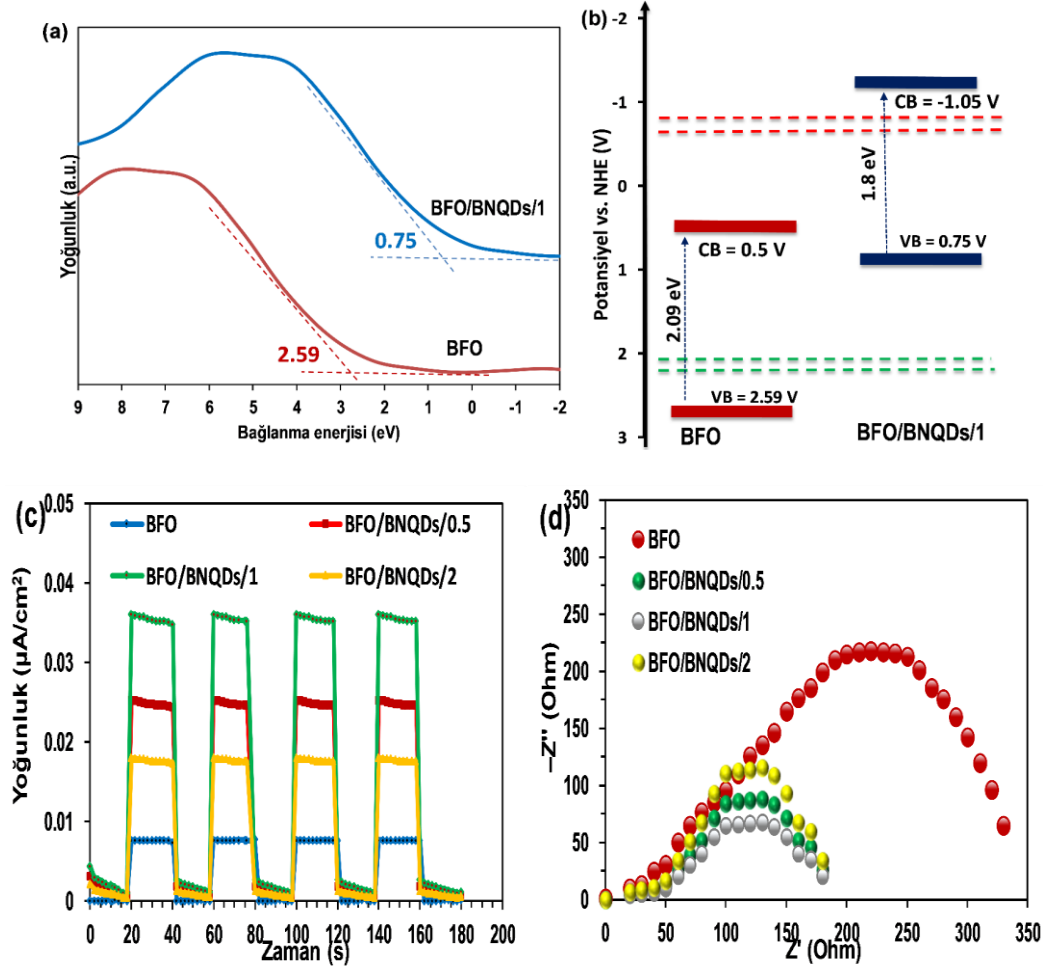
MFO/BNQDs katalizörü için Şekil 5.52(b)'de gösterildiği gibi, BNQDs katkılı katalizörler daha düşük PL yoğunlukları sergilemiştir, bu da kuantum noktaların yük ayırıcı olarak hareket etmesi ve rekombinasyonu engellemesi şeklinde açıklanabilir. MFO/BNQDs/0.5 numunesine ait PL yoğunluğunun, saf MFO, MFO/BNQDs/2 ve MFO/BNQDs/1 katalizörlerinden çok daha düşük olduğu görülmüştür ve e^-/h^+ çiftlerinin rekombinasyon hızlarının daha etkin düşürüldüğü kanısına varılmıştır. Bu nedenle, MFO/BNQDs/0.5 katalizörün daha üstün foto-Fenton katalitik aktivite sergileyeceği beklenilmektedir.

Katalizörlerin değerlik bant potansiyellerindeki değişimler XPS spektrumları kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 5.53(a)). BFO/BNQDs yapısının değerlik bant potansiyeli 0.75 eV ve iletkenlik bant potansiyeli -1.05 eV olarak hesaplanmıştır. Bant diyagramında gösterildiği gibi (Şekil 5.53(b)); hetero yapıdaki katalizörün CB değerinin, saf BFO'ya (CB = 0.5 eV) kıyasla negatif olması; hızlandırılmış elektron transferi hızına bağlanmıştır [149,150].

Elektron-boşluk çiftlerinin hareket kapasiteleri fotokatalitik reaksiyonlarda önemli bir faktördür. Sentezlenen katalizörlerin foto-elektrokimyasal davranışını incelemek amacıyla fotoakım ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, fotoakım, foto-uyarılmış e^-/h^+ çiftlerinin ayrılması ve elektrotlara aktarılmasıyla meydana gelmektedir. Şekil 5.53(c); sabit bir potansiyelde dört döngü için saf BFO, BFO/BNQDs/0.5, BFO/BNQDs/1 ve BFO/BNQDs/2 numunelerine ait fotoakım sonuçları gösterilmektedir. BNQDs ile katkılanmış fotokatalizörlerin saf numuneden daha yüksek akım yoğunluğu göstermiş ve bu da foto-uyarılmış elektronların ve boşlukların daha uzun ömürlü olduğuna atfedilmektedir.

EIS analizi, foto-uyarılmış e^-/h^+ çiftlerinin transfer kapasitelerini incelemek için elde edilmiştir (Şekil 5.53(d)). Hetero yapıdaki katalizörlerinin Nyquist dairesinin ark yarıçapının, saf perovskite kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum; foto-uyarılmış elektron ve boşlukların taşınması için daha düşük yük transfer direncine ve daha büyük iletkenliğe sahip olduğunu göstermiştir ve BNQDs eklenmesinin perovskit katalizörün elektrokimyasal özelliklerini de iyileştirdiği kanısına varılmıştır. Ayrıca, BFO/BNQDs/1 katalizörü, diğer numunelere kıyasla daha yüksek fotoakım yoğunluğu ve daha küçük ark yarıçapı sergilemiştir. BFO/BNQDs katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları incelendiğinde; BFO/BNQDs/1 numunesi optimum olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.54(a)'da gösterildiği gibi; MFO/BNQD/0.5 katalizörünün değerlik bant potansiyeli 0.75 eV ve iletkenlik bant potansiyeli -0.75 eV olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bant potansiyelleri (Şekil 5.54(b)), fotokatalitik reaksiyon mekanizmasının açıklanmasında kullanılmıştır.

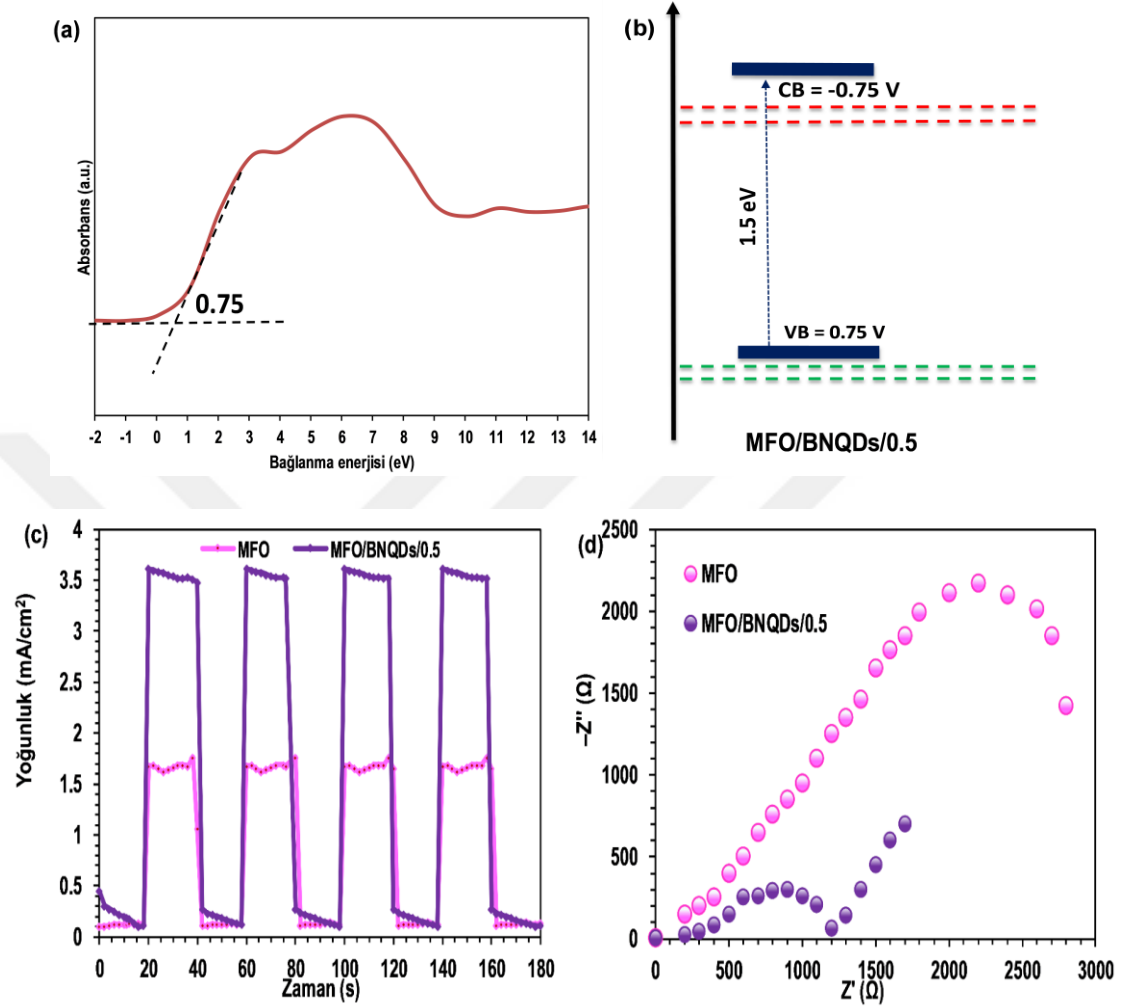


Şekil 5.53. BFO/BNQDs katalizörlerine ait XPS–VB spektrumu (a); bant potansiyelleri (b); fotoakım eğrileri (c) ve Nyquist eğrileri (d)

Şekil 5.54(c)'de, MFO/BNQD/0.5 numunesinin saf MFO'dan daha yüksek fotoakım yoğunluğu sergilediği görülmektedir. PL sonuçları ile uyumlu olarak, artan fotoakım yoğunluğu ile BNQDs ilavesinin e^-/h^+ çiftlerinin ayrılmasını ve transferini kolaylaştırdığı sonucuna varılmıştır [151]. Ayrıca, fotoakım yoğunlukları, ışık açma-kapama döngüleri boyunca değişmemiştir ve bu da katalizörlerin üstün dayanıklılığını ortaya koymuştur. Benzer şekilde, Ren ve ark. [8], saf Bi_2MoO_6 ile karşılaştırıldığında $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BNQDs}$ için fotoakım yoğunluğunun önemli ölçüde iyileştiğini elde etmişlerdir. Bu iyileşmeyi, BNQDs yapısının boşlukları tutma ve yük taşıyıcıların arayüzey rekombinasyonunu engellemesine bağlamışlardır.

Şekil 5.54(d)'de gösterildiği gibi, MFO/BNQDs/0.5 katalizörü, diğer hetero yapılara ve saf MFO'ya kıyasla daha küçük ark yarıçapı sunmuştur. Hem fotoakım hem de EIS analizleri, BNQDs yapısının fotokatalitik reaksiyonlardaki boşlukları yakalama rolünü

doğrularak MFO/BNQDs/0.5 katalizörünün daha yüksek fotokatalitik aktivite sergileyebileceğini göstermiştir.



Şekil 5.54. MFO/BNQDs XPS–VB spektrumu (a); bant potansiyeli (b); MFO ve MFO/BNQDs fotoakım eğrileri (c) ve Nyquist eğrileri (d)

5.2.2. Fotokatalitik aktivite deneyleri

BNQDs ile katkılandırılmış katalizörlerinin fotokatalitik aktiviteleri, görünür ışık altında tetrasiklin antibiyotiklerinin giderimi ile test edilmiştir. Şekil 5.55, BFO ve BFO/BNQDs katalizörlerinin fotokatalitik ve foto-Fenton degradasyon eğrilerini göstermektedir. 120 dakika görünür ışığa sonrası, saf BFO katalizörünün, BNQDs katkılı numunelere kıyasla daha düşük aktiviteye sahip olduğu (%57.7); 0.5, 1 ve 2 BNQDs oranlarındaki numuneler için sırasıyla %64, %73.6 ve %60.4 degradasyon verimine yükseldiği görülmüştür. 180 dk ışığa sonunda ise; BFO/BNQDs/1 katalizörü ile %80 oranında TC giderimi elde edilerek optimum katalizör olarak belirlenmiştir.

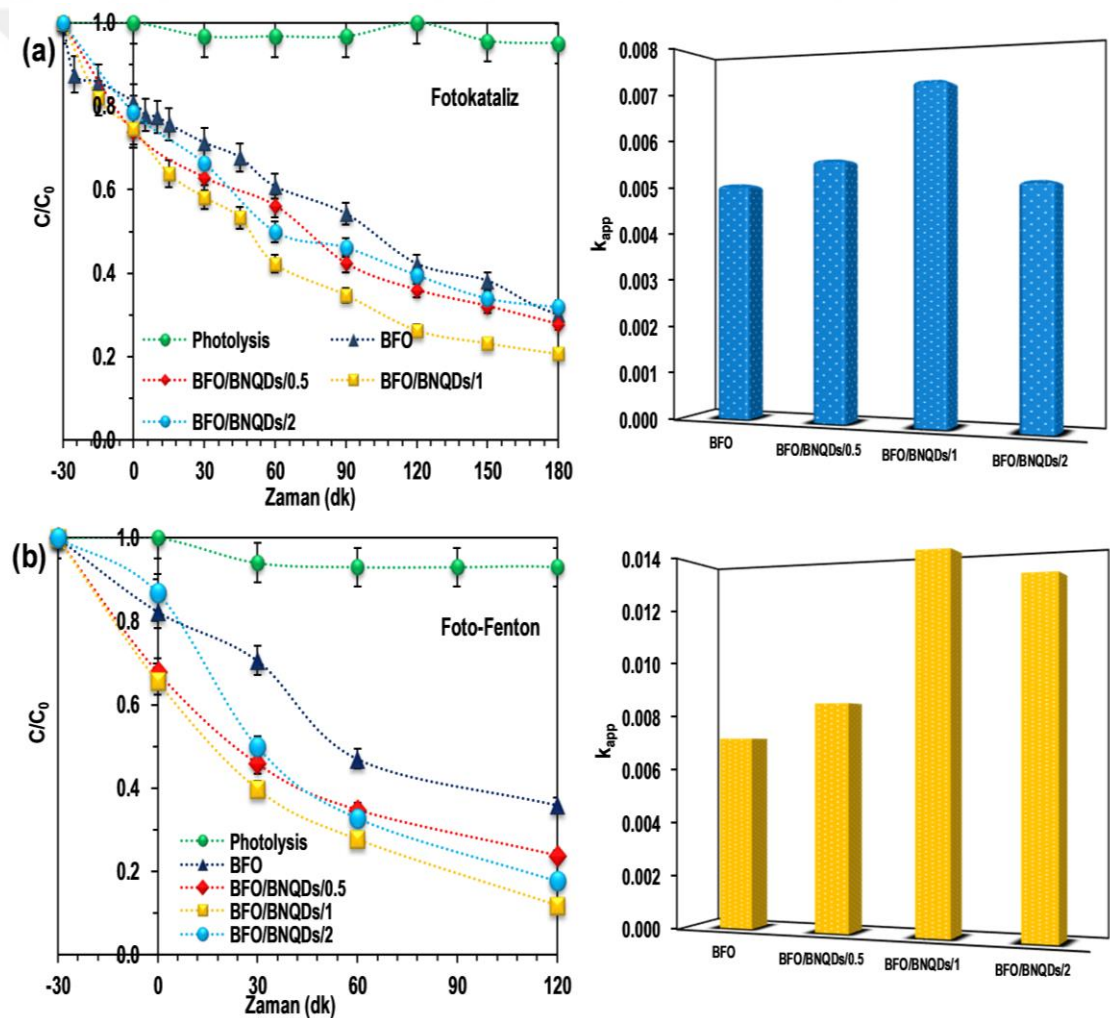
Ayrıca; BFO/BNQDs/1 katalizörünün hız sabitinin (k_{app}) saf BFO'ya oranla 1.4 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar, BFO perovskit yapısına BNQDs ilavesinin katalitik giderimi arttırdığını ve BFO/BNQDs hetero yapılı fotokatalizörlerinin tetrasikline karşı daha üstün fotokatalitik performans sunduğunu göstermiştir.

Ferrit tipi perovskitler; yapılarında bulunan Fe^{3+} iyonlarından dolayı foto-Fenton katalitik tepkimelerde de etkin performans göstermektedirler. Bu nedenle, üretilen katalizörlerin foto-Fenton katalitik performansları, Fenton reaktifi olarak 10 mM H_2O_2 ilave edilmesiyle test edilmiştir. Şekil 5.55(b)'de gösterildiği gibi, saf BFO için foto-Fenton degradasyon oranı %64 olarak hesaplanmıştır. BFO/BNQDs/0.5 ve BFO/BNQDs/2 katalizörlerinin foto-Fenton giderim yüzdeleri ise sırasıyla %76 ve %82 olarak belirlenmiştir. BFO/BNQDs/1 katalizörü fotokatalitik deneylerde olduğu gibi en yüksek foto-Fenton aktiviteyi sergileyerek 120 dk içinde %88 degradasyon oranı sağlamıştır. Foto-Fenton aktivite performansındaki bu iyileşme, kuantum noktaların boşlukları yakalama yeteneği sayesinde rekombinasyon hızını azaltmasına bağlanmıştır. Tüm fotokataliz ve foto-Fenton sonuçları incelendiğinde; ilerleyen aktivite çalışmaları BFO/BNQDs/1 katalizörü ile gerçekleştirilmiştir.

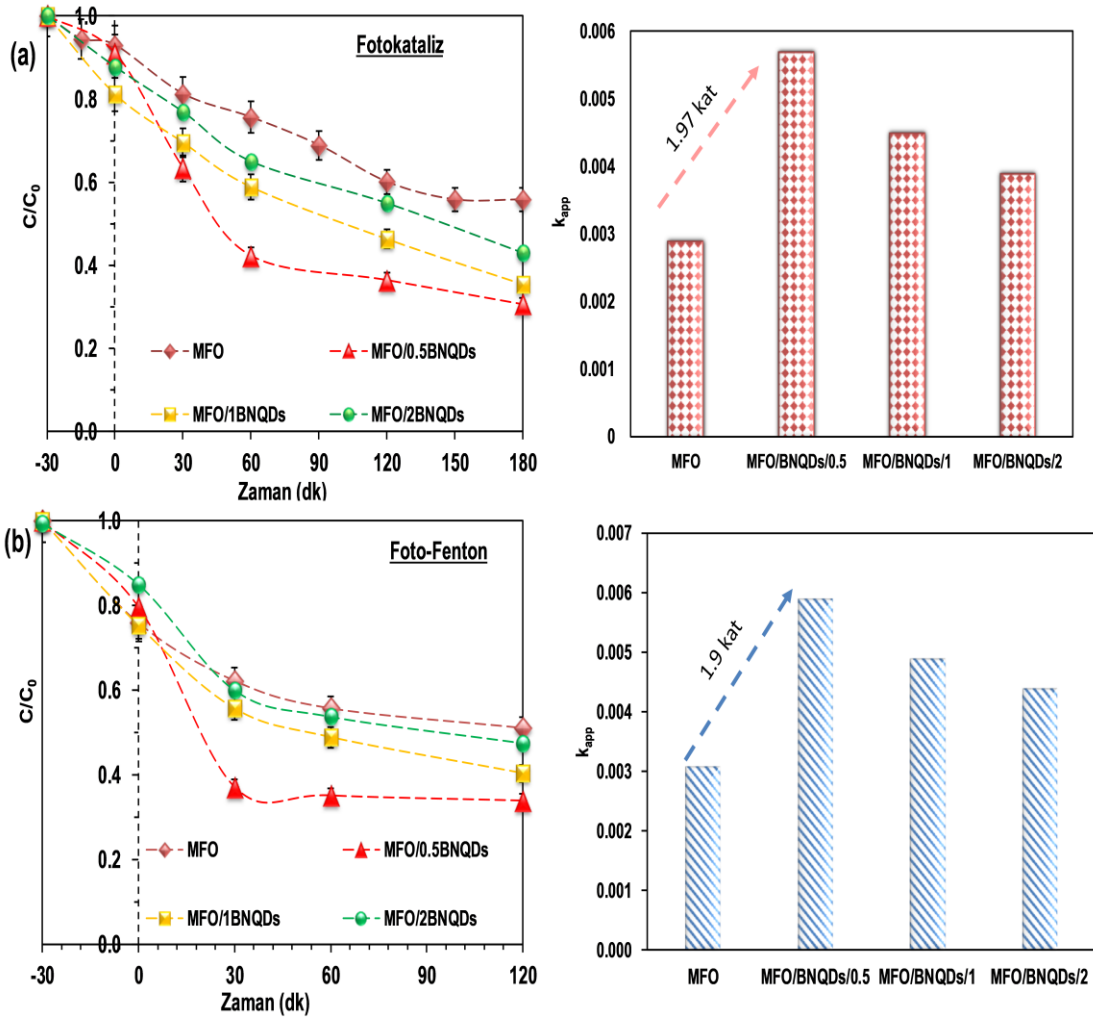
Şekil 5.66(a)'da gösterildiği gibi, 180 dakika sonunda saf MFO fotokatalitik olarak %44.2 oranında TC giderimi sağlarken, MFO/BNQDs/1 ve MFO/BNQDs/2 katalizörleri için sırasıyla; %64 ve %57 oranlarında TC giderimi elde edilmiştir. MFO/0.5BNQDs katalizörü ile ise %70 oranında TC giderilirken; kinetik hız sabitinin saf MFO'ya kıyasla 2 kat arttığı gözlenmiştir. MFO yapısına 0.5 oranından daha fazla BNQDs eklenmesi ile katalitik verimdeki iyileşmenin azaldığı görülmüştür. Bu durum; fazla BNQDs yapısının çok fazla boşluk toplayarak elektron/boşluk çiftlerinin rekombinasyonunda artışına sebep olmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde Ji ve ark. tarafından yapılan çalışmada benzer teoriden bahsedilmiştir. Çalışmada, karbon kuantum nokta/BiOBr kompozit katalizörleri sentezlenmiş ve yapıya eklenen fazla karbon kuantum noktanın çok fazla elektron toplaması sebebiyle rekombinasyon hızını arttırdığı belirlenmiştir [152].

Fotokatalitik sürece benzer şekilde, foto-Fenton reaksiyonda da BNQDs oranının 0.5 olduğu katalizörde maksimum degradasyon verimi elde edilmiş ve BNQDs oranı daha fazla arttırıldığında iyileştirme miktarında düşüş gözlenmiştir. MFO/BNQDs/0.5

katalizörü, 120 dakikada %67 oranında TC giderimi sergilerken; kinetik hız sabiti 0.039 dk^{-1} olarak saf MFO'dan 1.9 kat daha yüksek hesaplanmıştır (Şekil 5.56(b)). Degradasyon verimlerindeki bu artış, UV-vis DRS analizinde elde edilen MFO/BNQDs/0.5 katalizörünün genişletilmiş görünür ışık absorpsiyon kapasitesine bağlanmıştır. Diğer yandan, foto-Fenton katalitik sisteminde Fe^{3+} iyonlarının, Fe^{2+} üretmek için ışık ile uyarılmış elektronları yakaladığı ve bunun da H_2O_2 'nin ayrıştırılarak $\text{HO}\cdot$ üretimini hızlandığı bilinmektedir [153]. Diğer yandan; MFO/BNQDs/2 katalizöründe iyileşme miktarındaki düşüş, ortamdaki fazla kuantum noktalarının perovskit yapısını çevreleyerek Fe- H_2O_2 etkileşimini azaltmasına bağlanmıştır.



Şekil 5.55. BFO ve BFO/BNQDs katalizörlerine ait fotokataliz (a) ve foto-Fenton (b) aktivite sonuçları



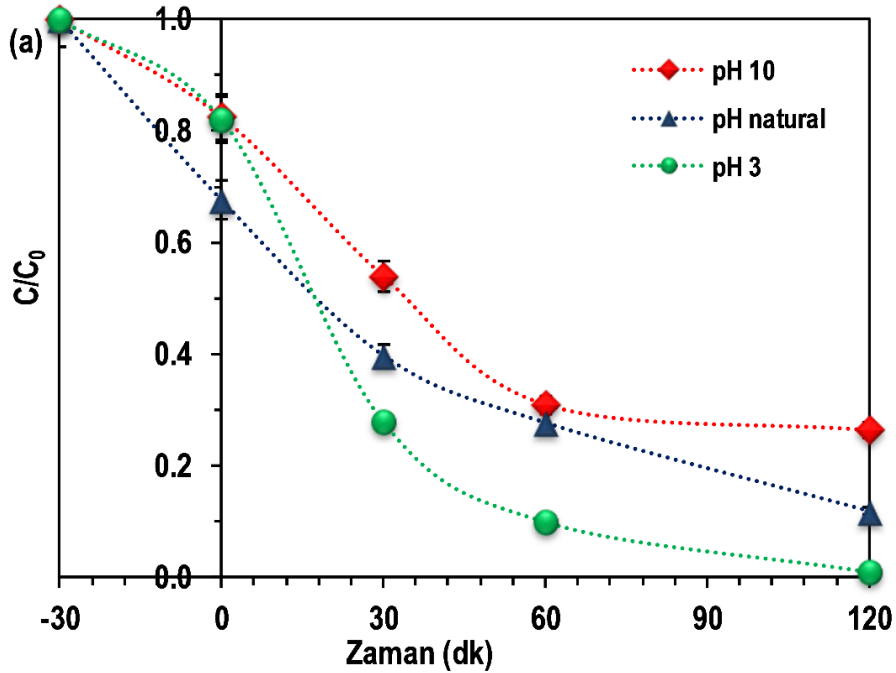
Şekil 5.56. MFO ve MFO/BNQDs katalizörlerine ait fotokataliz (a) ve foto-Fenton (b) aktivite sonuçları

5.2.2.1. Çözelti pH değerinin katalitik aktiviteye etkisi

Foto-Fenton katalitik proseslerde, H_2O_2 'nin aktivasyon hızı; H^+ konsantrasyonundan, katalizörlerin yüzey yüklerinden ve kirletici moleküllerin formlarından etkilenmektedir ve bu nedenle başlangıç pH değeri katalitik süreçlerde önemli bir parametredir. Bu nedenle; sentezlenen katalizörler ile pH 3, doğal pH (6.7) ve pH 10 değerlerinde foto-Fenton çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

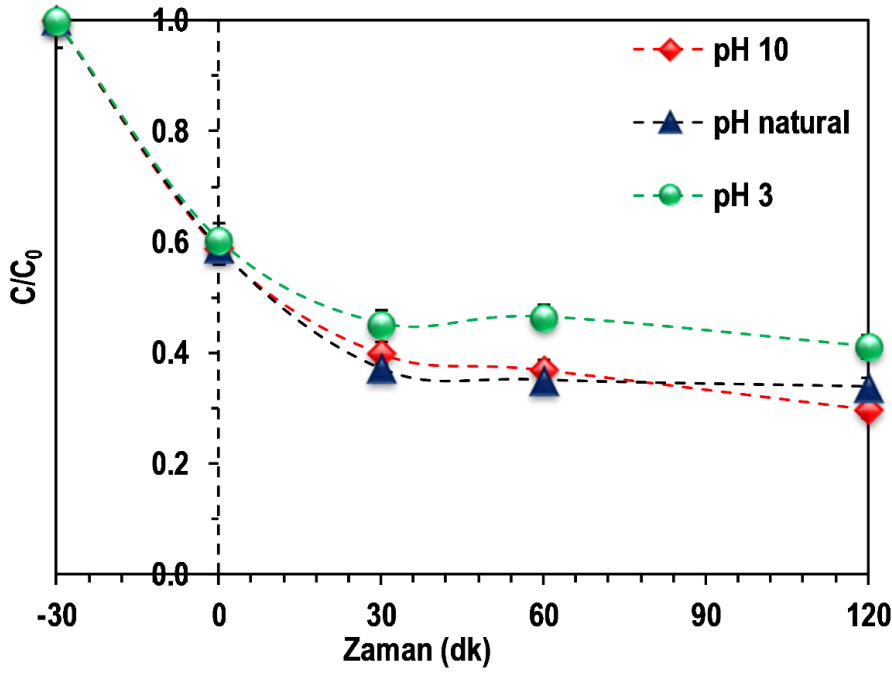
BFO/BNQDs katalizörü için (Şekil 5.57), TC'nin doğal pH ortamında degradasyon oranı %88 iken, alkali ortamda giderim %73.5'e düşmüştür. Bu düşüş; demir iyonlarının alkali ortamda kararsız olmaları ve bu yüzden hızlı bir şekilde demir-hidroks kompleksini oluşturmalarıdır. Kirleticilerin ortamdaki uzaklaştırılması için önemli bir adım olan Fe^{3+} iyonlarının H_2O_2 'ye aktivasyonu alkali ortamda azalır. Ek

olarak H_2O_2 ; pH 10’da kararsız bir yapı sergilemekte ve kolayca ayrışarak oksidasyon yeteneğini kaybetmektedir [154]. Diğer yandan; asidik koşullarda degradasyon hızının arttığı ve TC’nin neredeyse tamamının ortamdan uzaklaştırıldığı gözlenmiştir. BFO/BNQDs/1 katalizörünün izoelektrik noktası zeta potansiyel ölçümlerine göre pH 2.23 olarak ölçülmüş; bu değerin altında katalizörün yüzeyinin pozitif yüklendiği, üzerinde ise katalizör yüzeyinin negatif yüklendiği görülmüştür. Asidik koşullarda (pH 3) pozitif yüklü olan TC molekülleri (TCH^{3+}), elektrostatik çekim kuvvetleri sayesinde negatif yüklü katalizör yüzeyi üzerine kolayca adsorbe edilebilir. Alkali koşullardaki azalma ise, katalizör yüzeyi ile TC moleküllerinin negatif yüke sahip olması ile meydana gelen elektrostatik itme kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Diğer yandan, pH 3’teki giderim verimindeki artış; Fenton reaktifinin düşük pH değerlerinde artmasıyla da açıklanabilir. Geleneksel Fenton reaksiyonlarının dezavantajlarından biri, asidik koşullarda daha etkin olmalarıdır. Fakat bu durum maliyetleri arttırmakta ve demir çamurunun oluşmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle, farklı ortam pH’larına adaptasyon sağlayabilen ferrit katalizörlerin geliştirilmesi foto-Fenton kataliz alanında önemli bir yere sahiptir [155,156]. BFO/BNQDs katalizörünün farklı pH değerlerine uyum sağlayarak etkin performans gösterdiği ve Fenton reaksiyonlarının dezavantajını da ortadan kaldırdığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.57. Ortam pH değerinin BFO/BNQDs katalizörünün degradasyon verimine etkisi

Şekil 5.58’de gösterildiği gibi, MFO/BNQDs/0.5 katalizörü ile TC giderimi pH 3, pH 6.7 ve pH 10 değerlerinde sırasıyla %58.8, %67 ve %70.1 olarak hesaplanarak katalizörün yüksek pH toleransına sahip olduğu görülmüştür. MFO/BNQDs katalizörüne ait zeta potansiyel ölçümüne göre izoelektrik noktası pH 3.92 olarak ölçülmüştür. Asidik koşullarda degradasyon oranının nispeten azalması pozitif yüklü katalizör yüzeyi ile TC’nin protonlanmış formu arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, çözelti pH değerini düşürmek için kullanılan HCl çözeltisi ile ortama aktarılan Cl^- iyonları katalizörün aktif yüzey bölgelerinin bloke ettiği bilinmektedir. Ayrıca Cl^- iyonlarının oksitleyici madde tutucusu olarak rol oynadığı da bilinmektedir. Sonuçlar incelendiğinde; MFO/BNQDs katalizörünün pH 6.7–10 aralığında etkin performans sergilediği kanısına varılmıştır.

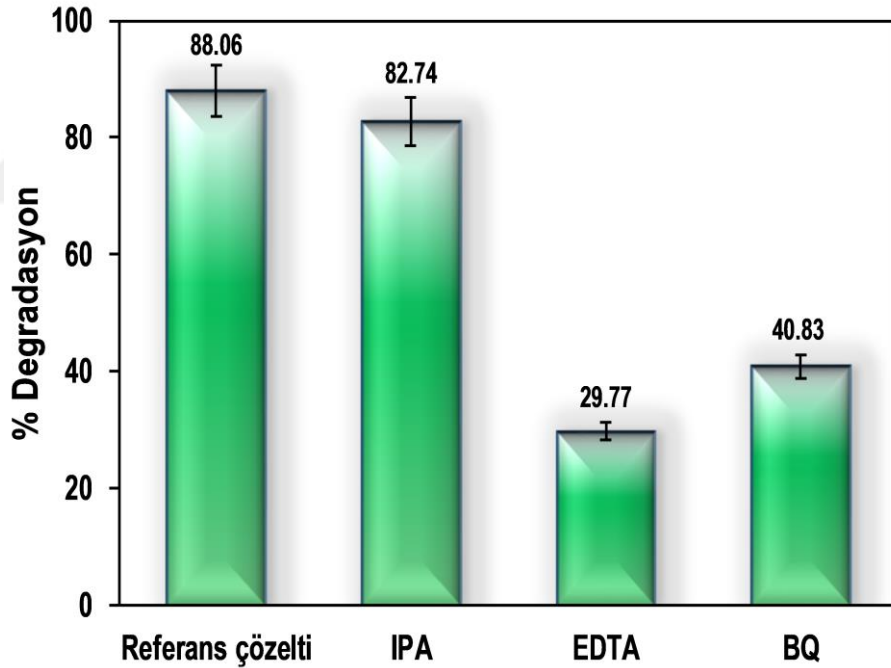


Şekil 5.58. Ortam pH değerinin MFO/BNQDs katalizörünün degradasyon verimine etkisi

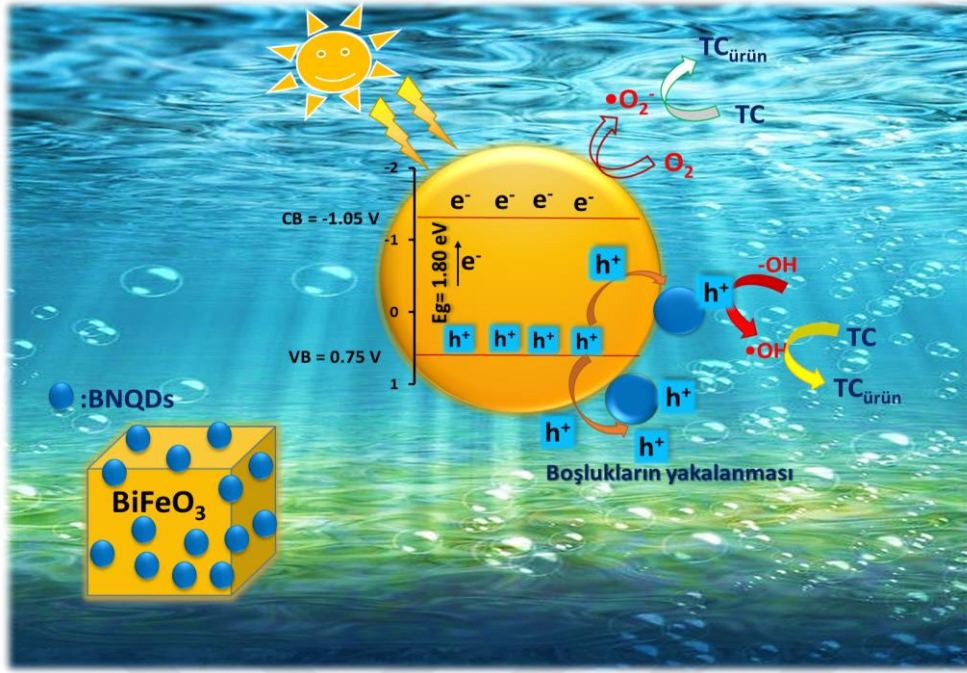
5.2.2.2. Ortamdaki etkin radikallerin belirlenmesi

BFO/BNQDs ve MFO/BNQDs fotokatalizörleri ile TC degradasyonu esnasında etkin radikal türün belirlenmesi amacıyla radikal tutucu deneyleri gerçekleştirilmiştir. BFO/BNQDs katalizörü için Şekil 5.59’da görüldüğü gibi, çözeltiye IPA eklenmesi giderim veriminde önemli bir düşüşe sebep olmamıştır ve bu da BFO/BNQDs ile TC giderim mekanizmasında hidroksil radikallerinin etkin türler olmadığını göstermektedir. TC gideriminin BQ eklenmesiyle %40.8’e; EDTA eklenmesiyle ise

%29.7'ye gerilediği görülmüştür. Sonuçlara göre, BFO/BNQDs katalizörü ile TC giderim mekanizmasında h^+ ve $\cdot O_2^-$ radikallerinin baskın rol oynadıkları ve ana aktif türler oldukları belirlenmiştir. BFO/BNQDs ile TC giderimi için olası mekanizma Şekil 5.60'da gösterilmiştir. İlk olarak BFO, görünür ışık ile uyarıldıktan sonra foto-indüklenmiş elektronlar ve boşluklar hızlıca oluşturulur. Saf BFO'nun düşük bant boşluğu enerjisi sebebiyle oluşturulmuş elektron/boşluk çiftlerinin hızlıca birleşme ihtimalleri varken yapıya BNQDs eklenmesi ile bu problem ortadan kaldırılmaktadır. BNQDs yüzeyindeki negatif yüklü gruplar sayesinde kuantum noktalar boşlukları tutarak rekombinasyonu engellemektedirler. Bu sırada, katalizörün iletim bandı potansiyelinin $E(O_2/\cdot O_2^-)$, -0.046 eV) sisteminin standart redoks potansiyelinden daha negatif olması sebebiyle CB üzerindeki elektronlar kolayca oksijen molekülleri ile reaksiyona girerek $\cdot O_2^-$ oluşturmaktadırlar [8]. Sonuç olarak; BFO/BNQDs sistemi ile TC gideriminde h^+ ve $\cdot O_2^-$ radikallerinin etkin rol oynadıkları belirlenmiştir.



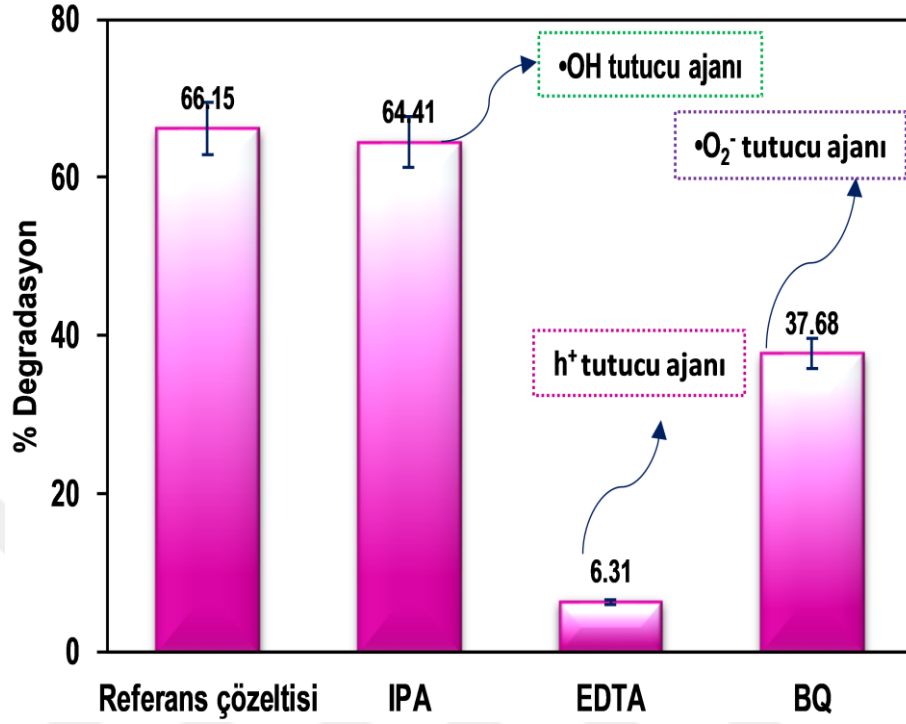
Şekil 5.59. BFO/BNQDs katalizörüne ait katalitik degradasyon reaksiyonunda etkin radikallerin belirlenmesi



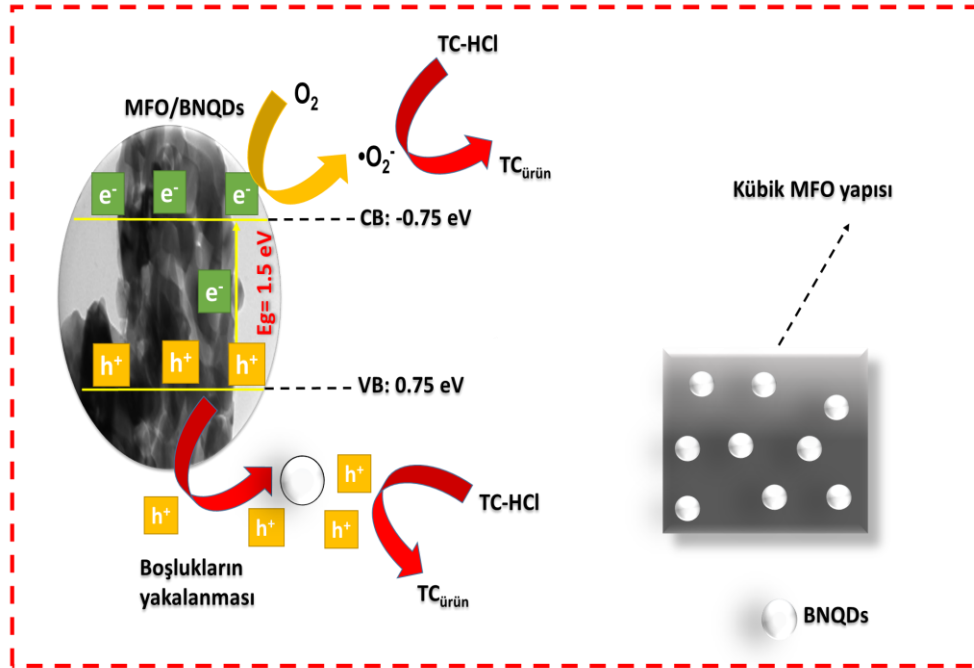
Şekil 5.60. BFO/BNQDs katalizörüne ait TC degradasyonunun şematik gösterimi

MFO/BNQDs katalizör sisteminde ise (Şekil 5.61), çözeltiye IPA eklenmesi ile degradasyon oranının neredeyse hiç değişmediği gözlenmiştir; ve bu da hidroksil radikallerinin etkin tür olmadığını göstermiştir. Bununla birlikte, EDTA ilavesiyle giderim veriminde önemli ölçüde düşüş saptanmıştır. BQ ilavesi ile giderim yüzdesinde yarı yarıya düşüş meydana gelmiştir. Bu sonuçlara göre, MFO/BNQDs ile TC gideriminde baskın radikal türün boşluklar olduğu, süperoksit anyonlarının ise sistemde ikincil olarak etkin oldukları belirlenmiştir. MFO/BNQDs katalizörüne ait degradasyon mekanizması Şekil 5.62’de şematik olarak gösterilmiştir. İlk olarak, ışık ile uyarılan katalizörün değerlik bandında oluşan elektronlar iletkenlik bandına transfer edilir. Bu sırada değerlik bandında boşluklar oluşur. Düşük bant boşluk enerjisi sebebiyle elektron-boşluk çiftleri rekombinasyona yatkındırlar ancak; kuantum noktalar pozitif yüklü boşlukları yakalayarak bu durumu engellemektedir. Katalizörün CB potansiyeli (-0.75 eV), $\bullet\text{O}_2^-$ radikallerin redoks potansiyelinden ($\text{O}_2/\bullet\text{O}_2^-$, -0.33 eV) daha negatif olması sayesinde; iletkenlik bandındaki elektronlar oksijenle reaksiyona girerek katalizör sisteminin ikincil etkin türleri olan $\bullet\text{O}_2^-$ radikallerini oluştururlar [153]. Diğer yandan; daha düşük potansiyele (0.75 V) sahip değerlik bandında boşluklar direkt olarak $\bullet\text{OH}$ radikali oluşturamazlar ($\text{OH}^-/\bullet\text{OH}$ 1.99 eV ve $\text{H}_2\text{O}/\bullet\text{OH}$ 2.37 eV) [153]. Bunun yerine boşluklar; yüksek oksitleme

kapasitelerinden dolayı direkt olarak TC'yi okside edebilirler [157]. Sonuç olarak; $\bullet\text{O}_2^-$ ve h^+ radikalleri MFO/BNQDs katalizör sisteminin etkin türleri olarak belirlenmiştir.

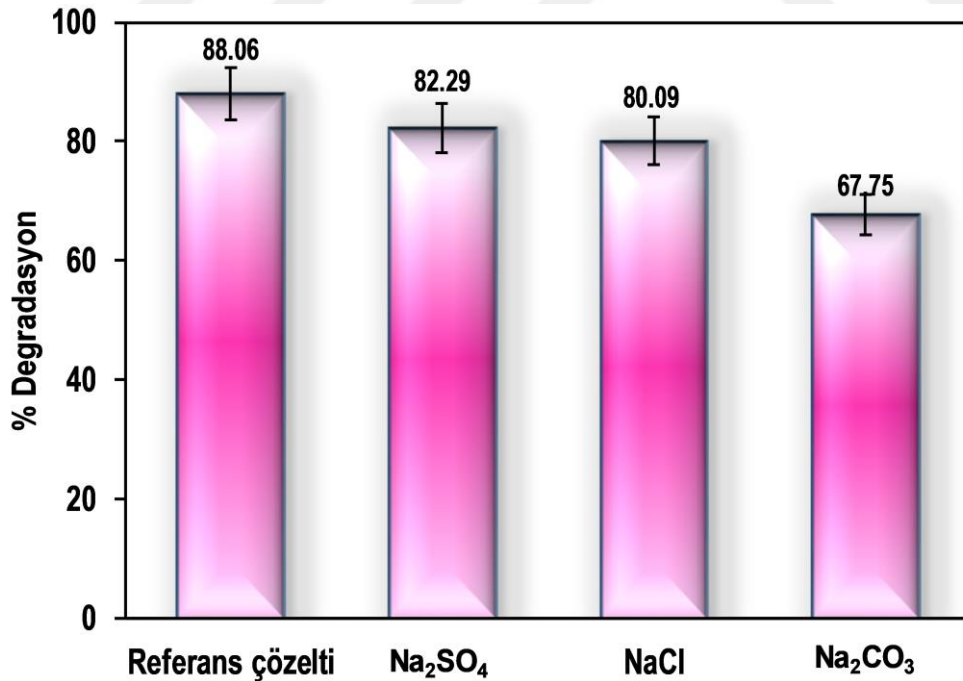


Şekil 5.61. MFO/BNQDs katalizörüne ait katalitik degradasyon reaksiyonunda etkin radikallerin belirlenmesi

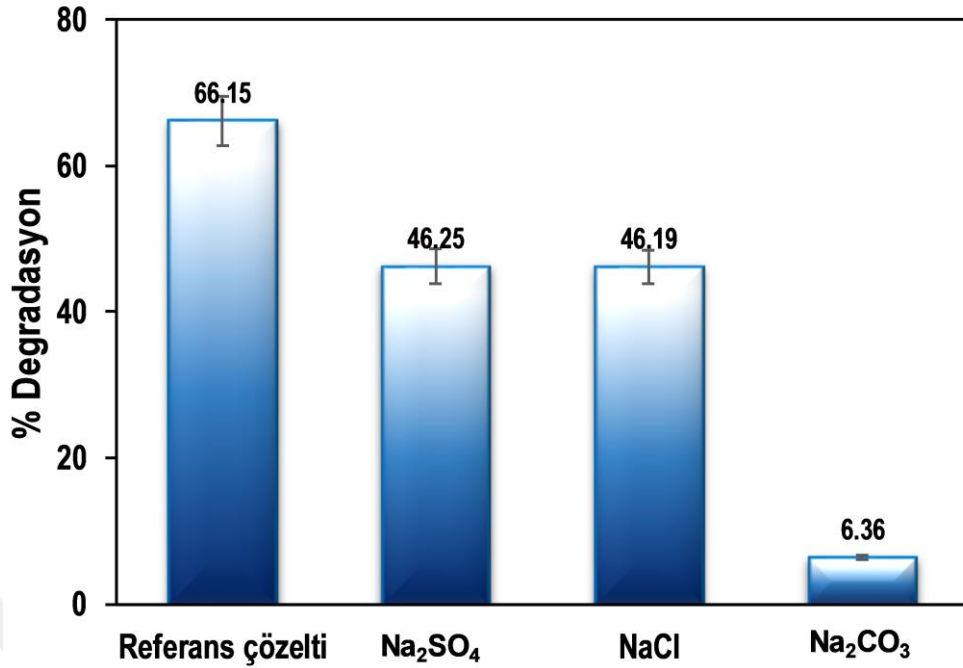


5.2.2.3. Ortamdaki anyonların aktiviteye etkisi

Tetrasiklin; su ortamında, farklı inorganik anyonlar ile birlikte bulunabilir ve bu anyonlar heterojen fotokataliz reaksiyonuna dahil olarak degradasyon verimine etki edebilirler. Bu yüzden, katalizörlerin anyonların bulunduğu su ortamlarındaki katalitik performanslarının ölçülmesi amacıyla TC çözeltisine 0.1 mM konsantrasyonda Cl^- , SO_4^{2-} ve CO_3^{2-} iyonları eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. BFO/BNQDs katalizörü için (Şekil 5.63); 120 dk sonunda Cl^- , SO_4^{2-} ve CO_3^{2-} iyonları için katalitik verimin sırasıyla 80%, 82% ve %67.7 değerlerine düştüğü gözlenmiştir. Sülfat iyonları, katalitik reaksiyonlarda $\text{OH}^\bullet$ radikalleri ile reaksiyona girerek daha az reaktif tür olan $\text{SO}_4^{\bullet-}$ oluştururlar. Sülfat iyonunun degradasyon verimine olan etkisinin ihmal edilebilir seviyede olması; $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin etkin türler olmamasına atfedilmiştir. Aynı şekilde, klorür iyonları da ortamdaki $\text{OH}^\bullet$ radikalleri azaltmaktadırlar (Denklem 5.3). CO_3^{2-} iyonlarının eklenmesi ile giderim veriminde önemli ölçüde bir düşüş görülmüş ve bu da; CO_3^{2-} 'nin düşük radikal hız sabiti ve oksitleme gücünden ($E^\circ = 1.78 \text{ V}$) kaynaklanmaktadır [133]. Sonuç olarak, TC gideriminde karbonat iyonlarının diğer iyonlara kıyasla daha fazla engelleyici etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.63. Farklı anyonların varlığında BFO/BNQDs katalizörüne ait giderim yüzdeleri



Şekil 5.64. Farklı anyonların varlığında MFO/BNQDs katalizörüne ait giderim yüzdeleri

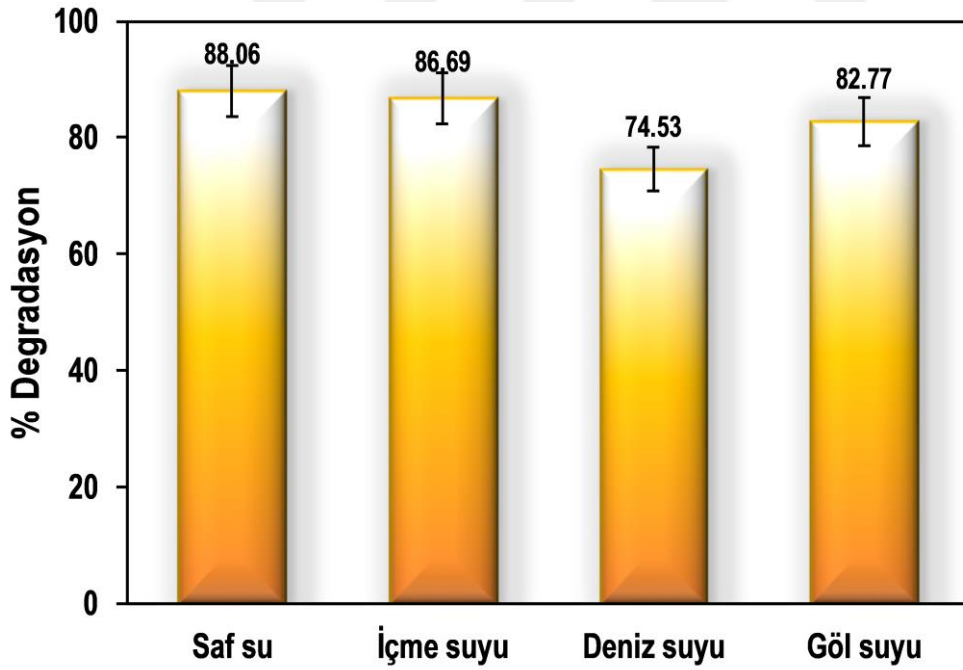
MFO/BNQDs katalizörüne ait degradasyon sonuçlarında; $\bullet\text{OH}$ radikallerinin tutucusu olarak görev alan Cl^- ve SO_4^{2-} iyonlarının giderimi sırasıyla %46.1 ve %46.2 değerlerine geriletmesi; CO_3^{2-} iyonları ile kıyaslandığında degradasyon üzerinde daha düşük etkiye sahip olduklarını görülmektedir (Şekil 5.64). Giderim üzerinde daha düşük etkiye sahip olmaları; hidroksil radikallerinin etkin tür olmamasına bağlanmıştır. Bununla birlikte CO_3^{2-} iyonlarının performansı önemli ölçüde etkileyerek giderim yüzdesini %6.36 değerine düşürmüştür. Karbonat iyonlarının önemli etkisi; boşlukların tutucusu olarak görev almalarına bağlanmış; MFO/BNQDs/0.5 katalizörü için etkin radikallerin boşluklar olduğunu bir kere daha göstermiştir.

5.2.2.4. Farklı su ortamlarının katalitik aktiviteye etkisi

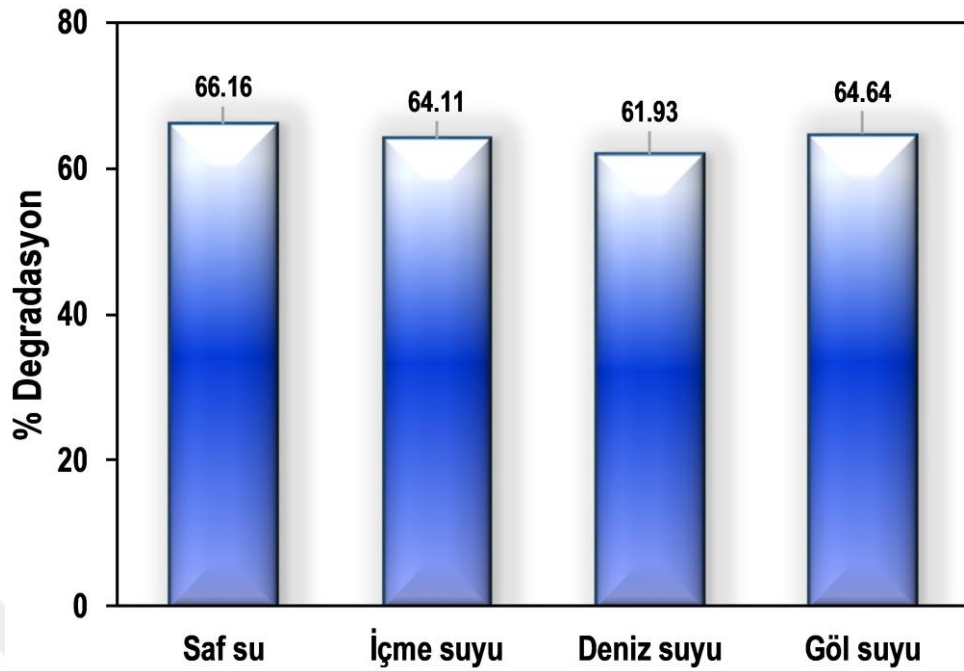
Üretilen katalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri farklı su ortamlarında (distile su, göl suyu, içme suyu ve deniz suyu) incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.65’de gösterilmiştir. BFO/BNQDs katalizörü için; saf su ile karşılaştırıldığında, içme ve nehir suyundaki giderim verimlerindeki azalmanın ihmal edilebilir düzeyde olduğu gözlenmiş ve foto-Fenton giderim yüzdeleri birbirine yakın bulunmuştur. Nehir suyu yüksek oranda sülfat anyonu (SO_4^{2-} , 305 mg/L) içermesine rağmen, TC gideriminde önemli bir düşüş

gözlenmemiştir. Öte yandan, çeşitli anyon ve katyonlar bulunan ve karmaşık bir içeriğe sahip olan deniz suyu ortamında tahmin edildiği şekilde giderim veriminde düşüş gözlenmiş ve %74.5 TC giderimi elde edilmiştir. Genel olarak; BFO/BNQDs katalizörü farklı su ortamlarında etkin performans sergilemiştir.

MFO/BNQDs katalizörü için; 120 dakikalık aydınlatma sonrasında, içme suyu, deniz suyu ve göl suyundaki foto-Fenton giderim verimleri sırasıyla %64.1, %61.9 ve %64.6 olarak hesaplanarak; saf su ortamındaki verimden daha düşük olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.66). Katalitik aktivitedeki düşüş, Fenton reaktifinin üretimini sınırlandıran yüksek pH değerlerine (pH 7.5–8.5) atfedilebilmektedir [100]. Ayrıca yüzey sularında bulunan katyonlar ve anyonlar, bazı oksitleyici ajanları yakalamakta ve katalizör aktif bölgelerini bloke ederek fotodegradasyon performansını düşürmektedir [147]. Bunlarla birlikte, katalitik degradasyon verimindeki düşüşün ihmal edilebilir olması, MFO/BNQDs/0.5 katalizörünün pratik kullanımda etkin bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.



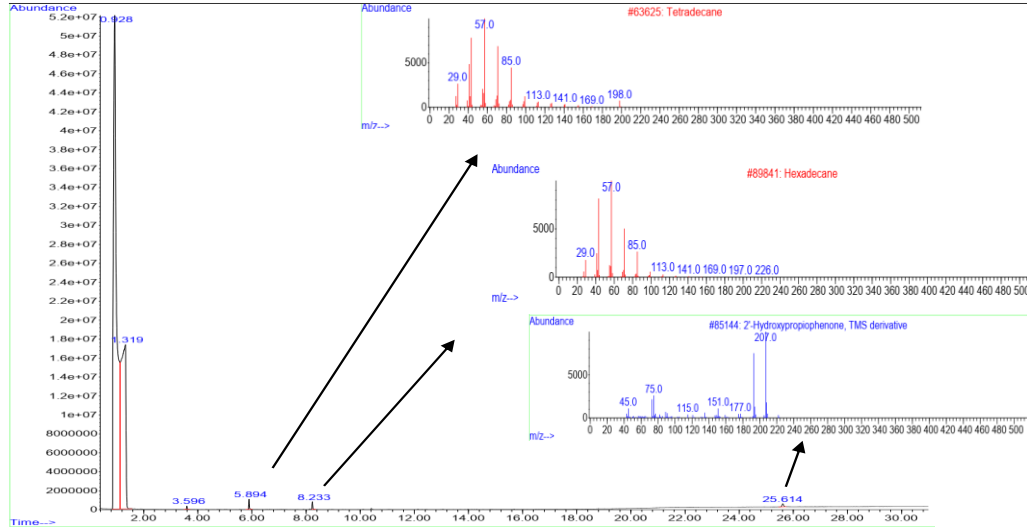
Şekil 5.65. Farklı su ortamlarında BFO/BNQDs katalizörüne ait giderim yüzdeleri



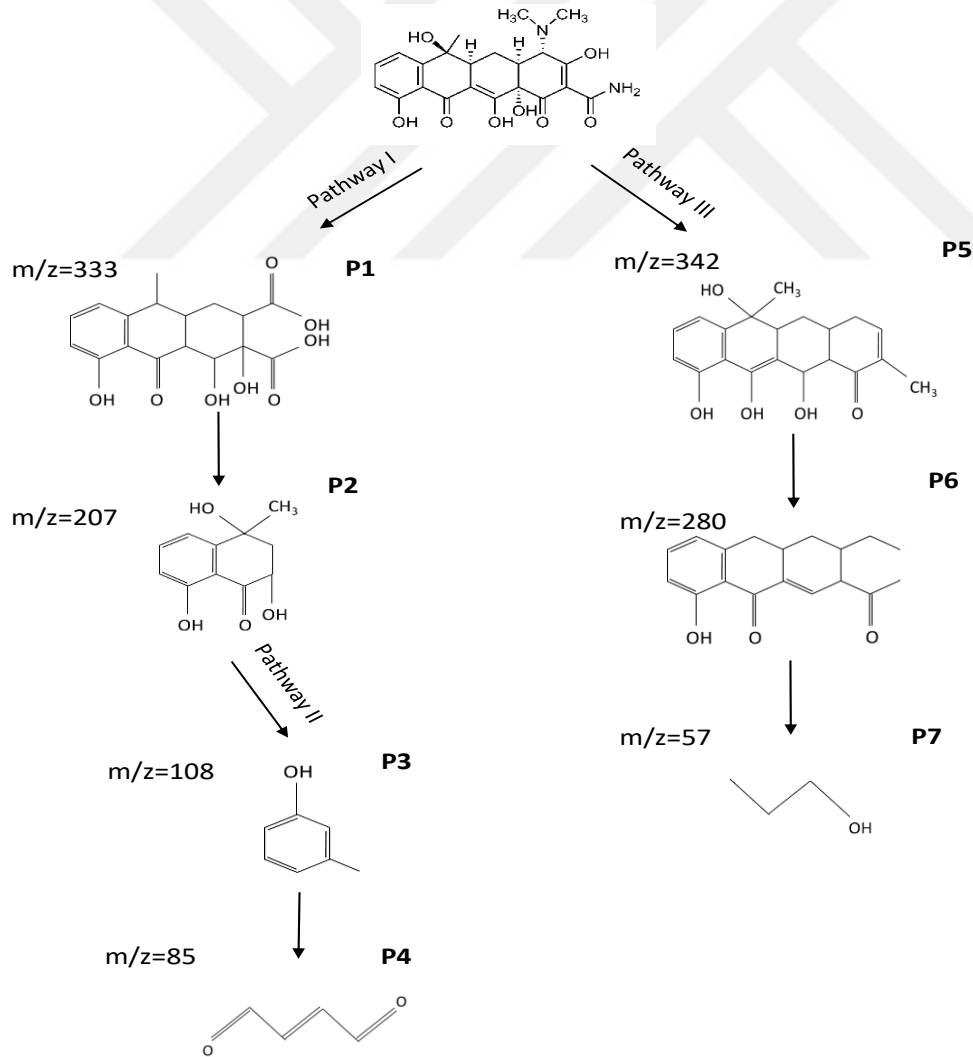
Şekil 5.66. Farklı su ortamlarında MFO/BNQDs katalizörüne ait giderim yüzdeleri

5.2.2.5. Yan ürünlerin ve giderim mekanizmasının belirlenmesi

BFO/BNQDs ve MFO/BNQDs katalizörleri ile TC gideriminde oluşan ara ürünleri belirlemek ve giderim mekanizmalarını açıklamak amacıyla reaksiyon sonunda çözeltiler GC-MS analizi ile incelenmiştir. BFO/BNQDs fotokatalizörü için elde edilen spektrum ve bozunum mekanizması Şekil 5.67-68'de gösterilmiştir. *Mekanizma I* için; 333 m/z değerine sahip P1 ürünü tetrasiklinin N-demetilasyonu ve N-C bağlarının zayıflığı nedeniyle; deaminasyon ve halka açılması reaksiyonları ile oluşmuştur. Ardından P2 ürünü ($m/z = 207$) P1'in dehidrasyonu yoluyla oluşmuştur. *Mekanizma II* için; P2'nin halka açılma reaksiyonları sonucu P3 ($m/z=108$) ürünü oluşur. Sonuç olarak; hidrokarbon halkalarının açılması ile P4 ($m/z=85$) ürünü oluşur [158]. *Mekanizma III* için; TC, sırası ile deaminasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları ile P5 ($m/z=342$) ve P6 ($m/z=280$) ürünlerine dönüşür. Daha fazla bozunma ile bu dört halkalı ürünler, halka açılma reaksiyonları ile $m/z = 57$ olan P7'ye dönüşür [159]. Son olarak; düşük molekül ağırlığındaki ürünler CO_2 , H_2O gibi zararsız moleküllere dönüşür.

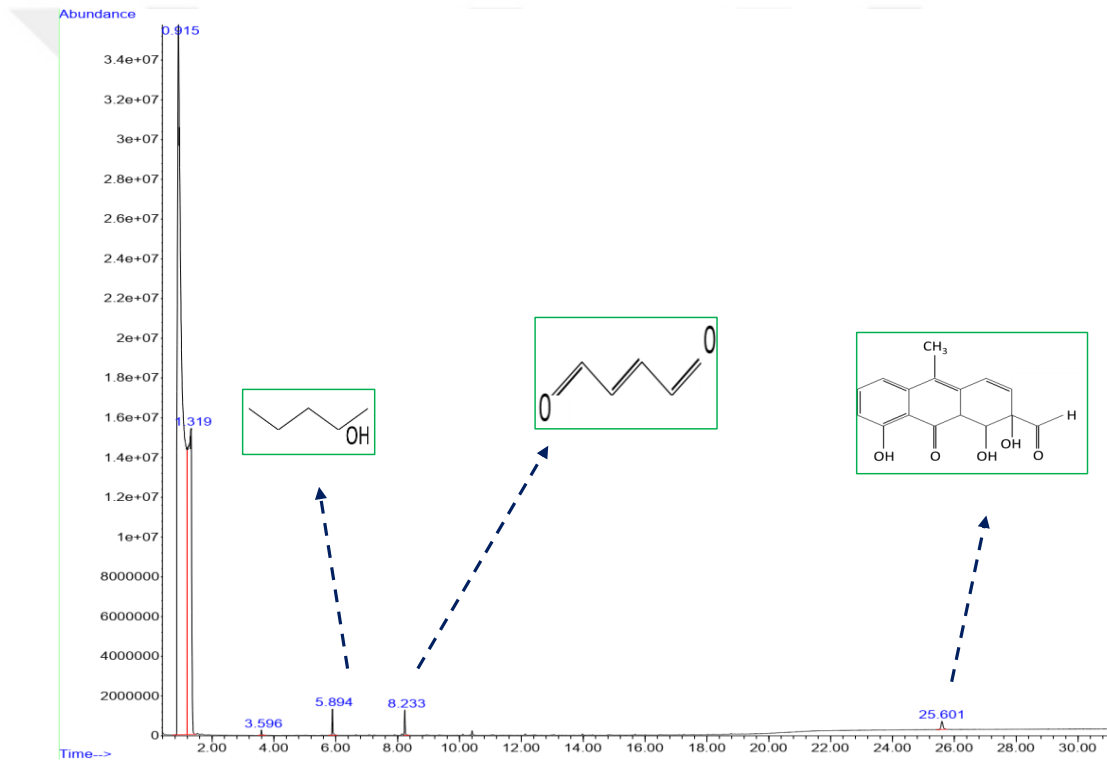


Şekil 5.67. BFO/BNQDs katalizörü ile TC degradasyon mekanizmasına ait GC-MS spektrumu

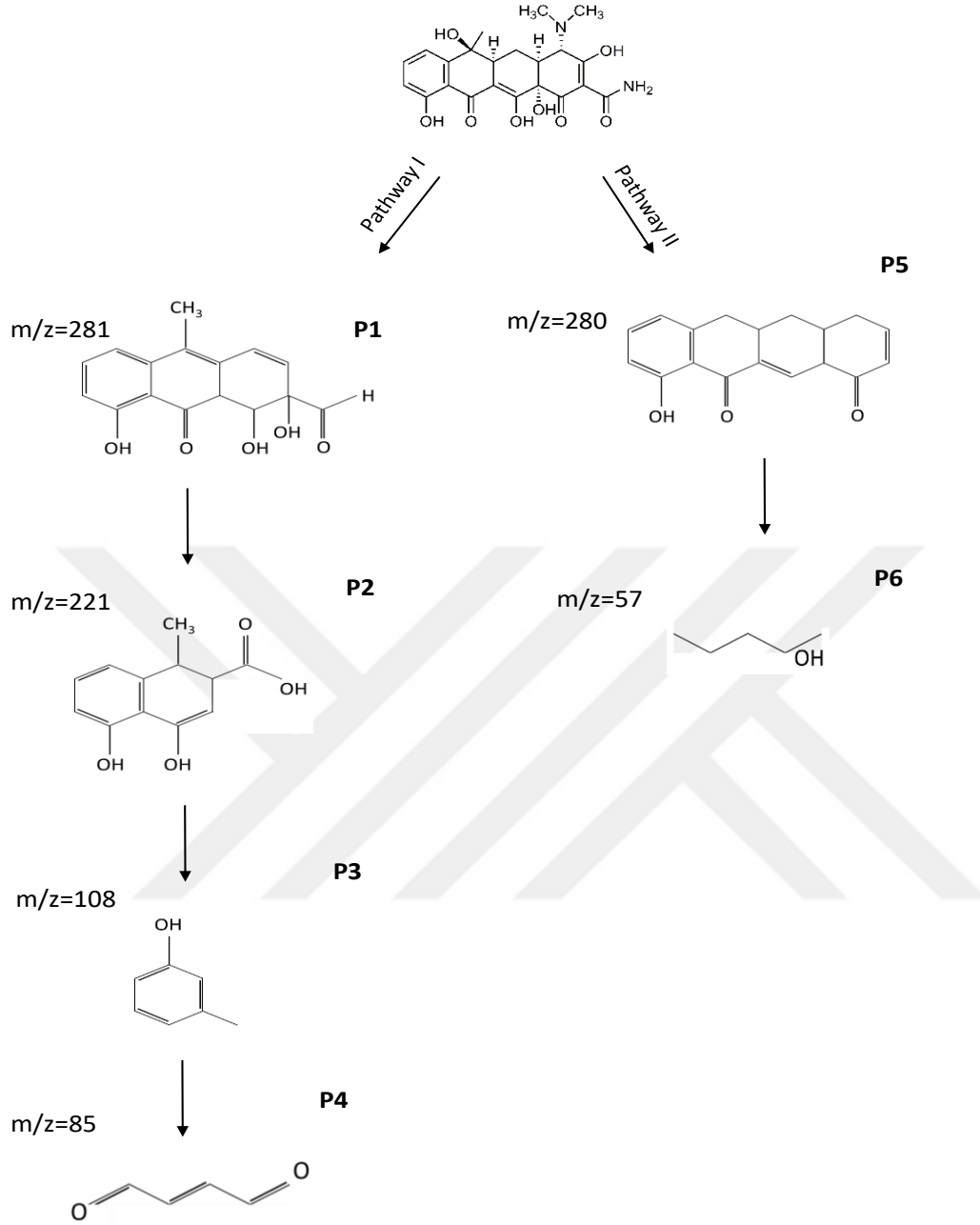


Şekil 5.68. BFO/BNQDs numunesine ait TC bozunum mekanizması

MFO/BNQDs katalizörü ile elde edilen spektrum Şekil 5.69’da ve olası giderim mekanizması Şekil 5.70’de sunulmuştur. *Mekanizma I* için; N–C arasındaki zayıf bağ enerjisinden dolayı halka açılması reaksiyonları meydana gelerek P1 ($m/z = 281$) ürünü oluşur. Ardından; P1 ürünündeki aldehid grupları hızlıca bozunarak $m/z = 221$ olan P2 ürününe; P2 ise halka açılma reaksiyonları sonucu P3 ($m/z = 108$) ve P4 ($m/z = 85$) ürünlerine bozunur [158]. *Mekanizma II* için; TC ilk olarak, dihidroksilasyon reaksiyonu ile dört halkalı ürün olan P5’e dönüşür ve ardından halka açılma reaksiyonlarıyla P6’ya ($m/z = 57$) bozunur. Elde edilen bozunum mekanizmasına göre; tetrasiklin antibiyotiklerinin kullanılan katalizörler ile daha küçük boyutlu ve zararsız moleküllere dönüştüğü sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.69. MFO/BNQDs katalizörü ile TC degradasyon mekanizmasına ait GC–MS spektrumu

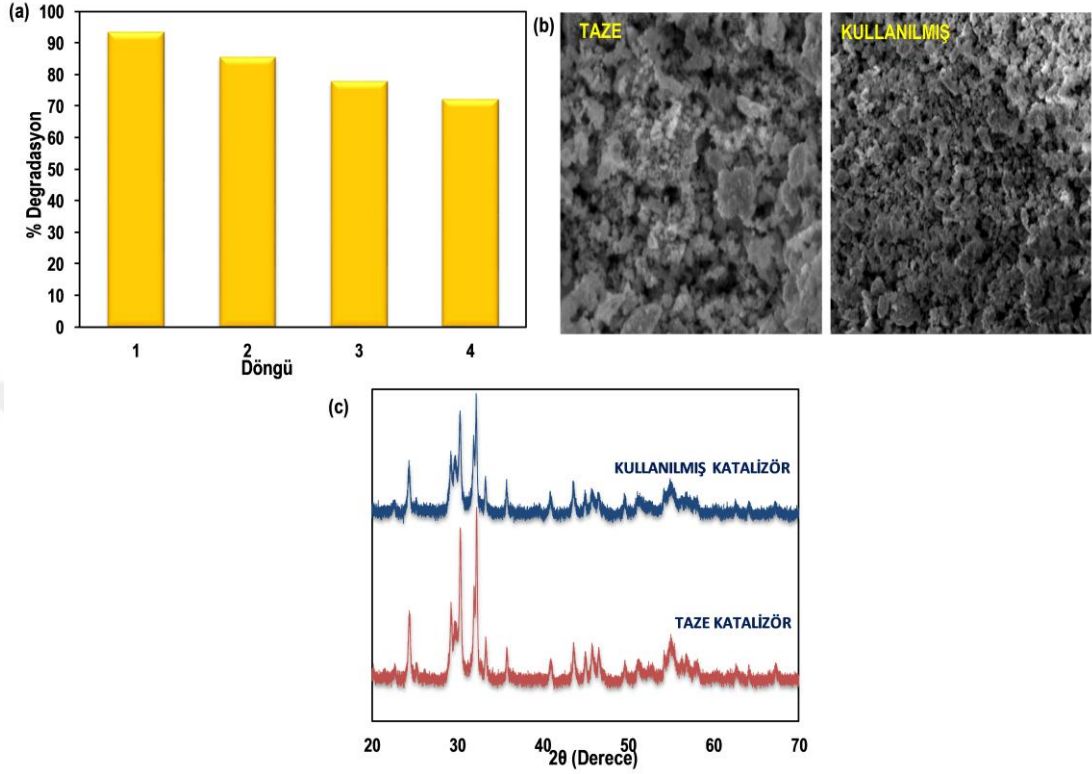


Şekil 5.70. MFO/BNQDs numunesine ait TC bozunum mekanizması

5.2.2.6. Tekrar kullanılabilirlik deneyleri

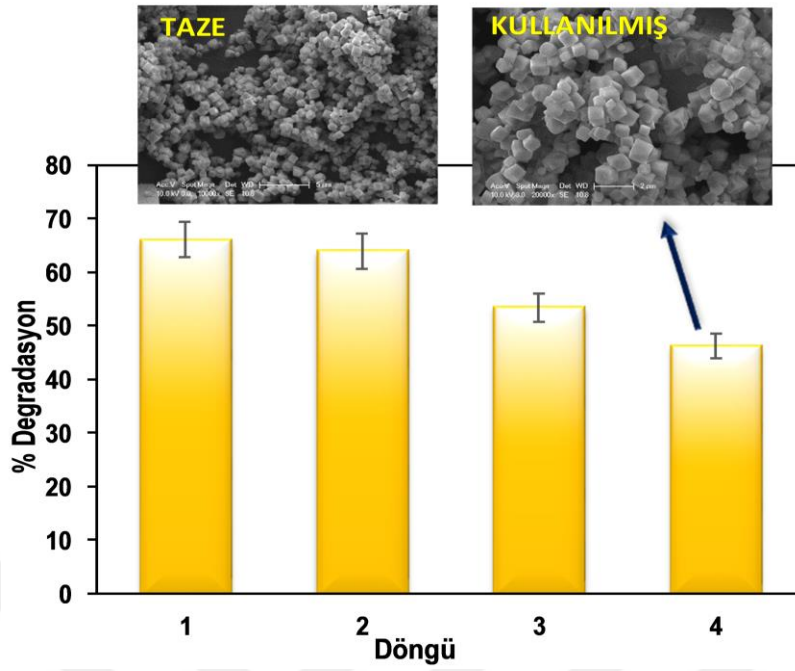
Fotokatalizörlerin tekrar kullanımlarının incelenmesi amacıyla döngü deneyleri gerçekleştirilmiştir. BFO/BNQDs katalizörünün dördüncü döngüsü sonunda %72.2 verimle TC bozunumu gerçekleştirdiği ve bu da katalizörün yeniden kullanım kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu göstermiştir (Şekil 5.71(a)). Bununla birlikte, döngü çalışmalarının sonunda kalan katalizörlerin SEM ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.71(b)'de görüldüğü gibi, taze katalizör ile döngü sonundaki katalizörlerin SEM görüntülerinin benzer olduğu ve morfolojide bir

değişim olmadığı görülmüştür. Kullanılmış katalizörün XRD paterninin taze katalizör ile benzer olduğu görülmüş ve döngü deneyleri sonunda katalizörün kristal özelliklerini koruduğu gözlenmiştir (Şekil 5.71(c)).



Şekil 5.71. BFO/BNQDs katalizörüne ait tekrar kullanılabilirlik deneyleri (a); taze ve kullanılmış katalizörlere ait SEM görüntüleri (b) ve XRD grafikleri (c)

MFO/BNQDs katalizörü için yapılan döngü deneylerinde ise (Şekil 5.72) üçüncü döngü sonunda degradasyon verimi %53.4 olarak hesaplanmış; dördüncü döngüde ise performansın düşmeye başladığı görülmüştür. Katalitik aktivitedeki bu düşüş, oldukça küçük patrikül boyutuna sahip MFO/BNQDs katalizörlerinin numune alım sırasında ağırlıkça kayba uğramasına bağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, katalizörünün foto-Fenton reaksiyonu yoluyla TC giderimi için tekrar kullanılabilirliğinin yüksek olduğunu göstermiştir. Kullanılan katalizörün SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 5.72); taze katalizör ile benzer morfolojide olduğu gözlenmiş ve bu da katalizör stabilitesinin yüksek olduğunu kanıtlamıştır.

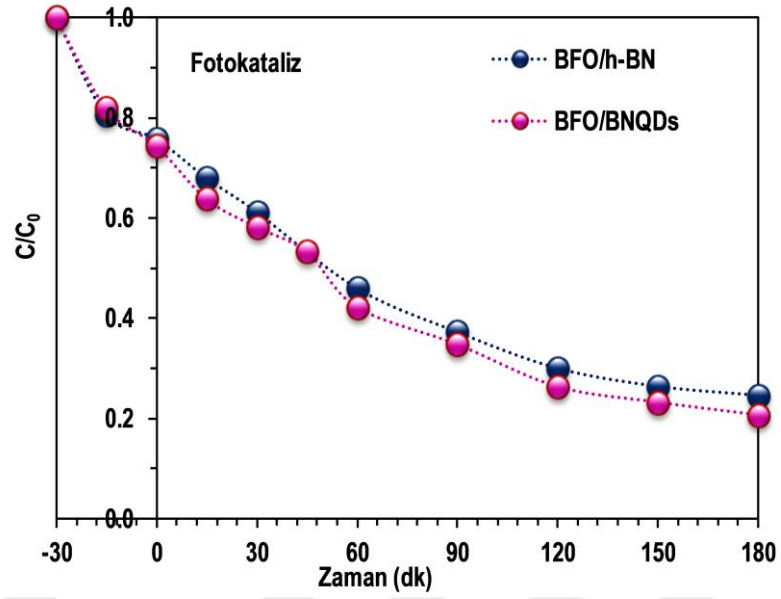


Şekil 5.72. MFO/BNQDs katalizörüne ait tekrar kullanılabilirlik deneyleri

5.3. Bor Nitrür Katkılandırılmış Katalizörlerin Filtre Yüzeyine İmmobilizasyonu

Toz halindeki fotokatalizörlerin nano boyutlara sahip olmaları; katalizörlerin reaksiyon sırasında topaklanarak performanslarında düşüş yaşanması ve reaksiyon sonunda su ortamından uzaklaştırılmaları gibi problemlerin yaşanmasına sebep olmaktadır. Katalizörlerin uygun substratların üzerine immobilize edilerek kullanılmaları özellikle büyük ölçekli uygulamalarda bu problemleri ortadan kaldırmaktadır.

Tez çalışmasının bu aşamasında perovskit katalizörler arasında daha etkin performans sergileyen BiFeO₃ katalizörü ile devam edilmiş; katalizörler ağırlıkça farklı oranlarda polyester elyaf filtre üzerine immobilize edilerek degradasyon çalışmaları yapılmıştır. Diğer yandan; h-BN ve BNQDs katkılı katalizörler arasında karşılaştırma yapılarak etkin bor nitrür fazı belirlenerek filtre çalışmalarına devam edilmiştir. BFO/h-BN/1 ve BFO/BNQDs/1 katalizörlerine ait TC giderim verimleri dikkate alındığında (Şekil 5.73); reaksiyon boyunca her iki katalizör de benzer performanslar sergilerken, 180 dk sonunda BFO/BNQDs ile %79.3, BFO/h-BN ile %75.4 degradasyon oranı elde edilmiştir. Bu verilere göre; filtre üzerine, tez çalışması boyunca maksimum performans gösteren BFO/BNQDs/1 katalizörü immobilize edilmiştir.

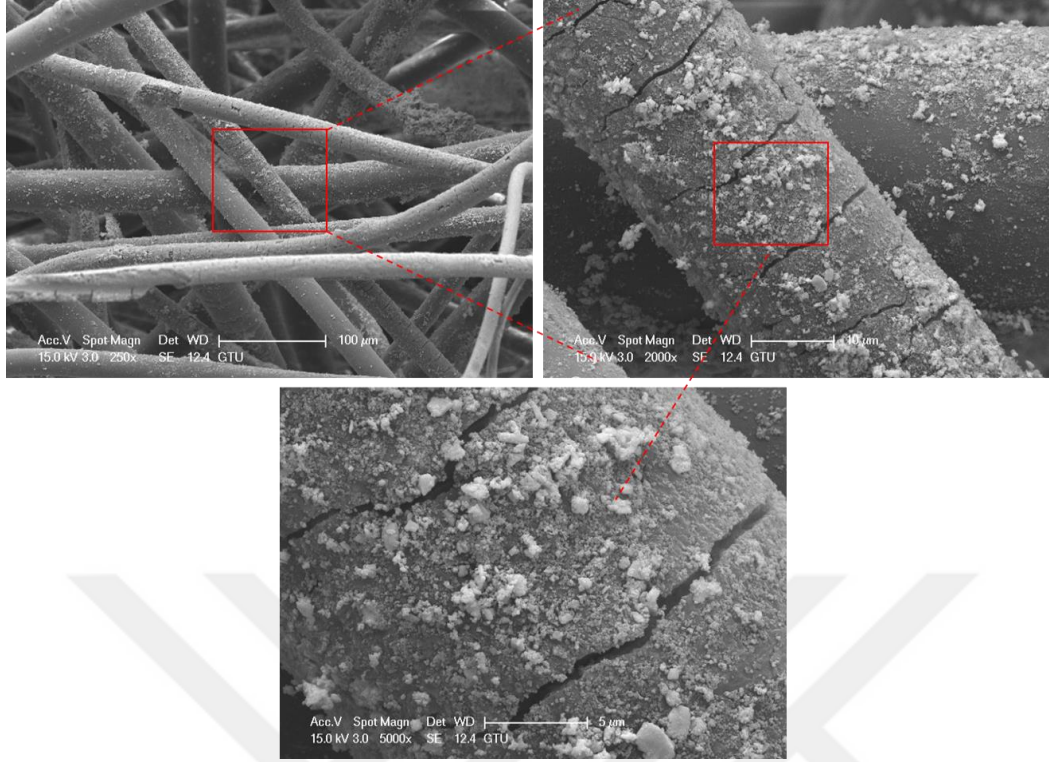


Şekil 5.73. BFO/h-BN ve BFO/BNQDs katalizörlerine ait katalitik performansların karşılaştırılması

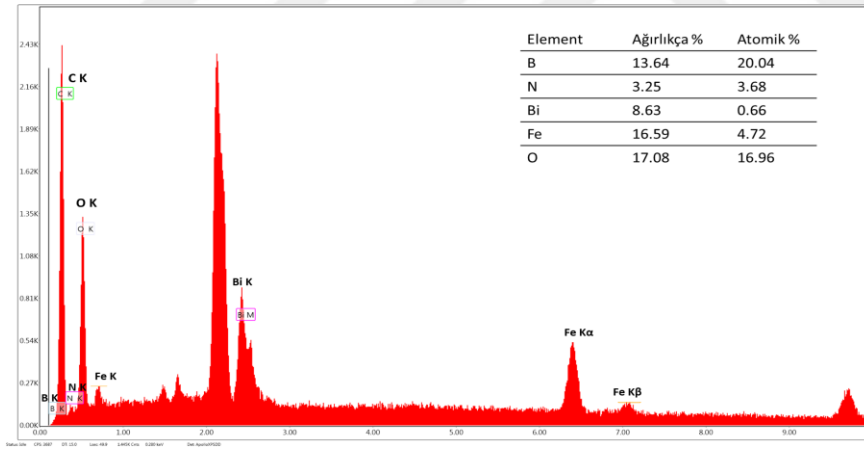
5.3.1. Karakterizasyon sonuçları

5.3.1.1. SEM-EDS analizi

Filtre kaplamasının morfolojik özelliklerini incelemek amacıyla yapılan SEM analiz sonuçları Şekil 5.74’de gösterilmektedir. Polyester filtre yapısındaki liflerin kübik yapıdaki BFO/BNQDs ile homojen bir şekilde çevrelendiği; toz haldeki katalizörün morfolojisini koruyarak filtre üzerine kaplandığı görülmüştür. Bazı bölgelerde BFO/BNQDs katalizörünün aglomere olduğu görülmüştür. Yüzey morfolojine ilişkin detaylı bilgiler EDS analizi ile elde edilmiştir (Şekil 5.75). Yapılan analizde filtre üzerinde Bi (ağ. %8.6), Fe (ağ. %16.5), O (ağ. %17), B (ağ. %13.6) ve N (ağ. %3.2) atomlarının varlığı tespit edilerek filtre yüzeyine BFO/BNQDs katalizörünün başarıyla immobilize edildiği görülmüştür.



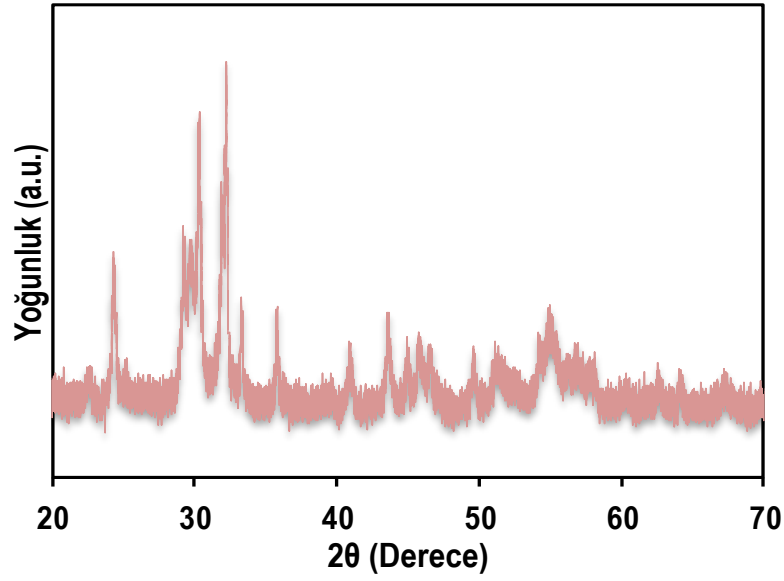
Şekil 5.74. BFO/BNQDs@PE numunesine ait SEM görüntüleri



Şekil 5.75. BFO/BNQDs@PE numunesine ait EDS spektrumu

5.3.1.2. XRD analizi

Şekil 5.76’da BFO/BNQDs@PE fotokatalizörüne ait XRD spektrumu gösterilmiştir. Bölüm “5.2.1.4 XRD analizi” elde edilen BFO/BNQDs yapısına ait XRD paterninde gözlenen BiFeO_3 rombohedral kristal düzlemlerine ait pikler tespit edilmiştir. BFO/BNQDs kristal fazının filtre üzerine kaplandıktan sonra da korunduğu görülmüştür.



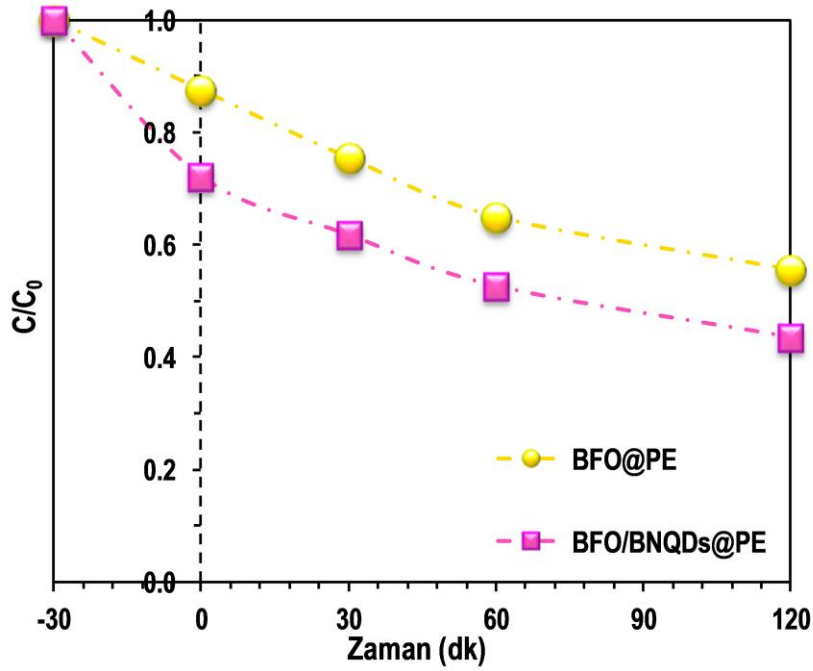
Şekil 5.76. BFO/BNQDs@PE katalizörüne ait XRD spektrumu

5.3.2. Fotokatalitik aktivite deneyleri

Tez çalışmasının bu aşamasında; filtre üzerine kaplanmış BFO ve BFO/BNQDs katalizörleri ile fotokatalitik aktivite olarak ve peroksimonosülfat (PMS) aktivasyonu yapılarak TC degradasyonu gerçekleştirilmiştir. İlk olarak; filtre üzerine kaplanmış BFO ve BFO/BNQDs katalizörlerinin performansları TC'nin fotokatalitik degradasyonu ile karşılaştırılmıştır. Şekil 5.77'de görüldüğü gibi; 120 dk sonunda BFO@PE katalizörü ile %44 giderim sağlanırken; BFO/BNQDs@PE katalizörü ile %51 TC giderimi sağlanmıştır. Kuantum nokta katkılanırılmasının BFO katalizörünün degradasyon performansını iyileştirdiği filtre üzerinde elde edilen deneyler ile de doğrulanmıştır.

İkinci aşamada; BNQDs ile katkılanırılmış BFO katalizörün performansındaki iyileşme incelenmesi amacıyla PMS aktivasyonu gerçekleştirilerek TC giderilmiştir. Fotokataliz süreçlerini ileri oksidasyon süreçlerinden biri olan ve toksik olmamak, yüksek kimyasal stabilite, düşük maliyet gibi özelliklere sahip olan peroksimonosülfat (PMS) ile birleştirmenin; organik kirleticilerin degradasyonunu kolaylaştırıldığı bilinmektedir. Peroksimonosülfat; fotokatalitik reaksiyon süresince fotokatalizör/PMS sisteminde elektron alıcı olarak görev yaparak elektron/boşluk rekombinasyonunu engelleyen bir ajandır [160]. Ek olarak; oksitleyici özelliklere ($E_0 = 2.5-3.1$ eV) sahip, kirleticilerin bozunmalarını sağlayan $SO_4^{\cdot-}$ serbest radikallerini üretir. Dolayısıyla;

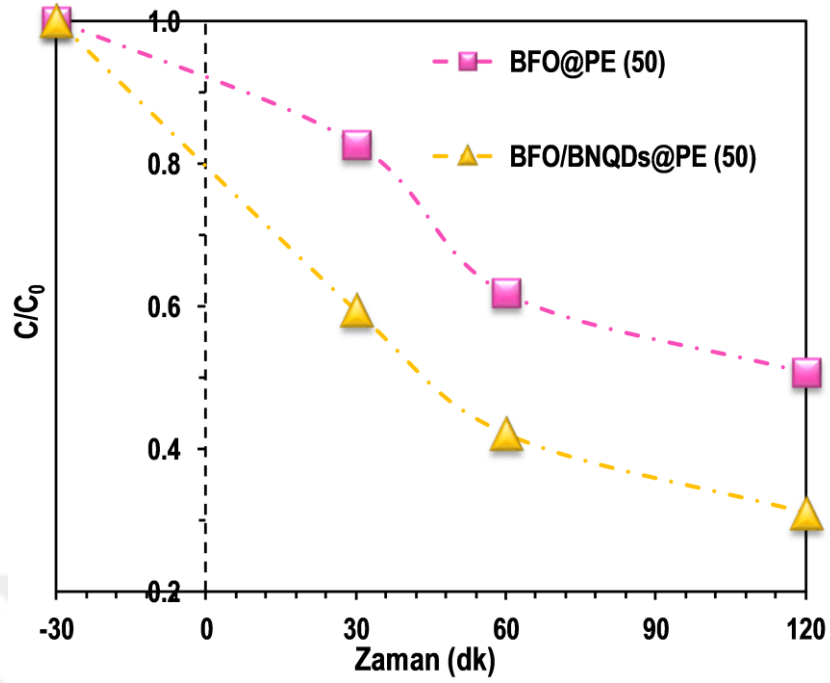
fotokataliz ile PMS sistemlerinin birlikte kullanılması, sinerjik etki sebebiyle etkin performans sağlamaktadır.



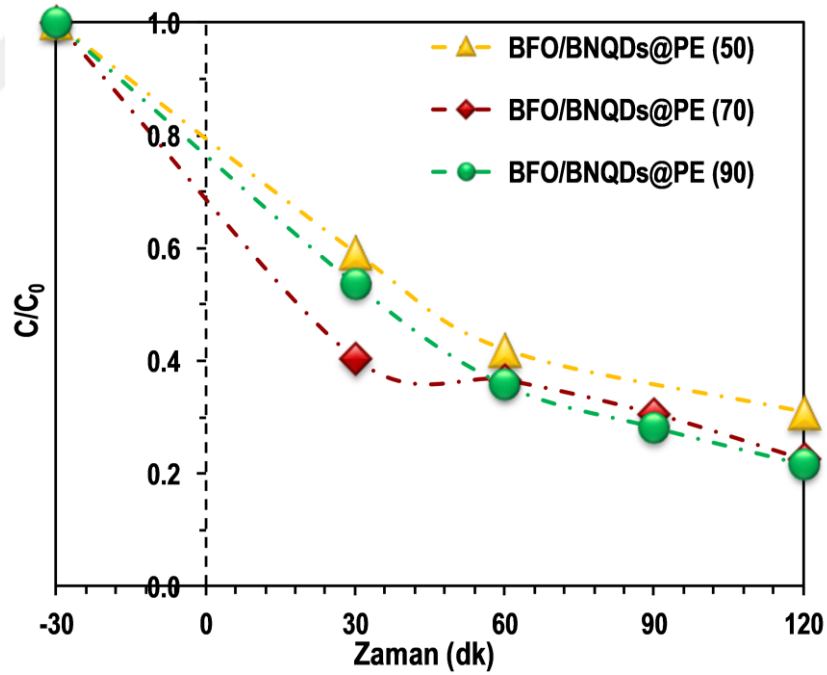
Şekil 5.77. BFO@PE ve BFO/BNQDs@PE katalizörlerinin fotokatalitik aktivite eğrileri

Peroksimonosülfat ilavesi ile yapılan çalışmaların birinci aşamasında (Şekil 5.78); BFO@PE ve BFO/BNQDs@PE katalizörlerinin performanslarının karşılaştırılması yapılmıştır. BFO@PE katalizörü ile 120 dk içerisinde %49.3 giderim elde edilirken; BFO/BNQDs@PE katalizörü ile %70 TC giderimi elde edilmiştir. BNQDs katkılanırılmasının perovskit katalizörünün filtre yüzeyinde de performansını iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.

İkinci aşamada; filtre yüzeyinde ağırlıkça katalizör oranının TC bozunumuna etkisi incelenmiş (Şekil 5.79); BFO/BNQDs katalizör miktarının 50, 70 ve 90 mg olduğu filtreler için sırasıyla %70 , %77.3 ve %78.3 degradasyon elde edilmiştir. Filtre üzerinde katalizör miktarı arttıkça degradasyon veriminin arttığı görülmüştür. Substrat yüzeyinde belli bir orandan sonra katalizör miktarının artırılmasının verimde daha fazla artışa sebep olmadığı gözlenmiş; bu sebeple parametre deneylerine BFO/BNQDs@PE (70) ile devam edilmiştir. Literatürde benzer bulgular farklı taşıyıcılar üzerinde perovskit katalizörler ile elde edilmiştir [161].



Şekil 5.78. BFO@PE ve BFO/BNQDs@PE katalizörlerine ait PMS aktivasyonu ile TC degradasyon eğrileri

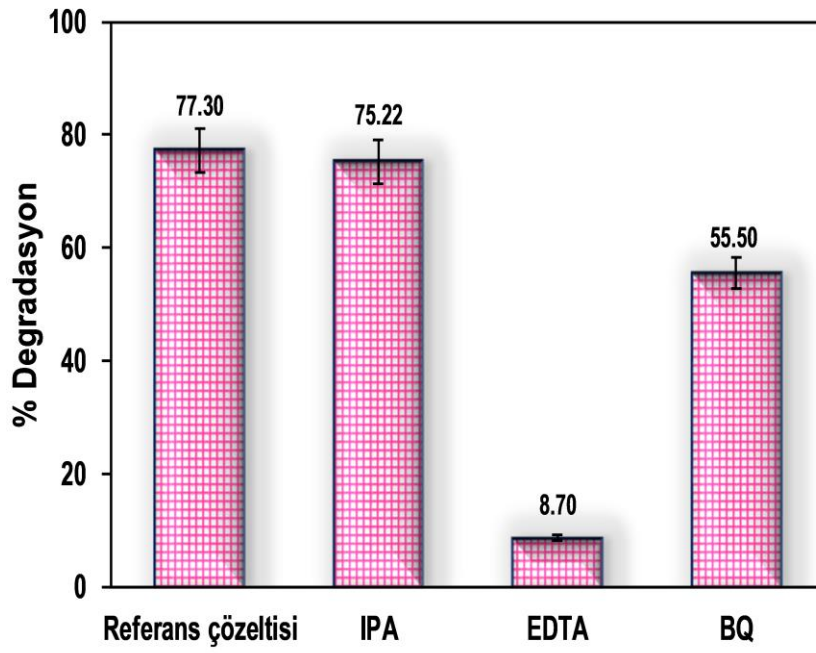


Şekil 5.79. Kaplama miktarının katalitik performansa etkisi

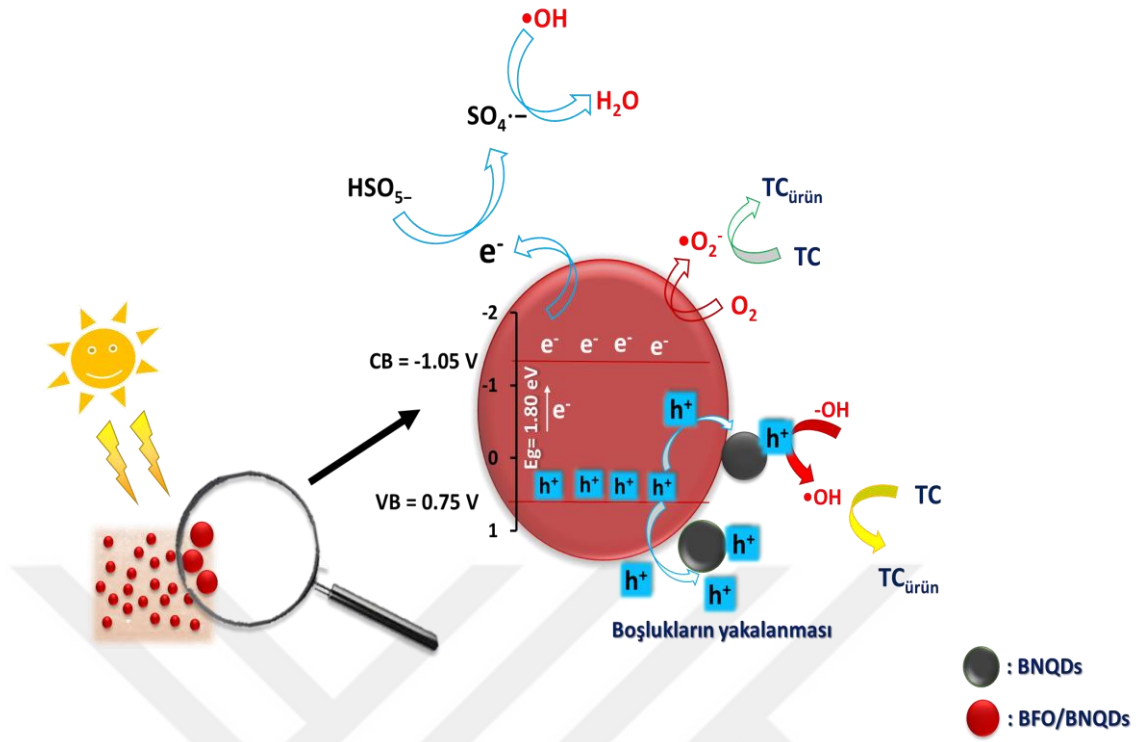
5.3.2.1. Etkin radikallerin belirlenmesi

BFO/BNQDs@PE ile fotokatalitik degradasyon mekanizmasının belirlenmesi için çözeltiye radikal tutucu ajanlar eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.80'de görüldüğü gibi; çözeltiye IPA eklendiğinde performansta önemli bir düşüş

gerçekleşmemiştir. Süperoksit anyonlarının tutucu ajanı olan BQ ilavesi ile degradasyonun 120 dk sonunda %55.5'e gerilediği görülürken; boşlukların tutucu ajanı olan EDTA ilavesi ile verim %8.7'ye düşmüştür. Sonuç olarak; katalizör radikallerin önem sırası; $\bullet\text{OH} < \text{}^{\bullet}\text{O}_2^- < \text{h}^+$ olarak belirlenmiştir. Şekil 5.81'de gösterilen fotokataliz/PMS mekanizmasına göre; filtre üzerindeki katalizörlerin ışık ile uyarılmaları ile oluşan elektronlar CB potansiyeline geçerek VB potansiyelinde boşlukları oluştururlar. Ardından, VB'de bulunan boşluklar BNQDs tarafında yakalanırlar ve rekombinasyon engellenmiş olur. Bu esnada; CB'de bulunan elektronlar oksijen molekülleri ile reaksiyona girerek $\text{}^{\bullet}\text{O}_2^-$ $\text{E}(\text{O}_2/\text{}^{\bullet}\text{O}_2^-, -0.046 \text{ eV})$ oluşturmaktadırlar [8]. Elektronların bir kısmı ise elektron yakalayıcı olarak görev yapan PMS tarafından yakalanarak reaksiyona girer ve sülfat oluşumunu gerçekleştirirler $\text{E}(\text{HSO}_5^-/\text{SO}_4\bullet^- = 1.75 \text{ eV})$. Oluşan sülfat iyonları ise; H_2O ile reaksiyona girerek TC'nin bozunum reaksiyonunda görev alan hidroksil radikallerinin ($\bullet\text{OH}$) oluşumunu sağlar.



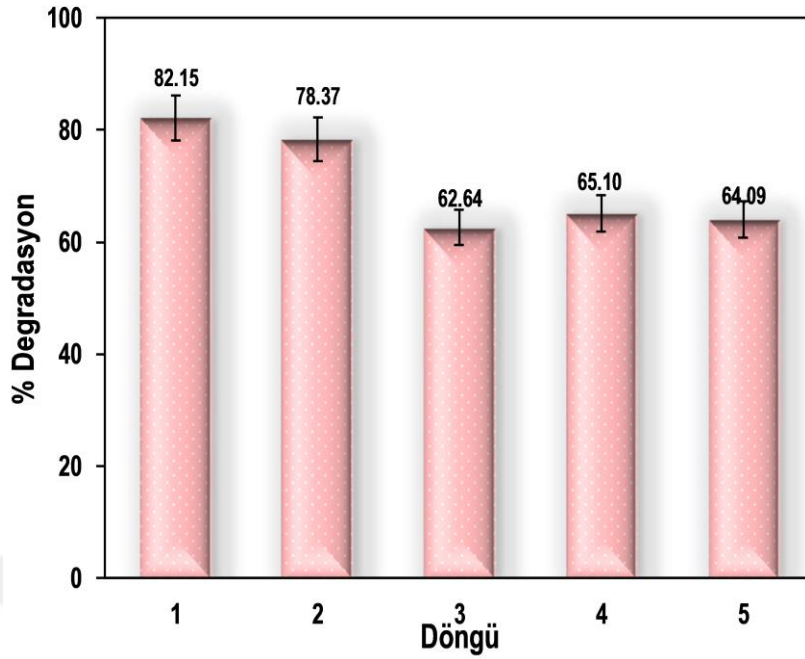
Şekil 5.80. BFO/BNQDs@PE katalizörüne ait katalitik degradasyon reaksiyonunda etkin radikallerin belirlenmesi



Şekil 5.81. BFO/BNQDs@PE katalizörüne ait fotokataliz/PMS mekanizması

5.3.2.2. Tekrar kullanılabilirlik deneyleri

BFO/BNQDs@PE fotokatalizörlerinin katalitik stabilitelerinin ölçüldüğü döngü deneylerinde (Şekil 5.82); ilk iki döngü deneyinde benzer performans sergilendiği görülmüştür. Üçüncü döngüden itibaren performans ortalama %65'e gerilerken; beşinci döngüye kadar benzer katalitik degradasyon oranı elde edilmiş; BFO/BNQDs@PE katalizörlerinin beşinci döngüye kadar yüksek TC bozunma verimi sergileyebileceği kanısına varılmıştır. Bozunma verimindeki düşüş; fotokatalitik deneyler esnasında katalizörlerin yüzeylerine adsorbe olarak kirletici moleküllerinin adsorpsiyonunu engelleyen TC yan ürünleri ile ilgili olduğu söylenebilir.



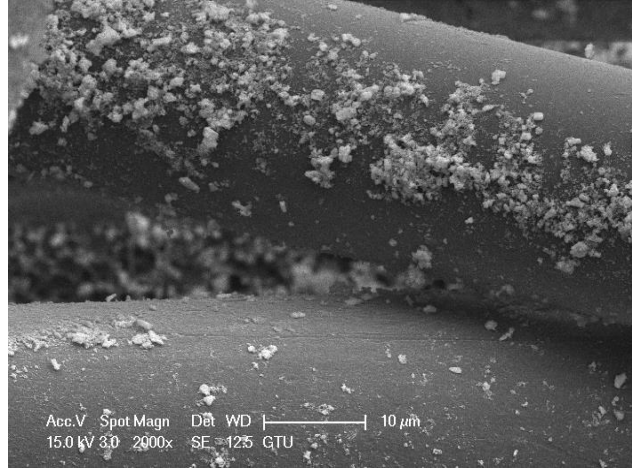
Şekil 5.82. BFO/BNQDs@PE katalizörüne ait tekrar kullanılabilirlik deneyleri

Şekil 5.83’de saf polyester filtre, katalizör ile kaplanmış filtrelerin fotoğrafları incelendiğinde filtrenin renginin belirgin şekilde kiremit rengine değiştiği görülmüştür. Fotokatalitik reaksiyon sonrası, renkte bir değişim gözlenmemiş ve katalizörlerin filtre yapısı üzerinden ayrılmadığı belirlenmiştir.



Şekil 5.83. Saf filtre ve BFO/BNQDs kaplı filtrelerin görünümü

Ek olarak; Şekil 5.84’de gösterilen kullanılmış BFO/BNQDs@PE katalizörüne ait SEM görüntüsüne göre; beşinci döngüden sonra filtre yüzeyinde BFO/BNQDs partikülleri gözlemlenmiş ve polyester filtre yüzeyine fotokatalizörlerin başarılı bir şekilde immobilize edildiği sonucuna varılmıştır.

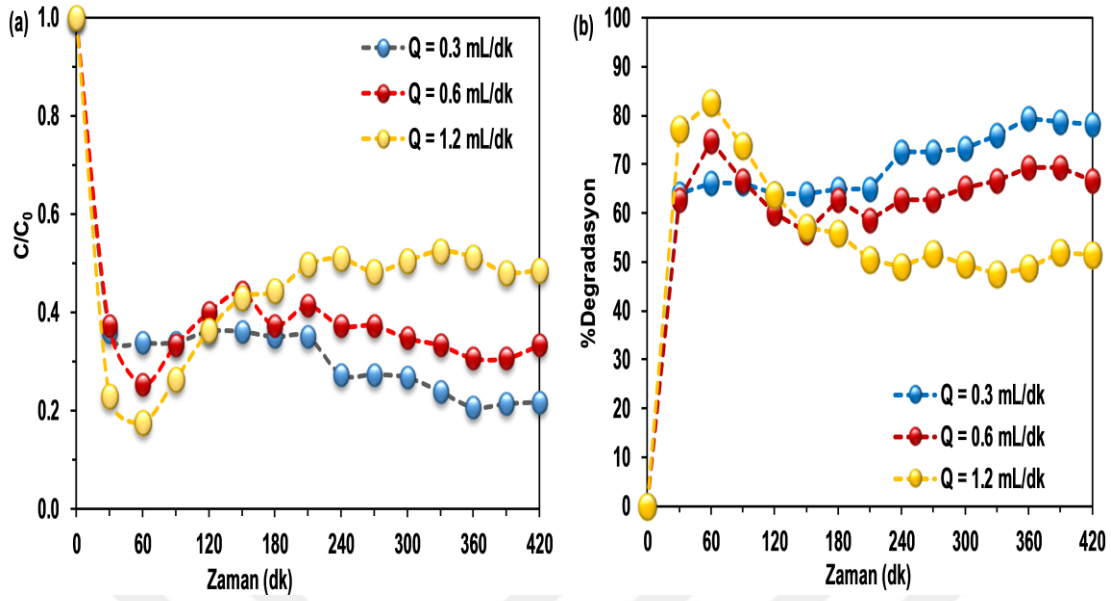


Şekil 5.84. Kullanılmış BFO/BNQDs@PE katalizörüne ait SEM görüntüsü

5.3.2.3. Sürekli akışlı sistemlerde TC giderimi

Akış hızının degradasyona etkisi

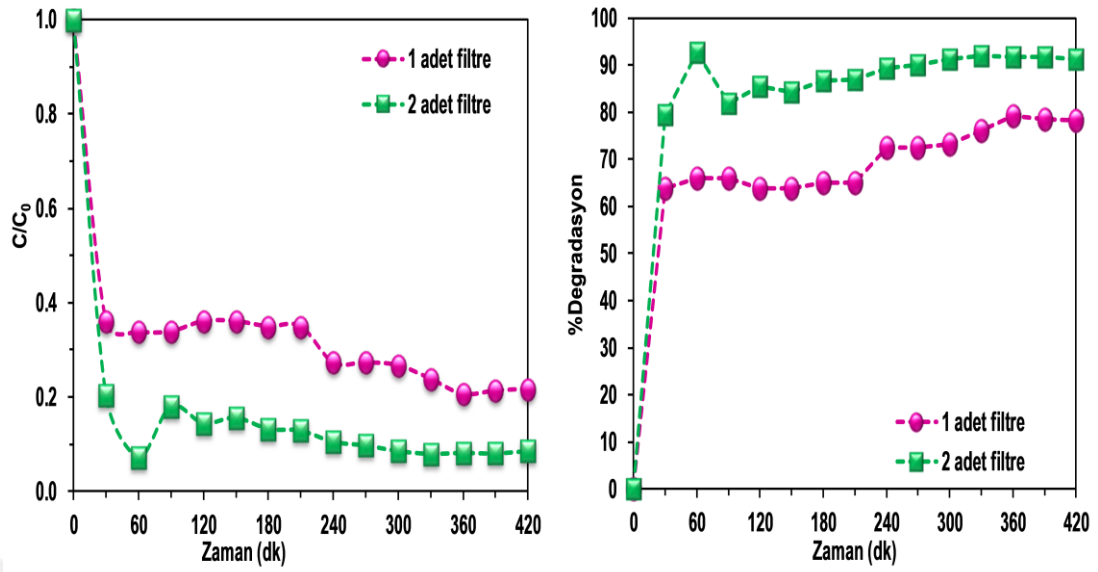
BFO/BNQDs@PE katalizörlerinin sürekli akış sistemlerindeki degradasyon performanslarını incelemek üzere; sürekli akışlı mikro reaktör kullanılarak TC giderimi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.85’de üç farklı akış hızı ($Q = 0.3, 0.6$ ve 1.2 mL/dk) kullanılarak; taze TC çözeltisinin akış hızının (Q) degradasyon oranına etkisi incelenmiştir; 7 saat sonunda $0.3, 0.6$ ve 1.2 mL/dk akış hızlarında degradasyon oranları sırasıyla %70, %66.6 ve %51.4 olarak hesaplanmıştır. Akış hızındaki değişim ile birlikte $0.3, 0.6$ ve 1.2 mL/dk akış hızları için temas süresi sırasıyla; 3.7, 1.8 ve 0.9 dk olarak hesaplanmıştır. Akış hızının artmasıyla temas süresinin azaldığı görülmüş; temas süresinin giderim üzerinde önemli bir etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Performanstaki düşüş; temas süresinin azalmasıyla katalizör yüzeyi ile TC moleküllerinin etkileşiminin azalmasına bağlanmıştır. Literatürde benzer sonuçlar sürekli akış sistemleri ile fotokatalitik giderim yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir [162,163]. Sacco ve ark., boyar madde giderimi yaptıkları sürekli akışlı sistemde; akış hızının 2.3 mL/dk 1.1 mL/dk değerine düşürülmesiyle giderimin %53’ten %93’e yükseldiğini gözlemiş; bu artışı temas süresinin artmasına atfetmişlerdir [163].



Şekil 5.85. Akış hızının BFO/BNQDs@PE katalizörünün katalitik aktivitesine etkisi

Yatak yüksekliğinin degradasyon verimine etkisi

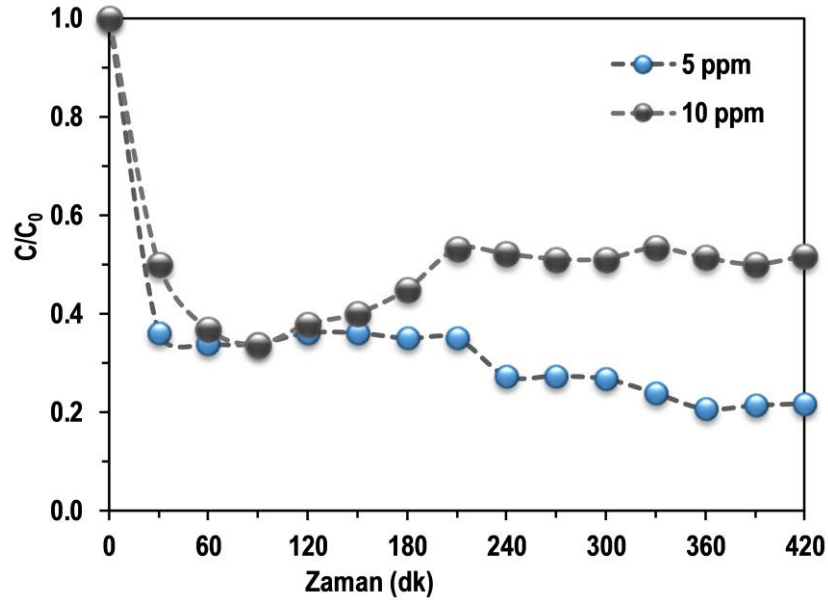
Yatak yüksekliğinin performansa etkisi Şekil 5.86’da göstermiştir. Tek filtre kullanılan ve katalizör hacminin 1.5 mL olduğu sistemde degradasyon verimi 7 sa sonunda %70’ken; iki filtre kullanılarak katalizör hacminin 1.9 mL olduğu çalışmada bozunma %91.3 değerine artmıştır. Tek filtre kullanılan sistemde TC konsantrasyonu 5 mg/L’den 1.1 mg/L’ye düşerken; iki adet filtre kullanıldığında konsantrasyon 0.4 mg/L’ye düşmüştür. Katalizör hacminin artması ile bozunma oranının artması; katalizör yüzeyinin ve dolayısıyla aktif bölgenin artarak daha fazla TC molekülünün bozunumunun sağlanmasına bağlanmıştır.



Şekil 5.86. Yatak yüksekliğinin BFO/BNQDs@PE katalizörünün katalitik aktivitesine etkisi

Çözelti başlangıç konsantrasyonunun degradasyon verimine etkisi

Diğer yandan; kirletici konsantrasyonu da fotokatalitik proseslerde önemli bir parametredir. Farklı konsantrasyonların sürekli akıştaki sistemin degradasyonuna etkisinin incelendiği çalışma Şekil 5.87’de gösterilmiştir.



Şekil 5.87. Başlangıç kirletici konsantrasyonunun BFO/BNQDs@PE katalizörünün katalitik aktivitesine etkisi

Kirletici konsantrasyonunun 5 mg/L’den 10 mg/L’ye çıkarılmasıyla bozunum yüzdesinin %70’ten %48.3’e gerilediği görülmüştür. Kirletici konsantrasyonunun

artmasıyla; ışığın katalizör yüzeyine artması ve bunun sonucu olarak bozunum sağlayacak reaktif türlerin oluşumu engellenmektedir. Bunun sonucu olarak; kirletici molekülleri reaktif türler ile reaksiyona girmeden reaktörden çıkmaktadırlar. Ayrıca; katalizör miktarı sabitken kirletici konsantrasyonunun artması; katalizör yüzeyinin düşük konsantrasyon değerlerine kıyasla daha çok kirletici molekülünü adsorbe etmesine ve aktif bölgelerinin tıkanmasına sebep olmaktadır. Literatürde benzer sonuçlar elde edilmiş; düşük konsantrasyonlarda daha yüksek verim elde edildiği bildirilmiştir [164,165].



6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada; literatürde ilk olarak, bor nitrürün farklı formları olan hekzagonal bor nitrür ve bor nitrür kuantum noktalar BiFeO_3 ve MnFeO_3 perovskit yapılarına katkılandırılarak optik ve foto-elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi ve katalitik aktivitelerinin artırılması hedeflenmiştir. Elde edilen katalizörlerin fotokatalitik ve foto-Fenton katalitik performansları tetrasiklin, siprofloksasin antibiyotiklerine; ibuprofen ilaç etken maddesine ve indigo karmin, orange II boyar maddelerinin bozunumuna karşı incelenmiştir.

- Çalışmanın ilk aşamasında; h-BN, BFO ve MFO katalizörlerine impregnasyon yöntemi kullanılarak ağırlıkça farklı oranlarda ilave edilmiştir. Hetero yapıli katalizörlerin başarılı bir şekilde sentezlendiklerinin anlaşılması amacıyla SEM-EDS, TEM, HRTEM XPS, FTIR ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM-EDS analizlerinde h-BN'nin ince tel şeklinde BFO ve MFO partiküllerini çevrelediği ve katalizör yapısında ortalama %5 B ve N içeriği bulunduğı gözlenmiştir.
- XPS analizinde B ve N atomlarının perovskit yapısında bağ yapısı incelenmiştir. FTIR analizinde; saf BFO ve MFO yapılarının karakteristik piklerine ek olarak h-BN'ye ait $\nu(\text{B-N})$ ve B-OH/B-NH_2 bağlarını işaret eden pikler gözlenmiştir. XRD analizinde bor nitrür katkılandırılmasından sonra perovskitlerin kristal yapılarının değişmediğı sonucuna varılmıştır. HRTEM analizinde ise; perovskitler ile bor nitrürün hekzagonal düzlemine ait atomik açılar tespit edilmiştir.
- Katalizörlerin optik özelliklerindeki iyileşmelerin tespiti amacıyla; UV-vis DRS ve PL analizleri gerçekleştirilmiştir. Saf BFO ve MFO katalizörlerinin bant boşluğu enerjileri sırasıyla; 2.1 eV ve 1.6 eV iken; h-BN ilavesinden sonra 1.9 eV ve 1.5 eV değerlerine düştüğü görülmüştür. Elektron/boşluk çiftlerinin rekombinasyon oranlarının belirlendiğı PL ölçümünde; saf perovskitlerin h-BN ile katkılandırılması sonucunda PL yoğunluklarının düştüğü gözlenerek rekombinasyon hızlarının azaldığı kanısına varılmıştır.
- Fotokatalitik aktivite çalışmalarında; TC antibiyotiğinin bozunum reaksiyonu incelenerek katalizörlerin performansları karşılaştırılmıştır. Saf BFO ve MFO

numuneleri ise 180 dk ışıma sonrası sırasıyla; %65.4 ve %44.2 degradasyon sergilemişlerdir. Optimum h-BN oranının ilave edildiği BFO/h-BN/1 ve MFO/h-BN/0.5 katalizörlerinin performansları etkin bir şekilde artarak sırasıyla; %80.1 ve %70 oranlarına yükseldiği gözlenmiştir.

- Foto-Fenton katalitik aktivite çalışmalarında; h-BN ilavesinin perovskit yapılarının katalitik performanslarını etkin bir şekilde iyileştirdiği sonucuna varılmıştır. Fotokatalizörlerin TOC verimlerinin ölçüldüğü çalışmada; BFO/h-BN ve MFO/h-BN numuneleri için sırasıyla %82.8 ve %68.7 olarak saf perovskitlerden daha yüksek giderim yüzdeleri elde edilmiştir. Bor nitrür katkılanırılmasından sonra TOC verimindeki artış hedeflenen iyileştirmenin sağlandığını göstermiştir.
- Farklı ortam parametrelerinin katalitik performansa etkileri; pH, anyon, farklı su ortamı deneyleri ile incelenmiştir. Her iki katalizörün de asidik, bazik ve doğal pH ortamlarında yüksek aktivite göstermeleri, farklı pH değerlerine sahip ortamlara adaptasyonlarının yüksek olduğunu işaret etmiştir. Farklı su ortamları olarak yüzey sularının kullanıldığı deneylerde; fotokatalizörlerin saf su ortamına kıyasla performanslarındaki düşüşün ihmal edilebilir seviyede olduğu görülmüştür. Buna göre; fotokatalizörlerin ideal ortam dışında da etkin aktivite gösterebilecekleri kanısına varılmıştır.
- Fotokatalitik reaksiyon mekanizmalarının incelendiği etkin radikal deneylerinde; BFO/h-BN katalizörü için; etkin türün $\bullet\text{O}_2^-$ olduğu; MFO/h-BN için ise etkin radikalın h^+ olduğu kanısına varılmıştır. Farklı kirleticilerin giderildiği deneylerde; perovskit/h-BN katalizörleri etkin performans sergilemişler; verimler arasındaki farklılıklar moleküller arası karbon bağlarının ve hidrojen bağlarının farklılığına bağlanmıştır.
- Döngü deneylerinin sonunda elde edilen SEM görüntülerine ve FTIR spektrumlarına göre morfolojik yapılarının ve yüzey fonksiyonel özelliklerinin değişmediği görülmüştür. Fotokatalizörlerin tekrar kullanımda da etkin performans gösterebildikleri gözlenmiştir.
- Fotokatalizörlerin gerçek ilaç atık suya karşı foto-Fenton katalitik aktivitelerinin ölçüldüğü çalışmada; BFO/h-BN ve MFO/h-BN katalizörleri ile

sırasıyla %48 ve %66 giderim verimi elde edilmiştir. KOİ analiz sonuçları; katalizörlerin gerçek atık suların arıtılmasında da etkin performans gösterdiğini doğrulamıştır.

- Fotokataliz mekanizmalarının ve degradasyon yollarının aydınlatılması amacıyla reaksiyon sonunda çözeltiler GC-MS analizi ile incelenmiş; olası yan ürünler ve giderim mekanizmaları sunulmuştur. Analizlere göre; tetrasiklinin foto-Fenton reaksiyonları sonucunda daha küçük molekül ağırlığına sahip ve toksik olmayan ürünlere dönüştüğü sonucuna varılmıştır.
- Tez çalışmasının ikinci aşamasında; bor nitrürün boyutsuz formu olan bor nitrür kuantum noktalar perovskit yapılarına eklenmiş ve katalizörlerin karakterizasyonu SEM-EDS, TEM, XPS ve XRD analizleri ile gerçekleştirilmiştir.
- SEM görüntüleri ile kuantum nokta katkılandırılmasından sonra saf perovskitlerin morfolojilerinde herhangi bir bozulma olmadığı ve EDS spektrumlarında ise B ve N atomlarının varlığı tespit edilmiştir. TEM görüntülerinde; küresel şekilli kuantum noktaların (2-4 nm) perovskitlerin yüzeyinde bulundukları belirlenmiştir. XPS analizde bor pikleri gözlenirken; düşük konsantrasyon sebebiyle karakteristik h-BN pikleri XRD spektrumunda gözlenmemiştir.
- Katalizörlerin optik ve foto-elektrokimyasal özelliklerinin tespit edildiği UV-vis DRS ve PL spektrumları, fotoakım ve Nyquist eğrileri elde edilmiştir. UV-vis spektrumlarına göre, kuantum nokta katkılandırılmasından sonra katalizörlerin görünür ışık absorpsiyon kapasitelerinin arttığı gözlenmiştir. Fotolüminesans eğrilerine göre; perovskit katalizörlere ait eğrilerin BNQDs ilavesinden sonra önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Fotoakım ve EIS analizlerine göre; kuantum nokta katkılandırmasının katalizörlerin optik ve foto-elektrokimyasal özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği kanısına varılmış; bu durum, BNQDs yapısında boşlukların yakalanmasını sağlayan negatif yüklü grupların varlığına bağlanmıştır.
- Foto-Fenton katalitik aktivite çalışmalarında; saf BFO numunesine kıyasla BFO/BNQDs/1 katalizörünün katalitik reaksiyon hız sabitinin 1.4 kat arttığı;

saf MFO numunesine kıyasla MFO/BNQDs/0.5 katalizörünün hız sabitinin ise 2 kat arttığı hesaplanmıştır. Kataliz mekanizmasının açıklandığı etkin radikallerin belirlenmesi deneylerinde BFO/BNQDs için boşlukların ve süperoksit anyonlarının etkin radikaller olduğu belirlenmiştir. MFO/BNQDs için ise boşlukların ana aktif türler olduğu görülmüştür.

- Fotokatalizörlerin farklı su ortamlarındaki aktivitelerinin incelendiği çalışmalarda; fotokatalizörlerin farklı su ortamlarında da TC antibiyotiğini başarılı bir şekilde uzaklaştırdığı kanısına varılmıştır. Diğer yandan; Cl^- , SO_4^{2-} anyonları varlığında her iki katalizör etkin giderim gösterirken; CO_3^{2-} iyonları varlığında performansta düşüş gözlenmiştir.
- Perovskit/BNQDs katalizörlerinin tekrar kullanılma potansiyelleri döngü deneyleri ile test edilmiştir. Kullanılan katalizörlerin SEM görüntüleri incelendiğinde morfolojilerinde bir değişiklik olmadığı gözlenerek katalizör stabilitesinin yüksek olduğu kanıtlanmıştır.
- BFO/BNQDs/1 ve MFO/BNQDs/0.5 katalizörleri ile fotokataliz esnasında oluşan yan ürünler GC–MS analizleri ile tespit edilmiş ve giderim mekanizmaları detaylıca açıklanmıştır. Tespit edilen yan ürünlere göre TC'nin düşük molekül ağırlığına sahip toksik olmayan bileşiklere dönüştürüldüğü sonucuna varılmıştır.
- Çalışmanın son aşamasında; toz haldeki katalizörlerin pratik uygulanabilirliğinin artırılması amacıyla optimum olarak seçilen BFO/BNQDs katalizörü ağırlıkça farklı oranlarda sırasıyla sonikasyon, karıştırma ve ısıtma işlemleri ile polyester elyaf filtre yüzeyine immobilize edilmiştir. Elde edilen BFO/BNQDs@PE katalizörlerinin karakterizasyon testleri ve katalitik aktivite deneyleri gerçekleştirilmiştir.
- BFO/BNQDs@PE katalizörüne ait SEM–EDS ve XRD sonuçlarına göre BFO/BNQDs katalizörlerinin başarılı şekilde filtre yüzeyine immobilize edildiği sonucuna varılmıştır. BFO/BNQDs@PE katalizörlerinin fotokatalitik performansları; farklı oranlarda BFO/BNQDs ile kaplanan filtreler ile TC gideriminde incelenmiş; optimum katalizör oranı belirlenmiştir.

- BFO/BNQDs@PE katalitik filtrenin tekrar kullanılma kapasitesinin ölçüldüğü döngü deneylerinde beşinci döngüye kadar yüksek performans elde edilerek SEM görüntülerinde katalizörlerin filtre yüzeyinde stabilitelerinin korunduğu kanısına varılmıştır.
- BFO/BNQDs@PE katalitik filtrelerinin sürekli akışlı sistemlerde degradasyon performansları farklı akış hızı, yatak yüksekliği ve kirletici konsantrasyonu parametrelerinde incelenmiştir. Yatak yüksekliğinin giderime etkisinin incelendiği çalışmada; katalizör hacminin 1.5 mL ve 1.9 mL olduğu sistemlerde degradasyon yüzdeleri sırasıyla; %70 ve %91.3 olarak hesaplanmıştır.

Bu tez çalışması ile bor nitrürün iki boyutlu ve sıfır boyutlu formlarının fotokataliz alanında etkin şekilde kullanımı incelenerek literatürde kullanımı sınırlı kalmış yarı iletken malzemelerin optik ve katalitik özellikleri iyileştirilmiştir. Üretilen katalizörler; farklı ortam koşullarına kolaylıkla adapte olarak yüksek giderim oranları sunmuşlardır. Ayrıca; katalizörler ibuprofen içeren ilaç üretim tesis atık suyunun arıtılmasında da yüksek aktivite göstermişlerdir. Bunun yanı sıra; bor nitrür ile katkılandırılmış fotokatalizörler polyester elyaf filtreler üzerine kaplanarak filtre katalizörlerin çeşitli koşullardaki aktiviteleri incelenerek endüstriyel kullanımda karşılaşılan dezavantajlar ortadan kaldırılmıştır.



KAYNAKLAR

- [1] M. Ge, Z. Hu, J. Wei, Q. He ve Z. He, “Recent advances in persulfate-assisted TiO₂-based photocatalysis for wastewater treatment: performances, mechanism and perspectives,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 888, pp. 161625, 2021.
- [2] C. H. Mak, X. Han, M. Du, J. Kai, K. F. Tsang, G. Jia, K. Cheng, H. Shen ve H. Hsu, “Heterogenization of homogeneous photocatalysts utilizing synthetic and natural support materials,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, no. 8, pp. 4454–4504, 2021.
- [3] Y. Yang, X. Li, C. Zhou, W. Xiong, G. Zeng, D. Huang, C. Zhang, W. Wang, B. Song, X. Tang, X. Li ve H. Guo, “Recent advances in application of graphitic carbon nitride-based catalysts for degrading organic contaminants in water through advanced oxidation processes beyond photocatalysis: A critical review,” *Water Research*, vol. 184, pp. 116200, 2020.
- [4] Z. Wei, J. Liu ve W. Shangguan, “A review on photocatalysis in antibiotic wastewater: Pollutant degradation and hydrogen production,” *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 41, no. 10, pp. 1440–1450, 2020.
- [5] Q. Weng, X. Wang, X. Wang, Y. Bando ve D. Golberg, “Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: Emerging properties and applications,” *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 14, pp. 3989–4012, 2016.
- [6] V. Štengl, J. Henych ve M. Slušná, “h-BN-TiO₂ Nanocomposite for Photocatalytic Applications,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2016, 2016.
- [7] Y. Yang, C. Zhang, D. Huang, G. Zeng, J. Huang, C. Lai, C. Zhou, W. Wang, H. Guo, W. Xue, R. Deng, M. Cheng ve W. Xiong, “Boron nitride quantum dots decorated ultrathin porous g-C₃N₄: Intensified exciton dissociation and charge transfer for promoting visible-light-driven molecular oxygen activation,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 245, pp. 87–99, 2019.
- [8] K. Ren, W. Zhao, Z. Zhai, T. Han ve H. Shi, “2D/0D Bi₂MoO₆ nanosheets/BN quantum dots photocatalysts with enhanced charge separation for efficient elimination of antibiotic,” *Applied Surface Science*, vol. 562, pp. 150144, 2021.
- [9] I. Ihsanullah, “Boron nitride-based materials for water purification: Progress and outlook,” *Chemosphere*, vol. 263, pp. 127970, 2021.
- [10] A. Hayat, M. Sohail, M. S. Hamdy, T. A. Taha, H. S. Alsalem, A. M. Alenad, M. A. Amin, R. Shah, A. Palamanit, J. Khan, W. I. Nawawi ve S. K. B Mane, “Fabrication, characteristics, and applications of boron nitride and their composite nanomaterials,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 29, pp. 101725, 2022.
- [11] M. Rafiq, X. Hu, Z. Ye, A. Qayum, H. Xia, L. Hu, F. Lu ve P. K. Chu, “Recent advances in structural engineering of 2D hexagonal boron nitride electrocatalysts,” *Nano Energy*, vol. 91, pp. 106661, 2022.

- [12] S. Angizi, S. A. A. Alem, M. H. Azar, F. Shayeganfar, M. I. Manning, A. Hatamie, A. Pakdel ve A. Simchi., “A comprehensive review on planar boron nitride nanomaterials: From 2D nanosheets towards 0D quantum dots,” *Progress in Materials Science Journal*, vol. 124, pp. 100884, 2022.
- [13] J. M. J. Lopes, “Synthesis of hexagonal boron nitride: From bulk crystals to atomically thin films,” *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 67, no. 2, pp. 100522, 2021.
- [14] J. D. Caldwell, I. Aharonovich, G. Cassabois, J. H. Edgar, B. Gil ve D. N. Basov, “Photonics with hexagonal boron nitride,” *Nature Reviews Materials*, vol. 4, no. 8, pp. 552–567, 2019.
- [15] W. Da Oh, M. G. H. Lee, W. D. C. Udayanga, A. Veksha, Y. Bao, A. Giannis, J. Wei Lim ve G. Lisak, “Insights into the single and binary adsorption of copper(II) and nickel(II) on hexagonal boron nitride: Performance and mechanistic studies,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, no. 1, pp. 102872, 2019.
- [16] A. Kumar, G. Malik, K. Goyal, N. Sardana, R. Chandra ve R. S. Mulik, “Controllable synthesis of tunable aspect ratios novel h-BN nanorods with an enhanced wetting performance for water repellent applications,” *Vacuum*, vol. 184, pp. 109927, 2021.
- [17] C. Xiong ve W. Tu, “Synthesis of water-dispersible boron nitride nanoparticles,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 19, pp. 3010–3015, 2014.
- [18] Z. Liu, K. Zhao, J. Luo ve Y. Tang, “Highly efficient synthesis of hexagonal boron nitride short fibers with adsorption selectivity,” *Ceramic Internationals*, vol. 45, no. 17, pp. 22394–22401, 2019.
- [19] M. Wang, M. Li, L. Xu, L. Wang, Z. Ju, G. Li ve Y. Qian, “High yield synthesis of novel boron nitride submicro-boxes and their photocatalytic application under visible light irradiation,” *Catalysis Science and Technology*, vol. 1, no. 7, pp. 1159–1165, 2011.
- [20] Q. Li, T. Yang, Q. Yang, F. Wang, K. C. Chou ve X. Hou, “Porous hexagonal boron nitride whiskers fabricated at low temperature for effective removal of organic pollutants from water,” *Ceramic Internationals*, vol. 42, no. 7, pp. 8754–8762, 2016.
- [21] W. Luo, T. Yang, L. Su, K. C. Chou ve X. Hou, “Preparation of hexagonal BN whiskers synthesized at low temperature and their application in fabricating an electrochemical nitrite sensor,” *RSC Advances*, vol. 6, no. 33, pp. 27767–27774, 2016.
- [22] S. M. Kim, A. Hsu, M. H. Park, S. H. Chae, S. J. Yun, J. S. Lee, D. H. Cho, W. Fang, C. Lee, T. Palacios, M. Dresselhaus, K. K. Kim, Y. H. Lee ve J. Kong, “Synthesis of large-area multilayer hexagonal boron nitride for high material performance,” *Nature Communications*, vol. 6, 2015.

- [23] F. Hui, C. Pan, Y. Shi, Y. Ji, E. Grustan-Gutierrez ve M. Lanza, "On the use of two dimensional hexagonal boron nitride as dielectric," *Microelectron. Engineering*, vol. 163, pp. 119–133, 2016.
- [24] G. Kim, A. R. Jang, H. Y. Jeong, Z. Lee, D. J. Kang ve H. S. Shin, "Growth of high-crystalline, single-layer hexagonal boron nitride on recyclable platinum foil," *Nano Letters*, vol. 13, no. 4, pp. 1834–1839, 2013.
- [25] A. Nag, K. Raidongia, K. P. S. S. Hembram, R. Datta, U. V. Waghmare ve C. N. R. Rao, "Graphene analogues of BN: Novel synthesis and properties," *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1539–1544, 2010.
- [26] K. Zhang, Y. Feng, F. Wang, Z. Yang ve J. Wang, "Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): Synthesis, properties and applications," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 46, pp. 11992–12022, 2017.
- [27] J. Yan, J. Gu, X. Wang, Y. Fan, Y. Zhao, J. Lian, Y. Xu, Y. Song, H. Xu ve H. Li, "Design of 3D WO₃/h-BN nanocomposites for efficient visible-light-driven photocatalysis," *RSC Advances*, vol. 7, no. 40, pp. 25160–25170, 2017.
- [28] T. Chen, X. Zhang, X. Zheng, Z. Xie, Y. Zeng, P. Chen, H. Liu, Y. Liu, W. Lv ve G. Liu, "Photocatalyst with a metal-free electron-hole pair double transfer mechanism for pharmaceutical and personal care product degradation," *Environmental Science Nano*, vol. 6, no. 11, pp. 3292–3306, 2019.
- [29] C. Zhu, J. Zheng, L. Fang, P. Hu, Y. Liu ve X. Cao, "Advanced visible-light driven photocatalyst with enhanced charge separation fabricated by facile deposition of Ag₃PO₄ nanoparticles on graphene-like h-BN nanosheets," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*, vol. 424, pp. 135–144, 2016.
- [30] X. Fu, Y. Hu, Y. Yang, W. Liu ve S. Chen, "Ball milled h-BN: An efficient holes transfer promoter to enhance the photocatalytic performance of TiO₂," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 244–245, pp. 102–110, 2013.
- [31] C. Zhou, C. Lai, C. Zhang, G. Zeng, D. Huang, M. Cheng, L. Hu, W. Xiong, M. Chen, J. Wang, Y. Yang ve L. Jiang, "Semiconductor/boron nitride composites: Synthesis, properties, and photocatalysis applications," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 238, pp. 6–18, 2018.
- [32] W. Lei, D. Portehault, D. Liu, S. Qin ve Y. Chen, "Porous boron nitride nanosheets for effective water cleaning," *Nature Communications*, vol. 4, pp. 1777, 2013.
- [33] T. Chen, X. Zhang, Z. Xie, C. Tan, P. Chen, Y. Zeng, F. Wang, H. Liu, Y. Liu, G. Liu ve W. Lv, "Carbon nitride modified hexagonal boron nitride interface as highly efficient blue LED light-driven photocatalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 238, pp. 410–421, 2018.
- [34] B. Singh, G. Kaur, P. Singh, K. Singh, J. Sharma, M. Kumar, R. Bala, R. Meena, S. K. Sharma ve A. Kumar, "Nanostructured BN-TiO₂ composite with ultra-high photocatalytic activity," *New Journal of Chemistry*, vol. 41, no. 20, pp. 11640–

11646, 2017.

- [35] M. Nasr, R. Viter, C. Eid, R. Habchi, P. Miele ve M. Bechelany, “Enhanced photocatalytic performance of novel electrospun BN/TiO₂ composite nanofibers,” *New Journal of Chemistry*, vol. 41, no. 1, pp. 81–89, 2016.
- [36] Y. Sheng, J. Yang, F. Wang, L. Liu, H. Liu, C. Yan ve Z. Guo, “Sol-gel synthesized hexagonal boron nitride/titania nanocomposites with enhanced photocatalytic activity,” *Applied Surface Science*, vol. 465, pp. 154–163, 2019.
- [37] D. Liu, W. Cui, J. Lin, Y. Xue, Y. Huang, J. Li, J. Zhang, Z. Liu ve C. Tang, “A novel TiO₂-xNx/BN composite photocatalyst: Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic activity for Rhodamine B degradation under visible light,” *Catalysis Communications*, vol. 57, pp. 9–13, 2014.
- [38] X. Fu, Y. Hu, T. Zhang ve S. Chen, “The role of ball milled h-BN in the enhanced photocatalytic activity: A study based on the model of ZnO,” *Applied Surface Science*, vol. 280, pp. 828–835, 2013.
- [39] J. Choi, D. A. Reddy ve T. K. Kim, “Enhanced photocatalytic activity and anti-photocorrosion of AgI nanostructures by coupling with graphene-analogue boron nitride nanosheets,” *Ceramic International*, vol. 41, no. 10, pp. 13793–13803, 2015.
- [40] F. Ma, G. Zhao, C. Li, T. Wang, Y. Wu, J. Lv, Y. Zhong ve X. Hao, “Fabrication of CdS/BNNSs nanocomposites with broadband solar absorption for efficient photocatalytic hydrogen evolution,” *CrystEngComm*, vol. 18, no. 4, pp. 631–637, 2016.
- [41] J. Di, J. Xia, M. Ji, B. Wang, S. Yin, Q. Zhang, Z. Chen ve H. Li, “Advanced photocatalytic performance of graphene-like BN modified BiOBr flower-like materials for the removal of pollutants and mechanism insight,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 183, pp. 254–262, 2016.
- [42] M. Ji, J. Xia, J. Di, Y. Liu, R. Chen, Z. Chen, S. Yin ve H. Li, “Graphene-like boron nitride induced accelerated charge transfer for boosting the photocatalytic behavior of Bi₄O₅I₂ towards bisphenol a removal,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 331, pp. 355–363, 2018.
- [43] L. Acharya, S. Nayak, S. P. Pattnaik, R. Acharya ve K. Parida, “Resurrection of boron nitride in p-n type-II boron nitride/B-doped-g-C₃N₄ nanocomposite during solid-state Z-scheme charge transfer path for the degradation of tetracycline hydrochloride,” *Journal of Colloid Interface Science*, vol. 566, pp. 211–223, 2020.
- [44] M. R. Shenoy, S. Ayyasamy, V. Bhojan, R. Swaminathan, N. Raju, P. S. Kumar, M. Sasikumar, G. Kadarkarai, S. Tamilarasan, S. Thangavelu, J. Suryakanth ve M. V. Reddy, “Visible light sensitive hexagonal boron nitride (hBN) decorated Fe₂O₃ photocatalyst for the degradation of methylene blue,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, no. 4, pp. 4766–4783, 2021.

- [45] L. Xu, X. Huang, S. Xiong, Z. Wang, B. Peng, Z. Ma, J. Zeng, H. Li, S. Tang, Z. Li ve L. L. Wang, "Type-II CeO₂(111)/hBN vdW heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution: A first principles study," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 2, 2021.
- [46] J. H. Jung, M. Kotal, M. H. Jang, J. Lee, Y. H. Cho, W. J. Kim ve I. K. Oh, "Defect Engineering Route to Boron Nitride Quantum Dots and Edge-Hydroxylated Functionalization for Bio-Imaging," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 73939-73946, 2016.
- [47] S. Radhakrishnan, J. H. Park, R. Naupane, C. A. de los Reyes, P. M. Sudeep, M. Paulose, A. A. Marti, C. S. Tiwary, V. N. Khabashesku, O. K. Varghese, B. A. Kaipparattu ve P. M. Ajayan, "Fluorinated Boron Nitride Quantum Dots: A New 0D Material for Energy Conversion and Detection of Cellular Metabolism," vol. 1800346, pp. 1–9, 2018.
- [48] S. Paul Choudhury, Z. Feng, C. Gao, X. Ma, J. Zhan ve F. Jia, "BN quantum dots decorated ZnO nanoplates sensor for enhanced detection of BTEX gases," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 815, p. 152376, 2020.
- [49] A. Acharya, S. Sharma, X. Liu, D. Zhang ve Y. K. Yap, "A Review on van der Waals Boron Nitride Quantum Dots," *Journal of Carbon Research*, vol. 7, no. 2, p. 35, 2021.
- [50] L. Lin, Y. Xu, S. Zhang, I. M. Ross, A. C. M. Ong ve D. A. Allwood, "Fabrication and luminescence of monolayered boron nitride quantum dots," *Small*, vol. 10, no. 1, pp. 60–65, 2014.
- [51] K. Chu, X. Li, Y. Tian, Q. Li ve Y. Guo, "Boron Nitride Quantum Dots/Ti₃C₂T_x-MXene Heterostructure For Efficient Electrocatalytic Nitrogen Fixation," *Energy Environ. Mater.*, pp. 1–7, 2021.
- [52] H. Li, R. Y. Tay, S. H. Tsang, X. Zhen ve E. H. T. Teo, "Controllable Synthesis of Highly Luminescent Boron Nitride Quantum Dots," *Small*, vol. 11, no. 48, pp. 6491–6499, 2015.
- [53] M. K. Mohanta, T. K. Sahu, D. Gogoi, N. R. Peela ve M. Qureshi, "Hexagonal Boron Nitride Quantum Dots as a Superior Hole Extractor for Efficient Charge Separation in WO₃-Based Photoelectrochemical Water Oxidation," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 2, no. 10, pp. 7457–7466, 2019.
- [54] W. Guo, Y. Yang, Q. Jin, H. Zhao, R. Zhang ve Y. Zhai, "Boron nitride quantum dots loading red phosphorus for efficient visible-light-driven photocatalytic degradation of organic pollutants," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021.
- [55] R. Jerome ve A. K. Sundramoorthy, "Hydrothermal Synthesis of Boron Nitride Quantum Dots/Poly(Luminol) Nanocomposite for Selective Detection of Ascorbic Acid," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 166, no. 9, pp. B3017–B3024, 2019.

- [56] B. Liu, S. Yan, Z. Song, M. Liu, X. Ji, W. Yang ve J. Liu, "One-Step Synthesis of Boron Nitride Quantum Dots: Simple Chemistry Meets Delicate Nanotechnology," *Chemistry - A European Journal*, vol. 22, no. 52, pp. 18899–18907, 2016.
- [57] C. Wang, M. Li, P. Wang ve D. Liu, "An electrochemiluminescence biosensor based on boron nitride quantum dots as novel coreactant for quantitative determination of concanavalin A," *Microchimica Acta*, vol. 187, pp. 409, 2020.
- [58] X. Zhang, L. An, C. Bai, L. Chen ve Y. Yu, "Hexagonal boron nitride quantum dots: Properties, preparation and applications," *Materials Today Chemistry*, vol. 20, p. 100425, 2021.
- [59] G. Zhang, S. Chen, Y. Yang, Y. Liu, L. Lei ve X. Liu, "Boron nitride quantum dots decorated MIL-100 (Fe) for boosting the photo-generated charge separation in photocatalytic refractory antibiotics removal," *Environmental Research*, vol. 202, pp. 111661, 2021.
- [60] Q. Zhang, Y. Peng, Y. Lin, S. Wu ve X. Yu, "Bisphenol S-doped g-C₃N₄ nanosheets modified by boron nitride quantum dots as efficient visible-light-driven photocatalysts for degradation of sulfamethazine," *Chemical Engineering Journal*, vol. 405, pp. 126661, 2021.
- [61] Q. Yao, Y. Feng, M. Rong, S. He ve X. Chen, "Determination of nickel (II) via quenching of the fluorescence of boron nitride quantum dots," *Microchim Acta*, vol. 184, pp. 4217–4223, 2017.
- [62] M. Zhang, W. Sun, H. Lv ve Z. H. Zhang, "Syntheses and applications of perovskite-based photocatalysts in light-driven organic reactions," *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 27, p. 100390, 2021.
- [63] M. A. Pena ve J. L. G. Fierro, "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides," *Chemical Reviews*, vol. 101, no. 7, pp. 1981–2018, 2001.
- [64] J. M. Rondinelli, S. J. May ve J. W. Freeland, "Control of octahedral connectivity in perovskite oxide heterostructures: An emerging route to multifunctional materials discovery," *Materials Research Society*, vol. 37, pp. 261–270, 2012.
- [65] Y. Lin, G. Yuan, S. Sheehan, S. Zhou ve D. Wang, "Hematite-based solar water splitting: challenges and opportunities," *Energy & Environmental Science* vol. 4, no. 12, pp. 4862, 2011.
- [66] Y. Guo, Y. Pu, Y. Cui, C. Hui, J. Wan ve C. Cui, "A simple method using citric acid as the template agent to improve photocatalytic performance of BiFeO₃ nanoparticles," *Materials Letters*, vol. 196, pp. 57–60, 2017.
- [67] J. Kong, T. Yang, Z. Rui ve H. Ji, "Perovskite-based photocatalysts for organic contaminants removal: Current status and future perspectives," *Catalysis Today*, vol. 327, pp. 47–63, 2019.

- [68] I. M. Nassar, S. Wu, L. Li ve X. Li, “Facile Preparation of n-Type LaFeO₃ Perovskite Film for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting,” *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 3, pp. 968–972, 2018.
- [69] C. Cheng, S. Gao, J. Zhu, G. Wang, L. Wang ve X. Xia, “Enhanced performance of LaFeO₃ perovskite for peroxymonosulfate activation through strontium doping towards 2,4-D degradation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 384, pp. 123377, 2020.
- [70] S. Tasleem ve M. Tahir, “Recent progress in structural development and band engineering of perovskites materials for photocatalytic solar hydrogen production: A review,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 38, pp. 19078–19111, 2020.
- [71] S. Tasleem ve M. Tahir, “Current trends in strategies to improve photocatalytic performance of perovskites materials for solar to hydrogen production,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 132, pp. 110073, 2020.
- [72] N. Lin, Y. Gong, R. Wang, Y. Wang ve X. Zhang, “Critical review of perovskite-based materials in advanced oxidation system for wastewater treatment : Design , applications and mechanisms,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 424, pp. 127637, 2022.
- [73] A. Aziz, E. Ahmed, I. Ali, M. Athar, M. F. Ehsan ve M. N. Ashiq, “Effect of Gd and Cu on the Structural, Electrical, and Dielectric Properties of MnFeO₃ Nanomaterials Synthesized by the Sol–Gel Method,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 44, no. 11, pp. 4300–4307, 2015.
- [74] C. S. Bongu, J. Ragupathi ve K. Nallathamby, “Exploration of MnFeO₃/Multiwalled Carbon Nanotubes Composite as Potential Anode for Lithium Ion Batteries,” *Inorganic Chemistry*, vol. 55, no. 22, pp. 11644–11651, 2016.
- [75] N. Rezlescu, E. Rezlescu, P. D. Popa, C. Doroftei ve M. Ignat, “Characterization and catalytic properties of some perovskites,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 60, pp. 515–522, 2014.
- [76] R. Sundari, T. I. Hua ve M. Rusli Yosfiah, “Effect of calcinations on characterizations of fabricated nano manganese ferrite,” *Advanced Materials Research*, vol. 634–638, no. 1, pp. 2150–2154, 2013.
- [77] M. Madi, M. Tahir ve S. Tasleem, “Advances in structural modification of perovskite semiconductors for visible light assisted photocatalytic CO₂ reduction to renewable solar fuels : A review,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 5, pp. 106264, 2021.
- [78] C. Ponraj, G. Vinitha ve J. Daniel, “A review on the visible light active BiFeO₃ nanostructures as suitable photocatalyst in the degradation of different textile dyes,” *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, vol. 7, pp. 110–120, 2017.

- [79] S. Irfan, Z. Zhuanghao, F. Li, Y. X. Chen, G. X. Liang, J. T. Luo ve F. Ping, "Critical review: Bismuth ferrite as an emerging visible light active nanostructured photocatalyst," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 6, pp. 6375–6389, 2019.
- [80] R. Sa ve H. Shokrollahi, "Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO_3) as a ferroelectro-magnetic material," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 40, pp. 6–15, 2012.
- [81] T. Gao, Z. Chen, Y. Zhu, F. Niu, Q. Huang, L. Qin, X. Sun ve Y. Huang, "Synthesis of BiFeO_3 nanoparticles for the visible-light induced photocatalytic property," *Materials Research Bulletin*, vol. 59, pp. 6–12, 2014.
- [82] T. Cadenbach, "Size-tunable fabrication of BiFeO_3 nanoparticles with enhanced visible- light photocatalytic activity using a facile co-precipitation method," *Materials Research Express*, vol. 6, pp. 105034, 2019.
- [83] L. Wang, J. B. Xu, B. Gao, A. M. Chang, J. Chen, L. Bian ve C. Y. Song, "Synthesis of BiFeO_3 nanoparticles by a low-heating temperature solid-state precursor method," *Material Research Bulletin*, vol. 48, no. 2, pp. 383–388, 2013.
- [84] J. Ćirković, A. Radojković, D. L. Golić, N. Tasić, M. Ćizmić, G. Branković ve Z. Branković, "Visible-light photocatalytic degradation of Mordant Blue 9 by single-phase BiFeO_3 nanoparticles," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 1, pp. 104587, 2021.
- [85] T. Wang, Y. Bai, W. Si, W. Mao, Y. Gao ve S. Liu, "Heterogeneous photo-Fenton system of novel ternary $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunctions for highly efficient degrading persistent organic pollutants in wastewater," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 404, pp. 112856, 2021.
- [86] V. Dutta, S. Sharma, P. Raizada, A. Hosseini-Bandegharai, J. Kaushal ve P. Singh, "Fabrication of visible light active $\text{BiFeO}_3/\text{CuS}/\text{SiO}_2$ Z-scheme photocatalyst for efficient dye degradation," *Materials Letters*, vol. 270, no. 3, pp. 2–5, 2020.
- [87] Y. H. Si, Y. Xia, S. Shang, X. Xiong, X. Zeng, J. Zhou ve Y. Li, "Enhanced visible light driven photocatalytic behavior of BiFeO_3 /reduced graphene oxide composites," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 7, pp. 526, 2018.
- [88] C. C. Chen ve T. Fan, "Study on carbon quantum dots/ BiFeO_3 heterostructures and their enhanced photocatalytic activities under visible light irradiation," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 14, pp. 10019–10027, 2017.
- [89] F. Gao, X. Y. Chen, K. B. Yin, S. Dong, Z. F. Ren, F. Yuan, T. Yu, Z. G. Zou ve J. M. Liu, "Visible-Light Photocatalytic Properties of Weak Magnetic BiFeO_3 Nanoparticles," vol. 19, pp. 2889–2892, 2007.
- [90] A. R. Berazain, H. Esparza ve H. C. Montes, " BiFeO_3 : A Review on Synthesis,

Doping and Crystal Structure,” vol. 126, pp. 47–59, 2011.

- [91] Y. Li, X. T. Wang, X. Q. Zhang, X. Li, J. Wang ve C. W. Wang, “New hydrothermal synthesis strategy of nano-sized BiFeO₃ for high-efficient photocatalytic applications,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 118, no. 3, pp. 113865, 2020.
- [92] H. Sangian, O. Mirzaee ve M. Tajally, “Reverse Chemical Co-Precipitation: An Effective Method for Synthesis of BiFeO₃ Nanoparticles,” *Advanced Ceramics Progress*, vol. 3, no. 1, pp. 31–36, 2017.
- [93] A. Haruna, I. Abdulkadir ve S. O. Idris, “Photocatalytic activity and doping effects of BiFeO₃ nanoparticles in model organic dyes,” *Heliyon*, vol. 6, no. 1, pp. 3237, 2020.
- [94] H. Maleki, M. Haselpour ve R. Fathi, “The effect of calcination conditions on structural and magnetic behavior of bismuth ferrite synthesized by co-precipitation method,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 5, pp. 4320–4326, 2018.
- [95] P. Koo, N. Farhana, P. Yap ve W. Oh, “A review on the application of perovskite as peroxymonosulfate activator for organic pollutants removal,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, pp. 107093, 2022.
- [96] D. Zhang, J. Qi, H. Ji, S. Li, L. Chen, T. Huang, C. Xu, X. Chen ve W. Liu, “Photocatalytic degradation of ofloxacin by perovskite-type NaNbO₃ nanorods modified g-C₃N₄ heterojunction under simulated solar light: Theoretical calculation, ofloxacin degradation pathways and toxicity evolution,” vol. 400, pp. 125918, 2020.
- [97] F. Li, Y. Liu, R. Liu, Z. Sun, D. Zhao ve C. Kou, “Preparation of Ca-doped LaFeO₃ nanopowders in a reverse microemulsion and their visible light photocatalytic activity,” *Materials Letters.*, vol. 64, no. 2, pp. 223–225, 2010.
- [98] C. Chang ve C. Hu, “Graphene oxide-derived carbon-doped SrTiO₃ for highly efficient photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation,” *Chemical Engineering Journal*, p. 123116, 2019.
- [99] F. Niu, D. Chen, L. Qin, N. Zhang, J. Wang, Z. Chen ve Y. Huang, “Facile Synthesis of Highly Efficient p-n Heterojunction CuO/BiFeO₃ Composite Photocatalysts with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity,” *ChemCatChem*, vol. 7, no. 20, pp. 3279–3289, 2015.
- [100] T. Abraham, R. N. Priyanka, S. Joseph, N. J. Plathanam, M. G. Gigimol ve B. Mathew, “Flower-like MoS₂/BiFeO₃ doped silver orthophosphate catalyst for visible-light assisted treatment of refractory organic pollutants,” *Applied Materials Today*, vol. 21, p. 100845, 2020.
- [101] S. Chaiwichian, K. Wetchakun, W. Kangwansupamonkon ve N. Wetchakun, “Novel visible-light-driven BiFeO₃-Bi₂WO₆ nanocomposites toward degradation of dyes,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A:*

Chemistry, vol. 349, pp. 183–192, 2017.

- [102] R. Zhang, S. Liu, F. Kong, J. Tong, L. Ruan, Q. Duan, J. Zhou ve X. Zhang, “ α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiFeO}_3$ composites as visible-active photocatalysts and their optical response mechanism,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 141, pp. 109329, 2020.
- [103] N. S. Abdul Satar, R. Adnan, H. L. Lee, S. R. Hall, T. Kobayashi, M. H. M. Kassim ve N. H. M. Kaus, “Facile green synthesis of yttrium-doped BiFeO_3 with highly efficient photocatalytic degradation towards methylene blue,” *Ceramic International*, vol. 45, no. 13, pp. 15964–15973, 2019.
- [104] Y. P. Bhoi ve B. G. Mishra, “Photocatalytic degradation of alachlor using type-II $\text{CuS}/\text{BiFeO}_3$ heterojunctions as novel photocatalyst under visible light irradiation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 344, no. December 2017, pp. 391–401, 2018.
- [105] T. Soltani ve B. K. Lee, “Novel and facile synthesis of Ba-doped BiFeO_3 nanoparticles and enhancement of their magnetic and photocatalytic activities for complete degradation of benzene in aqueous solution,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 316, pp. 122–133, 2016.
- [106] T. Huang, J. Zhu, S. Ge, T. Guo, C. Jiang ve L. Xie, “Synthesis of novel $\text{CdSe QDs}/\text{BiFeO}_3$ composite catalysts and its application for the photo-Fenton catalytic degradation of phenol,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, no. 5, p. 104384, 2020.
- [107] L. Di, H. Yang, T. Xian, X. Liu ve X. Chen, “Photocatalytic and photo-fenton catalytic degradation activities of Z-scheme $\text{Ag}_2\text{S}/\text{BiFeO}_3$ heterojunction composites under visible-light irradiation,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 3, 2019.
- [108] F. Duan, Y. Ma, P. Lv, J. Sheng, S. Lu, H. Zhu, M. Du, X. Che ve M. Chen, “Oxygen vacancy-enriched $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiFeO}_3$ p-n heterojunction nanofibers with highly efficient photocatalytic activity under visible light irradiation,” *Applied Surface Science*, vol. 562, pp. 150171, 2021.
- [109] S. Lam, Z. Haider, J. Sin, H. Zeng ve H. Lin, “Surface decorated coral-like magnetic BiFeO_3 with Au nanoparticles for effective sunlight photodegradation of 2,4-D and E.coli inactivation,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 326, pp. 115372, 2021.
- [110] B. Samran ve S. Chaiwichian, “Highly enhanced photoactivity of $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composite films under visible light irradiation,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 575, pp. 411683, 2019.
- [111] B. Dinç, B. Eren, G. Avaz, O. Canlı, E. Aslan ve Ü. Yetiş, “Samsun İli Kıyı Şeridi Nehir ve Deniz Sedimentlerinde Öncelikli Poliaromatik Hidrokarbon (PAH) Bileşikleri,” *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, vol. 2, no. 1, pp. 7–14, 2019.
- [112] G. Jácome-Acatitla, M. Álvarez-Lemus, R. López-González, C. García-

- Mendoza, A. Sánchez-López ve D. Hernández-Acosta, “Photodegradation of 4-chlorophenol in aqueous media using LaBO_3 (B = Fe, Mn, Co) perovskites: Study of the influence of the transition metal ion in the photocatalytic activity,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 390, 2020.
- [113] X. Zhang, H. Liu, B. Zheng, Y. Lin, D. Liu ve C. W. Nan, “Photocatalytic and magnetic behaviors observed in BiFeO_3 nanofibers by electrospinning,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, 2013.
- [114] P. Ahmad, M. U. Khandaker, N. Muhammad, G. Khan, F. Rehman, A. S. Khan, Z. Ullah, A. Khan, H. Ali, S. M. Ahmed, M. A. R. Khan, J. Iqbal, A. A. Khan ve M. I. Irshad, “Fabrication of hexagonal boron nitride quantum dots via a facile bottom-up technique,” *Ceramic International*, vol. 45, no. 17, pp. 22765–22768, 2019.
- [115] J. Li, X. Xiao, X. Xu, J. Lin, Y. Huang, Y. Xue, P. Jin, J. Zou ve C. Tang, “Activated boron nitride as an effective adsorbent for metal ions and organic pollutants,” *Scientific Reports*, vol. 3, pp. 1–7, 2013.
- [116] E. Bilgin Şimşek, Ö. Tuna ve Z. Balta, “Construction of stable perovskite-type LaFeO_3 particles on polymeric resin with boosted photocatalytic Fenton-like decaffeination under solar irradiation,” *Separation and Purification Technology*, vol. 237, pp. 116384, 2020.
- [117] N. Guo, J. Wei, L. Fan, Y. Jia, D. Liang ve H. Zhu, “Controllable growth of triangular hexagonal boron nitride domains on copper foils by an improved low-pressure chemical vapor deposition method,” *Nanotechnology*, vol. 23, pp. 415605–415611, 2012.
- [118] B. J. Matsoso, K. Ranganathan, B. K. Mutuma, T. Leretholi, G. Jones ve N. J. Coville, “Synthesis and characterization of boron carbon oxynitride films with tunable composition using methane, boric acid and ammonia,” *New Journal of Chemistry*, vol. 17, 2017.
- [119] S. Bagwasi, B. Tian, J. Zhang ve M. Nasir, “Synthesis, characterization and application of bismuth and boron Co-doped TiO_2 : A visible light active photocatalyst,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 217, pp. 108–118, 2013.
- [120] A. Kumar, G. Sharma, A. Kumari, C. Guo, M. Naushad, D. V. N. Vo, J. Iqbal ve F. J. Stadler, “Construction of dual Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ heterojunction for visible and solar powered coupled photocatalytic antibiotic degradation and hydrogen production: Boosting via I^-/I^{3-} and $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$ redox mediators,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 284, pp. 119808, 2021.
- [121] E. Bilgin Şimşek, “Solvothermal synthesized boron doped TiO_2 catalysts: Photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 200, pp. 309–322, 2017.
- [122] X. Wang, G. Xu, Y. Tu, D. Wu, A. Li ve X. Xie, “ $\text{BiOBr}/\text{PBCD-B-D}$ dual-function catalyst with oxygen vacancies for Acid Orange 7 removal: Evaluation

- of adsorption-photocatalysis performance and synergy mechanism,” *Chemical Engineering Journal*, p. 128456, 2021.
- [123] X. Fu, Y. Hu, Y. Yang, W. Liu ve S. Chen, “Ball milled h-BN: An efficient holes transfer promoter to enhance the photocatalytic performance of TiO₂,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 244–245, pp. 102–110, 2013.
- [124] X. Wang, C. Yang, D. Zhou, Z. Wang ve M. Jin, “Chemical co-precipitation synthesis and properties of pure-phase BiFeO₃,” *Chemical Physics Letters*, vol. 713, pp. 185–188, 2018.
- [125] N. Akhlaghi, G. Najafpour, D. Alexandre, B. Maedeh ve M. Rabah, “Magnetic - MnFe₂O₄ Core – shell nanoparticles coated with antibiotics for the ablation of pathogens,” *Chemical Papers*, no. 0123456789, 2020.
- [126] W. Li, Q. Wang, L. Huang, Y. Li, Y. Xub, Y. Song, Q. Zhang, H. Xu ve H. Li, “Synthesis and characterization of BN/Bi₂WO₆ composite photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity,” *RSC Advances*, vol. 5, no. 108, pp. 88832–88840, 2015.
- [127] J. Gu, J. Yan, Z. Chen, H. Ji, Y. Song, Y. Fan, H. Xu ve H. Li, “Construction and preparation of novel 2D metal-free few-layer BN modified graphene-like g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic performance,” *Dalton Transactions*, vol. 46, no. 34, pp. 11250–11258, 2017.
- [128] J. Luo, R. Li, Y. Chen, X. Zhou, X. Ning, L. Zhan, L. Ma, X. Xu, L. Xu ve L. Zhang, “Rational design of Z-scheme LaFeO₃/SnS₂ hybrid with boosted visible light photocatalytic activity towards tetracycline degradation,” *Separation and Purification Technology*, vol. 210, pp. 417–430, 2019.
- [129] J. Zupan ve D. Kolar, “Optical properties of graphite and boron nitride,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 5, no. 21, pp. 3097–3100, 1972.
- [130] V. H. Tran Thi ve B. K. Lee, “Great improvement on tetracycline removal using ZnO rod-activated carbon fiber composite prepared with a facile microwave method,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 324, pp. 329–339, 2017.
- [131] R. Ocampo-Pérez, R. Leyva-Ramos, J. Rivera-Utrilla, J. V. Flores-Cano ve M. Sánchez-Polo, “Modeling adsorption rate of tetracyclines on activated carbons from aqueous phase,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 104, pp. 579–588, 2015.
- [132] T. Bao, M. M. Dantie, A. Hosseinzadeh, W. Wei, J. Jin, H. N. P. Vo, J. S. Ye, Y. Liu, X. F. Wang, Z. M. Yu, Z. J. Chen, K. Wu, R. L. Frost ve B. J. Ni, “Bentonite-supported nano zero-valent iron composite as a green catalyst for bisphenol A degradation: Preparation, performance, and mechanism of action,” *Journal of Environmental Economics and Management*, vol. 260, pp. 110105, 2020.
- [133] D. V. Š. Merkulov ve M. J. Lazarević, “The effects of inorganic anions and organic matter on mesotrione (Callisto®) removal from environmental waters,”

Journal of Serbian Chemical Society, vol. 82, no. 3, pp. 343–355, 2017.

- [134] K. Luo, Y. Pang, Q. Yang, D. Wang, X. Li, L. Wang, M. Lei ve J. Liu, “Enhanced ciprofloxacin removal by sludge-derived biochar: Effect of humic acid,” *Chemosphere*, vol. 231, pp. 495–501, 2019.
- [135] S. Natarajan, H. C. Bajaj ve R. J. Tayade, “Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process,” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 65, pp. 201–222, 2018.
- [136] S. Verma, B. T. Rao, J. Jayabalan, S.K. Raid, D.M. Phasee, A.K. Srivastava ve R. Kaul, “Studies on growth of Au cube-ZnO core-shell nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange dyes in aqueous media and in presence of different scavengers,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, no. 4, pp. 103209, 2019.
- [137] V. Deneva, A. Lyčka, S. Hristova, A. Crochet, K. M. Fromm ve L. Antonov, “Tautomerism in azo dyes: Border cases of azo and hydrazo tautomers as possible NMR reference compounds,” *Dyes and Pigments*, vol. 165, pp. 157–163, 2019.
- [138] S. Yang, Y. Feng, D. Gao, X. Wang, N. Suo, Y. Yu ve S. Zhang, “Electrocatalysis degradation of tetracycline in a three-dimensional aeration electrocatalysis reactor (3D-AER) with a flotation-tailings particle electrode (FPE): Physicochemical properties, influencing factors and the degradation mechanism,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 407, pp. 124361, 2021.
- [139] Ö. Tuna ve E. Bilgin Şimşek, “Construction of novel Zn₂TiO₄/g-C₃N₄ Heterojunction with efficient photodegradation performance of tetracycline under visible light irradiation,” *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 10005–10017, 2021.
- [140] D. Wang, J. Li, Z. Xu, Y. Zhu, G. Chen ve Z. Cui, “Synthesis of g-C₃N₄/NiO p–n heterojunction materials with ball-flower morphology and enhanced photocatalytic performance for the removal of tetracycline and Cr⁶⁺,” *Journal of Materials Science*, vol. 54, no. 17, pp. 11417–11434, 2019.
- [141] M. Nawaz, A. A. Khan, A. Hussain, J. Jang, H. Y. Jung ve D. S. Lee, “Reduced graphene oxide–TiO₂/sodium alginate 3-dimensional structure aerogel for enhanced photocatalytic degradation of ibuprofen and sulfamethoxazole,” *Chemosphere*, vol. 261, pp. 127702, 2020.
- [142] R. B. Arthur, J. L. Bonin, L. P. Ardill, E. J. Rourke, H. H. Patterson ve E. A. Stemmler, “Photocatalytic degradation of ibuprofen over BiOCl nanosheets with identification of intermediates,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 358, pp. 1–9, 2018.
- [143] Z. Li, L. Cheng, S. Zhang, Z. Wang ve C. Fu, “Enhanced photocatalytic and magnetic recovery performance of Co-doped BiFeO₃ based on MOFs precursor,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 279, pp. 120978, 2019.

- [144] X. Gao, Y. Shang, L. Liu, W. Nie ve F. Fu, “AgCl/Ag/LaFeO₃ heterojunction with a prolonged charge lifetime and enhanced visible light catalytic property,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 127, pp. 186–193, 2019.
- [145] Y. Wu, H. Wang, W. Tu, Y. Liu, Y. Z. Tan, X. Yuan ve J. W. Chew, “Quasi-polymeric construction of stable perovskite-type LaFeO₃/g-C₃N₄ heterostructured photocatalyst for improved Z-scheme photocatalytic activity via solid p-n heterojunction interfacial effect,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 347, pp. 412–422, 2018.
- [146] D. Wu, S. Yue, W. Wang, T. An, G. Li ve H. Yin, “Boron doped BiOBr nanosheets with enhanced photocatalytic inactivation of Escherichia coli,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 192, pp. 35–45, 2016.
- [147] L. Qin, Z. Wang, Y. Fu, C. Lai, X. Liu, B. Li, S. Liu, H. Yi, L. Li, M. Zhang, Z. Li, W. Cao ve Q. Niu, “Gold nanoparticles-modified MnFe₂O₄ with synergistic catalysis for photo-Fenton degradation of tetracycline under neutral pH,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 414, pp. 125448, 2021.
- [148] Z. Lei, S. Xu, J. Wan ve P. Wu, “Facile preparation and multifunctional applications of boron nitride quantum dots,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 45, pp. 18902–18907, 2015.
- [149] O. Abdelkarim, J. Kaur, J. Liu, F. Navarro-Pardo, H. Zarrin, A. Yurtsever, G. Bassioni, Z. M. Wang, G. S. Selopal ve F. Rosei, “Two-dimensional functionalized hexagonal boron nitride for quantum dot photoelectrochemical hydrogen generation,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 8, no. 39, pp. 20698–20713, 2020.
- [150] Y. C. Yang, Y. Liu, J. H. Wei, C. X. Pan, R. Xiong ve J. Shi, “Electrospun nanofibers of p-type BiFeO₃/n-type TiO₂ hetero-junctions with enhanced visible-light photocatalytic activity,” *RSC Advances*, vol. 4, pp. 31941–31947, 2014.
- [151] T. Chen, D. Yin, X. Zhang, F. Zhao, K. K. Khaing, L. Deng, K. Huang, L. Li, J. Liu ve Y. Zhang, “Fabrication of a novel carbon quantum Dots-Modified 2D heterojunction for highly efficient sunlight photocatalysis,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 806, pp. 761–773, 2019.
- [152] M. Ji, Z. Zhang, J. Xia, J. Di, Y. Liu, R. Chen, S. Yin, S. Zhang ve H. Li, “Enhanced photocatalytic performance of carbon quantum dots/BiOBr composite and mechanism investigation,” *Chinese Chemical Letters*, vol. 29, no. 6, pp. 805–810, 2018.
- [153] X. Zhang, B. Ren, X. Li, B. Liu, S. Wang, P. Yu ve Y. Xu, Guoqiang Jiang, “High-efficiency removal of tetracycline by carbon-bridge-doped g-C₃N₄/Fe₃O₄ magnetic heterogeneous catalyst through photo-Fenton process,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 418, 2021.
- [154] W. G. Kuo, “Decolorizing dye wastewater with Fenton’s reagent,” *Water Research*, vol. 26, no. 7, pp. 881–886, 1992.

- [155] G. Wei, Y. Yang, Y. Li, L. Zhang, Z. Xin, Z. Li ve L. Huang, "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*, vol. 184, pp. 105399, 2020.
- [156] C. Lai, F. Huang, G. Zeng, D. Huang, L. Qin, M. Cheng, C. Zhang, B. Li, H. Yi, S. Liu, L. Li ve L. Chen, "Fabrication of novel magnetic MnFe_2O_4 /bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH," *Chemosphere*, vol. 224, pp. 910–921, 2019.
- [157] Y. Tian, N. Jia, H. Ma, G. Liu, Z. Xiao, Y. Wu, L. Zhou, J. Lei, L. Wang, Y. Liu ve J. Zhang, "0D/3D coupling of g- C_3N_4 QDs/hierarchical macro-mesoporous CuO-SiO_2 for high-efficiency norfloxacin removal in photo-Fenton-like processes," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 419, pp. 126359, 2021.
- [158] Z. Du, F. Liu, G. Ding, Y. Dan ve L. Jiang, "Effective degradation of tetracycline via polyvinyl alcohol / Bi_2WO_6 hybrid hydrogel with easy separation," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 262, pp. 124239, 2021.
- [159] C. Lv, X. Lan, L. Wang, X. Dai, M. Zhang, J. Cui, S. Yuan, S. Wang ve J. Shi, "Rapidly and highly efficient degradation of tetracycline hydrochloride in wastewater by 3D IO- TiO_2 -CdS nanocomposite under visible light," *Environmental Technology*, vol. 42, pp. 377–387, 2021.
- [160] H. Liu, H. Zhang, M. Chen, C. Zhang, C. Du, J. Peng ve K. Jiang, "Peroxymonosulfate-assisted photocatalysis with g- C_3N_4 / $\text{BiO}(\text{COOH})$ nanocomposites for the synergistic removal of organic pollutants," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 38, pp. 101580, 2020.
- [161] Ö. Tuna ve E. Bilgin Şimşek, "Anchoring LaFeO_3 perovskites on the polyester filters for flowthrough photocatalytic degradation of organic pollutants," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 418, pp. 113405, 2021.
- [162] S. Meshram, R. Limaye, S. Ghodke, S. Nigam, S. Sonawane ve R. Chikate, "Continuous flow photocatalytic reactor using ZnO -bentonite nanocomposite for degradation of phenol," *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, no. 2–3, pp. 1008–1015, 2011.
- [163] O. Sacco, M. Matarangolo, V. Vaiano, G. Libralato, M. Guida, G. Lofrano ve M. Carotenuto, "Crystal violet and toxicity removal by adsorption and simultaneous photocatalysis in a continuous flow micro-reactor," *Science of the Total Environment*, vol. 644, pp. 430–438, 2018.
- [164] A. M. El-Aassar, H. Isawi, M. El-Noss, R. A. El-Kholy, M. M. Said ve H. A. Shawky, "Design and fabrication of continuous flow photoreactor using semiconductor oxides for degradation of organic pollutants," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 32, pp. 100922, 2019.
- [165] T. Shojaeimehr, M. Tasbihi, A. Acharjya, A. Thomas, R. Schomäcker ve M. Schwarze, "Impact of operating conditions for the continuous-flow degradation

of diclofenac with immobilized carbon nitride photocatalysts,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 388, pp. 112182, 2020.



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Yalova’da tamamladı. Yalova Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümünden 2016 yılında mezun oldu. 2018 yılında Yalova Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği EABD yüksek lisans öğrenimini tamamladı. Mart 2021– Aralık 2021 tarihleri arasında “Hekzagonal Bor Nitrür Katkılı BiFeO₃ ve MnFeO₃ Perovskit Katalizörlerinin Geliştirilmesi ve Foto-Fenton Katalitik performanslarının İncelenmesi” isimli Tübitak projesinde bursiyer olarak görev aldı.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler (SCI-Index)

- [1] Z. Balta ve E. Bilgin Şimşek, “Understanding the structural and photocatalytic effects of incorporation of hexagonal boron nitride whiskers into ferrite type perovskites (BiFeO₃, MnFeO₃) for effective removal of pharmaceuticals from real wastewater,” *Journal of Alloys and Compounds*, no. 898, pp. 162897, 2021.
- [2] Z. Balta ve E. Bilgin Şimşek, “Uncovering the systematical charge separation effect of boron nitride quantum dots on photocatalytic performance of BiFeO₃ perovskite towards degradation of tetracycline antibiotic,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 6, pp. 106567, 2021.
- [3] Z. Balta ve E. Bilgin Şimşek, “Promoting photo-Fenton catalytic performance of MnFeO₃-type perovskite via creation of type-II heterojunction with superior charge separator boron nitride quantum dots,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 426, pp. 113768, 2022.

Bildiriler

- [1] Z. Balta ve E. Bilgin Şimşek, Hexagonal boron nitride based perovskite composite catalysts, *V. International Ege Composite Materials Symposium* 4–6 November, Antalya/Turkey, 2021.

DİĞER YAYIN VE ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler (SCI-Index)

- [1] Ş. Karadirek, N. Kanmaz, Z. Balta, P. Demirçivi, A. Üzer, J. Hızal ve R. Apak, “Determination of total antioxidant capacity of humic acids using CUPRAC, Folin-Ciocalteu, noble metal nanoparticle- and solid-liquid extraction-based methods,” *Talanta*, vol. 153, pp. 120–129, 2016.
- [2] Z. Balta ve E. Bilgin Şimşek ve D. Berek, “Solvothermal synthesis of WO₃/TiO₂/carbon fiber composite photocatalysts for enhanced performance

under sunlight illumination,” *Photochemistry and Photobiology*, vol. 95, pp. 1331–1338, 2019.

- [3] Z. Balta, E. Bilgin Şimşek ve D. Berek, “Facile synthesis of flake-like Bi_2WO_6 /carbon fiber heterojunction catalysts with enhanced photoactivity under visible light illumination,” *Optik*, vol. 183, pp. 38–46, 2019.
- [4] E. Bilgin Şimşek, Z. Balta ve P. Demirçivi, “Novel shungite based Bi_2WO_6 carbocatalyst with high photocatalytic degradation of tetracycline under visible light irradiation,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 380, pp. 111849, 2019.
- [5] E. Bilgin Şimşek, Ö. Tuna ve Z. Balta, “Construction of stable perovskite-type LaFeO_3 particles on polymeric resin with boosted photocatalytic Fenton-like decaffeination under solar irradiation,” *Separation and Purification Technology*, vol. 237, pp. 116384, 2020.
- [6] Z. Balta ve E. Bilgin Şimşek, “Insights into the photocatalytic behavior of carbon-rich shungite-based WO_3/TiO_2 catalysts for enhanced dye and pharmaceutical degradation,” *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, vol. 35, no. 4, pp. 371–383, 2020.
- [7] E. Bilgin Şimşek, Ö. Tuna, ve Z. Balta, “Exploring nicotine adsorption performance of commercial XAD-4 resin: Experimental design, isotherm, kinetic modelling and regeneration,” *Jornal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 6, 2021.
- [8] Z. Balta, E. B. Şimşek ve D. Berek, “Promoting the photocatalytic removal rate of ciprofloxacin antibiotic over carbon fiber decorated tungsten trioxide/titanium dioxide catalysts,” *Chemical Engineering Communications*, vol. 209, pp. 108–117, 2022.

Ulusal hakemli dergilerde yayınlanan makaleler (TR-dizin)

- [1] E. Bilgin Şimşek ve Z. Balta, “Investigation of Synergetic Effect of Adsorption and Photocatalysis for the Removal of Tetracycline by BiFeO_3 Immobilized on Copolymer Seeds”, *Environmental Research and Technology*, 2022.

Bildiriler

- [1] E. Bilgin Şimşek, Z. Balta, D. Berek ve I. Novak, One-step synthesis of carbon fiber based Bi_2WO_6 catalysts for photocatalytic decolorization under visible light irradiation, *The 3rd International Conference on Engineering and Natural Sciences (ICENS)*, Budapest, Hungary, pp. 348, 3–7 May 2017.
- [2] Z. Balta ve E. Bilgin Şimşek, “Insights into the photocatalytic behaviour of Carbon-rich Shungite based WO_3/TiO_2 catalysts for enhanced dye and pharmaceutical degradation”, 4th. *International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition*”, Marmaris/Turkey, 9–11 October, 2019.

Projeler

- [1] E. Bilgin Şimşek, Ö. Tuna, P. Baran ve Z. Balta, “Perovskit LaFeO_3 nanopartiküllerinin iyon değiştirici reçineler üzerine immobilizasyonu ve heterojen foto-Fenton katalitik performanslarının incelenmesi”, isimli Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Geliştirme Destekleme Birimi (BAP) projesi, proje no: 2019/AP/0009, 2019.
- [2] Z. Balta ve E. Bilgin Şimşek, “Bor nitrür kuantum nokta katkılı perovskit katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi”, isimli Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Geliştirme Destekleme Birimi (BAP), Doktora Projesi, proje no. 2020/DR/0001, 2020.
- [3] Z. Balta ve E. Bilgin Şimşek, “Hekzagonal Bor Nitrür Katkılı BiFeO_3 ve MnFeO_3 Perovskit Katalizörlerinin Geliştirilmesi ve Foto-Fenton Katalitik performanslarının İncelenmesi”, isimli Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) projesi, proje no: 120Y369, 2021.