

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROTERMAL PROSES İLE GALVANİZE ÇELİĞİN YÜZEY
MODİFİKASYONU

Rabia ZORLU

Danışman: Prof. Dr. Özlem BARAN ACIMERT
Eş Danışman: Doç.Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2024

Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HİDROTERMAL PROSES İLE GALVANİZE ÇELİĞİN YÜZEY MODİFİKASYONU

Rabia ZORLU

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Özlem BARAN ACIMERT
Eş Danışman: Doç. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR

Bu çalışmada galvanizli çeliğin yapısal, elektrokimyasal ve fotokatalitik özelliklerini iyileştirmek amacıyla galvanizli çelik numunelere tavlama ve tavlama+hidrotermal sentez yöntemleri uygulanmıştır. Tavlama işlemi ile galvanizli çelik yüzeyindeki metalik çinko, çinko okside (ZnO) dönüştürülmüştür. Ayrıca tavllanmış galvanizli çelik numunelere hidrotermal işlem uygulanarak galvanizli çeliğin yüzeyi ZnO, ZnO/ZnSe ve Ag-ZnO/ZnSe nanoyapılarına dönüştürülmüştür. Elde edilen yüzeylerin yapısal özellikleri XRD, SEM, XPS ve FTIR ile analiz edilmiştir. Yüzeylerin elektrokimyasal ve ıslanabilirlik özellikleri sırasıyla potansiyostat ve temas açılçer cihazı ile belirlenmiştir. Fotokatalitik performans, UV ışık ışınımı altında kinolin sarısı boyasının fotodegradasyonu ile araştırılmıştır. Hem tavlama işlemi hem de tavlama+hidrotermal işlem galvanizli çelik numunelerin elektrokimyasal ve fotokatalitik özelliklerini önemli ölçüde geliştirmiştir.

2024, 60 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal özellikler, Galvanizli çelik, Hidrotermal işlem

ABSTRACT

MSc Thesis

SURFACE MODIFICATION OF GALVANIZED STEEL BY HYDROTHERMAL PROCESS

Rabia ZORLU

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

Supervisor: Prof. Dr. Özlem BARAN ACIMERT
Co-supervisor: Doç.Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR

In this study, annealing and annealing + hydrothermal synthesis methods were applied to galvanised steel samples in order to improve the structural, electrochemical and photocatalytic properties of galvanised steel. With annealing process, metallic zinc on the surface of galvanised steel was converted to zinc oxide (ZnO). In addition, the surface of galvanised steel was converted into ZnO, ZnO/ZnSe and Ag-ZnO/ZnSe nanostructures by hydrothermal treatment of annealed galvanised steel samples. The structural properties of the obtained surfaces were analysed by XRD, SEM, XPS and FTIR. The electrochemical and wettability properties of the surfaces were determined by potentiostat and contact angle meter, respectively. Photocatalytic performance was investigated by photodegradation of quinoline yellow dye under UV light irradiation. Both annealing and annealing+hydrothermal treatment significantly improved the electrochemical and photocatalytic properties of galvanised steel samples.

2024, 60 Pages

Keywords: Electrochemical properties, Galvanized steel, Hydrothermal process

TEŞEKKÜR

Hazırladığım tez çalışmamda, benimle değerli bilgilerini paylaşan, danıştığım her an bana zamanını ayırıp sabırla benimle ilgilenen ve çalışmalarımı en kolay şekilde sürdürüp bitirmemi sağlayan danışmanım Prof. Dr. Özlem BARAN ACIMERT'e ve eş danışmanım Doç. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım. Yüksek lisans çalışmalarım boyunca yetemediğim her durumda yardıma koşan laboratuvardaki tüm hocalarım ve başaracağıma beni inandıran tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim. Bu süreçte herhangi bir zaman gözetmeksizin yanımda olan, beni destekleyen, bana olan inancıyla buralara gelmemi sağlayan Burakhan YILDIZ'a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi borç bilirim. Tüm hayatım boyunca maddi manevi her anlamda yanımda olan ve beni okutup bu günlere getiren aileme teşekkür ederim.

Rabia ZORLU

16/07/2024

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1. Fotokataliz	9
2.1.1. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler	14
2.1.2. Fotokatalizör olarak kullanılan yarıiletkenler	15
2.1.2.1. ZnO	16
2.1.2.2. ZnSe	18
2.1.3. Fotokatalizör olarak kullanılan yarıiletkenlerin modifikasyonunda kullanılan metaller.....	19
2.2. Yüzey Modifikasyon Yöntemleri.....	20
2.2.1. Hidrotermal Sentez	20
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	25
3.1. Materyal	25
3.2. Yöntem.....	25
3.2.1. Galvanize Çeliklerin Ön Hazırlık Süreci	25
3.2.2. Galvanize Çeliklerin Hidrotermal Süreci.....	26
3.3. Karakterizasyon.....	28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	32
4.1. Karakterizasyon Analiz Sonuçları.....	32
4.2. Elektrokimyasal Analiz Sonuçları.....	37
4.3. Islanabilirlik Analiz Sonuçları	40
4.4. Fotokatalitik Aktivite Sonuçları.....	42

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	45
KAYNAKLAR	47
EKLER.....	60
Ek-1.	60



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Çeşitli organik ve inorganik su kirliliği kaynakları	6
Şekil 2.2. Farklı IOP süreçleri türleri. (a) fotokataliz; (b) UV-H ₂ O ₂ işlemleri; (c) foto-Fenton; (d) ozonlama; (e) elektro-Fenton; (f) sonoliz.....	8
Şekil 2.3. Su kirleticilerinin giderimi için fotokatalizörlerin tarihsel gelişiminin şematik diyagramı.....	10
Şekil 2.4. Çeşitli tipik inorganik ve organik yarı iletken fotokatalizörlerin CB ve VB konumları	11
Şekil 2.5. Fotokatalitik proses mekanizmasının şeması.....	13
Şekil 2.6. Bir fotokatalitik reaksiyonun aktivitesini etkileyen en kritik faktörler.....	15
Şekil 2.7. Fotokatalizör hazırlama yöntemleri	20
Şekil 2.8. Tipik hidrotermal yöntem ekipmanının şeması	22
Şekil 2.9. Hidrotermal hazırlama için genel adımlar	23
Şekil 2.10. Malzeme sentezinde hidrotermal tekniklerin avantajları.....	24
Şekil 3.1. Tavlanma işleminde kullanılan kül fırını.....	26
Şekil 3.2. Hidrotermal reaktörün etüve yerleştirilmesi	27
Şekil 3.3. Kristal yapının belirlenmesinde kullanılan XRD difraktometre.....	28
Şekil 3.4. Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)	29
Şekil 4.1. XRD grafiği	33
Şekil 4.2. a) Ag katkılı Ag-ZnO/ZnSe nanoyapıdaki (N5) XPS spektrumu, b) Zn2p, c) Ag3d, d) Se3p, e) O1s ve f) FTIR spektrumu	35
Şekil 4.3. a) Galvanizli çelik, b) tavllanmış galvanizli çelik ve c,d) tavlama+hidrotermal işlem görmüş galvanizli çelik numunelerinin SEM görüntüleri	37
Şekil 4.4. Tafel polarizasyon eğrileri	38
Şekil 4.5. 0,01 Hz ile 100 000 Hz frekans aralığında EIS grafikleri.....	40
Şekil 4.6. Numuneler üzerindeki su damlacıkları	41
Şekil 4.7. Bozulma performanslarının karşılaştırılması	43
Şekil 4.8. a) Süpürücü türlerinin Ag katkılı Ag-ZnO/ZnSe nanoyapılı numunenin bozunma performansı üzerindeki etkisi (hata çubukları N=3 için RSD% olarak	

hesaplanmıştır) ve b) Optimum koşullar altında Ag katkılı Ag-ZnO/ZnSe nanoyapılı numune.....	44
--	----



TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Galvanize çeliğin kimyasal kompozisyonu (% ağırlık).....	25
Tablo 3.2. Galvanize çelik numunelere uygulanan prosedürler.....	28
Tablo 4.1. Galvanize çelik ile tavllanmış ve hidrotermal işlem uygulanmış numuneler için elde edilen korozyon parametreleri.....	39
Tablo 4.2. Islanabilirlik analizlerinden elde edilen temas açısı değerleri.....	41



SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	Derece
k_{app}	Görünür Hız Sabiti
μL	Mikrolitre
μs	Mikrosaniye
%	Yüzde
t	Zaman

Kısaltmalar

ZnO	Çinko Oksit
ZnSe	Çinko Selenyum
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EDC	Endokrin Bozucu Kimyasallar
EDTA	Etilendiamintetraasetik Asit
ETD	Everhart-Thornley Dedektörü
PEC	Fotoelektrokimyasal
HRXPS	Fotoelektron Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrometre
AQE	Görünür Kuantum Verimi
Ag	Gümüş
OH	Hidroksil Radikal
IOP	İleri Oksidasyon Prosesi
IPA	İzopropil Alkol
LAA	L-askorbik asit
PS	Persülfat
ROS	Reaktif Oksijen
Se	Selenyum
NaCl	Sodyum Klorür

SEM-EDX	Taramalı Elektron Mikroskobu
TiO ₂	Titanyum Oksit
TOC	Toplam Organik Bileşik
TOC	Toplam Organik Bileşik
UV	Ultraviyole
XRD	X-Işını Difraktometresi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopi
ATR	Zayıflatılmış Toplam Yansıma



1. GİRİŞ

Su, dünya üzerindeki canlılar için en temel ve en önemli bileşendir. Son yüzyılda, dört katına çıkan küresel nüfus nedeniyle insan kaynaklı su talebi yedi kat artmıştır (Pendergast ve Hoek, 2011). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından hazırlanan "Sanitasyon ve İçme Suyunda İlerleme-2015 Güncellemesi ve BKH Değerlendirmesi" raporuna göre, 1990 yılından bu yana yaklaşık 2,6 milyar insan iyileştirilmiş bir içme suyu kaynağına erişim sağlamışken, 2015 yılında 663 milyon insan hala iyileştirilmiş içme suyu kaynaklarından yoksundur. Dünya Su Konseyi'nin tahminlerine göre, su sıkıntısı çeken bölgelerde yaşayan insanların sayısı 2030 yılına kadar yaklaşık 3,9 milyara yükselecektir. Kentleşme, sanayileşme ve tarımsal faaliyetlerdeki hızlı gelişmelerin bir sonucu olarak, kirlenmiş sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması önemli bir çevresel sorun haline gelmiştir. Birçok metal eser miktarlarda temel besin maddeleridir, ancak yüksek konsantrasyonlarda çevre ve insan sağlığı için önemli tehditler haline gelirler (Xu vd., 2018).

Ağır metaller biyolojik olarak parçalanamaz ve çevrede ve canlı organizmalarda birikebilir (Xu, 2017a; Xu, 2017b). Nörolojik, zihinsel ve diğer çeşitli olumsuz etkiler, özellikle Hg(II), Pb(II), Cr(VI), Cd(II) ve As(III)/(V) gibi ağır metallere maruz kalınması, taşınması ve birikmesinden kaynaklanmaktadır (Meng vd., 2014; Sima, 2015; Dong vd., 2017; Rehman vd., 2017). Bu beş ağır metal iyonunun içme suyunda izin verilen maksimum konsantrasyonları Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve birçok ülke tarafından kesin olarak belirlenmiştir. Tatlı suyun mevcudiyeti, insan sağlığı ve sosyal kalkınma için önemli bir konudur (Machel vd., 2015).

Atık sulardan ağır metal giderimi kimyasal çökeltme, elektrokimyasal arıtma, adsorpsiyon, koagülasyon-flokülasyon, membran ayırma, iyon değişimi, ters osmoz ve biyolojik arıtma vb. geleneksel arıtma prosesleri ile gerçekleştirilebilir (Velusamy vd., 2021). Bu yöntemler, ağır metal gideriminde etkili olmalarına rağmen yüksek enerji tüketimi, eksik giderim, ikincil kirleticiler, yüksek maliyet, yüksek enerji gereksinimi ve toksik çamur üretimi gibi bazı sınırlamalara sahiptir (Eccles, 1999). Bu nedenle atık su arıtımı için büyük bir yatırım veya enerji girdisi gerektirmeyen basit ve ucuz bir yöntem arzu edilmektedir (Xu vd., 2018).

Özellikle inatçı biyolojik, toksik ve organik bileşikler yoluyla atık suyun artan karmaşıklığı nedeniyle, su arıtımı için en umut verici yöntemler, en önde gelen fotokatalitik oksidasyon işlemlerinin kullanımına dayalı olanlardır. Fotokatalitik süreçlerin su arıtımında kullanımı, yakın gelecekte uygulanacak olan büyük özelliklere sahip nispeten yeni bir alandır. Doğal ve insan kaynaklı kirleticiler olan organik bileşiklerden suyun arındırılmasına yönelik modern homo- ve heterojen fotokatalitik yöntemler, çözünmüş, askıya alınmış veya immobilize edilmiş fotokatalizörlerin varlığında yapay UV ışığı veya güneş ışığının etkisi altında moleküler oksijen, ozon ve hidrojen peroksit ile bunların oksidasyonuna dayanmaktadır. Çok önemli çevresel öneme sahip olan ve güneş ışığının ultraviyole (UV) bileşeniyle suyun doğal olarak kendi kendini arıtmasında önemli bir rol oynayan homojen fotokatalitik süreçler arasında, yüksek oksidasyon durumundaki geçiş metallerinin (demir, bakır, krom, vb.) hidrokomplekslerinden kaynaklananlar bulunmaktadır. Heterojen fotokatalitik su arıtma teknolojileri pratik kullanımın erken aşamasındadır. Ancak basitlik, verimlilik ve güneş ışığını kullanma olasılığı gibi gelecek vaat etmelerine katkıda bulunan bilinen avantajları vardır. Yarı iletken malzemeler üzerindeki heterojenik fotokataliz, doğal ve insan kaynaklı kirleticilerin ve kontaminantların su arıtımı, yapay fotosentez, güneş ışığı enerjisinin depolanması ve fotokimyasal su ayrıştırma yöntemlerinin geliştirilmesi ve benzeri süreçlerde giderek artan ölçekte kullanılmaktadır (Prihodko ve Soboleva, 2013).

Metal oksitler ve kalkojenitler yaygın olarak araştırılan yarı iletken malzemelerdir (Rahman ve Khan, 2021). Titanyum oksit (TiO_2), yarı iletken malzemeler arasında fotokatalizör olarak en yaygın kullanılanıdır (Elgohary vd., 2021). Bununla birlikte, benzer bir katalitik etkiye sahip Çinko oksit (ZnO), toksik olmaması ve düşük maliyet avantajına sahip olduğu için TiO_2 katalizörüne alternatif olarak kullanılabilir (Fadillah vd., 2019; Hidayat vd., 2022). Ancak, ZnO 'nun genellikle partikül süspansiyonu olarak kullanıldığı ve fotokatalizör partiküllerini sulu süspansiyonlarından ayırmanın ciddi bir sorun olduğu bildirilmiştir. Bu dezavantajın üstesinden gelmek ve doğru immobilize fotokatalizör-baz malzeme kombinasyonunu bulmak için, galvanizli çeliğin yüzeyinde çinko bulunan ve ZnO 'ya uyacak şekilde yüzeyi modifiye edilebilen bir malzeme olduğu bulunmuştur (Manojkumar vd., 2022).

Endüstride en çok kullanılan metalik malzemelerden biri, bir eriyik banyosuna daldırıldıktan sonra yüzeyinde metalik çinkonun biriktirildiği karbon çeliğinden üretilen galvanizli çeliktir (Francisco vd., 2014). Galvanizli çelik, iyi şekillendirilebilirlik ile yüksek korozyon direncini birleştiren bir malzemedir (Culcasi vd., 2009). Bununla birlikte, galvanizli çelik yüzeyindeki çinko kaplama yavaş yavaş çözülebilir ve alttaki çeliği açığa çıkararak çelik yüzeyini korozyona karşı hassas hale getirebilir (Hoque vd., 2022). Bu nedenle galvanizli çelik genellikle koroziyon ortamlardan dönüşüm kaplamaları (fosfat, kromat vb.) ile korunur ve ardından özellikle dış mekân uygulamalarında bazı organik kaplamalarla kaplanır (Bajaj vd., 2007). Organik kaplamalar doğal olarak maruz kaldığı farklı atmosferlerdeki çeşitli alanlarda veya aynı alanda farklı yıllarda bozulurlar. Bir organik kaplamanın doğal yaşlanması ve bozulması, nem, güneş radyasyonu, sıcaklık ve meteorolojik koşulların bir fonksiyonu olarak aynı yerde açıkça değişebilen diğer birçok parametreden etkilenir (Deflorian vd., 2008). Bu nedenlerle galvanizli çeliğin korozyonu ile başa çıkmak için krom bazlı kaplamalar yaygın olarak kullanılmaktadır. Kromat çözeltileri en etkili inorganik inhibitörler olmasına rağmen toksik ve kanserojendir. Bu nedenle, yeşil ve insan için güvenli korozyon önleyici işlemler için kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır (Faure vd., 2012).

Galvanize çeliğin yüzeyinde oksit tabakası oluşturarak mekanik, tribolojik (Szabadi vd., 2011) ve korozyon (Chung vd., 2019) özelliklerini iyileştirilmesi amacıyla tavlama işleminin yapıldığı çeşitli araştırmalar rapor edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda tavlama işleminin galvanize çeliğin sertliği ve aşınma direncini artırdığı gözlemlenmiştir (Jedrzejczyk ve Szatkowska, 2021). Ayrıca tavlama işleminin intermetalik fazların yapısında değişikliklere neden olduğu ve bunun da ilerleyen korozyon süreçlerine karşı bir bariyer oluşturarak korozyon direncinin artmasına katkıda bulunduğu öne sürülmüştür (Chung vd., 2019).

Fotokatalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılan ZnO metal oksitler kararlı olmalarına rağmen geniş bant aralığı enerjilerine sahiptirler. Kalkojenitler, en az bir kalkojen anyonu (S^{2-} , Se^{2-} veya Te^{2-}) ve en az bir elektropozitif elementten oluşan bileşiklerdir. Dar bant aralığı enerjilerine sahip kalkojenler, toksik olmamaları, biyouyumlulukları, düşük maliyetleri ve kolay sentezlenmeleri nedeniyle büyük ilgi çekmiştir (Rahman ve Khan, 2021). Bu kalkojenitlerden biri olan Selenyum (Se), çevre kirliliğini azaltmak ve

antimikrobiyal bir ajan olarak hareket etmek için kullanılabilecek önemli bir malzemedir. Ayrıca, Se canlı organizmalar için gerekli bir eser elementtir ve çeşitli kritik biyolojik süreçlerde çok önemlidir. Eşsiz kimyasal, fiziksel ve biyolojik özellikleri nedeniyle Se fotokataliz, biyoalgılama, antimikrobiyal uygulamalar, teşhis ve tedavi alanlarında büyük ilgi görmüştür (Indhira vd., 2023). Ayrıca araştırmalar, Se ilavesi ile yüksek korozyon direncine sahip alaşımların elde edilebileceğini göstermektedir (Ghasemi ve Tizpar, 2008; Palaniappan vd., 2022).

Selenyumun bu mükemmel özellikleri nedeniyle, araştırmacılar son zamanlarda ZnSe nanoyapılarının fotokatalitik aktivitesi üzerine çalışmalar yürütmüşlerdir. Xiong vd. (2007) fuksin asidin fotodegradasyonunda ZnSe nanobelitlerin fotokatalitik aktivitesinin UV ışık ışınlaması altında TiO₂ nanopartiküllerinden daha yüksek olduğunu bildirmiştir. Bu çalışma, ZnSe'nin organik kirleticilerin fotokatalitik bozunması için etkili bir katalizör olarak kullanılması olasılığını artırdığı için umut verici olmuştur (Feng vd., 2014). ZnSe; fotodetektörler, ışık yayan diyotlar, mavi diyot lazerler, ince film transistörler, tam renkli ekranlar, elektrolüminesan cihazlar, fotoelektrokimyasal hücreler, fotovoltaiik ve ince film güneş pilleri uygulamaları için büyük ilgi görmüştür (Sobhani ve Salavati-Niasari, 2016). Ayrıca ZnSe koruyucu tabakasının Zn'yi korozyondan etkili bir şekilde koruyabildiği de bildirilmiştir (Zhang vd., 2021).

ZnO nanomalzemelerin sentezi için sol-jel, birlikte çökeltilme, kimyasal buhar biriktirme, mikrodalga, hidrotermal vb. gibi çeşitli yöntemlerle rapor edilmiştir (Tanwar ve Mathur, 2021). ZnSe nanomalzemelerin sentezi için ise mikrodalga, moleküler ışın epitaksisi, ters misel, termal buharlaştırma, metalorganik kimyasal buhar biriktirme, lazer destekli katalitik büyüme, solvotermal veya hidrotermal, ZnSe tozunun lazer ablasyonu, tek kaynaklı moleküler öncül kullanımı, atomik katman biriktirme, organometalik buhar fazı epitaksisi vb. yöntem geliştirilmiştir (Sobhani ve Salavati-Niasari, 2016).

Tüm bu yöntemler arasında hidrotermal sentez, nanomalzemelerin morfolojisinin öncüllerin konsantrasyonunu, sıcaklığı ve reaksiyon süresini değiştirerek kolayca değiştirilebildiği basit ve düşük maliyetli bir tekniktir (Tanwar ve Mathur, 2021). Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, hidrotermal yöntem, tamamen saf ve kristal yapıda homojen tanecik boyutunda ve en etkin fotokatalitik aktiviteye sahip nano partiküllerin

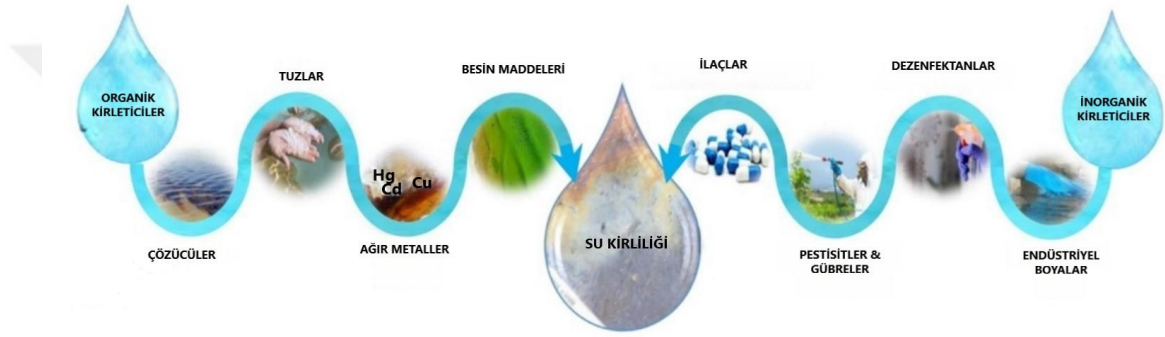
düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sentezlenmesine olanak sağlamaktadır (Ejsmont ve Goscianska, 2023).

Bu bilgiler ışığında, bu çalışmada, galvanize çelik numunelerin yüzeyleri elektrokimyasal ve fotokatalitik özelliklerini iyileştirmek amacıyla tavlama yöntemiyle ZnO nanoyapısına ve tavlama+hidrotermal sentez yöntemiyle de ZnO, ZnO/ZnSe ve Ag-ZnO/ZnSe nanoyapılarına dönüştürülmüştür. Elde edilen nanoyapılı yüzeylerin yapısal, elektrokimyasal ve ıslanabilirlik özellikleri ile fotokatalitik performansları ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER

Günümüzün modern dünyasında çevresel iyileştirmenin en önemli unsurlarından biri suyun arıtılmasıdır. İnsan faaliyetlerinin genişlemesine bağlı olarak, endüstriyel boyalar, dezenfektanlar, pestisitler, tarımsal gübreler ve farmasötik bileşikler dahil olmak üzere önemli sayıda organik kirleticinin yanı sıra ağır metaller, tuzlar, çözücüler ve besin maddeleri dahil olmak üzere inorganik kirleticiler her gün atık su akışlarına salınmaktadır (Kaur vd., 2023; Sudhaik vd., 2023). Çeşitli organik ve inorganik su kirliliği kaynaklarının bir şeması Şekil 2.1’de görülmektedir.

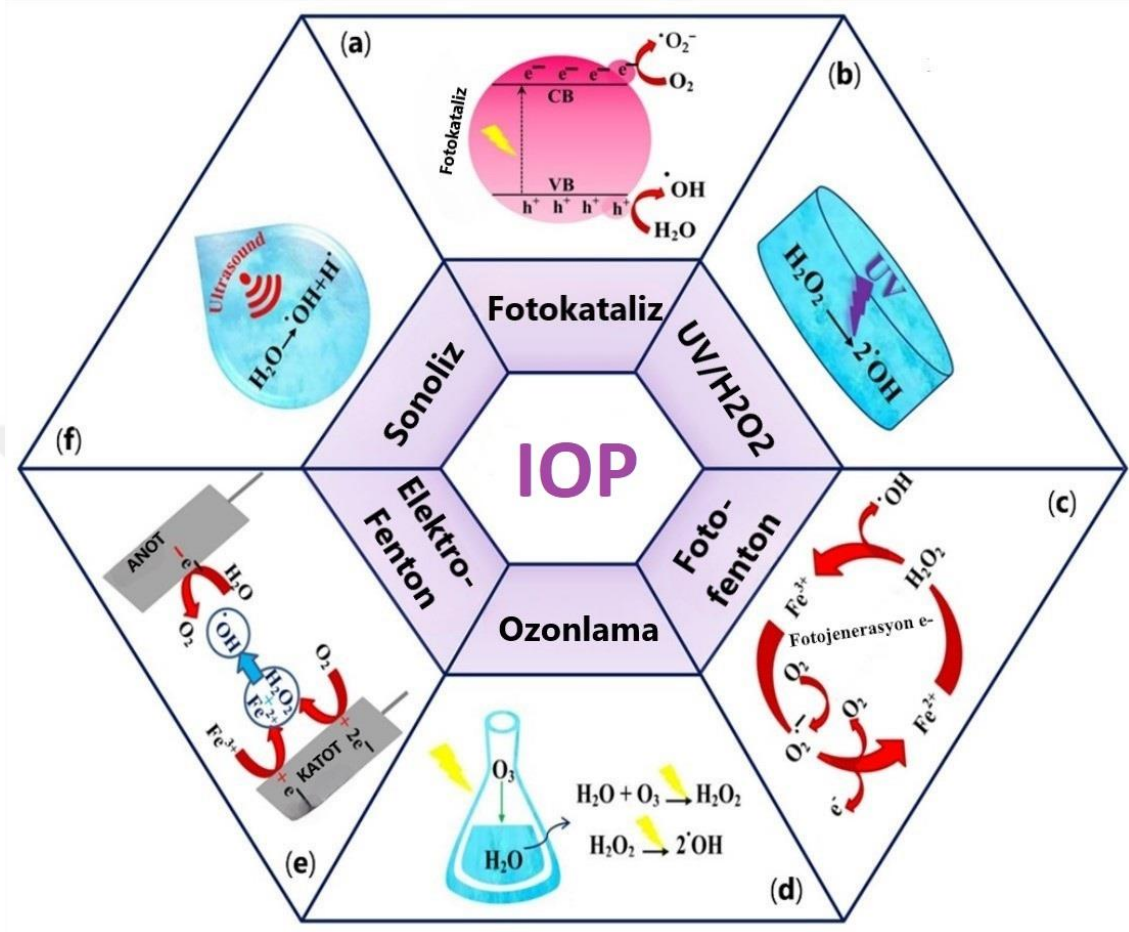


Şekil 2.1. Çeşitli organik ve inorganik su kirliliği kaynakları (Goodarzi vd., 2023)

Bu kirleticilerin çevrede uzun süreli kalıcılığı ve suda çözünürlüğü, küresel olarak çevre ve sağlık açısından ciddi sorunlara neden olma potansiyeline sahiptir (Kaur vd., 2023). Bu sorunların üstesinden gelmek için, fiziksel teknikler (örneğin, adsorpsiyon, membran ayırma, flokülasyon ve koagülasyon), kimyasal yöntemler (örneğin, ileri oksidasyon prosesi (IOP'ler)) ve çeşitli mikroorganizma destekli biyolojik arıtmalar dahil olmak üzere çeşitli geleneksel arıtma yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Rashid vd., 2021). Adsorpsiyon tekniklerini kullanan fiziksel yöntemler, farklı işletim koşulları altında organik ve inorganik kirleticileri giderebilmektedir (Aljaberi vd., 2023; Yousefi, 2019). Ancak, organik kirleticilerin tam olarak giderilememesi ve arıtma sırasında atık ürünlerin oluşması, istenen proses için çeşitli zorluklara yol açabilir (Aljaberi vd., 2023; Gao vd., 2022). Öte yandan, mükemmel seçiciliğe rağmen membran ayırma teknolojisi, membran kirlenmesi nedeniyle genellikle yüksek işletme maliyetlerine ve artan enerji tüketimine yol açmaktadır (Aljaberi vd., 2023; Jallouli vd., 2023). Mikrobiyolojik organizmaların kullanıldığı biyolojik arıtmalar, gelecekte atık sulardan ortaya çıkan

kirleticilerin giderilmesinde önemli bir rol oynayacaktır. Ancak, fizikokimyasal ön arıtma ihtiyacı ve biyolojik çamur oluşumu bu yöntemlerin önemli dezavantajlarıdır (Crini ve Lichtfouse, 2019). Kimyasal yöntemler, özellikle ileri oksidasyon prosesleri (IOP'ler), su arıtma işlemlerinde faydalı bir alternatiftir (Boczka ve Fernandes, 2017). Glaze ve arkadaşları (1987) tarafından 1981 yılında tanıtılan AOP'ler, en etkili reaktif oksijen türlerinden (ROS) biri olarak yeterli miktarda serbest hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$) üreterek su arıtmayı sağlayan süreçler olarak tanımlanmaktadır. Hidroksil radikallerine ek olarak, hidrojen peroksit (H_2O_2), anyon radikali ($\cdot\text{O}_2^-$) ve singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) gibi diğer reaktif türler de AOP'lerde üretilir (Nosaka ve Nosaka, 2017). Bu arada, $^1\text{O}_2$, elektrofilik doğası nedeniyle organik kirleticilerdeki elektron bakımından zengin kısımları hızla oksitleyebilen oldukça seçici bir oksidandır. Bu oksijen türü, suda uzun bir ömre (yaklaşık 2-4 μs) ve yüksek konsantrasyona (örneğin, 10^{-14} - 10^{-11} M) sahiptir ve atık sudaki inorganik anyonlara ve doğal organik maddelere karşı mükemmel direnç gösterir (Xie vd., 2023). Bu özellikler, bu tür endokrin bozucu kimyasallar (EDC'ler), antibiyotikler ve farmasötikler gibi atık suda yaygın olarak bulunan yüksek öncelikli kirleticileri seçici olarak oksitlemek için uygun hale getirir (Xu vd., 2022). Ayrıca, $^1\text{O}_2$ patojen mikroorganizmaların inaktivasyonu ve hem doğal hem de içme suyunda antibiyotik direnç genlerinin ortadan kaldırılması için kullanılabilir (Li vd., 2022). $^1\text{O}_2$ üretmek için katalitik ozonlama, hidrojen peroksit (H_2O_2), persülfat (PS) aktivasyon işlemleri ve fotokataliz gibi çeşitli IOPs sistemleri uygulanabilir (Xie vd., 2023). Bu sistemler arasında fotokataliz, fotokatalizör üzerinde doğrudan bir enerji transferi yoluyla veya diğer ROS'lardan dolaylı olarak $^1\text{O}_2$ üretmek için en etkili yöntemdir. $^1\text{O}_2$ 'nin tüm avantajlarına rağmen, bu tür düşük redoks potansiyeline sahiptir (0,81 V/SHE). Sonuç olarak, çoğu organik bileşik ile reaksiyon hızı, radikallerle gözlenenden daha düşüktür (Wang ve Wang, 2020). $\cdot\text{OH}$ radikalinin yüksek oksidasyon kabiliyeti ($E^\circ(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,80$ V/SHE) sayesinde bu tür, geniş bir yelpazedeki toksik organik kirleticileri zararsız bileşiklere dönüştürmek ve hatta bunları CO_2 ve H_2O 'ya mineralize etmek için güçlü bir ajan görevi görür (Kumar ve Shah, 2021; Pandis vd., 2022). $\cdot\text{OH}$ radikali oluşumunun kaynak yapısına dayalı olarak (a) fotokataliz Kheirabadi vd. (2019), (b) UV- H_2O_2 süreçleri Wang vd. (2018), (c) foto-Fenton Wang vd. (2021), (d) ozonlama Yang vd. (2015), (e) Elektro-Fenton Hassan vd. (2019) ve (f) Sonluz Matafonova ve Batoev (2019)

olmak üzere altı tür AOP bulunmaktadır. Farklı IOPs süreçleri Şekil 2.2a-f'de gösterilmiştir.

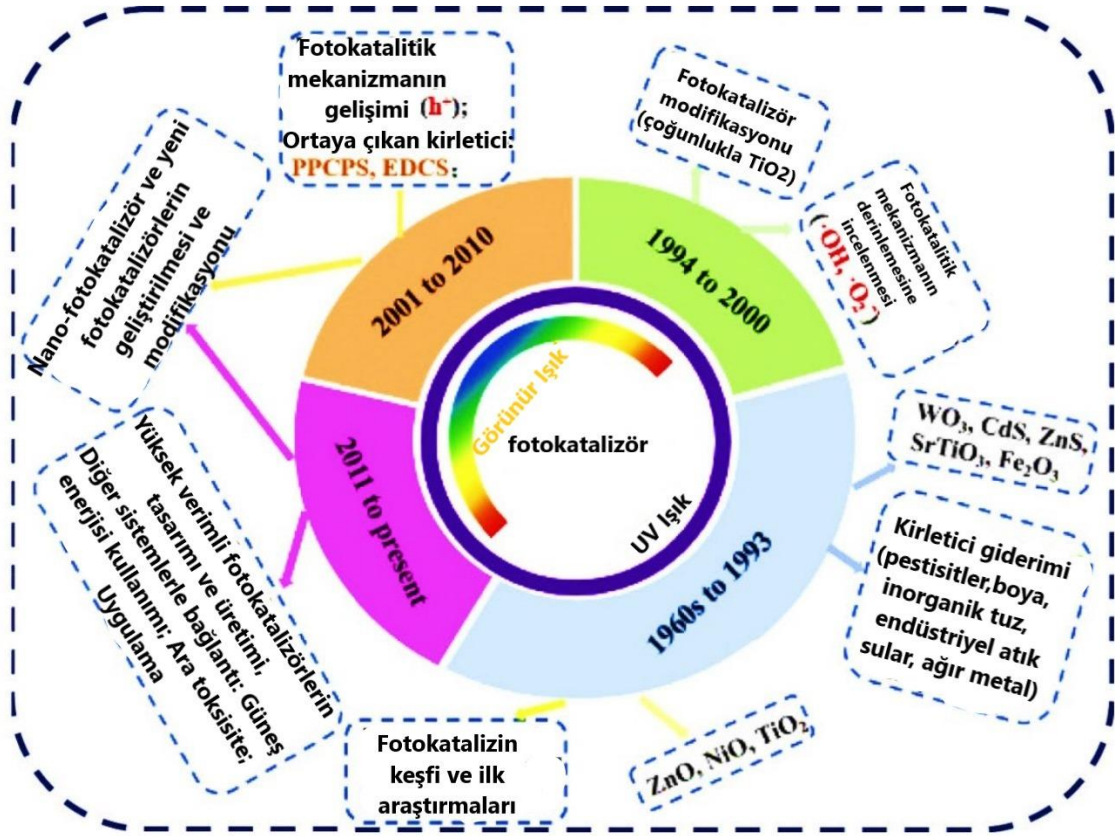


Şekil 2.2. Farklı IOP süreçleri türleri. (a) fotokataliz; (b) UV- H2O2 işlemleri; (c) foto-Fenton; (d) ozonlama; (e) elektro-Fenton; (f) sonoliz. (Goodarzi vd., 2023)

Çeşitli IOP süreçleri arasında, yarı iletken bazlı fotokatalitik sürecin, çevre dostu doğası, basit üretimi, tam mineralizasyon kabiliyeti ve yeniden kullanılabilirliği gibi mükemmel özellikleri nedeniyle atık su arıtımı için daha arzu edilen bir yaklaşım olması beklenmektedir. Ayrıca, yarı iletken fotokatalizör, yüksek yüzey alanı sayesinde güneş enerjisini kullanarak basit bir yolla ve düşük işletme maliyetiyle zararlı yan ürünler üretmeden organik kirleticileri etkili bir şekilde ayrıştırabilir (Pandis vd., 2022; Baaloudj vd., 2022; Khan vd., 2020).

2.1. Fotokataliz

Fotokatalizin tarihi ile ilgili olarak, yapay fotosentez fikrinin ilk kez 1874 yılında Verne tarafından ortaya atıldığı, ancak laboratuvarında gerçekleştirilmesinin 100 yıldan fazla sürdüğü tespit edilmiştir. Işık güdümlü oksijen evrimi ilk olarak 1968 yılında Boddy tarafından n-tipi rutil (TiO_2) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Müller'in 1969'da ZnO 'nun UV ışığı altında izopropanolü ayrıştırma kabiliyetine ilişkin raporu, fotokatalizörlerin sudaki organik kirleticileri ayrıştırma potansiyelini göstermiştir. Daha sonra, TiO_2 tabanlı bir yarı iletken ve platin-siyah elektrot, fotoelektrokimyasal (PEC) su ayrıştırma için 1972 yılında Fujishima ve Honda tarafından tarihsel olarak kullanılmıştır. Bu dönemde, çok çeşitli organik kirleticileri parçalamak için çok çeşitli metal oksitler (örneğin, ZnO , NiO ve WO_3), metal sülfidler (örneğin, CdS ve ZnS) ve karışık metal oksitler (örneğin, SrTiO_3) üzerinde kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. 1994 ve 2000 yılları arasında, yarı iletken bant teorisinin geliştirilmesi ve ileri karakterizasyon tekniklerinin kullanılması sayesinde fotokataliz olgusunun ve mekanizmasının anlaşılmasında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. 2000 yılından bu yana, nanoteknoloji büyük ilgi görmüş ve artan yük transfer oranları, daha geniş spesifik yüzey alanı ve artan aktif bölgeler gibi çeşitli avantajlara sahip çeşitli nano boyutlu fotokatalizörlerin geliştirilmesine yol açmıştır. 2011'den 2020'ye kadar, fotokatalitik geri dönüşüm, nanomalzemelerin uygulanmasının biyogüvenlik yönleri nedeniyle artan bir ilgi görmüştür. Sonraki adımlar, fotodönüşüm verimliliğini artırmak için birçok görünür ışık fotokatalizörü geliştirmeye odaklanmıştır. Şekil 2.3, su kirleticilerini gidermek için fotokatalizörlerin tarihsel gelişiminin şematik bir diyagramını göstermektedir. Uygun bant aralığı konumlarına sahip oldukça etkili yarı iletkenler kullanılarak fotokatalitik sürecin geliştirilmesi, son yıllarda temiz enerji üretimi ve çevresel restorasyon açısından büyük ilgi görmektedir (Goodarzi vd., 2023).

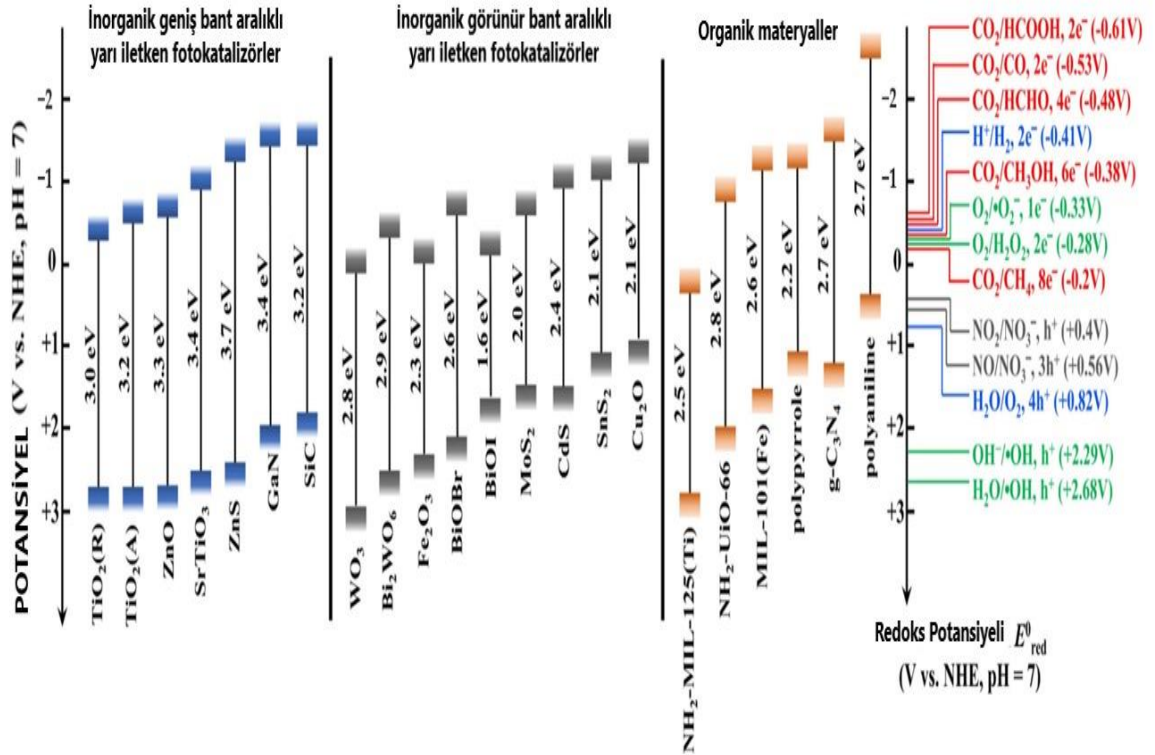


Şekil 2.3. Su kirleticilerinin giderimi için fotokatalizörlerin tarihsel gelişiminin şematik diyagramı. (Long vd., 2020)

Bir fotokatalitik reaksiyonun termodinamiği, reaksiyonun devam edip etmeyeceğini belirleyen, fotokatalizörün güneş ışığından yararlanma oranına bağlıdır. Genel olarak, yarı iletken fotokatalizörler hem enerjik olarak yokuş aşağı reaksiyonları (örneğin, kirlenicilerin bozunması) hem de enerjik olarak yokuş yukarı reaksiyonları (örneğin, su ayrıştırma) etkili bir şekilde katalize edebilir (Naseri vd., 2022; Gao vd., 2022). Öte yandan, reaksiyon hızını tanımlayan sürecin kinetiği, fotokatalizör yüzeyinden etkilenen yük-taşıyıcı ayrımının verimliliği ve bunların transfer kabiliyeti ile ilgilidir (Gao vd., 2022).

Termodinamik olarak fotokatalitik bir işlem gerçekleştirmek için, yarı iletkenin iletim bandı (CB) ve değerlik bandı (VB) kenarları reaksiyonun redoks potansiyellerini kapsamalıdır. Şekil 2.4, pH = 7'de birkaç tipik inorganik ve organik yarı iletken fotokatalizörün CB ve VB konumlarını göstermektedir. Kirlenicilerin bozunması açısından, seçilen yarı iletkenin VB ve CB kenar konumu, sırasıyla -OH/-OH(NHE'ye

karşı 2,3 V) ve $O_2/-O_2^-$ (NHE'ye karşı $-0,33$ V) potansiyelinden daha pozitif ve negatif olmalıdır. Benzer şekilde, ideal bir su ayrıştırma reaksiyonu için, yarı iletkenin VB ve CB kenar konumu, sırasıyla H_2O/O_2 (NHE'ye karşı 0,82 V) ve H^+/H_2 (NHE'ye karşı -0,41 V) redoks potansiyelinden daha pozitif ve negatif olmalıdır. CO_2 indirgenmesi için, farklı çok elektronlu reaksiyon yollarıyla ilişkili farklı indirgeme potansiyelleri mevcuttur (Li vd., 2021). Genel olarak, indirgeme reaksiyonuna ne kadar çok elektron dahil olursa, daha düşük negatif indirgeme potansiyeli nedeniyle süreç termodinamik olarak o kadar elverişli olur (Goodarzi vd., 2023).



Şekil 2.4. Çeşitli tipik inorganik ve organik yarı iletken fotokatalizörlerin CB ve VB konumları (Li vd., 2021).

Kütle-aksiyon yasasına dayanarak, sulu ortamdaki organik kirleticilerin fotokatalitik eliminasyonu yarı-birinci dereceden bir reaksiyondur ve bu reaksiyonun kinetiği Langmuir-Hinshelwood mekanizması ile açıklanmaktadır. Fotokatalitik reaksiyonun hızı (r) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır:

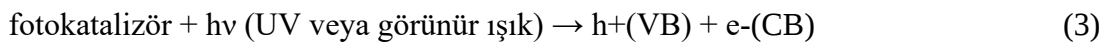
$$r = -\frac{dC(t)}{dt} = k_{obs}C(t) \quad (1)$$

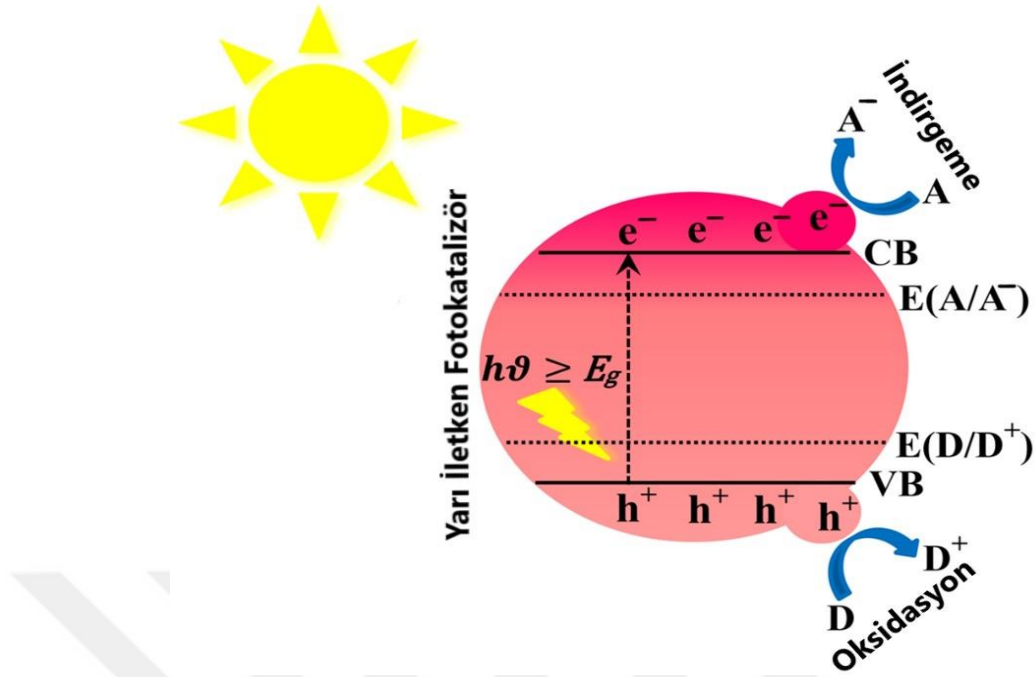
Burada r bozunma hızı, $C(t)$ belirli bir t zamanındaki organik kirletici konsantrasyonu (mol.L^{-1}) ve k_{obs} (dak^{-1}) gözlenen hız sabitidir. Eksik organik kirletici konsantrasyonunda Langmuir kinetik modeli bu denkleme indirgenebilir:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{app}t \quad (2)$$

Burada C_t (mol.L^{-1}) ve C_0 (mol.L^{-1}) t ve 0 zamanlarındaki organik kirletici konsantrasyonu ve k_{app} (dak^{-1}) görünür hız sabitidir. K_{app} değeri ne kadar yüksek olursa fotokatalitik aktivite o kadar iyi olur. Zaman ve $\ln C_0/C_t$ arasındaki doğrusal korelasyonun eğimi fotodegradasyon hızını temsil etmektedir (Samadi vd., 2019; Samadi vd., 2016).

Fotokataliz, yarı iletken bir fotokatalizörün elektron transferini uyararak kirleticileri oksitlemek veya azaltmak için güneş enerjisini kullanabilir. Bu teknolojiye en önemli faktör, güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren ve böylece kirleticileri yok eden fotokatalizördür. Tüm fotokatalitik süreç tipik olarak üç adım içerir: yük üretimi, ayrıştırma ve tüketim (Long vd., 2020). Tipik bir fotokatalitik reaksiyonun genel şeması Şekil 2.5'de gösterilmektedir. Uygun bir yarı iletkenin ($E_{hv} \geq E_g$) bant aralığı (E_g) enerjisine eşit veya daha yüksek enerjili ışık ışınlaması (ultraviyole-görünür bölge) üzerine uyarma meydana gelir ve yarı iletken bir fotokatalistin VB'sinden elektronlar (e^-) CB'sine aktarılır ve ardından valans bandında delikler (h^+) üretilir (Denklem (3)). Bu yük taşıyıcıları bir fotokatalizörün yüzeyinde oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarına katılabilir (Goodarzi vd., 2023).





Şekil 2.5. Fotokatalitik proses mekanizmasının şeması (Goodarzi vd.,2023).

Kirleticilerin fotokatalitik bozunması durumunda, fotokatalitik bir sürecin aktivitesini tahmin etmek için yaygın olarak kullanılan teknikler görünür kuantum verimi (AQE), dönüşüm, toplam organik bileşik (TOC) ve seçiciliktir. AQE'nin hesaplanması, aşağıda açıklandığı gibi, reaksiyona giren elektronların toplam sayısının belirli bir dalga boyunda gelen fotonların toplam sayısına oranının değerlendirilmesiyle takip edilir (Akhundi vd., 2020).

$$AQE(\%) = \frac{\text{Toplam reaksiyona verilen elektron sayısı (mol.s}^{-1}\text{)}}{\text{Gelen foton sayısı (einstein.s}^{-1}\text{)}} \times 100 \quad (4)$$

Organik kirleticinin bozunma veriminin ölçülmesi, genellikle aşağıda gösterildiği gibi, dönüşüm verimliliği olarak bilinen kirletici konsantrasyon değişikliklerinin incelenmesiyle gerçekleştirilir

$$\text{Dönüşüm } (\%) = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 = \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \times 100 \quad (5)$$

Burada C (mol.L⁻¹) ve C₀ (mol.L⁻¹) sırasıyla t ve 0 zamanlarındaki organik kirletici konsantrasyon seviyeleridir. Ayrıca, toplam organik bileşik (TOC) genellikle fotokatalitik aktiviteyi ölçmek için aşağıdaki gibi incelenir:

$$TOC(\%) = \left(\frac{[TOC]}{[TOC]_0} \right) \times 100 \quad (6)$$

Burada $[TOC]$ ve $[TOC]_0$ fotokatalitik reaksiyon sırasında t ve $t = 0$ 'daki toplam organik bileşiktir (Naseri vd., 2022). Fotokatalitik proseslerde verimliliği belirleyen diğer iki standart parametre aşağıda tanımlandığı gibi seçicilik ve verimdir:

$$Se\cicilik(\%) = \left[\frac{C_p}{(C_o - C_r)} \right] \times 100 \quad (7)$$

$$Verim(\%) = \left(\frac{C_p}{C_o} \right) \times 100 \quad (8)$$

C_0 reaktantın başlangıç konsantrasyonunu, C_r herhangi bir t zamanında reaktantın konsantrasyonunu ve C_p ise t zamanında reaksiyon gerçekleştikten sonra ürünün konsantrasyonunu ifade eder (Akhundi vd., 2020).

2.1.1. Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler

Bir fotokatalizörün aktivitesini optimize etmek için, bir fotokatalizöre çeşitli modifikasyon stratejileri uygulanabilir. Bunlar arasında morfoloji düzenlemesi, ko-katalizör dekorasyonu, katkılama, kusur mühendisliği, yüzey hassaslaştırma ve heterojonksiyon yapımı yer almaktadır. Bir fotokatalizörün modifikasyon yaklaşımına ek olarak, reaksiyon koşullarıyla ilgili parametreler de dikkate alınmalıdır. Bu parametreler arasında fotokatalizör konsantrasyonu, başlangıç kirletici konsantrasyonu, pH, reaksiyon sıcaklığı, ışık yoğunluğu ve yük taşıyıcı tutucular yer almaktadır (Şekil 2.6) (Samadi vd., 2019; Jabbar ve Ebrahim, 2022; Sinha ve Ghosal, 2023). Bu nedenle, farklı koşulları inceleyerek yarı iletken bir fotokatalizörün yüksek katalitik aktivitesini elde etmek için tüm bu faktörlerin optimize edilmesi ve kontrol edilmesi gerekmektedir (Goodarzi vd., 2023).



Şekil 2.6. Bir fotokatalitik reaksiyonun aktivitesini etkileyen en kritik faktörler (Goodarzi vd., 2023).

2.1.2. Fotokatalizör olarak kullanılan yarıiletkenler

Yarı iletkenlerin fotokatalizör olarak kullanılması, fotokatalizin su iyileştirme alanında uygulanmasını hızlandırmıştır. İyi bir fotokatalizör uygun fiyat, bulunabilirlik, kararlılık, toksik olmama ve uygun fotokatalitik (örneğin UV veya güneş ışınımı altında fotokatalitik aktivite, fotokorozyona karşı kararlılık ve kimyasal ve biyolojik sağlamlık vb.) özellikler ile karakterize edilir (Zhang vd., 2018).

Fotokatalizör yarıiletkenler; metal oksitler, kalkojenitler (oksitler dışında), üçlü bileşikler ve dörtlü bileşikler olarak dört grupta sınıflandırılmıştır.

Bir d-geçiş metaline sahip basit ikili oksitler - TiO_2 , ZnO , WO_3 ve Fe_2O_3 - fotokatalitik amaçlarla en çok çalışılan metal oksitler olmuştur. Bunlar arasında TiO_2 , toksik olmaması, suda çözünmemesi, hidrofilik olması, düşük maliyeti, stabilitesi ve fotokorozyona karşı direnci nedeniyle ağırlıklı olarak kullanılan fotokatalizördür. Bununla birlikte, çeşitli ikili metal oksitler, TiO_2 'ye olası alternatifler olarak çeşitli organik bileşiklerin fotokatalitik bozunmasında test edilmiştir.

Metal oksitlere ek olarak, çeşitli kalkojenitler fotokatalitik aktiviteleri açısından araştırılmıştır. Bunlar arasında metal sülfürler, güneş enerjisi kullanımından yararlanan düşük bant aralığı enerjileri (1.3- 2.40 eV) nedeniyle incelenen en yaygın yarı iletken

malzemelerdir. Fotokatalitik süreçte kullanılmak üzere uygun özelliklere sahip dar bant aralıklarına sahip çeşitli sülfür yarı iletken malzemeler (örn. CdS, ZnS, Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , MoS) bulunmaktadır (Medina-Ramírez vd., 2015). Ayrıca, farklı geçiş metallerinin selenid bileşikleri (örneğin, ZnSe, $FeSe_2$, HgSe, CuSe, Cu_3Se_2 , CdSe ve $MoSe_2$), yarı iletkenler, IR algılama, lazer diyotlar, fotovoltaiik elektronik, kataliz, enerji depolama cihazları, tıbbi teşhis, fotodetektif cihazlar ve fotokataliz gibi endüstriyel uygulamalarda kullanım için önemli potansiyelleri nedeniyle araştırmacıları büyülemiştir (Altaf vd., 2020).

Çeşitli oksisülfidler, oksihalojenürler ve oksinitrürler, görünür ışık radyasyonu ile etkinleştirilebilen fotokatalitik üçlü (ek olarak metalatlar) ve dördü (ek olarak oksitler) yarı iletkenler olarak sınıflandırılabilir. Bu bileşiklerin çoğu temel olarak suyun parçalanmasından kaynaklanan oksijen ve hidrojen gelişimi açısından araştırılmıştır; bununla birlikte organik kirleticilerin parçalanması da görünür ışık veya güneş ışığı altında gerçekleştirilmiştir (Medina-Ramírez vd., 2015).

2.1.2.1. ZnO

Çinko oksit, termodinamik olarak kararlı fazı, her anyonun bir tetrahedronun köşelerinde dört katyonla çevrelendiği ve bunun tersinin de geçerli olduğu hekzagonal wurtzite yapısı olan n-tipi bir yarı iletkenidir. Bu tetrahedral koordinasyon sp^3 kovalent bağ yapısının tipik bir örneğidir, ancak bu malzeme aynı zamanda bant aralığını kovalent bağdan beklenenin ötesine yükseltme eğiliminde olan önemli bir iyonik karaktere sahiptir. Buna rağmen ZnO, iyi optoelektronik, katalitik ve fotokimyasal özelliklerinin yanı sıra düşük maliyeti ve toksik olmayan doğası nedeniyle TiO_2 'den sonra en çok kullanılan ikinci yarı iletkenidir. ZnO yarı iletkeni için bant aralığı değeri hazırlama yöntemine bağlıdır çünkü farklı türde yapısal kusurlar üretilebilir ve elektronik yapıyı değiştirebilir (Asthana vd., 2011). Bu nedenle, çeşitli çalışmalarda ZnO için bildirilen bant aralığı enerjisi 2,8 (Malato vd., 2009) ile 3,37 eV (Asthana vd., 2011; Jacobsson ve Edvinsson 2012; Rivera-Reyna vd., 2013; Di Paola vd., 2012) arasında değişmektedir. (Medina-Ramírez vd., 2015). Geniş bant aralığına sahip olması nedeniyle ZnO fotokatalitik malzeme potansiyeline sahiptir (Widiyandari vd., 2018). Gancheva ve arkadaşları (2016) ayrıca çinko oksidin, çeşitli kirleticilerin bozunmasına neden olan yüksek ışığa duyarlılık

özelliği nedeniyle çok dikkat çektiğini bildirmiştir. Keyvani ve arkadaşları (2021) ise ZnO nanopartiküllerinin korozyon direncini ve biyoaktiviteyi artırdığını rapor etmiştir. ZnO'nun fizikokimyasal özellikleri ve dolayısıyla uygulaması da sentez yoluna bağlıdır. ZnO gibi yarı iletken oksitler için, belirli morfolojik ve dokusal özelliklere sahip malzemeler hazırlamada çeşitli deneysel yöntemler rapor edilmiştir. Organik katkı maddelerinin varlığında veya yokluğunda sol-jel, kopresipitasyon, hidrotermal, mikrodalga ve sonokimyasal gibi ıslak kimyasal yöntemlerin kullanımı, nanoyapılı yarı iletkenler geliştirmek için başarılı bir yol olarak bildirilmiştir (Medina-Ramírez vd., 2015). Bununla birlikte, ZnO genellikle partikül süspansiyonu olarak kullanılır ve fotokatalizör partiküllerini sulu süspansiyonlarından ayırmak ciddi bir sorundur. Fotokatalizör oksit malzemeler, katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümüyle ilgili teknik zorlukların üstesinden gelmek için uygun alt tabakalar üzerine biriktirilmiş (immobilize edilmiş) kalın filmler olarak da kullanılmıştır. Doğru immobilize fotokatalizör-taban malzeme kombinasyonunu ararken, galvanizli çeliğin yüzeyinde bulunan çinko ile ZnO'ya uygun şekilde yüzey modifikasyonu yapılabilen potansiyel bir malzeme olduğu bulunmuştur. Galvanizli çelik, yapısal uygulamalar için düşük maliyetli, bol miktarda bulunan bir mühendislik malzemesidir. Literatür çalışmaları incelendiğinde, yüzeyi ZnO ile modifiye edilmiş galvanizli çeliğin farklı uygulamalar için yaygın olarak kullanıldığı görülmüştür (Manojkumar vd., 2022). Galvanizli çelikteki çinkoyu çinko okside dönüştürmek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Örneğin, Huang ve arkadaşları (2000) verimli bir fotodetektör için anotlama prosedürü ile galvanizli çelik üzerinde ZnO tabakası geliştirmiştir. Ayrıca, başka bir yöntemde, galvanizli çelik numuneler kimyasal banyoya daldırılmış ve 90°C'ye kadar ısıtılmış, ardından 450 °C'de tavlanmış ve yavaş soğutulmuş, bu da galvanizli çelik üzerinde bir ZnO tabakasının oluşmasıyla sonuçlanmıştır (Gupta vd., 2022). Başka bir çalışmada, Sharifalhoseini vd. (2018) geleneksel ve sonokimyasal sıcak su işlemi ile düşük yoğunluklu ultrasonik ışınlamanın etkisi altında kimyasal aşındırma uygulayarak galvanizli çelik üzerinde ZnO nanoyapılarını etkili bir şekilde büyütüştür. Naing ve arkadaşları (2021) yüzey işlemleri olmaksızın çevre dostu ve uygun maliyetli bir elektrolit kullanarak anodizasyon yoluyla galvanizli çelik yüzey üzerinde kristal ZnO yapılarından oluşan korozyona dayanıklı bir kaplama geliştirmiştir. İlginç bir şekilde, Velazquez ve arkadaşları (2013) termal oksidasyon yöntemiyle piezoelektrik cihaz için alt tabaka olarak yaygın olarak kullanılan

galvanizli çelik kullanarak ZnO nanoyapılı diziler üretmenin kolay bir yolunu göstermiştir. Saikiran ve arkadaşları (2022) plazma elektrolitik oksidasyon yoluyla aşınma ve korozyon özelliklerini iyileştirmek için galvanizli çelik üzerinde ZnO tabakası geliştirmiştir. Hidrotermal yöntem, yüksek kontrol edilebilirliğe sahip nanoyapılı malzemelerin hazırlanması için kullanılmıştır (Demyanets ve Lyutin, 2008). Çok basit, yeşil ve düşük maliyetli hidrotermal yöntem, ZnO nanoyapılarının çeşitli morfolojilerinin sentezi için başarıyla kullanılmıştır (Zhang vd., 2014). Birçok araştırmacı ZnO nanoyapıların sentezi için hidrotermal yöntemin kullanıldığı (Baruah ve Dutta, 2009; Mohan vd., 2020; Madathil vd., 2007; Polsongkram vd., 2008; Gerbreder vd., 2020; Ejsmont ve Goscianska, 2023; Bulcha vd., 2021; Strachowski vd., 2022) ve hidrotermal işlemle yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip ZnO nanoyapıların üretildiği rapor edilmiştir (Faisal vd., 2011; Faisal vb., 2012; Bahtoun vd., 2023).

2.1.2.2. ZnSe

ZnSe, açık sarı renkli n-tipi bir yarı iletken ve II-VI grubu bileşiklere aittir. 25°C'de ~2,7 eV doğrudan bant aralığına sahiptir. ZnSe suda çözünmez ve asitlerle reaksiyona girerek hidrojen selenid gazı oluşturabilir. ZnSe için hem wurtzit hem de çinko-blend yapıları gözlemlenmiştir. Wurtzite ve çinko blende, β -ZnS ve α -ZnS modifikasyonlarının adlarıdır ve sırasıyla altıgen ve kübik formlara sahiptir. Her iki yapıda da Zn/Se'nin stokiyometrik oranı 1:1'dir. ZnSe elektrolüminesan cihazlar, fotodetektörler, diyot lazerler, ışık yayan diyotlar, ince film transistörler, tam renkli ekranlar, fotoelektrokimyasal hücreler, fotovoltaiik ve ince film güneş pillerinde uygulamalara sahiptir (Sobhani ve Salavati-Niasari, 2021). Çeşitli yarı iletken fotokatalizörler arasında ZnSe, oda sıcaklığında geniş doğrudan bant aralığı (~2,7 eV) ve büyük eksiton bağlanma enerjisi (21 meV) nedeniyle organik kirleticilerin fotokatalitik bozunması için etkili bir katalizör olarak kabul edilmektedir (Zhang vd., 2009; Chen vd., 2012). Bu nedenle ZnSe mikro/nanoyapılarının fotokatalitik aktivitesi büyük ilgi görmüştür (Feng vd., 2014; Xu vd., 2015; Li vd., 2015). ZnSe yarı iletkeninin bileşimi için kimyasal banyo biriktirme (Lokhande vd., 1998), sol-jel in situ kristalizasyon (Hao vd., 2007), elektrodepozisyon (Xu vd., 2015), mikrodalga ışınlama (Molaei vd., 2014), darbeli elektrodepozisyon (Murali vd., 2009), spreyl piroliz (Kim vd., 2009), hidrotermal sentez (Sobhani ve Salavati-Niasari, 2016) ve vakum buharlaştırma (Kalite vd., 2000) gibi çok sayıda yöntem

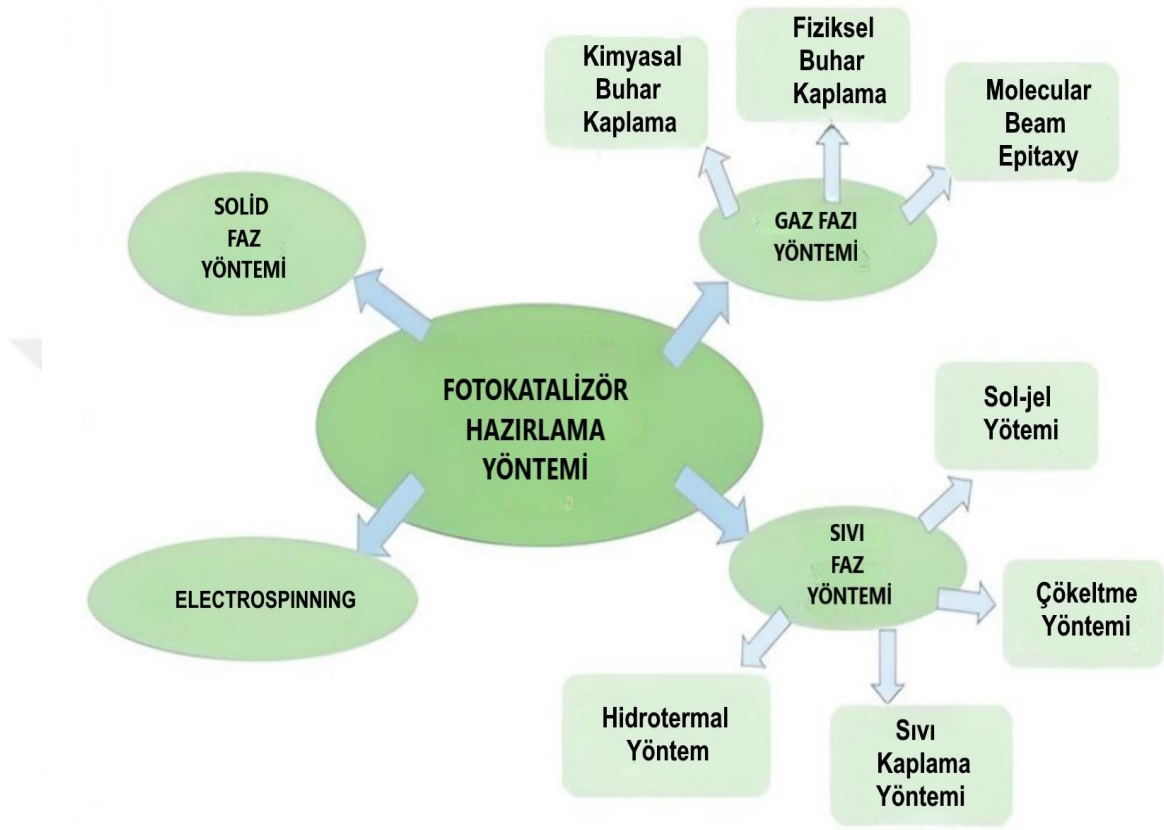
kullanılmıştır. ZnSe'nin hidrotermal sentezi 1970'lerden beri rapor edilmektedir. Kolb ve Laudise 1970 yılında ilk kez Li^+ varlığında ve yokluğunda OH^- çözeltilerinden hidrotermal koşullar altında ZnSe kristallerini sentezlemişlerdir. Çinko selenitlerin sentezi ile ilgili 2008 yılından önce çok az araştırma yapılmıştır. 2008 yılında Cao ve arkadaşları (Cao vd., 2008) hidrotermal işlemle ZnSe çiçek benzeri nanoyapıları sentezlemiş ve bu nanoyapıların UV ışık ışınlamı altındaki fotokatalitik aktivitelerini araştırmışlardır. Bu araştırmada hazırlanan ZnSe nanoyapıları yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip wurtzite ZnSe 3D çiçek benzeri nanoyapıların bir çözeltide ilk hidrotermal sentezi olmuştur. Ardından ZnSe'nin hidrotermal sentezi üzerine birçok çalışma rapor edilmiştir (Duan vd., 2014; Sobhani ve Salavati-Niasari, 2016; Bu vd., 2016; Intachai vd., 2017).

2.1.3. Fotokatalizör olarak kullanılan yarıiletkenlerin modifikasyonunda kullanılan metaller

Yarı iletkenlerin Ni, Rh, Au, Ag, Pd ve Pt gibi metallerle modifikasyonu, fotokatalitik performansı artırmak için güçlü bir strateji olarak bilinmektedir. Fotojenik elektronların yüklü metaller tarafından hapsedilmesi yoluyla yük taşıyıcılarının ayrılmasının teşvik edilmesi, elektron taşınımının artırılması, taban malzeme adsorpsiyonunun artırılması, daha fazla yüzey aktif bölgesinin oluşturulması ve herhangi bir yan reaksiyonun oluşmasının engellenmesi, ko-katalizör yapılarının geliştirilmesiyle fotokatalitik performansın artırılmasının ana nedenleridir (Goodarzi vd., 2023). Yarı iletkenlerin soy metallerle modifikasyonu özellikle heterojen fotokatalizde büyük ilgi görmüştür. Gümüşün (Ag) ZnO'ya dahil edilmesi, elektronik uygulamaların geliştirilmesi için heyecan verici bir araştırma alanı olmuştur. Gümüş ile modifikasyon, Ag'nin özel optik ve elektronik özelliklere sahip olması nedeniyle fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesini etkilemiştir. Gümüş, yarı iletkenlerden gelen fotojenik elektronları hapsedebilir ve deliklerin yüzeye bağlı H_2O veya OH^- ile reaksiyona girerek mevcut organik türlerin bozunma reaksiyonu ile sonuçlanan hidroksil radikalleri üretmesine izin verebilir. Gümüş arayüzeyin ana dezavantajı kimyasal istikrarsızlığıdır. Gümüş havaya maruz kaldığında hızla oksitlenir ve bu süreç sulu çözeltilerde hızlanarak güvenilir optik sinyaller elde etmeyi ve uzun süreli ölçümler yapmayı zorlaştırır (Chen vd., 2013).

2.2. Yüzey Modifikasyon Yöntemleri

Fotokatalizör hazırlamanın birçok yolu vardır. Bununla birlikte yaygın olarak kullanılan yöntemler Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7. Fotokatalizör hazırlama yöntemleri (Zhang vd. 2019)

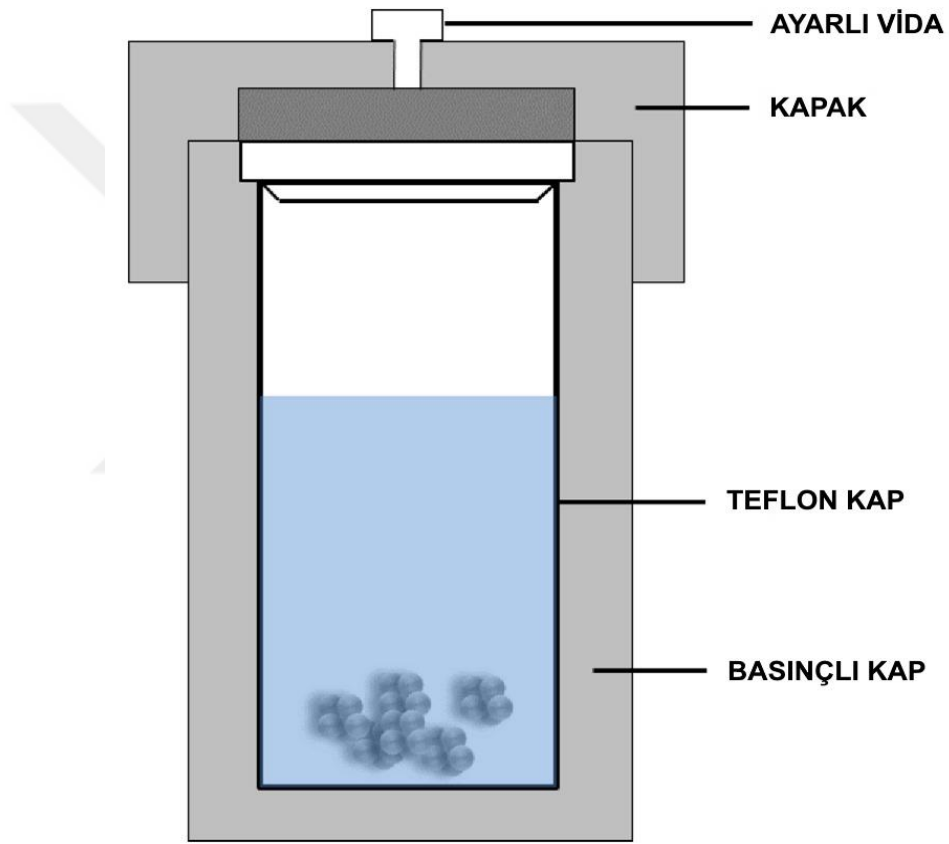
2.2.1. Hidrotermal Sentez

Hidrotermal teknik, özellikle elektronik, optoelektronik, kataliz, seramik, manyetik veri depolama, biyomedikal, biyofotonik vb. gibi çok çeşitli teknolojik uygulamalar için nanoyapısal malzemelerin işlenmesindeki avantajları nedeniyle ileri malzeme işleme için en önemli araçlardan biri haline gelmektedir. Hidrotermal teknik sadece tek dağılımlı ve son derece homojen nanoparçacıkların işlenmesine yardımcı olmakla kalmaz, aynı zamanda nano-hibrit ve nanokompozit malzemelerin işlenmesi için en cazip tekniklerden biri olarak işlev görür. 'Hidrotermal' terimi tamamen jeolojik kökenlidir. İlk olarak İngiliz

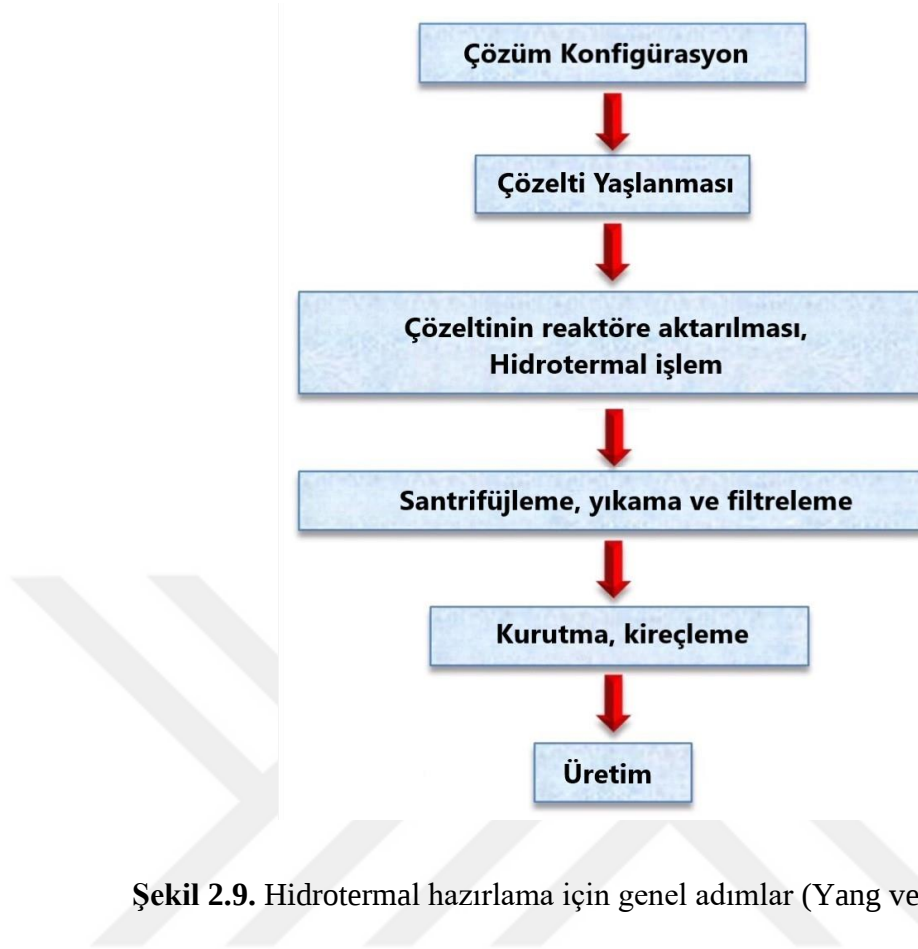
jeolog Sir Roderick Murchison (1792-1871) tarafından, yer kabuğunda çeşitli kayaç ve minerallerin oluşumuna yol açan değişikliklere neden olan yüksek sıcaklık ve basınçtaki suyun etkisini tanımlamak için kullanılmıştır. Doğada oluşan en büyük tek kristalin (1000 g'dan büyük beril kristali) ve tek bir deneyde insan tarafından oluşturulan büyük miktardaki tek kristallerin (birkaç 1000 g'lık kuvars kristalleri) her ikisinin de hidrotermal kökenli olduğu iyi bilinmektedir. Hidrotermal işlem, normal koşullar altında nispeten çözünmeyen malzemeleri çözmek ve yeniden kristalleştirmek (geri kazanmak) için yüksek basınç ve sıcaklık koşulları altında sulu çözücüler veya mineralleştiriciler varlığında herhangi bir heterojen reaksiyon olarak tanımlanabilir. Hidrotermal kelimesinin tanımı, su anlamına gelen 'hydros' ve ısı anlamına gelen 'thermos' kelimelerinin orijinal Yunanca anlamından birkaç değişikliğe uğramıştır (Byrappa ve Adschiri, 2007). Son zamanlarda Byrappa ve Yoshimura (2001) hidrotermal kelimesini kapalı bir sistemde oda sıcaklığının üzerinde ve 1 atm'den daha yüksek basınçta bir çözücü (sulu veya susuz) varlığında gerçekleşen herhangi bir heterojen kimyasal reaksiyon olarak tanımlamıştır.

Hidrotermal yöntemde, inorganik veya organik bir bileşik 100-350°C sıcaklıkta ve yüksek basınçta su ile karıştırılır ve ardından birkaç adımda geliştirilmiş bir inorganik madde elde edilir. Elde edilen inorganik madde filtrelendir, yıkanır ve yüksek saflıkta ultra ince partiküller elde etmek için kurutulur. Filmin hidrotermal hazırlığı sıvı fazda gerçekleştirilir ve herhangi bir son işlem gerekmez. Hidrotermal yöntemin bu özelliği, filmin ısıl işlemi sırasında oluşabilecek kıvrılma, çatlaklar, parçacık irileşmesi ve film-gaz reaksiyonları gibi kusurları önler. Hidrotermal yöntem, öncü olarak inorganik bir madde ve reaksiyon ortamı olarak su kullanır, bu da organometalik malzemelerin kullanımından kaynaklanan bir dizi dezavantajı önler. Hidrotermal yöntem, ılımlı koşullar, istikrarlı bir sistem, az çevre kirliliği, kolay bir süreç ve düşük maliyet gibi birçok avantaja sahiptir. Buna ek olarak, hidrotermal yöntemle hazırlanan filmler iyi bir homojenliğe sahiptir, alt tabakaya sıkıca yapışır ve alt tabakanın şekli ve boyutu ile sınırlı değildir. Hidrotermal yöntem ayrıca ürünün oranını ayarlayarak veya bir yüzey aktif madde ekleyerek nanokompozitin tek tip katkılanmasını ve hazırlanmasını sağlayabilir (Zhang vd., 2019).

Hidrotermal yöntem, reaksiyon sistemini ısıtarak ve basınçlandırarak (veya kendi ürettiği buhar basıncıyla) yüksek sıcaklıkta, yüksek basınçlı bir reaksiyon ortamı oluşturmak için özel bir kapalı reaksiyon kabında (Şekil 2.8) reaksiyon sistemi olarak sulu bir çözeltinin kullanılması anlamına gelir. Proses, normal koşullar altında az çözünen veya çözünmeyen bir maddeyi çözer ve yeniden kristalleştirir (Morey ve Niggli, 1913; Yoshimura ve Suda, 2017). Hidrotermal yöntemin genel hazırlama adımları Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Tipik hidrotermal yöntem ekipmanının şeması (Yang ve Park, 2019).



Hidrotermal koşullar altında kristal büyümesinin ana adımları aşağıdaki gibidir: İlk olarak, reaktanlar bir hidrotermal ortamda çözülür ve çözeltiye iyonlar veya moleküler gruplar şeklinde girer. İkinci olarak, iyonlar veya moleküller kazanın üst ve alt kısımları arasındaki sıcaklık farkı ile ayrılır. İyonlar veya moleküler gruplar, tohum kristalinin aşırı doymuş bir çözelti oluşturmak üzere büyütüldüğü düşük sıcaklık bölgesine taşınır. Üçüncü olarak, iyonlar veya moleküler gruplar büyüme arayüzünde adsorbe edilir, ayrıştırılır ve desorbe edilir. Dördüncü olarak, adsorbe edilen malzeme arayüzeyde hareket eder. Son olarak, çözünmüş madde kristalleşir. Hidrotermal koşullar altında kristallerin kristal morfolojisi büyüme koşulları ile yakından ilişkilidir (Penn ve Banfield, 1999; Polsongkram vd., 2008; Sekiguchi vd., 2000) Aynı kristaller farklı hidrotermal koşullar altında farklı morfolojiler gösterebilir.

Araştırma nesnesine ve amacına göre, hidrotermal yöntem, çeşitli tekil kristalleri büyütme, fonksiyonel seramik tozları hazırlamak ve bazı organik reaksiyonları

tamamlamak veya çevreyi tehlikeye atan bazı organik atıkların arıtılmasının yanı sıra nispeten düşük sıcaklıklarda belirli seramik malzemelerin sinterlenmesi için kullanılan hidrotermal kristal büyümesi, sentez, reaksiyon ve arıtma olarak ayrılabilir. Reaksiyon sıcaklığına göre, düşük sıcaklıklı hidrotermal yöntem ve süperkritik hidrotermal yöntem olarak ikiye ayrılabilir. Ekipman farklılıklarına göre, sıradan hidrotermal yöntem ve özel bir hidrotermal yöntem olarak ikiye ayrılabilir. Bahsedilen özel hidrotermal yöntem, hidrotermal reaksiyon koşul sistemine doğru akım elektrik, manyetik ve mikrodalga alanları gibi diğer eylem alanlarının eklenmesini ifade eder.

Hidrotermal yöntemler, belirli koşullar altında bir metal alaşımını ultra ince bir toza dönüştürebilir ve ayrıca yüksek sıcaklıklar ve yüksek basınçlar altında kristal bir toz oluşturmak için çeşitli metal iyonları içeren bir çözeltiyi reaksiyona sokabilir (Yang ve Park, 2019).

Hidrotermal yöntemin kullanılmasının diğer tekniklere göre faydaları Şekil 10'da verilmiştir (Yamakov vd., 2004; Gan vd., 2020; Tuncolu vd., 2015). Bu avantajları nedeniyle hidrotermal yöntemler seramik oksitler, biyoseramikler, ince filmler, vanadatlar, garnetler vb. hazırlanmasında büyük potansiyele sahiptir (Yang ve Park, 2019).



Şekil 2.10. Malzeme sentezinde hidrotermal tekniklerin avantajları (Yamakov vd., 2004; Gan, 2020; Heo, 2015; Tuncolu vd., 2015).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada galvanize çelik numunelerin yüzeyleri elektrokimyasal ve fotokatalitik özelliklerini iyileştirmek amacıyla tavlama yöntemiyle ZnO nanoyapısı ve tavlama+hidrotermal sentez yöntemiyle ZnO, ZnO/ZnSe ve Ag-ZnO/ZnSe nanoyapılarına dönüştürülmüştür. Galvanize çelik numunelerin boyutları 5.0x3.0 cm'dir. Galvanize çeliğin kimyasal kompozisyonu Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Galvanize çeliğin kimyasal kompozisyonu (% ağırlık)

	Zn	Fe	C
Galvanize çelik	88.68	11.17	0.15

3.2.Yöntem

3.2.1. Galvanize çeliklerin ön hazırlık süreci

Galvanizli çelik numunelerin yüzeylerindeki olası kirliliklerin giderilmesi amacıyla numuneler öncelikle sabun ve su ile temizlenmiştir. Daha sonra numuneler ultrasonik banyoda sırasıyla ultra saf su, izopropil alkol ve aseton ile 15 dakika süreyle temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Temizlenen numuneler 80°C'ye ayarlanmış Şekil 3.1'de verilen kül fırınında (ProTHERM) bir gece kurutulmuştur. Kurutulan numuneler 450°C'de 2 saat tavllanmış ve oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulmuştur.



Şekil 3.1. Tavlama işleminde kullanılan kül fırını

3.2.2 Galvanize çeliklerin hidrotermal süreci

Galvanizli çelik yüzeylerin modifikasyonu için Zhu ve arkadaşları (2015) tarafından uyarlanan bir hidrotermal yöntem kullanılmıştır.

Hidrotermal işlem için, tavllanmış galvanizli çelik numuneler 25 mL etilen glikol ve 25 mL ultra saf içeren 100 mL'lik bir reaktöre yerleştirilmiştir. Hidrotermal reaktör kapatılmış ve 24 saat boyunca 190°C'lik bir fırına yerleştirilmiştir (Şekil 3.2). Reaktör oda sıcaklığına soğutulduktan sonra numuneler dikkatlice çıkarılmış ve ultrasonik bir banyo kullanılarak saf suda üç kez yıkanmıştır.



Şekil 3.2. Hidrotermal reaktörün etüve yerleştirilmesi

Selenyumlu nanoyapılar için Alfa kolaylaştırıcıdan %99,9 saflığa sahip Se tozu elde edilmiştir. Tipik prosedürde 0,1 g Se tozu, 25 mL etilen glikol içerisinde 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışıma 25 mL ultra saf su ilave edilerek 100 mL'lik paslanmaz çelik hidrotermal reaktöre aktarılmıştır. Tavlanmış galvanizli çelik numuneler reaktör içerisine yerleştirilmiş ve reaktör 190°C sıcaklıkta 24 saat fırında tutulmuştur. Reaktör oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra numuneler dikkatlice çıkarılmış ve ultrasonik bir banyo kullanılarak saf suda üç kez yıkanmıştır.

Ag-ZnO/ZnSE nanoyapıları için ise hazırlanacak çözeltiye ise ilk olarak 50 ml ultra saf su ve 22 mg $AgNO_3$ eklenmiştir. Bunlar manyetik karıştırıcıda yarım saat çözündürülmüştür. Ayrı bir beherde 0,2 gr Se ve 50 ml ultra saf su bir saat çözündürüldükten sonra iki ayrı çözelti birbirine eklenip hidrotermal işleme tabi tutulmuştur.

Galvanize çelik numunelere uygulanan prosedürler Tablo 3.2’de özetlenmiştir.

Tablo 3.2. Galvanize çelik numunelere uygulanan prosedürler

Prosedür	
N1	Ultra saf su, 2-propanol ve aseton ile temizlenmiş galvanize çelik
N2	İstenilen sıcaklıkta tavlama
N3	Galvanize çeliğin etilen glikol ve ultra saf su karışımında hidrotermal işlemi.
N4	Galvanize çeliğin selenyum, etilen glikol ve ultra saf su karışımına hidrotermal olarak işlenmesi.
N5	Galvanize çeliğin AgNO_3 , selenyum, etilen glikol ve ultra saf su karışımında hidrotermal işlemi.

3.3. Karakterizasyon

İşlemsiz galvanize çelik ile tavllanmış ve tavlama+hidrotermal sentez uygulanmış galvanize çelik numuneler üzerinde büyütülmüş nanoyapıların kristal yapıları Şekil 3.3’de verilen X-Ray difraktometre (PANalytical, Empyrean) ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.3. Kristal yapının belirlenmesinde kullanılan XRD difraktometre

Ag ilavesi ile üretilen Ag-ZnO/ZnSE nanoyapıların kimyasal yapısı X-ışını fotoelektron spektroskopisi (HRXPS) tekniği ile belirlenmiştir. XPS analizleri (1486,7 eV) için

monokromatik Al K radyasyonu ile donatılmış Thermo Scientific Model K-Alpha XPS cihazı (Thermo Fisher Scientific, İngiltere) kullanılmıştır. 284,8 eV bağlanma enerjisindeki C1 tepe değerlerine dayanarak fotoelektron bağlanma enerjisi ölçeği optimize edilmiştir. Her bir element için yüksek çözünürlüklü taramalar, 0,05 eV adım boyutunda 50 eV geçiş enerjisi kullanılarak toplanırken, araştırma spektrumları (1,0 eV adım boyutunda 200 eV geçiş enerjisi) 200 eV geçiş enerjisine sahip bir analizör kullanılarak elde edilmiştir. Tek nokta analizi için X-ışını spot boyutu 300 μm olarak değiştirilmiştir. Her numuneden beş ayrı nokta analizi yapılmıştır. Pik uydurma sürecini tamamlamak için Shirley/Smart tipi arka plan ve Gaussian/Lorentzian tepe şekilleri kullanılmıştır.

Zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) eklentisine sahip bir Thermo Nicolet 6700 Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektrometre, 4000 ila 400 cm^{-1} bölgesinde 4 cm^{-1} çözünürlükle numunelerin spektrumunu elde etmek için kullanılmıştır.

İşlemsiz galvanize çelik ile tavllanmış ve tavlama+hidrotermal sentez uygulanmış galvanize çelik numuneler üzerinde büyütülmüş nanoyapıların morfolojisi, Everhart-Thornley dedektörü (ETD) ile donatılmış Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FEI Quanta 450-SEM) (Şekil 3.4) ile incelenmiştir. Numunelerin elementel kompozisyonu, tam kare SEM görüntüleri kullanılarak EDX tekniği ile belirlenmiştir.



Şekil 3.4. Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)

Elektrokimyasal ölçümler için Autolab PGSTAT128N potansiyostat cihazı kullanılmıştır. Voltametrik üçlü elektrot sisteminde, çalışma elektrotu ($\sim 0,13 \text{ cm}^2$ açığa kalan alana sahip işlemsiz galvanize çelik numune, tavlama ve tavlama+hidrotermal sentez uygulanmış numuneler), yardımcı elektrot (Pt tel) ve referans elektrot (Ag/AgCl (doymuş KCl)) yer almıştır. Elektrolit olarak 3,0 mol/L KCl çözeltisi kullanılmıştır. Korozyon çalışmaları, içinden nitrojen gazı geçirilen ağırlıkça %3,5 NaCl'de 10 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Doğrusal tarama voltammogramları, potansiyelin 0,0'dan 1,0 V'ye (referans elektroduna kıyasla) değiştirilmesiyle ve 0,000166V/s'lik sabit tarama hızıyla ölçülmüştür. Tafel eğrileri, doğrusal tarama voltametrisinden elde edilen verilerden $\log(I)$ ve $E(V)$ 'nin grafiğinin çizilmesiyle oluşturulmuştur. EIS (elektrokimyasal empedans spektroskopisi) eğrileri, 0,01 Hz ila 100 000 Hz frekans aralığında bir sinüs dalgası kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

İşlemsiz galvanize çelik ile tavllanmış ve tavlama+hidrotermal sentez uygulanmış galvanize çelik numuneler üzerinde büyütülmüş nanoyapıların ıslanabilirlik özellikleri bir bilgisayar seti ve açılabilir temaslı gonyometre (Attension-Thetalite) kullanılarak belirlenmiştir. Temas açısı ölçümleri düşen damla yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler her numunenin merkezinde oda sıcaklığında yapılmıştır. Üç ölçümün aritmetik ortalamasından elde edilen temas açısı değerleri, numune yüzeyine yaklaşık 10 μL hacimde deiyonize su damlatıldıktan 10 saniye sonra kaydedilmiştir.

İşlemsiz galvanize çelik ile tavllanmış ve tavlama+hidrotermal sentez uygulanmış galvanize çelik numuneler üzerinde büyütülmüş nanoyapıların fotokatalitik performansı, kinolin sarı boyanın bozunması kullanılarak test edilmiştir. Tipik olarak, kuvars behere 50 mL kinolin sarısının (10 mgL^{-1}) sulu çözeltisi ilave edilmiştir. Numuneler üzerinde kinolin sarısı moleküllerinin adsorpsiyon-desorpsiyon dengesini sağlamak amacıyla numuneler behere yerleştirilmiş ve 1 saat boyunca karanlık koşullarda tutulmuştur. Adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinden kısa bir süre sonra, kinolin sarısı boyarmaddesinin başlangıç konsantrasyonunu (C_0) belirlemek için çözeltiden alınan 1 mL boya numunesi UV-Vis spektrofotometre kullanılarak hesaplanarak kalan boyanın absorpsiyonu 411 nm'de ölçülmüştür. UV ışık (dalga boyu 365 nm ve 100 W) lambası numunelerin üzerine yerleştirilmiş ve konsantrasyonlarının (C_t) belirlenmesi için 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakikalık zaman noktalarında 1 mL boya numunesi alınmıştır. Bozunma profili,

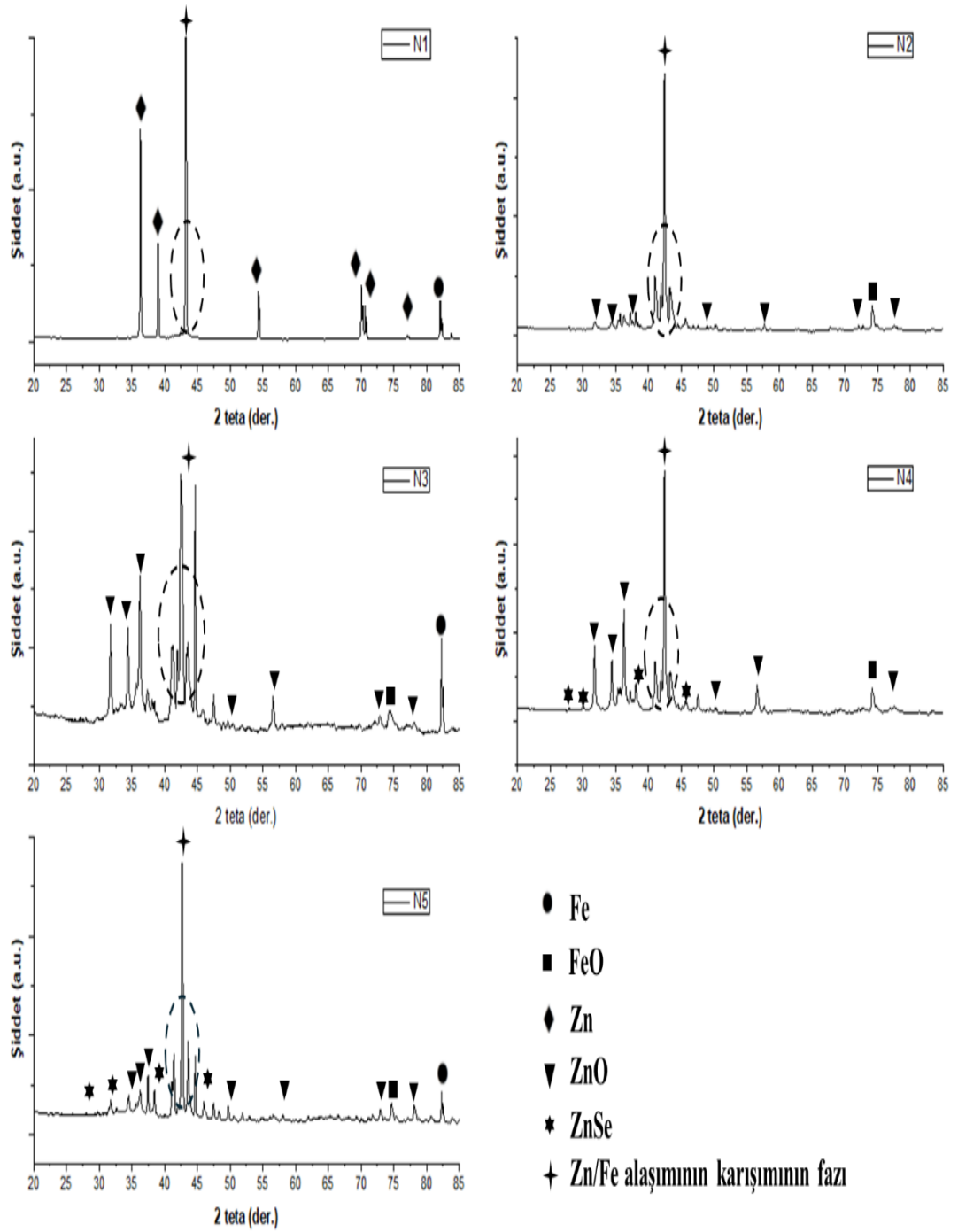
Ct/Co değerlerinin dakika cinsinden zamana karşı grafiğinin çizilmesiyle elde edilmiştir. Radikal süpürücü testleri, yukarıda verilen optimal koşullar altında nihai çözeltiye 4 mgL⁻¹ olacak şekilde Laskorbik asit, EDTA ve izopropanol ilave edilerek gerçekleştirilmiştir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Karakterizasyon Analiz Sonuçları

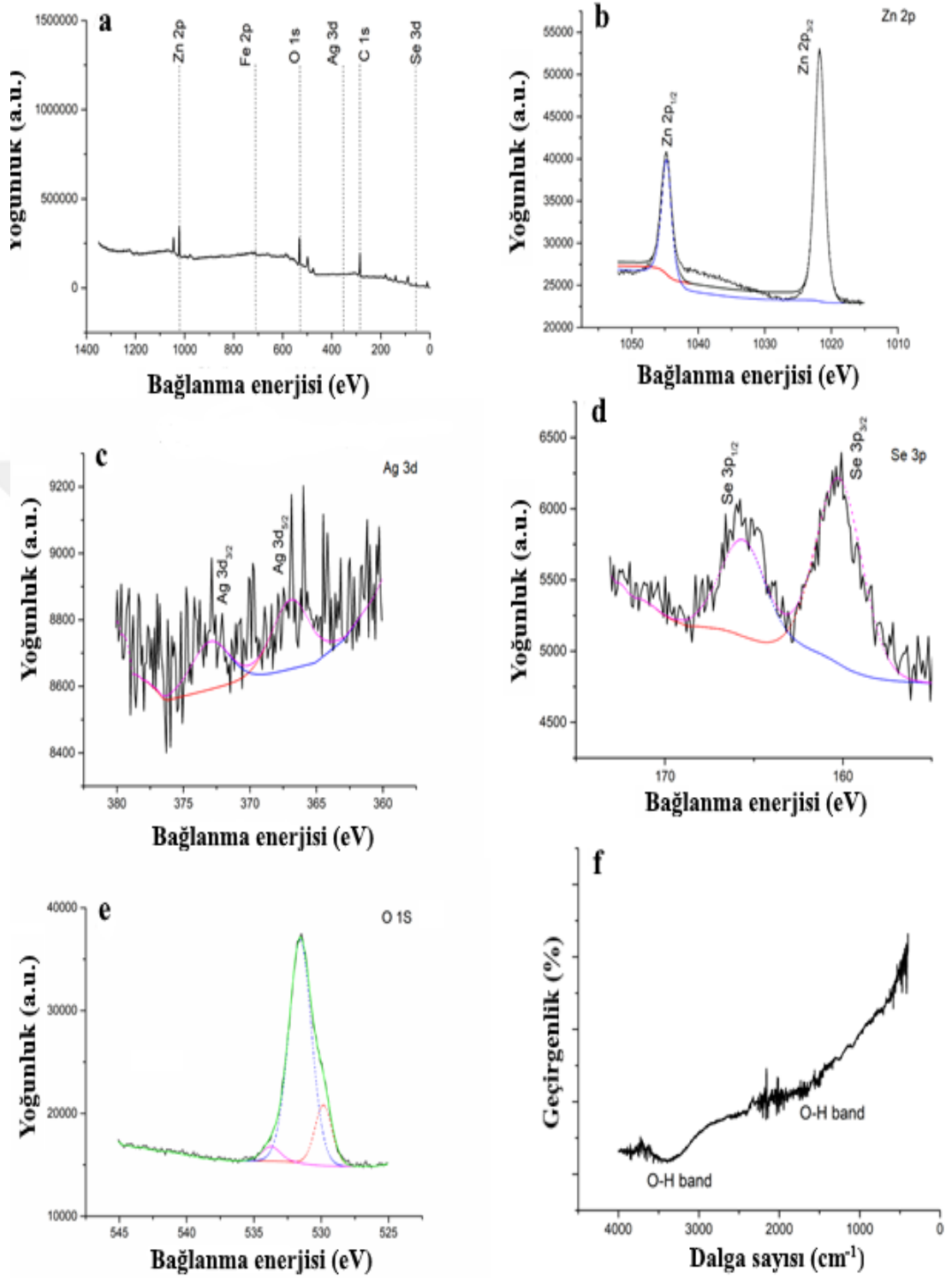
İşlemsiz galvanize çelik ile tavllanmış ve tavlama+hidrotermal sentez uygulanmış galvanize çelik numuneler üzerinde büyütülmüş nanoyapıların XRD grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir. XRD grafiği incelendiğinde, işlemsiz galvanize çelikde (N1) Çinko (Zn) ve Demir (Fe)’e ait pikler gözlemlenmiştir (Arefi ve Rezaei-Zarchi, 2012). Ayrıca yaklaşık 42-44 (2 θ)’da Zn/Fe alaşımının karışım fazına (Hua vd., 2020) ait piklerin olduğu görülmüştür. N1’de demir oksit ve çinko oksit için herhangi bir pik gözlenmemiştir. Tavlama işlemi sonrasında galvanize çelik numunenin yüzeyinde (N2) Zn/Fe alaşımının karışım fazının yanısıra ZnO ve FeO piklerinin oluşumu gözlemlenmiştir. Tavlama+hidrotermal sentez uygulanmış numunede (N3) ise N2’de elde edilen çinko oksit kırınım piklerinin şiddetinin arttığı görülmüştür. Ayrıca Fe ve FeO pikleride gözlemlenmiştir. Se’nin ilave edilmesi ile galvanize çeliğin yüzeyinde oluşturulan ZnO/ZnSe nanoyapıda (N4) Zn/Fe alaşımının karışım fazı, ZnO, FeO ve ZnSe pikleri gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, galvanizli çeliğin hidrotermal işleminin metalik çinkonun çinko oksit ve çinko selenit karışımına dönüşmesine neden olduğunu göstermiştir. Ag’nin ilavesi ile galvanize çeliğin yüzeyinde oluşturulan Ag-ZnO/ZnSe nanoyapısında (N5) ise Zn/Fe alaşımının karışım fazı, Fe, FeO, ZnO ve ZnSe fazlarının olduğu gözlemlenmiştir. Ancak gümüşe ait bir pik XRD analizleri ile tespit edilememiştir. Bu nanoyapıda Ag’nin varlığını belirlemek için XPS analizinden faydalanılmıştır.



Şekil 4.1. XRD grafiği

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) sonucu, Ag katkılı Ag-ZnO/ZnSe nanoyapıdaki (N5) elementlerin yüzey kimyasal bileşimlerini ve değerlik durumlarını Şekil 4.2a'da verilmiştir. 1020.0, 724.0, 531.0, 368.0, 284.1 ve 53.0 bağlanma

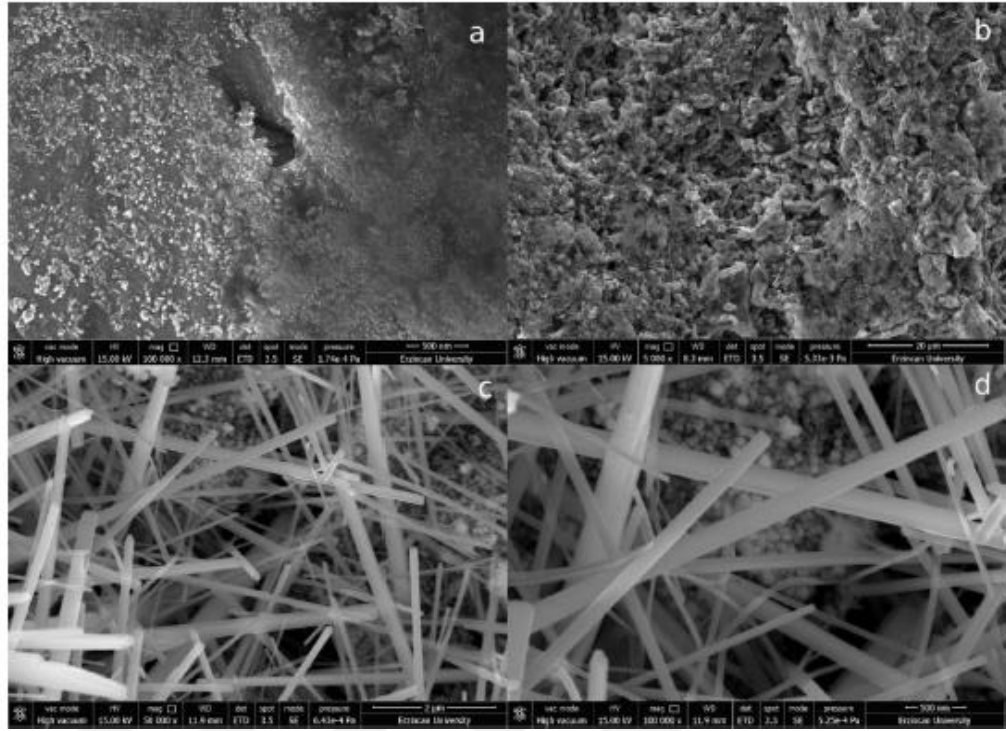
enerjilerindeki pikler sırasıyla Zn 2p, Fe 2p, O 1s, Ag 3d, C 1s ve Se 3d sinyalleri ile çinko, demir, oksijen, gümüş, karbon ve selenyum elementlerine atfedilebilir (Çırak vd., 2020; Karabiberoğlu vd., 2016; Wang vd., 1999). Kompozitin kimyasal bileşimi Zn, Ag, O ve Se elementlerini içermektedir ve araştırma spektrumu sonuçları kompozit oluşumunu kanıtlamıştır. Galvanizli çelik demir ve karbon içerdiğinden, ayrıca XPS ölçümleri sırasında karbon bant kullanıldığından, demir ve karbon elementlerinin karakteristik pikleri araştırma spektrumunda pik vermiştir. Bununla birlikte, 294.34 ve 200.10 eV'deki pikler sentez prosedüründen kaynaklanan K 2p ve Cl 2p sinyallerine atanabilir. Zn2p, Se3d, Ag3d ve O1s çekirdek seviyesi spektrumları kaydedilerek elementlerin oksidasyon durumlarının daha fazla incelenmesi sağlanmış ve Şekil 4.2b'de verilmiştir. Şekil 4.2b incelendiğinde Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2} pikleri 1021.1 ve 1044.1 eV'de 23.0 eV'lik bir orbital bölünmesi ile gözlenmiştir (Krishna and Mahesha, 2021). Spin-yörünge bölünme enerjisine göre Zn'nin oksidasyon durumu 2+ olduğundan ve hem Zn 2p_{3/2} hem de Zn 2p_{1/2} pikleri daha yüksek bağlanma enerjilerinde omuz piklerine sahip olduğundan, ZnO ve ZnSe yapıları yüzeyde ayrı ayrı meydana gelmiştir (Dai vd., 2020). Ag 3d'nin yüksek çözünürlüklü XPS'si 372.6 ve 366.7 eV'de iki farklı pike ayrılmıştır, bunlar Ag(I) durumunu belirleyen Ag 3d_{3/2} ve 3d_{5/2} orbitalleri ile ilişkilidir (Şekil 4.2c) (Shivasharma vd., 2022). Se 3p karakteristiğinin yüksek çözünürlüklü XPS'sinde gösterildiği gibi, Se'nin -2 oksidasyon durumunu gösteren 160.8 ve 166.8 eV bağlanma enerjilerinde iki pik gözlenmiştir (Şekil 4.2d) (Shallenberger ve Hellgren, 2020). O 1s pikinin dekonvolüsyonu 529.98 ve 531.78 eV'de kafes oksijeni ve yüzey boşluklarının yanı sıra kemisorbe oksijen ve yüzey hidroksillerine karşılık gelen iki pikle sonuçlanmaktadır (Şekil 4.2e) (Marrani vd., 2014).



Şekil 4.2. a) Ag katkılı Ag-ZnO/ZnSe nanoyapıdaki (N5) XPS spektrumu, b) Zn2p, c) Ag3d, d) Se3p, e) O1s ve f) FTIR spektrumu

Hidrotermal işlem uygulanmış numunelere ait FTIR spektrumu ile 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kaydedilmiş ve bileşik içindeki çeşitli fonksiyonel grupların ve metal-oksit bağlarının incelenmesini kolaylaştırmak için örnek bir spektrum Şekil 4.2f'de verilmiştir. Özellikle, 400 cm^{-1} ile 500 cm^{-1} arasında gözlenen belirgin bir titreşim bandı, Zn-O bağının karakteristik germe moduna karşılık gelmektedir. Ek olarak, 3434 cm^{-1} 'deki geniş bir pik ve 1640 cm^{-1} 'deki pik, hidroksil kalıntılarının varlığını kanıtlayan OH-germe ve OH-bükülme titreşimlerine atanmıştır (Nagaraju vd., 2017). Bu sonuçlar XPS O 1s yüksek çözünürlüklü tarama ölçümleri ile de iyi bir uyum içindedir.

Galvanizli çelik (Şekil 4.3a) (N1), tavllanmış galvanizli çelik (Şekil 4.3b) ve hidrotermal işlem görmüş galvanizli çelik numunelerinin (Şekil 4.3c-d) morfolojileri ve yüzey element kompozisyonları SEM-EDX tekniği ile incelenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, galvanizli çeliğin (N1) SEM görüntüsünün literatür ile iyi bir uyum sergilediği görülmektedir (Şekil 4.3a) (Vera vd., 2013). Çinko partikülleri düzensiz şekildedir ve bu partiküllerin partikül boyutları yaklaşık 80 nm olarak bulunmuştur. Ayrıca, çinko parçacıklarının yüzeyde oldukça homojen bir şekilde dağıldığı ve çinko kaplamaların kompakt ve pürüzsüz olduğu görülmüştür. Fe, C ve Zn ağırlık oranları %11.17, %0.15 ve %88.68 olarak bulunmuştur. 450°C'de 2 saat tavlama işleminden (N2) sonra çinko nanopartikülleri kaybolmuş ve yüzeyde düzensiz şekilli ZnO yapıları oluşmuştur (Şekil 4.3b). XRD grafiği incelendiğinde tavlama işlemi sonrasında (N2) ZnO ile karşılaştırıldığında FeO fazına ait kırınım pikinin yoğun olmaması SEM analizi sonucunu desteklemektedir. Ayrıca N2'de EDX sonucunda da Zn, Fe ve O'nun ağırlık yüzdeleri sırasıyla %93,78, 1,91 ve 4,38 olarak tespit edilmiştir ve bu sonuç hem XRD hem de SEM analizini desteklemiştir. Şekil 4.3c incelendiğinde, galvanizli çeliğin yüzey morfolojisi tavlama+hidrotermal işleminden sonra önemli ölçüde değişmiştir. Çapı 78 - 120 nm aralığında olan lif benzeri yapılar oluşmuştur. Liflere ek olarak, küresel nanoyapılar da ortaya çıkmıştır. Bu nanoparçacıkların ortalama parçacık boyutu 20 nm olarak ölçülmüştür. Bu yüzeyin EDX sonuçlarına göre, Zn, O ve Se miktarları ağırlık yüzdeleri olarak %63,39, 27,70 ve 8,9 olarak bulunmuştur.

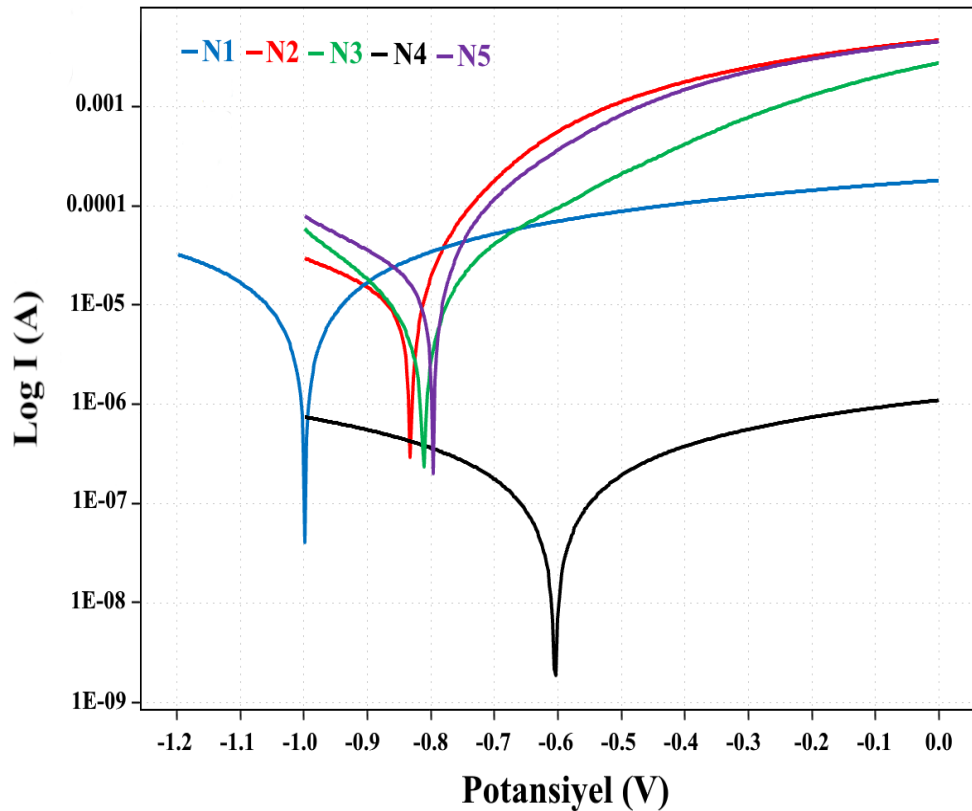


Şekil 4.3. a) Galvanizli çelik, b) tavllanmış galvanizli çelik ve c,d) tavlama+hidrotermal işlem görmüş galvanizli çelik numunelerinin SEM görüntüleri

4.2. Elektrokimyasal Analiz Sonuçları

Numunelerin ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisindeki Tafel polarizasyon eğrileri Şekil 4.4’de verilmiştir. Korozyon hızı, korozyon potansiyeli (E_{corr}), korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}), anodik ve katodik Tafel eğimleri (β_a ve β_c) ve polarizasyon direncini içeren korozyon parametreleri Tablo 4.1’de listelenmiştir. Korozyon potansiyeli (E_{corr}), işlemsiz galvanize çelik numuneye kıyasla N4’de kaymıştır. Öte yandan, en yüksek polarizasyon direnci N4’de ($7,53 \times 10^5$ ohm) elde edilmiştir. En yüksek E_{corr} değeri işlemsiz galvanizli çelikte (N1) gözlenmiştir. Hem tavlama hem de hidrotermal işlem ile daha dayanıklı ve asil bir yüzeyler elde edilmiştir. Hidrotermal işlemde Se ilavesi hem yüzeyin polarizasyon direncini artırmış hem de korozyon hızını azaltmıştır. N4’ün korozyon hızının işlemsiz galvanize çelik numuneye kıyasla önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. Galvanizli çeliğin uygulanan tavlama ve hidrotermal işlemler sonucunda numunelerin korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) 0,1’den 14,9 $\mu A/cm^2$ ’ye yükselmiştir. En iyi korozyon direnci, galvanize çeliğe ultra saf su, etilen glikol ve Se

(N3) ilavesi ile uygulanan hidrotermal işlem sonucu elde edilmiştir. Se, korozyon direncini belirleyen en önemli faktör olmuştur. Selenyum ilavesinin korozyon direncini arttırdığı birçok çalışmada rapor edilmiştir (Nagaraju vd., 2017; Huang ve Bu, 2019; Ding vd., 2017; Shibli ve Gireesh, 2005). Bunun nedeni selenyum fazının kurban elektrot görevi görmesidir (Ghasemi ve Tizpar, 2008; Huang ve Bu, 2019). Gümüşün düşük korozyon direnci nedeniyle çözeltiye AgNO_3 ilavesiyle korozyon direnci azalmıştır (N5). Gümüş, demir gibi daha az asil metallerle kıyasla daha asil bir metaldir. Bu nedenle gümüş ve demir bir araya geldiğinde gümüş katot, demir ise anot görevi görür. Bu durum korozyon testi sırasında demir metalinin korozyona uğramasına neden olur (Marrani vd., 2014). Se, korozyon direncini belirleyen en önemli faktör olmuştur. Selenyum ilavesinin korozyon direncini arttırdığı birçok çalışmada rapor edilmiştir (Nagaraju vd., 2017; Huang ve Bu, 2019; Ding vd., 2017; Shibli ve Gireesh, 2005). Bunun nedeni selenyum fazının kurban elektrot görevi görmesidir (Ghasemi ve Tizpar, 2008; Huang ve Bu, 2019).

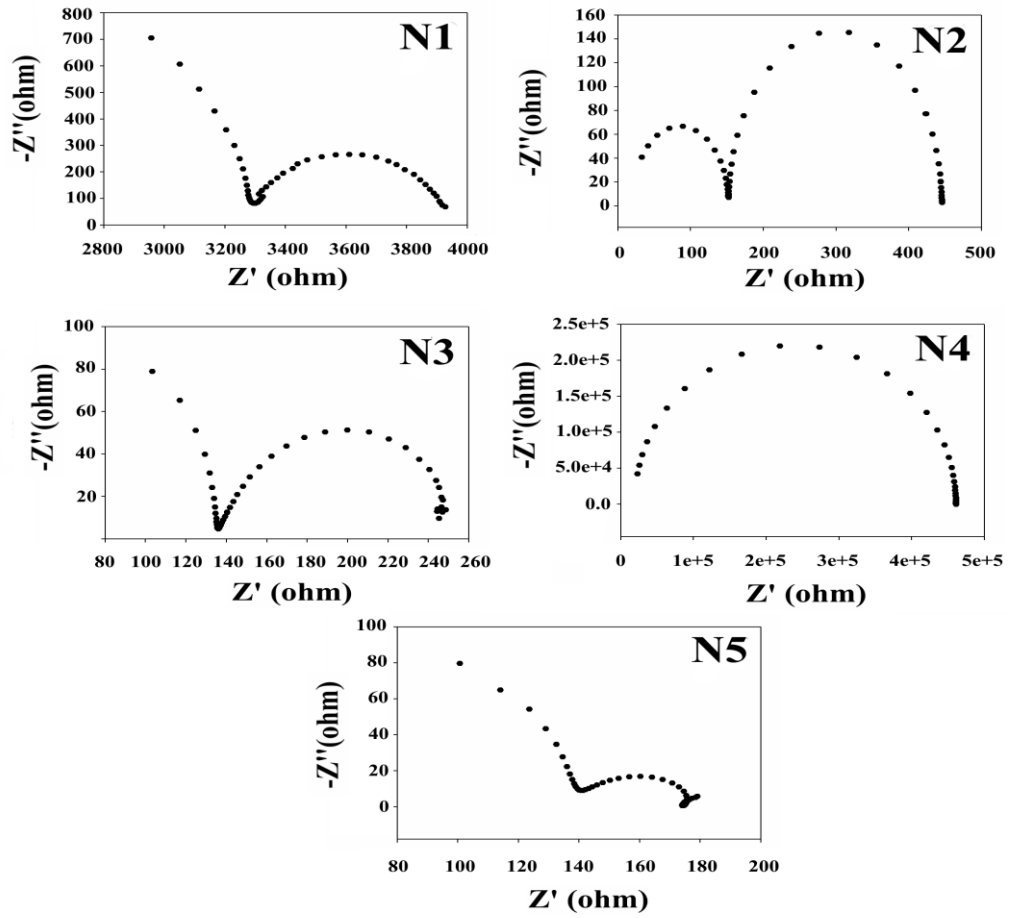


Şekil 4.4. Tafel polarizasyon eğrileri

Tablo 4.1. Galvanize çelik ile tavllanmış ve hidrotermal işlem uygulanmış numuneler için elde edilen korozyon parametreleri

	E_{cor} (V)	I_{cor} (μA)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	Corrosion rate (mm/year)	Polarization resistance (Ω)
N1	-1.00	6.7888	0.2830	0.2479	0.6280	8455
N2	-0.84	8.4496	0.0987	0.2376	0.7812	3586
N3	-0.81	5.31	0.1262	0.1619	0.4912	5801
N4	-0.60	0.1	0.3557	0.3354	0.0011	7.53×10^5
N5	-0.80	14.9	0.1186	0.2552	1.3793	2359

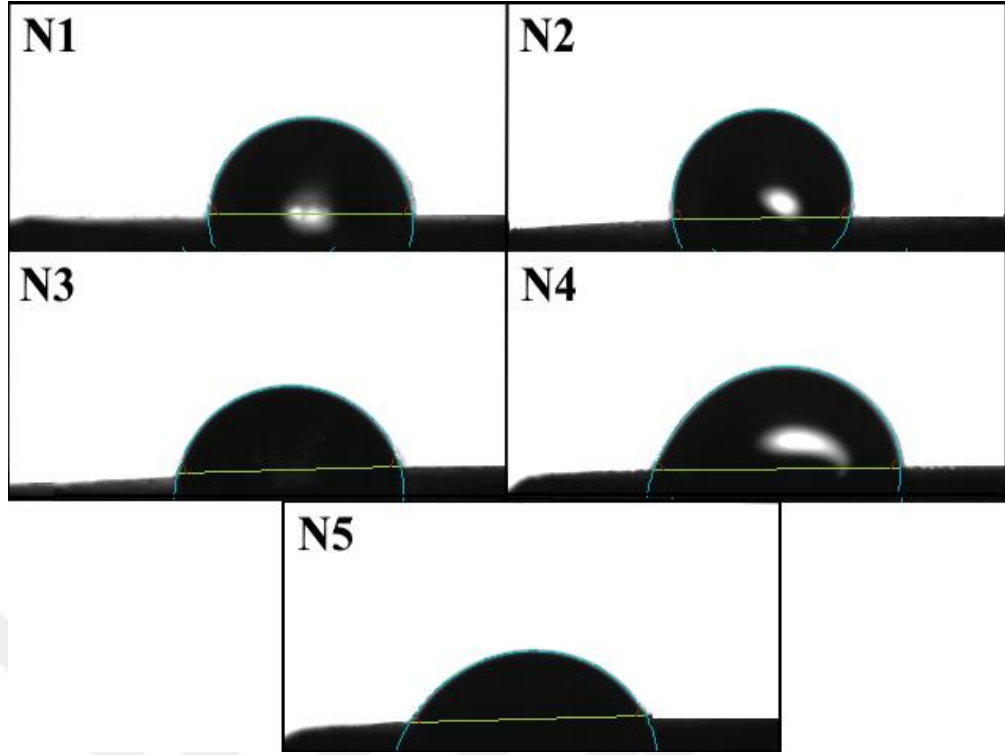
Numunelerin bozunma süreçlerini değerlendirmek için Nyquist grafikleri (Şekil 4.5) kullanılmıştır. EIS, sulu ortama maruz kalan kaplanmış metallerin korozyon performansını değerlendirmek için yararlı, in situ, tahribatsız, hızlı ve kullanışlı bir tekniktir (Liu vd., 2009). En yüksek korozyon direncine sahip olan N4 numunesinin bozunmaya karşı da en yüksek dirence sahip olduğu açıkça görülmektedir. N4'ün EIS'deki (Şekil 4.5) en yüksek polarizasyon direnci Tafel eğrisinden elde edilen sonuçları desteklemektedir.



Şekil 4.5. 0,01 Hz ile 100 000 Hz frekans aralığında EIS grafikleri.

4.3. Islanabilirlik Analiz Sonuçları

Temas açısı ölçümleri sonucunda elde edilen 90° 'den küçük bir temas açısı sıvının yüzeyin geniş bir alanına yayılacağını ve hidrofilik bir etkileşimi gösterir. 90° 'den büyük bir açı ise sıvının yüzeyle temasının en aza indirileceğini, kompakt bir sıvı damlacığı ile sonuçlanacağını ve hidrofobik bir etkileşimi gösterir (Feng vd., 2019; Liu vd., 2016). Bu çalışmada temas açısı ölçümleri sonucunda numuneler üzerindeki su damlacıklarına ait örnek görüntüler ve numunelerin ıslanabilirlik analizlerinden elde edilen temas açısı değerleri sırasıyla Şekil 4.6 ve Tablo 4.2'de verilmiştir. Temas açısı ölçümleri için her bir numune üzerinden 3 ölçüm alınmış olup, temas açısı değerlerinin belirlenmesinde sol ve sağ temas açılarının ortalama değerleri kullanılmıştır. Temas açısı değerleri incelendiğinde N1, N3 ve N5 numuneleri hidrofilik özellik gösterirken, N2 ve N4 numuneleri hidrofobik özellik göstermiştir.



Şekil 4.6. Numuneler üzerindeki su damlacıkları

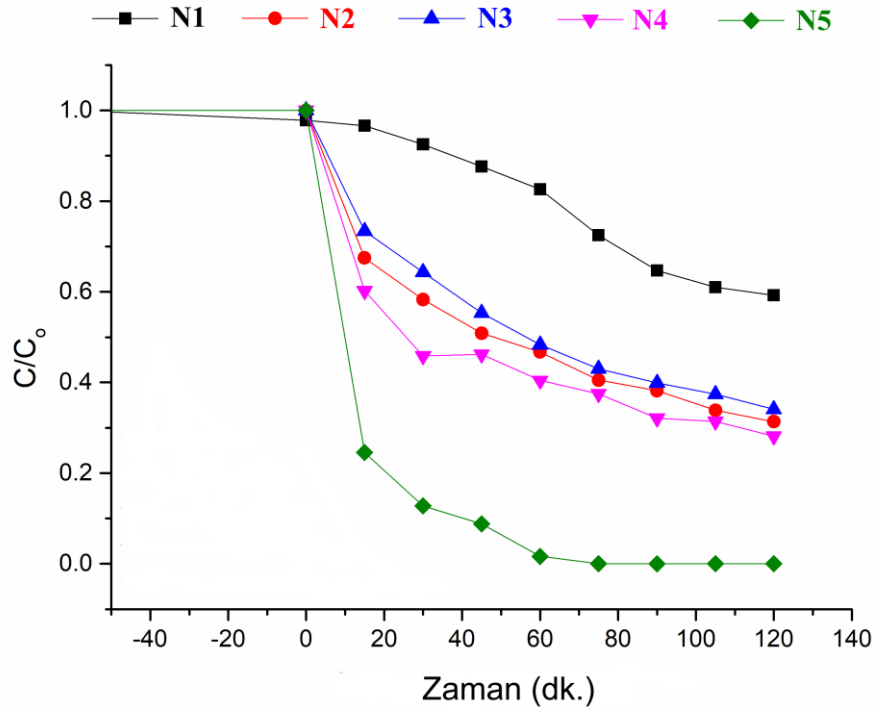
Tablo 4.2. İslanabilirlik analizlerinden elde edilen temas açısı değerleri

	CA (°)
N1	86.83
N2	98.53
N3	75.26
N4	94.49
N5	58.96

Zn elementi yüzeyde oksijenin hapsolmasına neden olan birkaç boşluk oluşturur. Bu nedenle korozyona karşı direnç sağlar. Ancak günümüz çalışma koşullarında galvanizli çeliğin korozyon direnci yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle galvanizli çeliğin yüzeyine ek işlemler yapılarak hidrofobik hale getirilerek çeliğin korozyon direnci artırılır. Yüzey ıslanabilirliği azaldıkça, yüzey ile sıvı arasındaki reaksiyon olasılığı azaldığından korozyon direnci artar (Zhenyu vd., 2016; Ahmad vd., 2018). Bu nedenle, elektrokimyasal sonuçlar ıslanabilirlik sonuçlarını desteklemektedir.

4.4. Fotokatalitik Aktivite Sonuçları

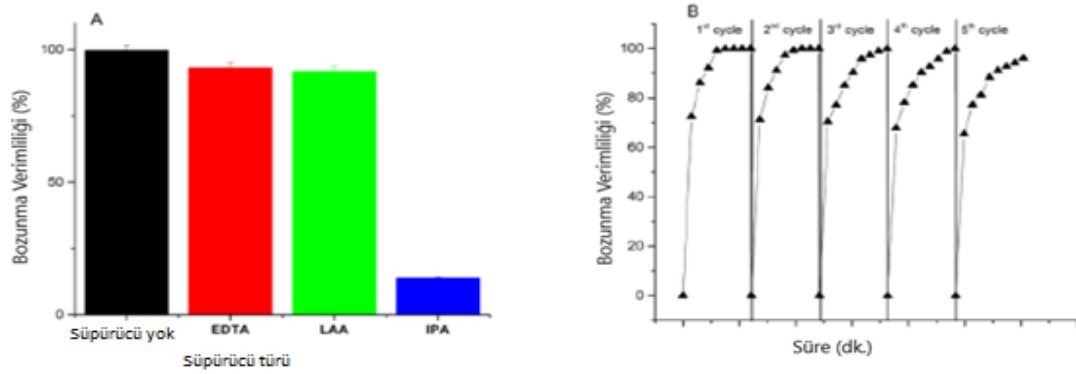
Galvanize çelik ile tavllanmış ve hidrotermal işlem uygulanmış numunelerin fotokatalitik aktiviteleri UV ışık altında 10 mgL^{-1} kinolin sarısı boya kullanılarak araştırılmıştır. Uygulanan işlemlerin fotodegradasyon verimliliği üzerindeki etkisi numunelerin bozunma (degradasyon) profilleri karşılaştırılarak araştırılmış ve Şekil 4.7'de verilmiştir. Kinolin sarısının UV ışık aydınlatması altındaki kararlılığı 120 dakika boyunca test edilmiş ve kinolin sarısının fotolizi nedeniyle herhangi bir absorbans değişikliği gözlenmemiştir. İşlemsiz galvanize çelik zayıf fotokatalitik verimlilik sergilemiş ve 120 dakika sonra başlangıçtaki boyanın %62'si kalmıştır. Galvanize çelik numunelerin 450°C 'de tavlama bozunma verimliliğinde artışa yol açmıştır. Tavlama sonrasında galvanizli çelik yüzeyinde ZnO yapılarının oluşumu XRD ölçümleri ile kanıtlandığından, bu fenomen fotokatalitik bozunma verimliliğinin artmasından sorumludur. Etilen glikol ve ultra saf su kullanılarak hidrotermal yöntemle üretilen numune için küçük bir artış gözlenmiştir. Bu artış muhtemelen hidrotermal işlemde artan ZnO yoğunluğundan kaynaklanmıştır. Hidrotermal reaktöre selenyum ilavesi, XRD ve SEM çalışmaları ile gösterildiği üzere galvanizli çelik numuneler üzerinde ZnSe oluşumu ile sonuçlanmıştır. ZnSe daha yüksek ışık toplama performansı sergilediğinden (Gupta ve Chauhan, 2023) bu durum modifiye edilmiş numunelerin fotokatalitik performansına yansımış ve ilk boyanın %82,1'i 120 dakika içinde bozunmuştur. Son olarak, Ag katkılı yüzeyi modifiye edilmiş galvanize çelik numuneler üstün fotokatalitik etki sergilemiş ve kinolin sarısı 60 dakika içinde tamamen mineralize olmuştur. Ag katkısı daha yüksek ışık toplama performansına ve daha iyi elektron/hole ayırımına yol açmıştır.



Şekil 4.7. Bozulma performanslarının karşılaştırılması

Fotokatalitik mekanizmayı aydınlatmak ve Ag katkılı Ag-ZnO/ZnSe nanoyapılı (N5) numunede kinolin sarısının gelişmiş bozunmasına çeşitli reaktif türlerin ilgili katkılarını belirlemek ve aktif oksijen türlerini yakalamak için bir dizi deney yapılmış, sonuçlar Şekil 4.8'de verilmiştir. L-askorbik asit (LAA), izopropil alkol (IPA) ve etilendiamintetraasetik asit disodyum tuzu (EDTA) sırasıyla süperoksit radikallerinin ($\cdot\text{O}_2^-$), hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) ve deliklerin (h^+) rollerini ayırt etmek için tutucu olarak kullanılmıştır (Caglar vd., 2021). Şekil 4.8a, UV ışık aydınlatması altında tutucuların varlığında/yokluğunda Ag katkılı Ag-ZnO/ZnSe nanoyapılı numunenin bozunma verimlerini göstermektedir. Bozunma verimleri, 60 dakikalık bir ışınlama süresi içinde IPA ilavesiyle belirgin bir şekilde azalırken, EDTA ve LA ilavesinin bozunma süreçleri üzerinde hafif bir etkisi olmuştur. Bu sonuçlar, hidroksil radikallerinin birincil olarak bozunmayı yönlendirdiğini, delikler ve süperoksit radikallerinin ise ikincil etkiler gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Fotokatalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği, endüstriyel ve çevresel arıtma uygulamaları için çok önemlidir. Kararlılık, aynı numune optimum koşullarda beş kez kullanılarak test edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.8b’de verilmiştir. Ag katkılı Ag-ZnO/ZnSe nanoyapılı numune üstün bir kararlılık sergilemiş ve 5 döngüden sonra ilk aktivitesinin %96,1’ini korumuştur.



Şekil 4.8. a) Süpürücü türlerinin Ag katkılı Ag-ZnO/ZnSe nanoyapılı numunenin bozunma performansı üzerindeki etkisi (hata çubukları N=3 için RSD% olarak hesaplanmıştır) ve b) Optimum koşullar altında Ag katkılı Ag-ZnO/ZnSe nanoyapılı numune

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

- Bu çalışmada, galvanizli çeliğin elektrokimyasal ve fotokatalitik özelliklerini iyileştirmek amacıyla galvanizli çeliğe tavlama ve tavlama+hidrotermal sentez yöntemleri başarıyla uygulanmıştır.
- Tavlama işlemi ile galvanizli çelik yüzeyindeki metalik çinko, çinko okside (ZnO) dönüştürülmüştür.
- Tavlama+hidrotermal sentez işlemi uygulanarak da galvanizli çeliğin yüzeyi ZnO, ZnO/ZnSe ve Ag-ZnO/ZnSe nanoyapılarına dönüştürülmüştür.
- XRD analizi sonucunda tavllanmış galvanizli çelik yüzeyinde (N2) Zn/Fe alaşımının karışım fazı, ZnO ve FeO piklerinin oluşumu gözlemlenmiştir.
- Tavlama+hidrotermal sentez uygulanmış numunede (N3) ise N2’de elde edilen çinko oksit kırınım piklerinin şiddeti arttığı görülmüştür. Ayrıca Fe ve FeO pikleride gözlemlenmiştir.
- Se’nin ilave edilmesi ile galvanize çeliğin yüzeyinde oluşturulan ZnO/ZnSe nanoyapıda (N4) Zn/Fe alaşımının karışım fazı, ZnO, FeO ve ZnSe pikleri gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, galvanizli çeliğin hidrotermal işleminin metalik çinkonun çinko oksit ve çinko selenit karışımına dönüşmesine neden olduğunu göstermiştir.
- Ag’nin ilavesi ile galvanize çeliğin yüzeyinde oluşturulan Ag-ZnO/ZnSe nanoyapısında (N5) ise Zn/Fe alaşımının karışım fazı, Fe, FeO, ZnO ve ZnSe fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu nanoyapıdaki Ag’nin varlığını XPS analizini ile belirlenmiştir. XPS analizi sonucunda Zn 2p, Fe 2p, O 1s, Ag 3d, C 1s ve Se 3d sinyalleri elde edilmiş ve bu sinyaller çinko, demir, oksijen, gümüş, karbon ve selenyum elementlerine atfedilmiştir.
- Elektrokimyasal analiz sonucunda en yüksek Ecorr değeri işlemsiz galvanizli çelikte (N1) gözlenmiştir. En iyi korozyon direncini, Se ilavesi ile elde edilen ZnO/ZnSe nanoyapısı (N3) sergilemiştir. Selenyum ilavesi korozyon direncini önemli ölçüde artırmıştır. Bunun nedeni selenyum fazının kurban elektrot görevi görmesidir. Gümüşün düşük korozyon direnci nedeniyle çözeltiye AgNO_3 ilavesiyle (N5) korozyon direnci azalmıştır.

- İşlemsiz galvanize çelik zayıf fotokatalitik verimlilik sergilemiş ve 120 dakika sonra başlangıçtaki boyanın %62'si kalmıştır. Galvanize çelik numunelerin 450°C'de tavlama bozunma verimliliğinde artışa yol açmıştır.
- Etilen glikol ve ultra saf su kullanılarak hidrotermal yöntemle üretilen numune için küçük bir artış gözlenmiştir. Bu artış muhtemelen hidrotermal işlemde sonra artan ZnO yoğunluğundan kaynaklanmıştır.
- ZnSe daha yüksek ışık toplama performansı sergilediğinden bu durum ZnO/ZnSe nanoyapılı numunelerin fotokatalitik performansına yansımış ve ilk boyanın %82,1'i 120 dakika içinde bozunmuştur.
- Ag katkılı yüzeyi modifiye edilmiş galvanize çelik numuneler üstün fotokatalitik etki sergilemiş ve kinolin sarısı 60 dakika içinde tamamen mineralize olmuştur. Ag katkısı daha yüksek ışık toplama performansına ve daha iyi elektron/hole ayırımına yol açmıştır.
- ZnO/ZnSe nanoyapısına Ag'nin ilavesi fotokatalitik özellikler üzerinde önemli iyileştirmeler sağlamıştır. Bununla birlikte ZnO/ZnSe nanoyapısına farklı metallerin (Ni, Au, Pd ve Pt vb.) ilavesinin hem elektrokimyasal hem de fotokatalitik özellikler üzerindeki etkilerinin incelenmesi gelecek çalışmalar için önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmad, D., Van Den Boogaert, I., Miller, J., Presswell, R. and Jouhara, H. (2018) "Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications", ***Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects***, 40(22), 2686-2725.
- Akhundi, A., Badiei, A., Ziarani, G. M., Habibi-Yangjeh, A., Munoz-Batista, M. J. and Luque, R. (2020) "Graphitic carbon nitride-based photocatalysts: toward efficient organic transformation for value-added chemicals production", ***Molecular Catalysis***, 488, 110902.
- Aljaberi, F. Y., Ahmed, S. A., Makki, H. F., Naje, A. S., Zwain, H. M., Salman, A. D., Juzsakova, T., Viktor, S., Van, B., Le, P., La, D., Chang, S. W., Um, M., Ngo, H. H. and Nguyen, D. D. (2023) "Recent advances and applicable flexibility potential of electrochemical processes for wastewater treatment", ***Science of The Total Environment***, 867, 161361.
- Altaf, S., Ajaz, H., Imran, M., Ul-Hamid, A., Naz, M., Aqeel, M., Shahzadi, A., Shahbaz, A. and Ikram, M. (2020) "Synthesis and characterization of binary selenides of transition metals to investigate its photocatalytic, antimicrobial and anticancer efficacy", ***Applied Nanoscience***, 10, 2113-2127.
- Arefi, M. R. and Rezaei-Zarchi, S. (2012) "Synthesis of zinc oxide nanoparticles and their effect on the compressive strength and setting time of self-compacted concrete paste as cementitious composites", ***International journal of molecular sciences***, 13(4), 4340-4350.
- Baaloudj, O., Kenfoud, H., Badawi, A. K., Assadi, A. A., El Jery, A., Assadi, A. A. and Amrane, A. (2022) "Bismuth sillenite crystals as recent photocatalysts for water treatment and energy generation: A critical review", ***Catalysts***, 12(5), 500.
- Bahtoun, H., Hadjeris, L., Iaiche, S. and Ounis, T. D. (2023) "Effect of ZnO Nanoparticles Salt Precursors on Structural, Morphological, Optical and MB Photocatalytic Properties Using Hydrothermal Synthesis", ***Journal of Nano Research***, 77, 87-104.
- Bajat, J. B., Miskovic-Stankovic, V. B., Bibic, N. and Drazic, D. M. (2007) "The influence of zinc surface pretreatment on the adhesion of epoxy coating electrodeposited on hot-dip galvanized steel", ***Progress in organic coatings***, 58(4), 323-330.
- Baruah, S. and Dutta, J. (2009) "Hydrothermal growth of ZnO nanostructures", ***Science and technology of advanced materials***, 10(1), 013001.
- Boczka, G. and Fernandes, A. (2017) "Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review", ***Chemical engineering journal***, 320, 608-633.

- Bu, S. Y., Li, L. W., Xie, P., Liu, H. and Xue, S. L. (2016) "Synthesis and optical properties of ZnSe micro-grasses and microspheres grown on graphene oxide sheets by the hydrothermal method", *Ceramics International*, 42(4), 5075-5081.
- Bulcha, B., Leta Tesfaye, J., Anatol, D., Shanmugam, R., Dwarampudi, L. P., Nagaprasad, N., Bhargavi, N. L. V. and Krishnaraj, R. (2021) "Synthesis of zinc oxide nanoparticles by hydrothermal methods and spectroscopic investigation of ultraviolet radiation protective properties", *Journal of Nanomaterials*, 2021, 1-10.
- Byrappa, K., Yoshimura, M. (2001) "Handbook of Hydrothermal Technology", *Noyes Publications*, New Jersey, USA.
- Byrappa, K. and Adschiri, T. (2007) "Hydrothermal technology for nanotechnology", *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 53(2), 117-166.
- Caglar, B., Guner, E. K., Özdokur, K. V., Özdemir, A. O., Icer, F., Caglar, S., Doğan, B., Beşer, B. M., Çırak, Ç., Tabak, A. and Ersoy, S. (2021) "Application of BiFeO₃ and Au/BiFeO₃ decorated kaolinite nanocomposites as efficient photocatalyst for degradation of dye and electrocatalyst for oxygen reduction reaction", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 418, 113400.
- Cao, F., Shi, W., Zhao, L., Song, S., Yang, J., Lei, Y., and Zhang, H. (2008) "Hydrothermal Synthesis and High Photocatalytic Activity of 3D Wurtzite ZnSe Hierarchical Nanostructures", *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (44), 17095-17101.
- Chen, L., Zhang, W., Feng, C., Yang, Z. and Yang, Y. (2012) "Replacement/etching route to ZnSe nanotube arrays and their enhanced photocatalytic activities", *Industrial and engineering chemistry research*, 51 (11), 4208-4214.
- Chen, L., Li, J., Yuan, L. and Cai, Q. (2013) "Synthesis and photocatalytic application of Au/Ag nanoparticle-sensitized ZnO films", *Applied surface science*, 273, 82-88.
- Chung, P. P., Esfahani, M., Wang, J., Cook, P. and Durandet, Y. (2019) "Effects of heat treatment on microstructure evolution and corrosion performance of mechanically plated zinc coatings", *Surface and Coatings Technology*, 377, 124916.
- Crini, G. and Lichtfouse, E. (2019) "Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment", *Environmental chemistry letters*, 17, 145-155.
- Culcasi, J. D., Elsner, C. I. and Di Sarli, A. R. (2009) "Effect of zinc crystals size on galvanized steel deformation and electrochemical behavior", *Materials Research*, 12, 273-279.
- Çırak, B. B., Eden, Ç., Erdoğan, Y., Demir, Z., Özdokur, K. V., Caglar, B., Karadeniz, S., Kılınç, T., Ekinçi, A. E. and Çırak, Ç. (2020) "The enhanced light harvesting performance of dye-sensitized solar cells based on ZnO nanorod-TiO₂ nanotube hybrid photoanodes", *Optik*, 203, 163963.

- Dai, L., Strelow, C., Kipp, T., Mews, A., Benkenstein, I., Eifler, D., Vuong, T. H., Rabeah, J., McGettrick, J., Lesyuk, R. and Klinke, C. (2020) "Colloidal manganese-doped ZnS nanoplatelets and their optical properties", *Chemistry of Materials*, 33(1), 275-284.
- Deflorian, F., Rossi, S. and Fedel, M. (2008) "Organic coatings degradation: Comparison between natural and artificial weathering", *Corrosion Science*, 50(8), 2360-2366.
- Demyanets, L. N. and Lyutin, V. I. (2008) "Status of hydrothermal growth of bulk ZnO: Latest issues and advantages", *Journal of Crystal Growth*, 310(5), 993-999.
- Di Paola, A., García-López, E., Marci, G., & Palmisano, L. (2012) "A survey of photocatalytic materials for environmental remediation", *Journal of hazardous materials*, 211, 3-29.
- Ding, C., Xu, J., Tong, L., Gong, G., Jiang, W. and Fu, J. (2017) "Design and fabrication of a novel stimulus-feedback anticorrosion coating featured by rapid self-healing functionality for the protection of magnesium alloy", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(24), 21034-21047.
- Dong, H., Lin, Z., Wan, X. and Feng, L. (2017) "Risk assessment for the mercury polluted site near a pesticide plant in Changsha, Hunan, China" *Chemosphere*, 169, 333-341.
- Duan, Y. L., Yao, S. L., Cheng, D. A. I., Liu, X. H. and Xu, G. F. (2014) "Characterization of ZnSe microspheres synthesized under different hydrothermal conditions", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(8), 2588-2597.
- Eccles, H. (1999) "Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process?", *Trends in Biotechnology*, 17(12), 462-465.
- Ejmont, A. and Goscińska, J. (2023) "Hydrothermal synthesis of ZnO superstructures with controlled morphology via temperature and PH optimization", *Materials*, 16(4), 1641.
- Elgohary, E. A., Mohamed, Y. M. A., El Nazer, H. A., Baaloudj, O., Alyami, M. S., El Jerry, A. and Amrane, A. (2021) "A review of the use of semiconductors as catalysts in the photocatalytic inactivation of microorganisms", *Catalysts*, 11(12), 1498.
- Fadillah, G., Saleh, T. A. and Wahyuningsih, S. (2019) "Enhanced electrochemical degradation of 4-Nitrophenol molecules using novel Ti/TiO₂-NiO electrodes", *Journal of Molecular Liquids*, 289, 111108.
- Faisal, M., Khan, S. B., Rahman, M. M., Jamal, A., Asiri, A. M. and Abdullah, M. M. (2011) "Synthesis, characterizations, photocatalytic and sensing studies of ZnO nanocapsules", *Applied Surface Science*, 258(2), 672-677.

- Faisal, M., Khan, S. B., Rahman, M. M., Jamal, A. and Abdullah, M. M. (2012), "Fabrication of ZnO nanoparticles based sensitive methanol sensor and efficient photocatalyst", *Applied surface science*, 258(19), 7515-7522.
- Faure, E., Halusiak, E., Farina, F., Giamblanco, N., Motte, C., Poelman, M. and Detrembleur, C. (2012) "Clay and DOPA containing polyelectrolyte multilayer film for imparting anticorrosion properties to galvanized steel", *Langmuir*, 28(5), 2971-2978.rahma
- Feng, B., Cao, J., Yang, J., Yang, S. and Han, D. (2014) "Characterization and photocatalytic activity of ZnSe nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method, and the effects of different solvents on these properties", *Materials Research Bulletin*, 60, 794-801.
- Feng, Z., Hurley, B., Zhu, M., Yang, Z., Hwang, J. and Buchheit, R. (2019) "Corrosion inhibition of AZ31 Mg alloy by aqueous selenite (SeO_3^{2-})", *Journal of The Electrochemical Society*, 166(14), C520.
- Francisco, J. S., Capelossi, V. R. and Aoki, I. V. (2014) "Evaluation Of A Sulfursilane Anticorrosive Pretreatment On Galvannealed Steel Compared To Phosphate Under A Waterborne Epoxy Coating", *Electrochimica Acta*, 124, 128-136.
- Gan, Y. X., Jayatissa, A. H., Yu, Z., Chen, X. and Li, M. (2020) "Hydrothermal synthesis of nanomaterials", *Journal of Nanomaterials*, 2020, 1-3.
- Gancheva, M., Markova-Velichkova, M., Atanasova, G., Kovacheva, D., Uzunov, I., and Cukeva, R. (2016) "Design and photocatalytic activity of nanosized zinc oxides", *Applied Surface Science*, 368, 258-266.
- Gao, J., Xue, J., Shen, Q., Liu, T., Zhang, X., Liu, X., Jia, H., Li, Q. and Wu, Y. (2022) "A promoted photocatalysis system trade-off between thermodynamic and kinetic via hierarchical distribution dual-defects for efficient H_2 evolution", *Chemical Engineering Journal*, 431, 133281.
- Gao, Y., Gao, W., Zhu, H., Chen, H., Yan, S., Zhao, M., Güneşi, H., Zhang, J. and Zhang, S. (2022) "A review on N-doped biochar for oxidative degradation of organic contaminants in wastewater by persulfate activation", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(22), 14805.
- Gerbreders, V., Krasovska, M., Sledevskis, E., Gerbreders, A., Mihailova, I., Tamanis, E. and Ogurcovs, A. (2020) "Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change", *CrystEngComm*, 22(8), 1346-1358.
- Ghasemi, Z. and Tizpar, A. (2008) "Effect of selenium doping on corrosion and electrochemical performance of Pb-Sb-As-Se alloys as positive grids in hybrid lead-acid batteries", *International Journal of Electrochemical Science*, 3(6), 727-745.

- Glaze, W. H., Kang, J. W. and Chapin, D. H. (1987) "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation", *The Journal of the International Ozone Association*, 335-352.
- Goodarzi, N., Ashrafi-Peyman, Z., Khani, E. and Moshfegh, A. Z. (2023) "Recent progress on semiconductor heterogeneous photocatalysts in clean energy production and environmental remediation", *Catalysts*, 13(7), 1102.
- Gupta, A. K., Nayak, S., Moirangthem, R. S., Venugopalan, T., Bhagat, A. N. and Rout, T. K. (2022) "A study on the preparation of passivating surface using bi-layer of nanostructured ZnO and silane functionalized polymer: an alternate option to chromate passivating coating", *Journal of Coatings Technology and Research*, 19(4), 1101-1115.
- Gupta, T. and Chauhan, R. P. (2023) "Optical, dielectric and photocatalytic properties of ZnO, ZnSe, and ZnO/ZnSe photocatalyst", *Optical Materials*, 142, 114045.
- Hao, H., Yao, X. and Wang, M. (2007) "Preparation and optical characteristics of ZnSe nanocrystals doped glass by sol-gel in situ crystallization method", *Optical Materials*, 29(5), 573-577.
- Hassan, M., Olvera-Vargas, H., Zhu, X., Zhang, B. and He, Y. (2019) "Microbial electro-Fenton: an emerging and energy-efficient platform for environmental remediation", *Journal of Power Sources*, 424, 220-244.
- Heo, K., Lee, H., Jian, J., Lee, D. J., Park, Y., Lee, C., Lee, B. Y. and Hong, S. (2015) "Bi-assisted CdTe/CdS hierarchical nanostructure growth for photoconductive applications", *Nanoscale Research Letters*, 10, 1-7.
- Hidayat, R., Wahyuningsih, S., Fadillah, G. and Ramelan, A. H. (2022) "Highly visible light photodegradation of RhB as synthetic organic dye pollutant over TiO₂-Modified reduced graphene oxide", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-9.
- Hoque, M. A., Yao, C. W., Lian, I., Zhou, J., Jao, M. and Huang, Y. C. (2022) "Enhancement of corrosion resistance of a hot-dip galvanized steel by superhydrophobic top coating", *MRS Communications*, 12(4), 415-421.
- Hua, W., Fischer, T., Harhasha, M., Ziegmann, G., Palkowski, H. (2020) "Study on processing galvanized steel/PA6 sandwich composites by hotpressing: Influence of interface properties and surface treatment on the adhesion strength", *Composite Structures*, 236, 1117.
- Huang, H. and Bu, F. (2019) "Galvanic corrosion of electronic material copper coupled silver-coating in electronic systems", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 66(6), 730-745.
- Huang, J., Shinohara, T. and Tsujikawa, S. (2000) "Photoeffect on corrosion behavior of SrTiO₃-coated galvanized steel", *Zairyo-to-Kankyo*, 49(10), 625-631.

- Indhira, D., Aruna, A., Manikandan, K., Albeshr, M. F., Alrefaei, A. F., Vinayagam, R. and Srinivasan, R. (2023) “Antimicrobial and photocatalytic activities of selenium nanoparticles synthesized from *Elaeagnus indica* leaf extract”, *Processes*, 11(4), 1107.
- Indirajith, R., Rajalakshmi, M., Ramamurthi, K., Ahamed, M. B. and Gopalakrishnan, R. (2014) “Synthesis of ZnSe nano particles, deposition of ZnSe thin films by electron beam evaporation and their characterization”, *Ferroelectrics*, 467(1), 13-21.
- Intachai, S., Khaorapapong, N. and Ogawa, M. (2017) “Hydrothermal synthesis of zinc selenide in smectites”, *Applied Clay Science*, 135, 45-51.
- Jabbar, Z. H. and Ebrahim, S. E. (2022) “Recent advances in nano-semiconductors photocatalysis for degrading organic contaminants and microbial disinfection in wastewater: A comprehensive review”, *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 17, 100666.
- Jacobsson, T. J. and Edvinsson, T. (2012) “Photoelectrochemical determination of the absolute band edge positions as a function of particle size for ZnO quantum dots”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(29), 15692-15701.
- Jallouli, S., Buonerba, A., Borea, L., Hasan, S. W., Belgiorno, V., Ksibi, M. and Naddeo, V. (2023) “Living membrane bioreactor for highly effective and eco-friendly treatment of textile wastewater”, *Science of The Total Environment*, 871, 161963.
- Jedrzejczyk, D. and Szatkowska, E. (2021) “The impact of heat treatment on the behavior of a hot-dip zinc coating applied to steel during dry friction”, *Materials*, 14(3), 660.
- Kalita, P. K., Sarma, B. K. and Das, H. L. (2000) “Structural characterization of vacuum evaporated ZnSe thin films”, *Bulletin of Materials Science*, 23, 313-317.
- Karabiberoğlu, Ş. U., Koçak, Ç. C., Koçak, S. and Dursun, Z. (2016) “Polymer film supported bimetallic Au–Ag catalysts for electrocatalytic oxidation of ammonia borane in alkaline media”, *Nano-Micro Letters*, 8, 358-370.
- Kaur, I., Batra, V., Bogireddy, N. K. R., Landa, S. D. T. and Agarwal, V. (2023) “Detection of organic pollutants, food additives and antibiotics using sustainable carbon dots”, *Food Chemistry*, 406, 135029.
- Keyvani, A., Zamani, M., Bahamirian, M., Nikoomanzari, E., Fattah-Alhosseini, A., and Sina, H. (2021) “Role of incorporation of ZnO nanoparticles on corrosion behavior of ceramic coatings developed on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation technique”, *Surfaces and Interfaces*, 22, 100728.
- Khan, I., Saeed, K., Ali, N., Khan, I., Zhang, B. and Sadiq, M. (2020) “Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate

- affecting parameters”, *Journal of environmental chemical engineering*, 8(5), 104364.
- Kheirabadi, M., Samadi, M., Asadian, E., Zhou, Y., Dong, C., Zhang, J., and Moshfegh, A. Z. (2019) “Well-designed Ag/ZnO/3D graphene structure for dye removal: Adsorption, photocatalysis and physical separation capabilities”, *Journal of colloid and interface science*, 537, 66-78.
- Kim, D. J. and Koo, K. K. (2009) “Synthesis of colloidal ZnSe nanospheres by ultrasonic-assisted aerosol spray pyrolysis”, *Crystal Growth and Design*, 9(2), 1153-1157.
- Kumar, V. and Shah, M. P. (2021) “Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment”, *In Advanced oxidation processes for effluent treatment plants*, 1,31.
- Li, X., Garlisi, C., Guan, Q., Anwer, S., Al-Ali, K., Palmisano, G. and Zheng, L. (2021) “A review of material aspects in developing direct Z-scheme photocatalysts”, *Materials Today*, 47, 75-107.
- Li, X., Wei, B., Wang, J., Li, X., Zhai, H., Wang, D., Liu, Y., Sui, Y., Zhang, Q. and Yang, J. (2015) “Fabrication and comparison of the photocatalytic activity of ZnSe microflowers and nanosheets”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 8484-8488.
- Li, Z., Sun, Y., Liu, D., Yi, M., Chang, F., Li, H. and Du, Y. (2022) “A review of sulfate radical-based and singlet oxygen-based advanced oxidation technologies: recent advances and prospects”, *Catalysts*, 12(10), 1092.
- Liu, S., Gu, L., Zhao, H., Chen, J. and Yu, H. (2016) “Corrosion resistance of graphene-reinforced waterborne epoxy coatings”, *Journal of Materials Science & Technology*, 32(5), 425-431.
- Liu, X., Xiong, J., Lv, Y. and Zuo, Y. (2009) “Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS”, *Progress in Organic Coatings*, 64(4), 497-503.
- Lokhande, C. D., Patil, P. S., Ennaoui, A. and Tributsch, H. (1998) “Chemical bath ZnSe thin films: deposition and characterisation”, *Applied surface science*, 123, 294-297.
- Long, Z., Li, Q., Wei, T., Zhang, G. and Ren, Z. (2020) “Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water”, *Journal of hazardous materials*, 395, 122599.
- Machell, J., Prior, K., Allan, R. and Andresen, J. M. (2015) “The water energy food nexus—challenges and emerging solutions”, *Environmental Science: Water Research and Technology*, 1(1), 15-16.

- Madathil, A. N. P., Vanaja, K. A. and Jayaraj, M. K. (2007) "Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method", In *Nanophotonic materials*, 6639,47-55.
- Manojkumar, P., Pranav, S., Premchand, C., Lokeshkumar, E. and Rameshbabu, N. (2022) "Development of surface-modified galvanised steel as an immobilised photocatalyst for textile wastewater treatment", *Inorganic Chemistry Communications*, 145, 110056.
- Marrani, A. G., Caprioli, F., Boccia, A., Zanoni, R. and Decker, F. (2014) "Electrochemically deposited ZnO films: an XPS study on the evolution of their surface hydroxide and defect composition upon thermal annealing", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18, 505-513.
- Matafonova, G. and Batoev, V. (2019) "Review on low-and high-frequency sonolytic, sonophotolytic and sonophotochemical processes for inactivating pathogenic microorganisms in aqueous media", *Water Research*, 166, 115085.
- Medina-Ramírez, I., Hernández-Ramírez, A. and Maya-Trevino, M. L. (2015) "Synthesis methods for photocatalytic materials", *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*, 69-102.
- Meng, B., Feng, X., Qiu, G., Anderson, C. W., Wang, J. and Zhao, L. (2014) "Localization and speciation of mercury in brown rice with implications for Pan-Asian public health", *Environmental science and technology*, 48(14), 7974-7981.
- Mohan, S., Vellakkat, M., Aravind, A. and Reka, U. (2020) "Hydrothermal synthesis and characterization of Zinc Oxide nanoparticles of various shapes under different reaction conditions", *Nano Express*, 1(3), 030028.
- Molaei, M., Khezripour, A. R., and Karimipour, M. (2014) "Synthesis of ZnSe nanocrystals (NCs) using a rapid microwave irradiation method and investigation of the effect of copper (Cu) doping on the optical properties", *Applied surface science*, 317, 236-240.
- Morey, G. W. and Niggli, P. (1913) "The hydrothermal formation of silicates, a review", *Journal of the American Chemical Society*, 35(9), 1086-1130.
- Murali, K. R., Dhanapandiyana, S. and Manoharana, C. (2009) "Pulse electrodeposited zinc selenide films and their characteristics", *Chalcogenide Lett*, 6(1), 51-56.
- Nagaraju, G., Prashanth, S. A., Shastri, M., Yathish, K. V., Anupama, C. and Rangappa, D. (2017) "Electrochemical heavy metal detection, photocatalytic, photoluminescence, biodiesel production and antibacterial activities of Ag–ZnO nanomaterial", *Materials Research Bulletin*, 94, 54-63.
- Naing, T. H., Janudom, S., Rachpech, V. and Mahathaninwong, N. (2021) "Black anodic ZnO film on galvanized steel using mixed electrolyte of Ca(OH)_2 –KOH–

NaOH”, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 15, 104-111.

- Naseri, A., Asghari Sarabi, G., Samadi, M., Yousefi, M., Ebrahimi, M. and Moshfegh, A. Z. (2022) “Recent advances on dual-functional photocatalytic systems for combined removal of hazardous water pollutants and energy generation”, *Research on Chemical Intermediates*, 48(3), 911-933.
- Nosaka, Y. and Nosaka, A. Y. (2017) “Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis”, *Chemical reviews*, 117(17), 11302-11336.
- Palaniappan, N., Cole, I. S., Kuznetsov, A., Thomas, K. J., Ruzskowski, P. and Kujawska, M. (2022) “Experimental and DFT studies of selenium decorated graphene oxide: Redox stability, cytotoxicity, and corrosion inhibition of AZ13 Mg alloy”, *Materials Chemistry and Physics*, 292, 126870.
- Pandis, P. K., Kalogirou, C., Kanellou, E., Vaitsis, C., Savvidou, M. G., Sourkouni, G., Zorpas, A. A. and Argiris, C. (2022) “Key points of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: A mini review”, *ChemEngineering*, 6(1), 8.
- Pendergast, M. M. and Hoek, E. M. (2011) “A review of water treatment membrane nanotechnologies”, *Energy and Environmental Science*, 4(6), 1946-1971.
- Penn, R. L. and Banfield, J. F. (1999) “Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania”, *Geochimica et cosmochimica acta*, 63(10), 1549-1557.
- Polsonkram, D., Chamninok, P., Pukird, S., Chow, L., Lupan, O., Chai, G., Khallaf, H., Park, S. and Schulte, A. (2008) “Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method”, *Physica B: Condensed Matter*, 403(19-20), 3713-3717.
- Prihodko, R. V. and Soboleva, N. M. (2013) “Photocatalysis: Oxidative processes in water treatment”, *Journal of Chemistry*.
- Rahman, A. and Khan, M. M. (2021) “Chalcogenides as photocatalysts”, *New Journal of Chemistry*, 45(42), 19622-19635.
- Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J., and Hussain, M. (2021) “A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method”, *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 9050-9066.
- Rehman, Z. U., Khan, S., Brusseau, M. L. And Shah, M. T. (2017) “Lead and cadmium contamination and exposure risk assessment via consumption of vegetables grown in agricultural soils of five-selected regions of Pakistan”, *Chemosphere*, 168, 1589-1596.
- Rivera-Reyna, N., Hinojosa-Reyes, L., Guzmán-Mar, J. L., Cai, Y., O’Shea, K. and Hernández-Ramírez, A. (2013) “Photocatalytical removal of inorganic and

organic arsenic species from aqueous solution using zinc oxide semiconductor”, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 12, 653-659.

Saikiran, A., Premchand, C., Manojkumar, P., Lokeshkumar, E., Rama Krishna, L. and Rameshbabu, N. (2022) “Effect of sodium aluminate in the borax-based electrolyte on corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings fabricated on galvanized steel”, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 1-13.

Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Kheirabadi, M., Ebrahimi, M. and Moshfegh, A. Z. (2019) “Design and tailoring of one-dimensional ZnO nanomaterials for photocatalytic degradation of organic dyes: a review”, *Research on Chemical Intermediates*, 45, 2197-2254.

Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizade, E. and Moshfegh, A. Z. (2016) “Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis”, *Thin Solid Films*, 605, 2-19.

Sekiguchi, T., Miyashita, S., Obara, K., Shishido, T. and Sakagami, N. (2000) “Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization”, *Journal of Crystal Growth*, 214, 72-76.

Shallenberger, J. R. and Hellgren, N. (2020) “Zinc selenide analyzed by XPS”, *Surface Science Spectra*, 27(1).

Sharifalhoseini, Z., Entezari, M. H. and Shahidi, M. (2018) “Synergistic effect of low and high intensity ultrasonic irradiation on the direct growth of ZnO nanostructures on the galvanized steel surface: Investigation of the corrosion behavior”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 44, 380-389.

Shibli, S. M. A. and Gireesh, V. S. (2005) “Activation of aluminium alloy sacrificial anodes by selenium”, *Corrosion Science*, 47(8), 2091-2097.

Shivasharma, T. K., Bommineedi, L. K. and Sankapal, B. R. (2022) “Pseudocapacitive nanostructured silver selenide thin film through room temperature chemical route: first approach towards supercapacitive application”, *Inorganic Chemistry Communications*, 135, 109083.

Sima, J., Cao, X., Zhao, L., Luo, Q. (2015) “Toxicity characteristic leaching procedure over- or under-estimates leachability of lead in phosphate-amended contaminated soils”. *Chemosphere*, 138, 744-750.

Sinha, R. and Ghosal, P. S. (2023) “A comprehensive appraisal on status and management of remediation of DBPs by TiO₂ based-photocatalysts: Insights of technology, performance and energy efficiency”, *Journal of Environmental Management*, 328, 117011.

Sobhani, A. and Salavati-Niasari, M. (2016) “Optimized synthesis of ZnSe nanocrystals by hydrothermal method”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 293-303.

- Sobhani, A. and Salavati-Niasari, M. (2021) “Transition metal selenides and diselenides: Hydrothermal fabrication, investigation of morphology, particle size and their applications in photocatalyst”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 287, 102321.
- Strachowski, T., Baran, M., Małek, M., Kosturek, R., Grzanka, E., Mizeracki, J., Romanowska, A. and Marynowicz, S. (2022) “Hydrothermal synthesis of zinc oxide nanoparticles using different chemical reaction stimulation methods and their influence on process kinetics”, *Materials*, 15(21), 7661.
- Sudhaik, A., Raizada, P., Ahamad, T., Alshehri, S. M., Nguyen, V. H., Van Le, Q., Thakur, S., Thakur, V. K., Selvasembian, R. and Singh, P. (2023) “Recent advances in cellulose supported photocatalysis for pollutant mitigation: A review”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 226, 1284-1308.
- Szabadi, L., Kalacska, G., Pek, L. and Palinkas, I. (2011) “Abrasive wear of different hot-dip galvanized multilayers”, *International Journal of Sustainable Construction and Design*, 2(1).
- Tanwar, S. and Mathur, D. (2021) “Hydrothermal synthesis and characterization of zinc oxide nanoplates”, *Materials Today: Proceedings*, 47, 4647-4651.
- Tuncolu, I. G., Aciksari, C., Suvaci, E., Ozel, E., Rembeza, S. I., Rembeza, E. S., Plotnikova, E. Y., Kosheleva, N. N. and Svistova, T. V. (2015) “Synthesis of Zn_2SnO_4 powders via hydrothermal method for ceramic targets”, *Journal of the European Ceramic Society*, 35(14), 3885-3892.
- Velazquez, B. J. M., Baskaran, S., Gaikwad, A. V., Ngo-Duc, T. T., He, X., Oye, M. M., Meyyappan, M., Rout, T. K., Fu, J. Y. and Banerjee, S. (2013) “Effective piezoelectric response of substrate-integrated ZnO nanowire array devices on galvanized steel”, *ACS applied materials & interfaces*, 5(21), 10650-10657.
- Velusamy, S., Roy, A., Sundaram, S. and Kumar Mallick, T. (2021) “A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment”, *The Chemical Record*, 21(7), 1570-1610.
- Vera, R., Guerrero, F., Delgado, D. and Araya, R. (2013) “Atmospheric corrosion of galvanized steel and precipitation runoff from zinc in a marine environment”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24, 449-458.
- VS, G. K. and Mahesha, M. G. (2021) “XPS analysis of $ZnS_{0.4}Se_{0.6}$ thin films deposited by spray pyrolysis technique”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 249, 147072.
- Wang, J. and Wang, S. (2020) “Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism”, *Chemical Engineering Journal*, 401, 126158.

- Wang, T., Bai, Y., Si, W., Mao, W., Gao, Y. and Liu, S. (2021) “Heterogeneous photo-Fenton system of novel ternary $Bi_2WO_6/BiFeO_3/g-C_3N_4$ heterojunctions for highly efficient degrading persistent organic pollutants in wastewater”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 404, 112856.
- Wang, W., Geng, Y., Qian, Y., Ji, M. and Xie, Y. (1999) “A novel room temperature method to nanocrystalline Ag_2Se ”, *Materials research bulletin*, 34(6), 877-882.
- Wang, W., Sha, J., Lu, Z., Shao, S., Sun, P., Hu, Q. and Zhang, X. (2018) “Implementation of UV-based advanced oxidation processes in algal medium recycling”, *Science of the total environment*, 634, 243-250.
- Widiyandari, H., Ketut Umiati, N. A. and Dwi Herdianti, R. (2018) “Synthesis and photocatalytic property of Zinc Oxide (ZnO) fine particle using flame spray pyrolysis method”, *In Journal of Physics: Conference Series*, 1025.
- Xie, Z. H., He, C. S., Pei, D. N., Dong, Y., Yang, S. R., Xiong, Z., Zhou, P., Pan, Z., Yao, G. and Lai, B. (2023) “Review of characteristics, generation pathways and detection methods of singlet oxygen generated in advanced oxidation processes (AOPs)”, *Chemical Engineering Journal*, 143778.
- Xiong, S., Xi, B., Wang, C., Xi, G., Liu, X. and Qian, Y. (2007) “Solution-phase synthesis and high photocatalytic activity of wurtzite ZnSe ultrathin nanobelts: a general route to 1D semiconductor nanostructured materials”, *Chemistry–A European Journal*, 13(28), 7926-7932.
- Xu, J., Cao, Z., Zhang, Y., Yuan, Z., Lou, Z., Xu, X. and Wang, X. (2018) “A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism”, *Chemosphere*, 195, 351-364.
- Xu, J., Wang, W., Zhang, X., Chang, X., Shi, Z. and Haarberg, G. M. (2015) “Electrodeposition of ZnSe thin film and its photocatalytic properties”, *Journal of Alloys and Compounds*, 632, 778-782.
- Xu, L., Li, L., Yu, L. and Jimmy, C. Y. (2022) “Efficient generation of singlet oxygen on modified $g-C_3N_4$ photocatalyst for preferential oxidation of targeted organic pollutants”, *Chemical Engineering Journal*, 431, 134241.
- Xu, L., Wang, T., Wang, J. and Lu, A. (2017) “Occurrence, speciation and transportation of heavy metals in 9 coastal rivers from watershed of Laizhou Bay, China”, *Chemosphere*, 173, 61-68.
- Xu, Y., Zhang, C., Zhao, M., Rong, H., Zhang, K. and Chen, Q. (2017) “Comparison of bioleaching and electrokinetic remediation processes for removal of heavy metals from wastewater treatment sludge”, *Chemosphere*, 168, 1152-1157.
- Yamakov, V., Wolf, D., Phillpot, S. R., Mukherjee, A. K. and Gleiter, H. (2004) “Deformation-mechanism map for nanocrystalline metals by molecular-dynamics simulation”, *Nature materials*, 3(1), 43-47.

- Yang, G. and Park, S. J. (2019) “Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review”, *Materials*, 12(7), 1177.
- Yang, Y., Jiang, J., Lu, X., Ma, J. and Liu, Y. (2015) “Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxymonosulfate: a novel advanced oxidation process”, *Environmental science and technology*, 49(12), 7330-7339.
- Yoshimura, M. and Suda, H. (2017) “Hydrothermal processing of hydroxyapatite: past, present, and future”, In Hydroxyapatite and related materials, *CRC press*, 45-72.
- Yousefi, M., Villar-Rodil, S., Paredes, J. I., and Moshfegh, A. Z. (2019) “Oxidized graphitic carbon nitride nanosheets as an effective adsorbent for organic dyes and tetracycline for water remediation”, *Journal of Alloys and Compounds*, 809, 151783.
- Zhang, F., Wang, X., Liu, H., Liu, C., Wan, Y., Long, Y. and Cai, Z. (2019) “Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology”, *Applied Sciences*, 9(12), 2489.
- Zhang, J., Tian, B., Wang, L., Xing, M. and Lei, J. (2018) “Photocatalysis”, *Lecture Notes in Chemistry, Springer*, 1-17.
- Zhang, L., Yang, H., Yu, J., Shao, F., Li, L., Zhang, F. and Zhao, H. (2009) “Controlled synthesis and photocatalytic activity of ZnSe nanostructured assemblies with different morphologies and crystalline phases”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(14), 5434-5443.
- Zhang, L., Zhang, B., Zhang, T., Li, T., Shi, T., Li, W. and Hou, Y. (2021) “Eliminating dendrites and side reactions via a multifunctional ZnSe protective layer toward advanced aqueous Zn metal batteries”, *Advanced Functional Materials*, 31(26), 2100186.
- Zhang, Y., Liu, T., Lin, L., Hussain, S., Wu, S., Zeng, W., Cao, S., Pan, F. and Peng, X. (2014) “Effect of different structures on the gas sensing property of ZnO”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25, 376-381.
- Zhenyu, S., Zhanqiang, L., Hao, S. and Xianzhi, Z. (2016) “Prediction of contact angle for hydrophobic surface fabricated with micro-machining based on minimum Gibbs free energy”, *Applied Surface Science*, 364, 597-603.
- Zhu, L., Ye, S., Ali, A., Ulla, K., Cho, K. Y. and Oh, W. C. (2015) “Modified hydrothermal synthesis and characterization of reduced graphene oxide-silver selenide nanocomposites with enhanced reactive oxygen species generation”, *Chinese Journal of Catalysis*, 36(4), 603-611.

EKLER

Ek-1.

Zorlu, R., Özdokur, K. V., Baran Acımert, Ö., Demir, Z., Çağlar, B., Çırak, Ç., Koçak, S. (2024) “Development of a novel hydrothermal process for surface modification of galvanized steel, characterization, and photocatalytic application”, *Surfaces and Interfaces*, 51, 104780.

