

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL KATKILI VE KOMPOZİT ZnO
NANOKATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE
UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

Nuray GÜY

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR

Mayıs 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METAL KATKILI VE KOMPOZİT ZnO
NANOFOTOKATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ
VE UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

Nuray GÜY

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Bu tez 24/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Mahmut ÖZACAR
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Sibel ZOR
Üye



Prof. Dr.
Erhan DEMİRBAŞ
Üye



Prof. Dr.
Cuma BİNDAL
Üye



Prof. Dr.
Arif BARAN
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Nuray GÜY

02.05.2017

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince tezimi izleyerek fikirlerini paylaşan ve beraber tartışma ortamı oluşturan değerli hocalarım Prof. Dr. Cuma BİNDAL ve Prof. Dr. Arif BARAN'a saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarından dolayı Uzman Dr. Soner ÇAKAR'a ve Uzman Dr. Keziban ATACAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman büyük desteğini gördüğüm ve başarılarımı borçlu olduğum beni sevgiyle büyük emeklerle büyüten canım annem Fatma GÜY'e ve doktora'yı bitireceğime yürekten inanan ve hep yanımda olan kardeşim Tülay GÜY'e, teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım. Tüm eğitim ve öğretim hayatım boyunca hedeflerimin gerçekleşmesi yolunda bana vazgeçmemeyi öğreten ve beni hep desteklemiş olan, bugün yanımda olmasını çok istediğim canım babam Ekrem GÜY'ü rahmet ve sevgiyle anıyorum.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2014-50-01-027) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
FOTOKATALİZ VE FOTOKATALİZÖRLER	6
2.1. Yarı İletken Fotokatalizörler	7
2.2. Işık	9
2.3. Yarıiletkenlerin Fotokataliz Mekanizması.....	11
2.4. Fotokatalitik Aktiviteye Etki Eden Faktörler.....	12
BÖLÜM 3.	
ÇİNKO OKSİT FOTOKATALİZÖRLER	16
3.1. Özellikleri	16
3.2. Yapısı.....	17
3.2.1. Mekanik özellikleri.....	18
3.2.2. Elektriksel ve optik özellikleri.....	18
3.2.3. Lüminesans ve kafes dinamiği özellikleri.....	18

3.2.4. Termal özellikleri.....	19
3.3. Fotokatalitik Bozunma Mekanizması.....	19
3.3.1. Fotokataliz.....	19
3.3.2. Fotokataliz mekanizması.....	19
3.4. Fotokatalitik Performansı Artırmak İçin Stratejiler.....	21
3.4.1. Anyonik katkılama.....	22
3.4.2. Katyonik katkılama.....	23
3.4.3. Nadir toprak elementleri ile katkılama.....	26
3.4.4. Birlikte katkılama.....	27
3.4.5. Yarı iletken çiftleri.....	28
3.5. Sentez Yöntemleri.....	29
3.5.1. Buhar fazı sentez yöntemleri	30
3.5.2. Çözelti fazı sentez yöntemi.....	31
3.5.3. Hidrotermal fazı sentez yöntemleri.....	31
3.5.4. Mikrodalga sentez yöntemi.....	32
3.5.5. Ultrasonik sentez yöntemi	33
3.5.6. Sol-jel sentez yöntemi	33
3.6. Kullanım Alanları.....	34
3.7. Boyalar ve Atık Sulardan Giderilmesi.....	36
3.8. Tanin Yapıları ve Kullanım Alanları.....	38

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	38
4.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Araç Gereçler.....	38
4.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler.....	38
4.1.2. Kullanılan kimyasal malzemeler.....	38
4.2. Fotokatalizörlerin Sentezi.....	41
4.2.1. Çinko oksit sentezi.....	41
4.2.2. Mikrodalga hidrotermal yöntem ile çinko oksite paladyum (Pd/ZnO-1) katkılama.....	42
4.2.3. UV ışını ile indirgeme yöntem ile çinko oksite paladyum (Pd/ZnO-2) katkılama.....	42

4.2.4. Sodyum bor hidrür yöntemi ile çinko oksite Paladyum (Pd/ZnO-3) katkılama.....	42
4.2.5. Soy (Au, Ag ve Pd) metal katkılı çinko oksit fotokatalizörlerin hazırlanması.....	43
4.2.6. Hidrotermal sentez yöntemi ile çinko ferrit ($ZnFe_2O_4$) sentezi.....	43
4.2.7. Hidrotermal sentez yöntemi ile tanin/ $ZnFe_2O_4$ sentezi.....	43
4.2.8. Hidrotermal sentez yöntemi ile tanin/ $ZnFe_2O_4$ /ZnO sentezi.....	44
4.2.9. Mikrodalga sentez yöntemi ile ZnO sentezi.....	44
4.2.10. Kimyasal çöktürme yöntemi ile Ag_2CrO_4 /ZnO sentezi.....	45
4.2.11. UV ışını ile indirgeme yöntemi ile Ag/Ag_2CrO_4 /ZnO sentezi.....	45
4.3. Fotokatalizörlerin Karakterizasyonları.....	45
4.4. Fotokatalizörlerin Fotokatalitik Aktivitesi.....	46
BÖLÜM 5.	
ARAŞTIRMA BULGULARI.....	49
5.1. Farklı Katkılama Yöntemleri ile Hazırlanan Pd/ZnO Fotokatalizörlerinin Hazırlanması.....	49
5.2. ZnO ve Pd/ZnO Fotokatalizörlerin Farklı Hazırlama Yöntemleri ile Üretim Mekanizmaları.....	49
5.3. ZnO ve Pd/ZnO Yapılarının Karakterizasyonu.....	52
5.3.1. X-ışınları toz difraksiyonu (XRD).....	52
5.3.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM).....	54
5.3.3. Difüz reflektans spektroskopisi (DRS).....	56
5.4. ZnO ve Pd/ZnO Yapılarının Fotokatalitik Aktiviteleri	58
5.5. Kongo Kırmızısı Boyasının Fotokatalitik Bozunma Ürünleri.....	65
5.6. Soy Metallerin (Au, Ag ve Pd) Kongo Kırmızısı Bozunması için ZnO'nun Fotokatalitik Etkinliği Üzerine Etkisi	73
5.6.1. ZnO ve soy metal (Au, Ag ve Pd) katkılı ZnO fotokatalizörlerinin üretim mekanizmaları.....	73

5.7. Au, Ag ve Pd katkılı ZnO Yapılarının Karakterizasyonu.....	75
5.7.1. X-ışınları toz difraksiyonu.....	75
5.7.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu.....	79
5.7.3. Ferromanyetik rezonans çalışması.....	82
5.7.4. Difüz reflektans spektroskopisi.....	83
5.8. Au, Ag ve Pd katkılı ZnO Yapılarının Fotokatalitik Aktiviteleri.....	84
5.9. İndigo Karminin ZnFe ₂ O ₄ /Tanin/ZnO Üzerindeki Görünür Işık İle Bozunması: Taninin Rolü ve Reaksiyon Mekanizması.....	98
5.10. ZnFe ₂ O ₄ , ZnFe ₂ O ₄ /Tanin ve ZnFe ₂ O ₄ /Tanin/ZnO'nun Üretim Mekanizması.....	98
5.11. ZnFe ₂ O ₄ , ZnFe ₂ O ₄ /Tanin ve ZnFe ₂ O ₄ /Tanin/ZnO Yapılarının Karakterizasyonu.....	101
5.11.1. X-ışınları toz difraksiyonu.....	101
5.11.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu.....	101
5.11.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi çalışmaları.....	102
5.11.4. Difüz reflektans spektroskopisi.....	104
5.11.5. Zeta potansiyeli analiz çalışmaları.....	105
5.11.6. Titreşen örnek magnometresi çalışmaları.....	106
5.12. ZnFe ₂ O ₄ , ZnFe ₂ O ₄ /Tanin ve ZnFe ₂ O ₄ /Tanin/ZnO Yapılarının Fotokatalitik Aktiviteleri.....	107
5.12.1. UV ışıma altında ZnFe ₂ O ₄ /Tanin/ZnO fotokatalizörünün fotokatalitik mekanizması.....	110
5.12.2. Görünür ışıma altında ZnFe ₂ O ₄ /Tanin/ZnO fotokatalizörünün fotokatalitik mekanizması.....	112
5.13. Magnetik Ag ₃ PO ₄ /ZnO/Fe ₃ O ₄ Fotokatalizörler Kullanılarak Görünür Işık Altında Kongo Kırmızısının Bozunması.....	113
5.14. Ag ₂ CrO ₄ /ZnO/Fe ₃ O ₄ Yapılarının Karakterizasyonu.....	114
5.14.1. X-ışınları toz difraksiyonu.....	114
5.14.2. Taramalı elektron mikroskobu.....	117
5.14.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi çalışmaları.....	117
5.14.4. Titreşen örnek magnometresi çalışmaları.....	119
5.14.5. Difüz reflektans spektroskopisi.....	120

5.15. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Yapılarının Fotokatalitik Aktiviteleri.....	122
5.16. Görünür Işığa Duyarlı $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ Plazmonik Fotokatalizörler ve Fotokatalitik Özellikleri.....	127
5.17. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ Yapılarının Karakterizasyonu.....	127
5.17.1. X-ışınları toz difraksiyonu.....	127
5.17.2. Taramalı elektron mikroskobu.....	128
5.17.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi çalışmaları.....	129
5.17.4. Difüz reflektans spektroskopisi	130
5.18. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ Yapılarının Fotokatalitik Aktiviteleri.....	131

BÖLÜM 6.

TARTIŞMA VE GENEL DEĞERLENDİRME	136
KAYNAKLAR	140
ÖZGEÇMİŞ	151

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom
ark.	: Arkadaşları
Cu K α	: bakır elementinin K kabuğundaki alfa ışınması
DRS	: difüz reflektans spektroskopisi
EDS	: enerji dispersif x-ışınları spektroskopisi
eV	: elektron volt
FE-SEM	: alan emisyonlu-taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HMT	: heksametiltetramin
nm	: nanometre
SEM	: taramalı elektron mikroskobu
UV-Vis	: ultraviole-görünür bölge ışık absorpsiyon spektroskopisi
XRD	: x-ışınları toz difraktometresi
UV-Vis	: ultraviole-görünür bölge ışık absorpsiyon spektroskopisi
W/m ²	: metre kare başına güç
λ	: dalga boyu
θ	: Bragg açısı
β	: pik yarı yüksekliğinin genişliği
D	: kristal büyüklüğü
ε	: kristal gerilmesi
VSM	: Titreşen örnek magnetometresi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Fotokatalizin sınıflandırılması.....	6
Şekil 2.2. İletken, yarıiletken ve yalıtkan enerji bant seviyeleri.....	7
Şekil 2.3. n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlere ait enerji seviyeleri.....	8
Şekil 2.4. Bazı yarıiletkenlerin bant boşluk enerjileri ve bant pozisyonları.....	9
Şekil 2.5. Elektromanyetik spektrum.....	10
Şekil 3.1. ZnO'nun (a) kaya tuzu (kübik), (b) çinko blend (kübik) ve (c) wurtzit (altıgen) yapı modelleri.....	17
Şekil 3.2. Fotokataliz olayının şematik gösterimi.....	21
Şekil 3.3. Anyonik katkılama.....	23
Şekil 3.4. Katyonik katkılama.....	26
Şekil 3.5. Nadir toprak elementleri ile katkılama.....	27
Şekil 3.6. Birlikte katkılama.....	28
Şekil 3.7. Yarıiletken çiftleri.....	29
Şekil 3.8. ZnO kullanım alanları.....	34
Şekil 3.9. Tanin yapılarının sınıflandırılması.....	38
Şekil 3.10. Tanin yapıları ve düşük molekül kütleli polifenolik gruplar; A: gallotanin, B: ellagitanin, C: kondanse tanin.....	39
Şekil 4.1. Fotoreaktör şeması.....	47
Şekil 4.2. Kongo kırmızısı'nın moleküler formülü.....	47
Şekil 4.3. İndigo karmin'in moleküler formülü.....	48
Şekil 5.1. Pd/ZnO fotokatalizörlerinin olası oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.....	51
Şekil 5.2. ZnO ve Pd katkılı ZnO fotokatalizörlerine ait XRD toz desenleri.....	53
Şekil 5.3. FESEM görüntüleri: (a) ZnO, (b) Pd/ZnO-1, (c) Pd/ZnO-2 ve (d) Pd/ZnO-3.....	56
Şekil 5.4. Katkısız ve Pd katkılı ZnO fotokatalizörlerin Kubelka-Munk grafiği....	57

Şekil 5.5. Kongo kırmızısı boyasının sulu çözeltisinin (a) ZnO ve (b) Pd/ZnO-1 varlığında absorbands spektrumu.....	60
Şekil 5.6. Kongo kırmızısı boyasının sulu çözeltisinin, (a) Pd/ZnO-2 ve (b) Pd/ZnO-3 varlığında absorbands spektrumu.....	61
Şekil 5.7. Çeşitli fotokatalizörlerin varlığında kongo kırmızısının (a) fotokatalitik bozunması, (b) psodö birinci dereceden reaksiyon kinetiği.....	62
Şekil 5.8. Pd/ZnO'nun kongo kırmızısını fotokatalitik parçalama mekanizma şeması.....	64
Şekil 5.9. (a) Pd ve ZnO kompozitinin bant yapıları ve UV ışınması olmadan Fermi enerji düzeyi dengesi (b) Önerilen yük ayırma işlemi ve UV ışınması altında Pd/ZnO örneklerinin fotokatalitik mekanizması.....	65
Şekil 5.10. Kongo kırmızısı boyası bozunumunun LC-MS spektrumu.....	67
Şekil 5.11. Pd/ZnO-3 fotokatalizörü varlığında kongo kırmızısı boyasının bozunmasının 5 dakika sonundaki LC-MS spektrumu.....	68
Şekil 5.12. Pd/ZnO-3 fotokatalizörü varlığında kongo kırmızısı boyasının bozunmasının 15 dakika sonundaki LC-MS spektrumu.....	69
Şekil 5.13. Pd/ZnO-3 fotokatalizörü varlığında kongo kırmızısı boyasının bozunmasının 30 dakika sonundaki LC-MS spektrumu.....	70
Şekil 5.14. Pd/ZnO-3 fotokatalizörü varlığında kongo kırmızısı boyasının bozunmasının 60 dakika sonundaki LC-MS spektrumu.....	71
Şekil 5.15. Kongo Kırmızısının fotokatalitik bozunması için önerilen mekanizma yolu.....	72
Şekil 5.16. ZnO, Pd/ZnO, Ag/ZnO ve Au/ZnO fotokatalizörlerinin XRD toz desenleri.....	76
Şekil 5.17. ZnO, Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO fotokatalizörlerinin Williamson-Hall grafikleri.....	80
Şekil 5.18. FESEM görüntüleri: (a) ZnO, (b) Au/ZnO, (c) Ag/ZnO ve (d) Pd/ZnO.....	81
Şekil 5.19. ZnO, Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO fotokatalizörlerinin FMR spektrumları.....	82
Şekil 5.20. ZnO, Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO fotokatalizörlerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları.....	85

Şekil 5.21. ZnO, Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO fotokatalizörlerinin bant boşluk enejileri.....	85
Şekil 5.22. Kongo kırmısızısı boyasının sulu çözeltisinin (a) ZnO ve (b) Au/ZnO varlığında absorbands spektrumları.....	86
Şekil 5.23. Kongo kırmısızısı boyasının sulu çözeltisinin (a) Ag/ZnO ve (b) Pd/ZnO varlığında absorbands spektrumları.....	87
Şekil 5.24. Çeşitli fotokatalizörlerin varlığında kongo kırmızısının (a) fotokatalitik bozunması, (b) psodö birinci dereceden reaksiyon kinetiği.....	88
Şekil 5.25. Pd/ZnO fotokatalizörünün adsorpsiyon izotermi.....	90
Şekil 5.26. Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO'nun kongo kırmızısını fotokatalitik parçalama mekanizması.....	92
Şekil 5.27. Denge öncesi ve sonrasında soy metallerin (Pd, Au, Ag) ve ZnO'nun enerji bant mekanizmalarının şemaları E_{VAC} , vakum enerjisi; $E_{F,Pd}$, $E_{F,Au}$ ve $E_{F,Ag}$, Pd, Au ve Ag'nin Fermi enerji seviyeleri; E_C , ZnO iletkenlik bandı enerjisi; E_V , ZnO değerlik bandı enerjisi; ϕ_m , soy metallerin (Pd, Au veya Ag) çalışma fonksiyonu; $\phi_{m,ZnO}$, ZnO iş fonksiyonu; X_{ZnO} , ZnO elektron afinitesi; H_{SB} , Schottky bariyeri yüksekliği; V_{BB} , bant büzülmesi.....	95
Şekil 5.28. Farklı miktarda Pd içeren fotokatalizörlerin varlığında kongo kırmızısının fotokatalitik parçalanması.....	97
Şekil 5.29. UV ışıması altında kongo kırmızısının fotokatalitik parçalanması için Pd/ZnO fotokatalizörünün tekrar kullanılabilirliği.....	97
Şekil 5.30. Tanin/ZnFe ₂ O ₄ /ZnO nanofotokatalizörlerinin sentez mekanizması için şematik gösterimi.....	100
Şekil 5.31. (a) ZnFe ₂ O ₄ , (b) Tanin/ZnFe ₂ O ₄ ve (c) Tanin/ZnFe ₂ O ₄ /ZnO fotokatalizörlerinin toz desenleri.....	102
Şekil 5.32. SEM görüntüleri (a-b) ZnFe ₂ O ₄ , (c-d) Tannin/ZnFe ₂ O ₄ ve (e-f) Tannin/ZnFe ₂ O ₄ /ZnO.....	103
Şekil 5.33. ZnFe ₂ O ₄ , ZnFe ₂ O ₄ /Tanin, ZnFe ₂ O ₄ /Tanin/ZnO yapılarının FTIR spektrumları.....	104

Şekil 5.34. ZnFe_2O_4 , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}$, ZnO ve $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}/\text{ZnO}$ fotokatalizörlerinin Kubelka Munk grafikleri.....	105
Şekil 5.35. ZnFe_2O_4 , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}$ ve $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}/\text{ZnO}$ fotokatalizörlerinin VSM histerisis eğrileri.....	106
Şekil 5.36. Çeşitli fotokatalizörlerin varlığında (a) UV (b) görünür ışık altında indigo karmin boyasının fotokatalitik bozunması.....	108
Şekil 5.37. ZnFe_2O_4 , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}$ ve $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}/\text{ZnO}$ fotokatalizörlerinin (c) UV ve (d) görünür ışık altında yalancı birinci dereceden tepkime kinetikleri.....	109
Şekil 5.38. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}/\text{ZnO}$ 'nun UV Işık altında indigo karmini fotokatalitik parçalama mekanizması.....	111
Şekil 5.39. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}/\text{ZnO}$ 'nun görünür ışık altında indigo karmini fotokatalitik parçalama mekanizması.....	112
Şekil 5.40. Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 , ZnO , $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ fotokatalizörlerine ait XRD toz desenleri.....	115
Şekil 5.41. Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 , ZnO , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ ve $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ fotokatalizörlerinin Williamson-Hall grafikleri.....	116
Şekil 5.42. FESEM görüntüleri: (a)-(b) Ag_3PO_4 , (c) Fe_3O_4 , (d) ZnO , (e)-(f) $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, (g) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$ ve (h) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	118
Şekil 5.43. Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 , ZnO , $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ fotokatalizörlerinin FTIR spektrumları.....	119
Şekil 5.44. (a) Ag_3PO_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ ve $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ (b) Fe_3O_4 fotokatalizörlerinin VSM histerisis eğrileri.....	120
Şekil 5.45. (a) Ag_3PO_4 , (b) ZnO , (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, (d) Fe_3O_4 ve (e) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ fotokatalizörlerinin bant boşluk enerjileri.....	121
Şekil 5.46. Çeşitli fotokatalizörlerin varlığında (a) UV (b) görünür ışık altında indigo karmin boyasının (a) fotokatalitik bozunması, (b) psodö birinci dereceden reaksiyon kinetikleri.....	123
Şekil 5.47. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ görünür ışık altında kongo kırmızısını fotokatalitik parçalama mekanizması.....	125
Şekil 5.48. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ fotokatalizörünün adsorpsiyon izotermi.....	126

Şekil 5.49. Ag_2CrO_4 , $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, ZnO , $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ fotokatalizörlerine ait XRD toz desenleri.....	128
Şekil 5.50. FESEM görüntüleri: (a) ZnO (b) Ag_2CrO_4 , (c) $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, (d) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$, (e) $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$	129
Şekil 5.51. Ag_2CrO_4 , $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, ZnO , $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ fotokatalizörlerinin FTIR spektrumları.....	130
Şekil 5.52. Ag_2CrO_4 , $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, ZnO , $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ fotokatalizörlerinin bant boşluk enerjileri.....	131
Şekil 5.53. Çeşitli fotokatalizörlerin varlığında görünür ışık altında indigo karmin boyasının (a) fotokatalitik bozunması, (b) psodö birinci dereceden reaksiyon kinetikleri.....	133
Şekil 5.54. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ 'nun görünür altında indigo karmini fotokatalitik parçalama mekanizması.....	135

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 5.1. Katkısız ve Pd katkılı ZnO yapılarının kafes parametreleri.....	55
Tablo 5.2. EDS analizlerinin elementel bileşim yüzdeleri.....	56
Tablo 5.3. Katkısız ZnO ve Pd/ZnO fotokatalizörlerinin varlığında kongo kırmızısının fotokatalitik bozunma kinetik verileri.....	63
Tablo 5.4. Kongo kırmızısının bozunma yüzdesinin literatür ile karşılaştırılması...	73
Tablo 5.5. ZnO, Pd/ZnO, Ag/ZnO ve Au/ZnO fotokatalizörlerinin kafes parametreleri.....	78
Tablo 5.6. EDS ve ICP-OES analizlerinin elementel bileşim yüzdeleri.....	81
Tablo 5.7. ZnO, Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO fotokatalizörünün varlığında kongo kırmızısının fotokatalitik bozunma kinetik verileri.....	89
Tablo 5.8. Pd/ZnO fotokatalizöründe kongo kırmızısı adsorpsiyonu için adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	91
Tablo 5.9. Literatürde yer alan çalışmalar ve karşılaştırılması.....	96
Tablo 5.10. ZnFe ₂ O ₄ , Tanin/ZnFe ₂ O ₄ ve Tanin/ZnFe ₂ O ₄ /ZnO fotokatalizörünün varlığında kongo kırmızısının fotokatalitik bozunma kinetik verileri..	110
Tablo 5.11. Fotokatalizörlerin ortalama kristal boyutları.....	116
Tablo 5.12. Fotokatalizörlerin indigo karmin boyasının fotokatalitik bozunmasında kinetik sabitleri.....	124
Tablo 5.13. Ag ₃ PO ₄ /Fe ₃ O ₄ /ZnO fotokatalizörü üzerinde kongo kırmızısı adsorpsiyonu için adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	126
Tablo 5.14. Fotokatalizörlerin indigo karmin boyasının fotokatalitik bozunmasında kinetik sabitleri.....	134

ÖZET

Anahtar kelimeler: Fotokataliz, Fotokatalizör, ZnO, Tanin, ZnFe_2O_4 , Ag_3PO_4 , Magnetik Özellik, Ag_2CrO_4 .

Bu çalışmada, çinko oksit esaslı yarıiletken fotokatalizörlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, farklı katkılama ve sentez metotları ile metal katkılı ve ZnO esaslı yarıiletken metal oksit yapıları sentezlenmiş ve fotokatalitik özellikleri araştırılmıştır. Çalışma beş ayrı kısım halinde yürütülmüştür.

İlk kısımda, farklı katkılama yöntemleri kullanılarak palladyum ZnO'ya katkılanmış ve XRD, FE-SEM ve DRS teknikleri ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve UV ışına altında fotokatalitik etkinlikleri karşılaştırılmıştır.

İkinci kısımda, ilk kısımda belirlenen en etkili katkılama yöntemi olan bor hidrür indirgeme metodu ile ZnO'ya Au, Ag ve Pd soy metalleri katkılanarak XRD, FE-SEM, DRS ve FMR teknikleri ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Kongo kırmızısı boyasının UV ışına altında fotokatalitik bozunması üzerine katkılanan soy metal türünün etkisi karşılaştırılmıştır.

Üçüncü kısımda, literatürde yer almayan tanin bazlı çinko ferrit/çinko oksit nano kompozit fotokatalizörler solvotermal yöntemle sentezlenmiştir. Görünür ışına altında ZnO'nun fotokatalitik etkinliği üzerine çinko ferrit ve tanin yapılarının etkisi araştırılmıştır.

Dördüncü kısımda, görünür ışık altında fotokatalitik açıdan aktif olan manyetik olarak ayrılabilen $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ fotokatalizörleri hazırlanarak indigo karmin boyasının bozunmasında kullanılmıştır.

Beşinci kısımda, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ plazmonik fotokatalizörler hazırlanarak görünür ışık altında indigo karmin boyasının bozunmasında fotokatalitik etkinlikleri incelenmiştir.

Çalışmalar sonucunda metal katkılı ve yarıiletken metal oksit ZnO fotokatalizörlerin daha pratik ve ucuz şekilde hazırlanıp, atık su arıtımında başarıyla kullanılabileceği görülmüştür. Ayrıca taninin ZnO'nun fotokatalitik aktivite üzerine olumlu sonuçlar gösterdiği de bulunmuştur. Magnetik malzemeler ile katkılanması ZnO'ya magnetik özellik kazandırılarak boya süspansiyonlarından kolaylıkla ayrılarak tekrar kullanılabilirliği de atıksu arıtımı uygulamalarında bir avantaj olarak düşünülmektedir. Gümüşün yüzey plazmonik rezonansı, ve Ag_2CrO_4 'ün düşük bant boşluğu enerjisi, ZnO'nun fotokatalitik performansını önemli ölçüde artırmıştır.

DEVELOPMENT AND APPLICATIONS OF METAL DOPED AND COMPOSITE ZnO NANOCATALYSTS

SUMMARY

Keywords: Photocatalysis, Photocatalyst, ZnO, Tanin, ZnFe_2O_4 , Ag_3PO_4 , Magnetic Properties.

In this study, it was aimed to develop zinc oxide based semiconductor photocatalysts. For this purpose, metal doped and semiconductor metal oxide ZnO structures were synthesized by different doping and synthesis methods and their photocatalytic properties were investigated. The study was conducted in four separate sections.

In the first part, palladium was doped into ZnO using different doping methods and characterized by XRD, FE-SEM and DRS techniques and their photocatalytic activities under UV irradiation were compared.

In the second part, noble metals such as Au, Ag and Pd were doped into ZnO by the borohydride reduction method and the photocatalysts were characterized by XRD, FE-SEM, DRS and FMR techniques.

In the third part, tannin-based Zinc Ferrite/Zinc Oxide nanocomposite photocatalysts which are not included in the literature were synthesized by solvothermal method. The effect of zinc ferrite and tanin structures on the photocatalytic activity of ZnO under visible radiation was investigated.

In the fourth part, magnetic $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, which are active under visible light, have been used for the degradation of indigo carmin dye.

In the fifth section, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ plasmonic photocatalysts were prepared and investigated for photocatalytic activity in the degradation of indigo carmin dye under visible light.

As a result of the studies, metal-doped and semi-conductive metal oxide ZnO photocatalysts could be prepared more cheaply and practically and successfully used in wastewater treatment. It was also found that the tannin showed positive results on the photocatalytic activity of ZnO. The addition of magnetic materials to ZnO is considered to be an advantage in applying wastewater treatment to re-usability by easily separating ZnO from its dye suspensions by imparting magnetic properties. The surface plasmonic resonance of silver, and the low band gap energy of Ag_2CrO_4 , significantly increased the photocatalytic performance of ZnO.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Çevresel kirlilik dünyanın gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerinde yaşanan en büyük sorunlardan biri haline gelmiştir. Özellikle tekstil, plastik ve kağıt gibi çeşitli endüstriler önemli ölçüde toksik özellik gösteren fazla miktarlarda organik boya ve kirleticileri ihtiva eden atık suları çevreye bırakmaktadır. Bu nedenle endüstriyel atıkların bulundukları ortamların temizlenmesinde sedimantasyon, pıhtılaşma veya adsorpsiyon gibi geleneksel yöntemler kullanılmaktadır. Ancak, bunlardan bazılarında miktarın çok iyi ayarlanmasında karşılaşılan güçlükler, bazılarında maliyetin yüksek olması ve en önemlisi “ikincil kirleticiler”, oluşturmaları nedeni ile kalite standartlarının gereğini karşılamamaktadırlar. Dolayısıyla, endüstriyel atıklarda bulunan canlılara zarar veren kirleticilerin giderilmesi için etkin metot ve maddelere ihtiyaç bulunduğundan, etkin alternatif çözüm yöntemlerinin ortaya konması ve yeni malzemelerin sentezlenmesi, üzerinde en çok çalışılan konulardan bir tanesi olmuştur [1, 2].

Gelişmiş oksidasyon proseslerinin (AOP) organik kirleticilerin giderilmesi için etkili bir yöntem olduğu bilinmektedir. AOP, ozon, hidrojen peroksit, UV ışığı, Fenton reaktifi, fotokatalizör vb. kombinasyonu ile yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olan hidroksil radikallerini üreten kimyasal su arıtım yöntemleridir. Bu yöntemler arasında son yıllarda en etkin alternatif yöntemin “fotokataliz” olduğu belirlenmiştir [3]. Bu yöntem, UV veya görünür ışığı kullanılarak aktif hale getirilmiş bir yarı iletken ile atık sulardaki zararlı maddelerin bulundukları ortamda “parçalanarak” zararsız ürünlere (su, karbondioksit, mineral tuzlar) dönüşmesini içermektedir. Fotokataliz, yarı iletken metal oksit yüzeyi üzerinde, en az iki eş zamanlı reaksiyonla oluşan bir fotokimyasal reaksiyonu içerir. Fotokataliz sırasında, ilk tepkime, yarı iletkenin UV/görünür ışığın yarıiletken tarafından absorplanması ile başlar. Işın etkisi ile fotokatalitik aktivite gösterecek olan maddenin elektronları uyarılmaktadır.

Elektriksel iletkenlik, atomun değerlik bandında bulunan elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşur. İletken maddelerde bu iki bant birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı mevcut olup, “band boşluk” enerjisi (E_b) olarak tanımlanır. Elektronun aşması gereken bant boşluk enerjisinin çok büyük olmasından dolayı, elektronların bir banttan diğerine geçmesi oldukça zordur. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir [3, 4].

Bir yarıiletken olan metal oksit (ZnO vb.) bant boşluk enerjisine eşit veya ondan daha büyük fotonik enerjili ışık, dolu olan değerlik bandından boş olan iletkenlik bandına bir elektronu uyarabilir. Günümüzde en çok kullanılan ve incelenen fotokatalizörler arasında titanyum dioksit (TiO_2) ve çinko oksit (ZnO) yer almaktadır. Yapılan çalışmalar atıksu arıtımında fotokatalizör olarak ZnO’nun daha etkili olduğunu göstermiştir. Çünkü ZnO daha etkili bir şekilde radikal oksijen türlerini üretir ve yüksek mineralizasyon tepkime oranlarına ve yüksek yüzey reaktivitesi olan daha fazla sayıda aktif bölgelere sahiptir. ZnO, TiO_2 ’den 10-100 kat daha yüksek elektron hareketliliğine sahip olduğu için TiO_2 ’ye kıyasla elektriksel direnci daha düşük, elektron transfer etkinliği ise daha yüksektir. Buna ek olarak, bir fotokatalizör olarak ZnO, daha düşük maliyet ve daha fazla ışık kuantumu absorbe etme avantajlarına sahiptir. Fakat ZnO görünür ışığa altında aktivitesini engelleyen geniş bant boşluk enerjisine (~ 3.37 eV) sahip olduğu için sadece UV ışığa ile aktif hale gelen bir katalizördür. Ayrıca ZnO’nun ışığa ile uyarılan elektronlarının iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşme oranının yüksek olması düşük kuantum verimliliğine yol açarak fotokatalitik aktivitesini de düşürür. Yarı iletkenlerde ışığa sonucu oluşan elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesinin engellenmesi ya da bu sürecin geciktirilmesi fotokatalizör verimliliğini arttırmada çok önemlidir [5, 6]. Fotokatalitik verimliliğin etkili bir şekilde uygulanabilirliğinin azaldığı bu durumlarda fotokatalitik aktivitenin artırılabilmesi için pek çok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır. Bunlardan bazıları; geçiş metalleri veya soymetallerle katkılama ve ametallerle modifikasyondur [7, 8].

Ek olarak, ZnO'nun ZnO-Fe₂O₃, ZnO-WO₃, ZnO-SnO₂, AgBr-ZnO ve Ag₂S-ZnO gibi diğer yarıiletken oksitlerle oluşturduğu kompozit çiftlerinin de fotokatalitik aktivitelerinin ZnO'ya göre daha yüksek olduğu yapılan çalışmalar sonucu rapor edilmiştir [8, 9].

Artık son yıllarda, “görünür bölge” ışınları ile çok etkin bir şekilde fotokatalitik aktiviteye sahip yarı iletkenlerin sentezlenerek uygulanması oldukça popüler bir konu haline gelmiştir. Çünkü yarıiletken bir malzemenin çok geniş bir yelpazede fotokatalitik etki gösterebilmesi için sadece UV ışının kullanılması, fotokatalizin ekonomik ve uygulanabilir bir yöntem olmasını engellemektedir. Güneşten gelen ışınların çok büyük bir payının “görünür bölge ışınları” olduğu düşünülürse, bu ışınlarla etkin bir fotokatalitik aktivite gösterecek yarı iletkenlerin elde edilmesi, bu sorunu da ortadan kaldıracaktır. Bu amaçla, güneş spektrumunun daha iyi kullanılması yönünde ZnO'nun bant aralığını azaltmak, etkili ZnO esaslı fotokatalizörlerin geliştirilmesinde en önemli hedeflerden biri haline gelmiştir. Bu nedenle şimdiye kadar, ZnO'nun bant aralığını daraltmak için çok sayıda yöntem kullanılmış ve ışık absorpsiyon spektrumu daha düşük enerjili bölgeye kaydırılmıştır. Yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjisi, geçiş metalleri ve ametallerin katkılanmasıyla veya diğer yarı iletken materyallerle kompozit oluşturarak ayarlanabilir. Görünür ışıkla çalışan ZnO esaslı fotokatalizörleri hazırlamak için en etkili stratejilerden biri, dar bant aralıklı yarı iletkenleri ZnO ile birleştirmektir [10–13].

Bu çalışmanın amacı; çevre kirliliğine neden olan, toksik özellik gösteren fazla miktarlarda organik boya ve kirleticileri ihtiva eden atık suların arıtımında bilinen en etkin yöntem olan fotokataliz işleminde kullanılan ZnO esaslı fotokatalizörlerinin fotokatalitik özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmaların gerçekleştirilmesidir. ZnO geniş bant boşluk enerjisine (~3.37 eV) sahip olduğu için sadece UV ışına ile aktif hale gelen bir katalizördür. Bu çalışmada öncelikle UV ışına altında ZnO'nun fotokatalitik etkinliğini artırmaya yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Farklı indirgeme metotları kullanılarak ZnO'ya palladyum katkılama ile UV ışına altında ZnO'nun fotokatalitik etkinliği artırılmıştır.

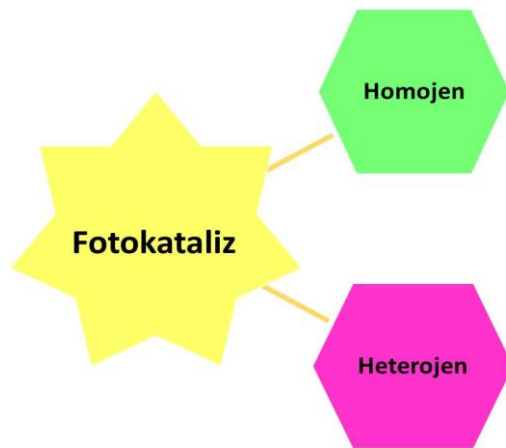
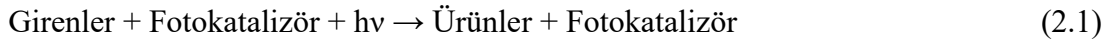
Böylelikle en etkili ve kolay katkılama yönteminin belirlenebildiği bu çalışma ZnO'nun fotokatalitik açıdan daha aktif hale gelebilmesi için farklı metallerle katkılanma çalışmalarına ışık tutabilir. Bu çalışma ile farklı soymetaller ile ZnO'ya katkılama yapılarak UV ışına altında fotokatalitik etkinlikleri karşılaştırılmış ve organik kirleticilerin çok kısa sürede parçalandığı bulunmuştur. Güneş enerjisi sadece %5 oranında UV ışık ve %45 oranında görünür ışık içermektedir. Buna bağlı olarak, çinko oksidin UV bölgedeki etkinliğinin görünür spektral aralığa kaydırılmasının fotokatalitik reaksiyonlarda güneş enerjisinin verimli kullanımı açısından olumlu olacaktır. Bu nedenle bu tez çalışması ile görünür ışıktaki aktif ZnO esaslı fotokatalizörlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Düşük bant boşluğuna sahip ZnFe_2O_4 , Ag_3PO_4 ve Ag_2CrO_4 bileşiklerin ZnO ile nanokompozitleri hazırlanarak ZnO hem görünür ışıktaki aktif hale getirilmiş hem de manyetik özelliğe sahip ZnFe_2O_4 ve Ag_3PO_4 ile manyetik özellik kazandırılarak bulunduğu boya süspansiyonlarından kolaylıkla ayrılarak atıksu arıtımı uygulamalarında önemli bir avantaj olan ek ayırma işlemlerine gerek duyulmaması ve tekrar kullanılabilirlik özelliği kazandırılmıştır. Ayrıca, bu tez çalışması ile ZnO'nun fotokatalitik aktivitesi üzerine olumlu sonuçlar gösteren ve yapısında bol miktarda fenolik birimler bulunduran tanin moleküllerinin, çevre kirleticilerin giderilmesinde yüksek etkili tanin bazlı manyetik fotokatalizörler geliştirmek için iyi bir destek görevi gören yeni bir materyal olduğu önerilmiştir.

Bu çalışmada ZnO mikrodalga-hidrotermal metoduyla sentezlenmiştir. Fotokatalitik aktivitesini artırmak amacıyla palladyum metali (Pd) ile katkılama işlemi mikrodalga, foto-indirgeme ve sodyum bor hidrür (NaBH_4) ile indirgeme metodu olmak üzere üç farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Literatürde yer almayan bu katkılama işlemlerinin etkinlikleri karşılaştırılmış ve kongo kırmızısı boyasının UV ışına altında parçalanması tepkimesinde ZnO'nun fotokatalitik aktivitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Sonrasında ise belirlenen en etkili katkılama yöntemi olan NaBH_4 ile indirgeme metodu ile ZnO'ya Pd metali dışında gümüş (Ag) ve altın (Au) metali de katkılayarak UV ışığı varlığında, kongo kırmızısının bozunması üzerine Au, Ag ve Pd katkılı ZnO fotokatalizörlerin etkisi karşılaştırılmıştır.

Üçüncü çalışmada ise hem görünür ışığa altında aktif olan hem de magnetik olarak ayrılabilen $\text{ZnO}/\text{Tanin}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ fotokatalizörleri sentezlenmiş ve indigo karmin boyasının parçalanması üzerine etkisi incelenmiştir. Literatürde olmayan fotokatalitik işlemlerde kullanılmayan, kolay temin edilebilen tanin molekülünün grafene alternatif olarak kullanılması ve fotokatalitik aktiviteye olan etkisi incelenmiştir. Dördüncü çalışmada, ZnO , magnetit (Fe_3O_4) ile katkılanarak ZnO 'ya manyetik özellik kazandırılmıştır. Daha sonra yine görünür ışığa altında aktif olan ve son zamanlarda çok kullanılan gümüş fosfat (Ag_3PO_4), ZnO 'ya katkılanarak nanokompozit fotokatalizörler hazırlanarak kongo kırmızısı boyasının fotokatalitik bozunma reaksiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Son çalışmamızda ise görünür ışığa altında aktif $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ plazmonik fotokatalizörler hazırlanarak indigo karmin boyasının fotokatalitik bozunma reaksiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir.

BÖLÜM 2. FOTOKATALİZ VE FOTOKATALİZÖRLER

Fotokataliz foton enerjisi ile aktif hale gelmiş bir yarıiletkenin atık sularda bulunan zararlı maddelerin bulundukları ortamda “parçalanarak” su, karbondioksit ve mineral tuzlara dönüşmesini içeren bir prosestir. Fotokatalizör ise kimyasal tepkimeleri kolaylaştırmak, ve hızlandırmak için foton enerjisini kullanan yarı iletkenlere denir. Fotokataliz, tepkime ortamı açısından homojen ve heterojen sistemler olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde, fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir. Heterojen fotokataliz normal olarak katı/sıvı veya katı/gaz ara yüzeyinde, gaz faz, sulu çözelti veya saf organik sıvı faz gibi değişik ortamlarda etkili olabilirler. Heterojen fotokataliz, bir fotokatalizör tarafından ultraviyole (UV) veya görünür ışığın absorbe edilmesiyle kimyasal tepkime oranını artırır [14,15]. Bu şu şekilde ifade edilebilir:

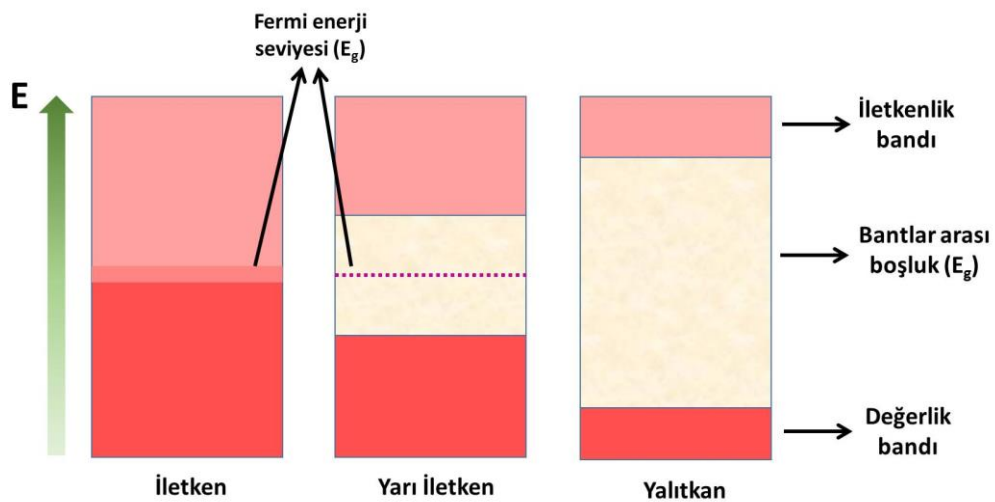


Şekil 2.1. Fotokatalizin sınıflandırılması

Fotokataliz işlemini gerçekleştirmek için dikkate alınması gereken iki önemli unsur vardır; a) yarıiletken (fotokatalizör) ve b) ışık kaynağı (UV/görünür ışık).

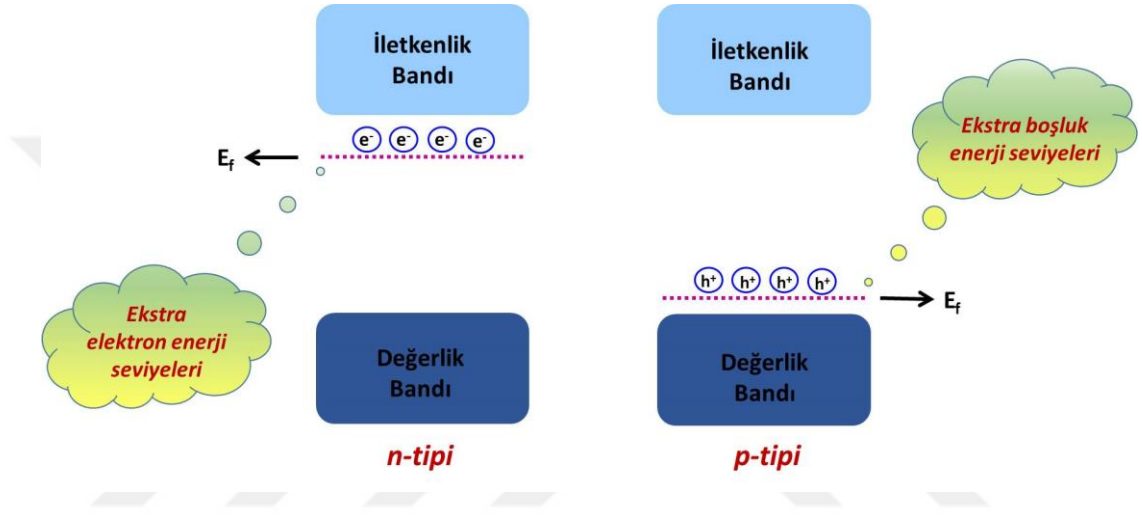
2.1. Fotokatalizörler/Yarıiletkenler

Yarıiletken metal oksitler heterojen fotokatalizörler olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yarıiletkenler, elektrik iletkenliği bakımından, iletken ile yalıtkanlar arasında kalmaktadır. Normalde yalıtkan halde olan bu maddeler ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında değerlik elektronları serbest hale geçerek iletken hale gelirler. Bu dış etki veya etkilerin ortadan kalkması durumunda ise yalıtkan hale geçerler. Bir katı maddenin elektronik bant yapısı, katı içindeki bir elektronun sahip olabileceği enerji aralığını ve bulunamayacağı enerji aralıklarını tanımlar (bant boşlukları veya yasak gruplar). Bant teorisi, atomların veya moleküllerin büyük periyodik bir kafesindeki bir elektron için izin verilen kuantum mekanik dalga fonksiyonlarını inceleyerek bu bantları ve bant boşluklarını türetir. Maddelerin iletken, yalıtkan veya yarıiletken olarak sınıflandırılmasında enerji bantları arasında yer alan bant boşluğu etkindir. Yalıtkan, yarıiletken ve iletken maddeler için enerji bantları Şekil 2.2.'de verilmiştir. Yalıtkanlarda enerji bant aralığı çok geniştir, değerlik bandından iletkenlik bandına elektron geçişi olmaz ve iletkenlik sağlanamaz. Bir iletkende ise durum yalıtkanların tam tersidir. Yani değerlik bandı ile iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda oldukları için değerlik elektronların çoğu harici bir enerji uygulanmaksızın iletkenlik bandına geçebilir. Yarıiletken bir maddenin enerji aralığı; yalıtkana göre daha dar, iletkene göre ise daha geniştir [7, 16–19].



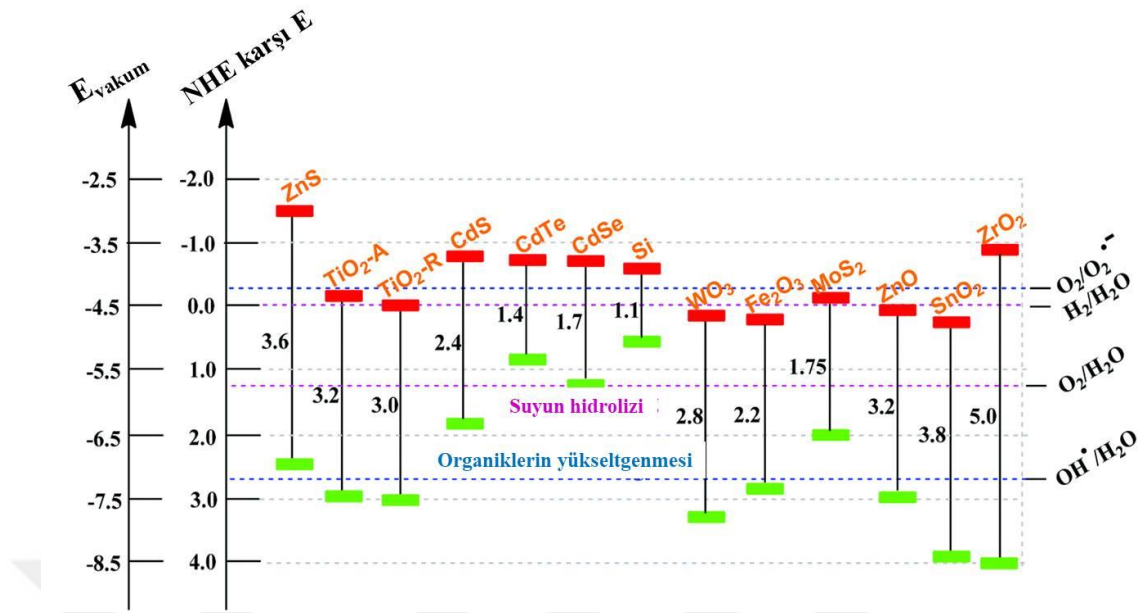
Şekil 2.2. İletken, yarı iletken ve yalıtkan enerji bant seviyeleri [7]

Şekil 2.2.'de gösterildiği gibi bant boşluğunun ortasında yer alan enerji seviyesi fermi enerji seviyesi, E_f , olarak adlandırılır. Fermi enerji seviyesi, yarı iletkenlerin sentez sürecinde yarı iletkene katkılanan katkı maddesinin türüne ve derişimine göre ya iletkenlik bandına ya da değerlik bandına yaklaşmaktadır. Katkılanan katkı maddesinin (genellikle geçiş metal iyonu ve az da olsa ametaller) türüne göre yarı iletkenler, n-tipi veya p-tipi yarı iletkenler olmak üzere sınıflandırılırlar. Bu iki tip yarı iletken için enerji aralıkları Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. n-tipi ve p-tipi yarı iletkenlere ait enerji seviyeleri [7]

Yarıiletkenlerde elektronlar ısı, elektrik veya ışık gibi bir dış etki ile değerlik bandından iletkenlik bandına geçerler. Elektronlar ışık etkisiyle bir banttan diğerine geçebiliyor ise bu tür yarıiletkenler fotokatalizör olarak adlandırılır. Işımaya maruz bırakılan yarı iletkenlerin, değerlik bandında (DB) bulunan elektronlar, bant boşluğu boyunca iletkenlik bandına (İB) geçer ve yarıiletkeni elektriksel olarak iletken hale getirir. Fotokatalizör tarafından absorbe edilen minimum foton enerjisi bant boşluğu enerjisi (E_g) olarak tanımlanır. Yaygın olarak kullanılan yarı iletkenlerin bant boşlukları ve bant seviyeleri Şekil 2.4.'de verilmiştir. Enerjinin kullanımı (güneş ya da UV ışığı) göz önüne alındığında, düşük bant boşluğu enerjisi daha çok tercih edilmektedir. Fakat düşük bant boşluk enerjisine sahip yarıiletkenler genellikle kararsızdırlar ve foto-anodik korozyon eğilimi göstermektedirler. p-tipi yarıiletkenlerin, bant boşlukları çok küçüktür ve çoğu ciddi kararlılık problemlerine sahiptir. Bu nedenle p-tipi yarıiletkenler fotokatalizör olarak nadiren kullanılırlar.



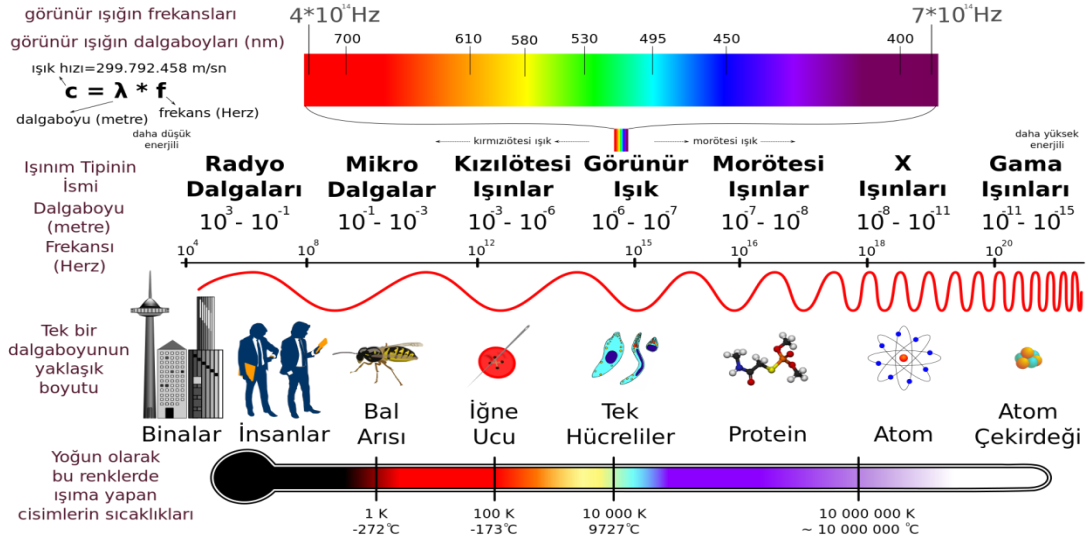
Şekil 2.4. Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjileri ve bant pozisyonları [20]

Genellikle n-tipi yarı iletken oksitler yüksek bant boşluk enerjileri nedeniyle yalnızca UV ışığını absorplayabilmelerine rağmen, foto-anodik korozyona karşı daha kararlıdır [7].

Şekil 2.4.'de gösterilen yarıiletkenler arasında yer alan bazı oksitler UV ve görünür ışık tarafından uyarılabilecek bant boşluk enerjisine sahiptirler ve değerlik bandının ve iletkenlik bandının redoks potansiyelleri bir dizi yükseltgeyici ve indirgeyici reaksiyonu başlatabilir. Bunun yanında, bazılarının sulu çözeltilerinin kararlılığı uzun süreli değildir. Örneğin kadmiyum sülfür (CdS) ve çinko sülfür (ZnS) gibi metal sülfür yarıiletkenleri foto-anodik korozyona maruz kaldığı için kararsızken, görünür ışığı absorplayabilen hematit (α -Fe₂O₃) fotokatodik korozyona maruz kaldığı için kararsızdır. Tungsten oksit (WO₃) görünür bölgede aktif bir yarıiletkenidir ama fotokatalitik açıdan TiO₂ ve ZnO'dan daha az aktiftir [20, 21].

2.2. Işık

UV ışını, dalga boyu gama ışınları ve görünür ışık aralığı (100-400 nm) arasında, enerjileri 3 eV'den 124 eV'ye değişen elektromanyetik ışımalardır (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. Elektromanyetik spektrum [22]

Bir fotonun enerjisi (eV'de) dalga boyu λ (m)'nin bir fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde verilir:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \times 6,24 \times 10^{-18} \quad (2.2)$$

Burada, h plank sabiti olup değeri $6,626 \times 10^{-34}$ J.s (Planck sabiti), c ışığın hızı olup, değeri $2,998 \times 10^8$ m.s⁻¹, $6,24 \times 10^{-18}$ ise Jolue biriminde elde edilen enerjiyi elektron volt'a (eV) dönüştürmek için kullanılan dönüşüm faktörüdür. Su arıtımına uygulanan heterojen fotokataliz için, sürecin genel etkinliğini etkileyen özellikler arasında dalga boyu, kuantum verimi, foton akı hızı ve UV ışınımı bulunur.

UV Işımanın Dalga Boyu (λ): Etkili bir arıtım için UV/TiO₂ veya UV/ZnO fotokatalizi UV dalgaboylarının yakınında (UV-A) yani $\lambda \leq 400$ nm olmasını gerektirir. Güneş ışınlarının sadece %3-5'i UV spektrumundadır. Güneş ışınlarını kullanarak fotokatalitik açıdan aktif hale gelebilmesi için TiO₂ veya ZnO'nun katkılama ya da kaplama ile dalga boyu aralığı genişletilebilir [15].

Kuantum Verimi: Fotokimyasal aktiviteyi tanımlamak için en sık kullanılan parametrelerden biri, kuantum verimidir.

Fotokataliz tepkimelerinde fotokatalizör tarafından absorplanan foton başına fotokatalizör yüzeyinde oluşan radikallerin sayısı olarak tanımlanır [15].

Işınım/Işık yoğunluğu: Küçük bir yüzeye gelen dalga boyunun ışın enerjisi olarak bilinir ve incelenen nokta ile elemanın alanı arasındaki ilişkiyi içerir. Bu özelliği ifade eden ortak birim Wm^{-2} 'dir [15].

2.3. Yarıiletkenlerin Fotokataliz Mekanizması

Bir yarıiletken bant boşluğu enerjisine eşit veya daha fazla enerjili bir fotonu ($h\nu$) absorpladığında, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına uyarılır. Sonuçta, iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e^-_{IB}) değerlik bandında ise elektron boşluğu (h^+_{DB}) meydana gelir.

İletkenlik bandına uyarılan elektronlar indirgen, değerlik bandında oluşan elektron boşlukları ise yükseltgen reaktif olarak davranmaktadır. Bir yarı iletkende elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazla olduğu için yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk olarak etkileşime girecek olan elektron boşluklarıdır. OH^- iyonları ve H_2O molekülleri, yarı iletken yüzeyine en çok adsorplanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH^- ve H_2O gruplarının yarı iletkenin değerlik bandındaki elektron boşlukları ile hidroksil radikalini ($OH^\bullet$) oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür. Yarıiletkenlerde hidroksil radikalini ($OH^\bullet$) oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır [17, 23, 24]:

1. Değerlik bandı boşluklarının adsorblanan H_2O ya da yüzey OH^- grupları ile tepkimesi yoluyla;



2. Süperoksit ($O_2^{\bullet-}$) iyonundan H_2O_2 oluşumu yoluyla; yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletkenlik bandındaki elektronlar ile $O_2^{\bullet-}$ vermek üzere tepkimeye girer. Asidik koşullarda $O_2^{\bullet-}$ ile H^+ tepkimesinden hidrojen peroksit oluşur.



3. Oluşan yüksek oksitleyici özellikteki hidroksil radikalleri veya boşluklar ile (h_{DB}^+) kirliliklerin parçalanması;



Fotokatalitik tepkime, katalizör yüzeyinde gerçekleşen tepkimede, reaktantın katalizör yüzeyinde adsorplanması ile başlayıp, parçalanma olayı sona erinceye kadar devam eder [17, 23, 24].

2.4. Fotokatalitik Aktiviteye Etki Eden Faktörler

Nitelik ve nicelik açısından, fotokataliz prosesini etkileyen çok sayıda parametre vardır; ve sonuç olarak prosesin genel performansını belirler. Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi; yarıiletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu, kristal boyutu ve kristal türü, ilave edilen metal/ametale iyonunun türü, miktarı ve bunlardan oluşan oksitler, uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama süresi, sıcaklık, çözeltideki boya derişimi, ve pH gibi birçok faktörden etkilenmektedir.

Katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorplanan miktarı, elektron ve boşlukların yeniden birleşmesi ve katalizör yüzeyindeki “aktif kısımların” azlığı veya fazlalığı tüm bu faktörler ile ilişkilendirilir.

Yüzey alanı ve partikül boyutunun etkisi: Partikül boyutu küçük dolayısıyla yüzey alanı büyük olan yarıiletkenlerde, değerlik bandının seviyesi değişmeden kalırken, iletkenlik bandının enerji seviyesi normalden daha yüksek bir değere ulaşmaktadır. Tanecik boyutu arttıkça bant boşluk enerjisi de buna bağlı olarak orantılı bir şekilde büyük olacağından yarı iletken, üzerine düşen ışığın çok az kısmını absorplayabilir. Ve sonuç olarak yarı iletkenin fotokatalitik etkinliği de son derece az olur. Deneysel çalışmalar tanecik boyutunun çok azalmasının da, fotokatalitik aktiviteyi her zaman artıracağı anlamına gelmediğini göstermiştir [19, 25].

Metal iyonu katkılanması: Fotokatalitik açıdan aktif olan bir yarıiletkenin bir başka faz ile temas etmesi durumunda, yarıiletkenin yük dağılımında hareketlenmeler meydana gelmektedir. Yarıiletken ile temas ettiği faz arasında yük taşıyıcılarının transferi sırasında, yük yüzeye yakın bölgelerde birikip, tükenmesine bağlı olarak yarı iletkenin elektronik bant potansiyeli değiştirmektedir. Sonuçta, bantlar yukarı düzeye (iletkenlik bandı düzeyi) veya aşağı düzeye (valans bandı seviyesine) doğru yaklaşabilmektedirler [19, 25].

Katkılanan metalin miktarı da fotokatalitik aktivitede önemli rol oynamaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda yüksek derişimde metal iyonu katkısının fotokatalitik aktiviteyi düşürdüğü rapor edilmiştir. Bunun nedeni olarak metal iyonları fazlasının yarıiletken yüzeyindeki aktif bölgeleri azalttığı öne sürülmüştür. Uygun derişimlerde metal veya iyon katkısının en önemli avantajlarından biri de yarı iletkenin ışık absorpsiyon spektrumunu ultraviyole bölgeden görünür bölgeye (>400 nm) doğru genişletmesidir [7, 23].

Kirletici konsantrasyonunun etkisi: Bir yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesi parçalanacak kirletici miktarına da bağlıdır.

Belli bir konsantrasyona kadar, kirletici konsantrasyonu arttıkça parçalanma hızı artmakta, ancak belli bir konsantrasyondan sonra kirleticinin parçalanma hızında önemli bir azalma meydana geldiği belirlenmiştir [7, 23].

Fotokatalizör miktarının etkisi: Fotokatalitik tepkimelerde maksimum aktiveyi sağlayan katalizör miktarının belirlenmesi önemlidir. Yarıiletken yüzeyine gelen ışın fotonlarının tamamen absorplanabilmesini sağlamak ve gereksiz yere fazla miktarda yarıiletken kullanımından kaçınmak için, maksimum fotokatalitik aktivite sağlayan katalizör miktarının belirlenmesi gereklidir. Optimum katalizör miktarının belirlenmesi ortamdaki kirletici konsantrasyonuna bağlıdır. Katalizör ve kirletici moleküllerinin bir arada bulunduğu bir süspansiyonda gerçekleşecek bir fotokatalitik parçalama tepkimesinde katalizörün maksimum miktarının ne kadar olacağı, katalizörün sentez yöntemine, yüzey özelliklerine (tanecik boyutu, yüzey alanı vb) ve parçalanacak moleküllerin yapısına bağlıdır. Genellikle katalizör miktarı belli bir orana kadar arttıkça, kirleticilerin bozunma hızı da buna bağlı olarak artmaktadır. Belli bir orandan sonra katalizör miktarı arttıkça, süspansiyon içerisinde gönderilen ışın ile etkileşerek aktif hale gelen yarıiletken taneciklerinin yanında, ışın ile etkileşemeyen ve temel halde kalan tanecikler de olacağı için fotokatalitik parçalanma hızı yavaşlamaktadır [7, 23].

pH: Bu parametre fotokatalizörün yüzey yükünü doğrudan etkiler. Düşük pH değerlerinde (3-5), katalizör yüzeyi pozitif yükünü kademeli olarak artırır, negatif yüklü bileşikler için elektrostatik olarak daha cazip hale gelir ve sonuç olarak yüzey adsorpsiyon mekanizması için elverişli bir koşul getirir. pH, fotokatalizörün yüzey özelliklerini ve bileşiğin kimyasal formunu etkiler. Çözelti pH'ının kontrol altında tutulması fotokatalitik etkinliği olumlu etkilemektedir [19, 25].

Sıcaklık: Fotokatalitik tepkimelerin tepkime hızı, sistemin sıcaklığı değiştirildiğinde belirgin bir şekilde değişmez. Optimum sıcaklık aralığı 20°C ile 80°C arasında değişen fotokatalitik işlemlerde aktivasyon enerjisi sabittir. Bu, foton adsorpsiyonu ile fotokimyasal olarak başlatılan tepkime sıcaklıklarının tipik aralığıdır.

80 °C'nin üzerindeki sıcaklık artışının, toplam fotokatalitik proses için ters etki yaptığı rapor edilmiştir [19, 25].

Morfoloji: Fotokatalizörün genel fotokatalitik performansının kristalinite, faz, parçacık boyutu ve yüzey alanı gibi belirli parametrelere bağlı olduğu öne sürülmüştür. Fotokatalitik tepkimeler katalizörlerin yüzeyinde gerçekleştiğinden, katalizör yüzeyi üzerinde aynı anda meydana gelen tepkimelerin sayısını en üst düzeye çıkarmak için katalizörün en geniş yüzey alanına sahip olması istenir. Bu anlamda, nano boyutlu yarıiletken metal oksit fotokatalizörleri, cam, seramik karo vb. gibi yüzeylerde desteklenen yarıiletken metal oksit fotokatalizörlerinden daha çok tercih edilir [19, 25].

Su Moleküllerinin Etkisi: Yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesine su moleküllerinin önemli bir etkisi vardır. Fotokataliz ortamında bulunan su molekülleri, yarı iletkenin ultraviyole ışınları ile etkileşmesinin hemen ardından, yükseltgen olarak etki yapacak olan hidroksil radikallerini oluşturmak üzere yüzeyden ayrılır.

Hemen ardından yarıiletken yüzeyine adsorplanan kirletici moleküllerinin tam bir mineralizasyona uğrayacağı parçalanma tepkimesi gerçekleşir. Yarıiletkenin yüzeyine adsorplanarak bağlanacak olan su moleküllerinin olmadığı bir reaksiyon ortamında, yükseltgen olarak davranıp kirletici moleküllerinin parçalanarak zararsız ürünlere dönüşümünde önemli rol oynayan hidroksil ve/veya peroksit radikallerinin oluşumu söz konusu olmayacaktır. Bunun etkisiyle de, fotokataliz tepkimesi önemli ölçüde yavaşlayacaktır. Fotokataliz tepkimelerinde, yarıiletkenin gerek tanecik olarak, gerekse ince bir film şeklinde kullanılmasında, yarıiletken yüzeylerinin hidrofilik özellik kazanması önemli bir rol oynamaktadır [19, 25].

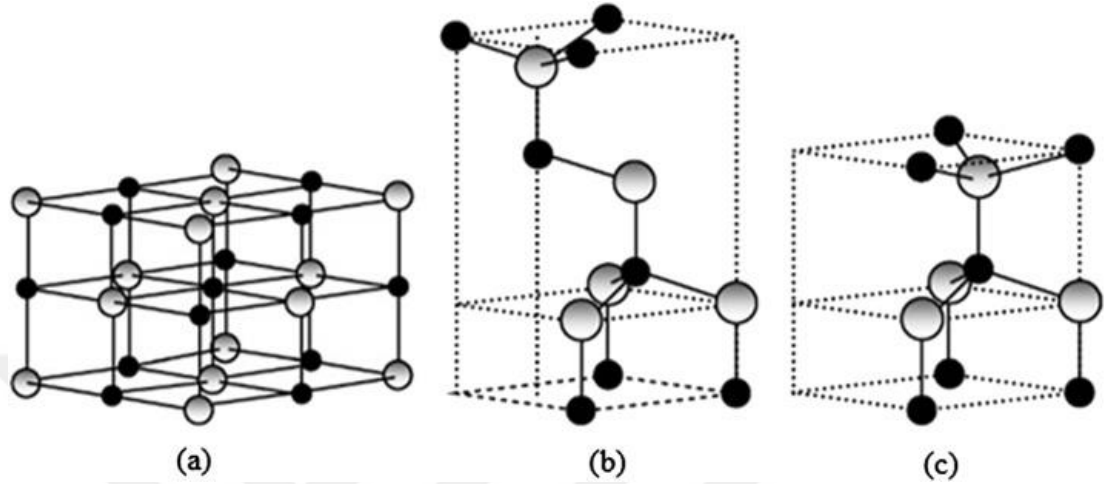
BÖLÜM 3. ÇİNKO OKSİT FOTOKATALİZÖRLER

Günümüzde fotokatalizör alanında ZnO, ultraviyole bölgede doğrudan ve geniş band aralığı, güçlü oksidasyon kabiliyeti, iyi fotokatalitik özellik ve yüksek serbest eksiton bağlanma enerjisi gibi benzersiz özelliklerinden dolayı etkili ve önemli bir aday olarak ortaya çıkmıştır. ZnO'nun beyaz hekzagonal kristali veya çinko beyazı olarak bilinen beyaz tozdan oluştuğu iyi bilinmektedir. ZnO, wurtzit yapıda (Şekil 3.1.(c)) yani GaN ile aynı şekilde kristalleşir, buna karşın ZnO, büyük yığın halinde tek kristaller halinde bulunur. Önemli bir yarı iletken malzeme olan ZnO, katalizör, kauçuk ve boya endüstrisinde, seramiklerde, varistorlarda, gübrelerde ve kozmetikte yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat, ZnO'nun foto elektrot olarak yaygın şekilde kullanılmasına en bariz engel, n-tipi ZnO kristallerine bağlı olarak elektriksel iletkenliğinin kontrol edilememesidir. Bu yüzden, günümüzde hassas, kontrol edilebilir nanokristal özelliklere sahip ZnO'nun gelişimi ilgi uyandırmaktadır.

3.1. Yapısı

ZnO, kaya tuzu (rocksalt), wurtzit veya kübik (çinko blend) olmak üzere üç farklı kristal formuna sahiptir. ZnO'nun kaya tuzu yapısı yüksek basınç altında üretilebilir, bu nedenle bu yapıdaki ZnO oldukça nadirdir. ZnO wurtzit yapısı, üç yapı arasında en yüksek termodinamik kararlılığa sahip ve en yaygın olanıdır. ZnO, ortam basıncında ve sıcaklığında hekzagonal wurtzit kristal yapısına sahiptir ve iki örgü parametresi, a ve c değerleri sırasıyla 0,3296 nm ve 0,52065 nm'dir. Wurtzit ZnO'nun, hekzagonal-yakın alt paket kafesleri oluşturan atomlardan oluştuğu ve alternatif olarak c-ekseni boyunca istiflendikleri gözlemlenmektedir. Bu durumda, her bir Zn^{2+} alt kafesi dört Zn^{2+} iyonu içerir ve dört O^{2-} iyonuyla çevrilidir ve tam tersi bir tetrahedronun kenarlarında koordine edilmiştir. Bu tetrahedral koordinasyon, ZnO wurtzit kristalinde piezoelektriklik ve spontan polarizasyonun etkisini indükleyen hekzagonal eksen boyunca kutupsal simetri oluşturmaktadır.

Polarizasyon etkisi, ZnO nano yapılarının sentez işlemi sırasında kristal büyümeyi etkileyen başlıca faktörlerden biridir. Şekil 3.1. gölgeli gri ve siyah küreleri sırasıyla Zn ve O atomlarını göstermektedir [26].



Şekil 3.1. ZnO'nun (a) kaya tuzu (kübik), (b) çinko blend (kübik) ve (c) wurtzit (altıgen) yapı modelleri [26]

3.2. Özellikleri

ZnO, oda sıcaklığında 60 meV'lik eksiton bağlama enerjisine sahip geniş bant aralıklı bir yarıiletkenidir. ZnO'nun elektriksel, optik ve manyetik özellikleri, nano ölçekte ZnO kullanılarak değiştirilebilir veya geliştirilebilir. ZnO, canlı organizmalarla uyumlu olduğu için çevre dostu bir malzemedir. ZnO, çevresel kirleticilerin parçalanmasında ve mineralizasyonunda dikkat çekmektedir. ZnO, TiO_2 (3,2 eV) ile hemen hemen aynı bant boşluğu enerjisine sahip olduğundan, fotokatalitik yeteneğinin de TiO_2 'ye benzer olması beklenmektedir. Ayrıca, ZnO, TiO_2 'ye kıyasla nispeten daha ucuzdur, bu nedenle, TiO_2 'nin kullanımı, büyük ölçekli su arıtma işlemleri için ekonomik değildir. ZnO'nun en büyük avantajı, bazı yarıiletken metal oksitlerden daha geniş bir güneş yelpazesi ve daha fazla ışık kuantumu emme kabiliyeti olmasıdır. ZnO'nun en büyük dezavantajları ise geniş bant boşluğu enerjisi ve fotokorozyonudur. ZnO'nun ışık absorpsiyonu, geniş bant enerjisinden dolayı görünür ışık bölgesinde sınırlıdır. Ayrıca foton ile etkileşerek oluşan yük taşıyıcılarının hızlı bir şekilde yeniden birleşmesi dolayısıyla düşük fotokatalitik etkinliğe neden olur [26–28].

3.2.1. Mekanik özellikleri

Tipik olarak ZnO nispeten düşük bir sertliğe sahip olup, sertliği farklı girintilerde 4 ila 5 GPa arasında değişmektedir. ZnO yapısına girinti, eksiton lüminesansının önemli miktarda söndürülmesine neden olacaktır. Daha önce görüldüğü gibi ZnO'nun kristal yönü de farklı mekanik özelliklere neden olur. a-eksen odaklı dökme ZnO, c-eksenli ZnO'ya kıyasla 2GPa daha düşük sertliğe sahiptir [26–28].

3.2.2. Elektriksel ve optik özellikleri

ZnO, 3,37 eV bant boşluk enerjisine ve geniş eksiton bağlanma enerjisine sahip iyi elektro-optik özellikleri ve yüksek elektrokimyasal kararlılığı olan bir yarı iletkenidir. ZnO, kimyasal olarak, termal olarak ve yüksek enerji radyasyonunda çok karardır. n-tipi ZnO geniş bant aralığı ve yüksek elektron mobilitesine sahiptir. Böylelikle, ZnO, alan emisyon cihazları gibi yüksek gücü olan elektronik cihazlarda özellikle kullanılmıştır. Buna ek olarak, modifiye ZnO da optoelektronik aygıtların çeşitli tipleri için saydam iletken elektrot olarak kullanılmıştır. ZnO'da üretilen elektron ve boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesi UV ışığı üretir. Böylece, ZnO kısa dalga boyunda optoelektronikler için kullanılmıştır [26–28].

3.2.3. Lüminesans ve kafes dinamiği özellikleri

ZnO'nun lüminesans özellikleri, fotolüminesans spektrofotometresi (PL) kullanılarak karakterize edilebilir. ZnO nanoyapı tarafından sergilenen tipik PL spektrumları UV-emisyon bölgesi ve geniş görünür emisyon olan iki bölgeden oluşur. Bu durumda, aynı zamanda derin seviye emisyonu olarak da adlandırılan UV emisyonu, elektron-boşluk çiftinin rekombinasyonu veya bant-bant rekombinasyonu ile ilişkilendirilir. Eğer ZnO çok kristal ise, UV emisyonu çok yüksek olurdu. ZnO'daki görünür bölgedeki yeşil bandın kökeni, çeşitli safsızlıklara ve kusurlara atfedilir. Tek bir kristal wurtzit ZnO'nun kafes dinamiği Raman spektroskopisi analizi kullanılarak ölçülebilir. Mükemmel bir wurtzit ZnO kristalinde birim hücre başına 4 atom, 12 fonon moduna karşılık gelir [26–28].

3.2.4. Termal özellikleri

ZnO'nun termal özellikleri arasında termal genleşme katsayısı, ısı iletkenliği ve özgül ısı bulunur. Bir malzemenin ısı genleşme katsayısı, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kafes deformasyonudur. ZnO, 300 K'de a-ekseninde $\alpha = 4,31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ve c ekseninde $\alpha = 2,49 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 'de termal genleşme katsayılarına sahiptir. Termal iletkenlik, bir malzemenin ısı iletme kabiliyeti olarak tanımlanır. Bir ZnO malzemede termal iletkenliği etkileyen faktörler, diğer yarıiletkenlerde olduğu gibi ZnO'nun çok sayıda nokta kusuru içermesiyle ilgilidir. Tipik termal iletkenlik değerleri 0,6 - 1 W $\text{cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ aralığındadır. Özgül ısı, malzeme birim kütlesi başına ısı kapasitesidir. Aslında, bir malzemenin özgül ısısı, kafes titreşimleri, serbest taşıyıcılar ve bir materyal içindeki kusurların varlığından etkilenir. Sabit basınçta ZnO'nun özgül ısı kapasitesi $C_p = 40,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 'dir [26–28].

3.3. Fotokatalitik Bozunma Mekanizması

3.3.1. Fotokataliz

Fotokataliz terimi fotokimya ve katalizör birleşiminden meydana gelir. Fotokataliz, ışık ve katalizörün bir kimyasal reaksiyonu meydana getirmek veya hızlandırmak için gerekli olduğuna işaret eder. Diğer bir deyişle, fotokataliz “bir katalizör varlığında, bir fotokimyasal reaksiyonun hızlandırılması” olarak tanımlanabilir. Bu tanım, fotosensitizasyon olarak adlandırılan başka bir kimyasal tür tarafından ışığın ilk absorpsiyonunun bir sonucu olarak fotokimyasal bir değişikliğin meydana geldiği prosesi kapsar. Sonuç olarak, heterojen fotokataliz, bir katalizörün yüzeyinde oluşan fotokimyasal reaksiyonları içermektedir.

3.3.2. Fotokataliz mekanizması

İdeal bir fotokatalitik proste organik kirleticiler, ZnO yarıiletkeni ve oksijen veya hava gibi reaktif oksitleyici türlerin varlığında karbon dioksit (CO_2), su (H_2O) ve mineral asitlere ayrışır.

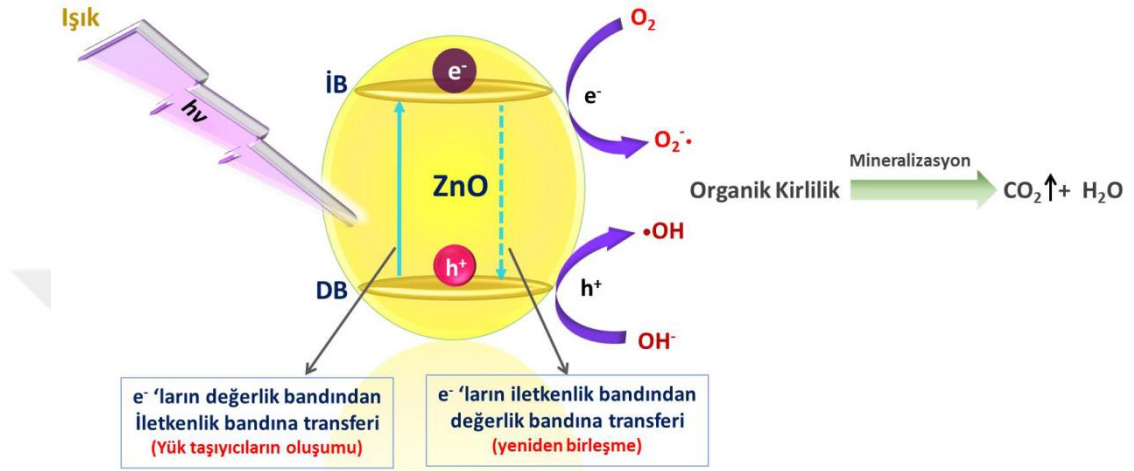
Fotokatalitik reaksiyonlar, ZnO yarıiletkeninin, bant boşluğu enerjisinden daha büyük enerjiye sahip fotonları absorpladığı zaman başlar. Bu şekilde, foton ile uyarılmış elektron, değerlik bandından (VB) iletkenlik bandına (CB) geçerek, ZnO'nun yüzeyinde pozitif bir boşluk (h_{DB}^+) ve elektron (e_{IB}^-) oluşturmaktadır.



Değerlik bandındaki foton ile uyarılmış elektronların iletkenlik bandındaki foto uyarılma oluşan boşluklar ile birleşeceği ve ısı şeklinde dağılacığı unutulmamalıdır.

Bu nedenle, elektron toplayıcı olan oksijenin varlığı süperoksit radikallerini ($O_2^\bullet$) oluştururken elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşme süresini uzatır. h_{DB}^+ ile OH^- arasındaki reaksiyon hidroksil radikallerinin oluşumuna neden olabilir. Hidroksil radikali, organiklerin kısmen veya tamamen mineralizasyonuna yol açan son derece güçlü, seçici olmayan bir yükseltgeyicidir ($E^0 = +3.06$ V). Fotokatalizdeki boşluğun yüksek yükseltgenme potansiyeli de, eşitlik (3.6)'da gösterildiği gibi, organik maddenin reaktif ara maddelere, doğrudan oksidasyonunu sağlar [26, 29].

Süperoksit radikalleri ayrıca hidroperoksil radikal ve daha sonra H_2O_2 üretmek üzere protonlanır. $HOO\bullet$ radikali aynı zamanda, yeniden birleşme işlemini daha da geciktiren iletkenlik bandı elektronlarını yakalamak için elektron toplayıcı olarak işlev görür. Genel fotokataliz mekanizması Şekil 3.2.'de gösterilmiştir [26, 29].



Şekil 3.2. Fotokataliz olayının şematik gösterimi

3.4. Fotokatalitik Performansı Artırmak İçin Stratejiler

Foton ile uyarılma sonucu oluşturulan boşluk (h_{DB}^+) ve elektronun (e_{iB}^-) yeniden birleşmesi yarıiletken fotokatalizindeki en büyük dezavantajdır. Bu yeniden birleşme, kuantum verimini düşürür ve enerji israfına neden olur. Bu nedenle, etkin fotokatalizi sağlamak için e^-h^+ çiftinin birleşme işlemi engellenmelidir.

Metal katkısı ile elektronlar ve boşluklar arasındaki yük ayrımı artırılarak yeniden birleşme problemine karşı koyulabilir. Buna ek olarak, katkı maddeleri, fotokatalitik sistemi devre dışı bırakan elektron-boşluk yeniden birleşme oranını azaltarak elektronları yakalayabilir. Ayrıca, hidroksil radikallerinin ve reaktif oksijen türlerinin oluşumu, büyük ölçüde yük ayırma verimliliğinin de artırılması sonucu artacaktır. Genellikle, katkı maddesinin konsantrasyonu ve iyon yükü, sentez yöntemi ve çalışma koşulları, metal katkılı yarıiletkenin fotokatalitik aktivitesini önemli ölçüde etkiler. ZnO içine katılan farklı katkı türleri anyonik, katyonik, nadir toprak elementleri ve çift yarıiletken katkılama başlıkları altında incelenecektir [26, 29, 30].

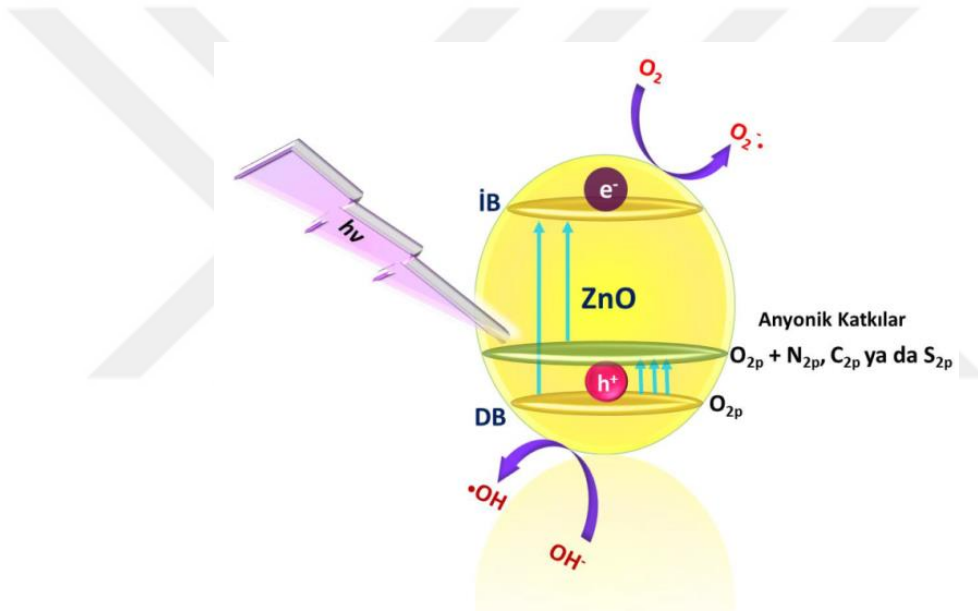
3.4.1. Anyonik katkılama

Yapılan çalışmalarda anyonik katkılı ZnO fotokatalizörün saf ZnO'ya kıyasla arttırılmış fotokatalitik performans sergilediği gösterilmiştir [27]. N-ZnO sisteminde, ZnO'nun değerlik bandının maksimumunun üstünde izole N 2p seviyelerinin varlığı, görünür ışığı absorplama yeteneğini arttırmıştır. Bu yüzden foton ile oluşturulan elektron-boşluk çiftleri, N 2p düzeyleri ve Zn 3d iletkenlik bandı arasında bulunur. Buna ek olarak, N-ZnO sistemindeki daralan band aralığı, yük taşıyıcılarının, yani elektron ve boşluğun, görünür ışığa altında foto-uyarılması için daha az enerji gerektirir. Öyle ki, fotonun uyarması ile oluşan elektronlar, sonrasında hidroksil radikallerine dönüştürülen süperoksit radikallerini üretmek için yüzeyde adsorbe olan oksijen ile tepkimeye girebilir. Bu arada, h_{DB}^+ , hidroksil radikallerini oluşturmak için adsorbe edilmiş hidroksil anyonu ile reaksiyona girer. Bu O_2^- ve OH^- organik kirleticilerin fotokatalitik parçalanmasında kullanılır. Reaksiyon mekanizması aşağıda özetlenmiştir:



Literatürde C katkılı ZnO'nun fotokatalitik aktivitesindeki artışın çeşitli nedenlerle ortaya çıkabileceği ortaya konmuştur [26]. Birincisi, C-ZnO yüzeyinde C varlığı, katalizör yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonunu arttırmıştır. İkincisi, C-ZnO, saf ZnO'ya kıyasla daha güçlü bir UV ışını absorpsiyonu göstermiştir. Üçüncüsü, ZnO nano yapısındaki yüzey oksijen boşlukları, ZnO'nun iletkenlik bandının altında yeni enerji seviyelerini uyarır ve foton ile oluşturulmuş elektronlar bu yeni enerji seviyeleri tarafından toplanır ve elektron boşluk çiftinin yeniden birleşmesi önlenir. Bu da, yük taşıyıcılarının sayısını yani fotokatalitik etkinliğini arttırmış olur.

Benzer şekilde, oksijen boşluklarının sayısı, S katkılı ZnO sisteminin fotoaktifliğini etkilemekte önemli bir rol oynamaktadır. Fotokatalitik proses boyunca, oksijen boşlukları ve kusurları, foton ile oluşturulan elektronları yakalamak için merkez haline gelir. Sonuç olarak, elektron-boşluk birleşme işlemi engellenir. Bu nedenle, oksijen boşluğu veya kusur miktarı ne kadar yüksek olursa, fotokatalitik aktivite de o kadar iyi olur. Çöktürme yolu ile sentezlenen N, S, C-ZnO için metalik olmayan katkı maddelerinin ZnO ile etkileşiminin, ışık absorpsiyonunda artış ile fotoaktiviteyi geliştirdiği ve yük taşıyıcılarının transferinde daha etkili olduğu bulunmuştur. Anyonik katkılı ZnO yüzeyindeki fotokatalitik mekanizma Şekil 3.3.'de gösterilmiştir [26, 29, 30].



Şekil 3.3. Anyonik katkılama [27]

3.4.2. Katyonik katkılama

ZnO'nun bazı özellikleri, çeşitli alanlardaki pratik uygulamaları için önemlidir. Diğer elementlerin eklenmesiyle yeni fotokatalizörün hazırlanması, ZnO fotokatalizörünün geliştirilmesinde önemli bir gelişmedir. ZnO iyi bir fotokatalizör olmasına rağmen, katkılı ZnO'nun fotokatalitik etkinliği ZnO'dan daha fazladır. Ayrıca, katyonik katkı maddesinin eklenmesiyle ZnO'nun yapısal, optik, kimyasal, elektriksel ve manyetik özellikleri ayarlanabilir. ZnO, Al, Sb, Mn, Ni, Co gibi elementlerle katkılanarak fotokatalitik performansı arttırılmıştır [26, 29, 30].

Katyonik katkılama, esasen, geçiş metalleri, grup I ve grup V elementleri eklenerek gerçekleştirilir. Katkılanan elementler, genellikle Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Mn^{2+} gibi, çinko iyonlarıyla izomorfiktir. Yeni bir fotokatalizörün etkisi seçilen bir organik kirleticinin foto-bozunması ile karakterize edilebilir. Son yıllarda birçok fotokatalitik çalışma, katyonik katkı maddesinin ZnO'nun fotokatalitik aktivitesini kuvvetli bir şekilde geliştirdiğini ortaya çıkarmıştır. Sonuçlar, katyonik katkılı ZnO'nun, katkısız ZnO'dan daha iyi fotokatalitik etkinliğe sahip olduğunu göstermiştir. Katkılı ZnO, birçok organik kirleticinin fotokatalitik parçalanmasında daha hızlı tepki verir [26, 29, 30].

Çeşitli organik kirleticilerin fotokatalitik bozunma oranlarının karşılaştırılması, hem katkısız, hem de katyonik katkılı ZnO üzerinde incelenmiştir. Örneğin, Se katkılı ZnO'nun fotokatalitik özellikleri katkısız ZnO ile karşılaştırılmıştır. Se katkılı ZnO, tripan mavisinin fotokatalitik bozunmasında daha yüksek aktivite göstermiştir. Metilen mavisi, fotokatalitik çalışmalarda organik kirletici model olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Farklı bir çalışma da katkılama için Cd, Fe, Pd ve Hf içeren bir dizi geçiş metali kullanıldı. % 1,0 Fe katkılı ZnO, katkılanmış ZnO katalizörleri arasında metilen mavisinin bozunum sürecine karşı en yüksek fotokatalitik etkinliği göstermiştir. Pek çok katkılı ZnO, gelişmiş fotokatalitik aktivite gösterirken ancak bazı durumlarda katkılamanın fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde etkilemediği de görülmektedir [26, 29, 30].

Bazı alkali metal katkılı ZnO'nun fotokatalitik etkinlikleri fenol ve organik boya kirleticileri kullanılarak değerlendirilmiştir. Metil turuncusu ve metilen mavisi'nin fotokatalitik parçalanmasında, Na katkılı ZnO'nun katkısız ZnO'ya kıyasla daha yüksek performans gösterdiği gözlemlenmiştir. Düşük miktarda K ile katkılı ZnO'nun rodamin B'nin parçalanmasında yüksek performans gösterirken, katkılanan miktarı arttıkça katkılanmamış ZnO'ya kıyasla fotokatalitik etkinliğinde azalma görülmektedir [26].

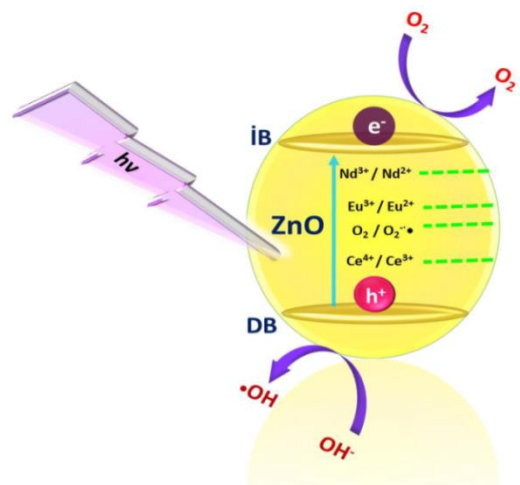
Fotokatalitik reaksiyon, ışıma altındaki elektron ve boşlukların üretimi ile başlar. Bu foton ile üretilen yükler ayrı ayrı katalizör yüzeylerine taşınır.

Süperoksit anyonları oluşturmak için elektronlar oksijen molekülleri ile reaksiyona girer. Hem elektron hem de boşluklar çözeltide, hidroksil ve hidroperoksil radikalleri gibi oldukça yükseltgeyici türlerin oluşumuna neden olurlar. Bu radikaller organik kirleticilerin foto oksidasyonundan sorumludur. Organik kirleticilerin fotokatalitik bozunum mekanizması aşağıda belirtilmiştir [26]:



Katyonik katkı maddelerinin katkılanacağı/birikeceği çeşitli konumlar olabilir: ZnO'nun yüzeyi, ZnO kristali kafesindeki Zn bölgeleri ve ZnO'nun kristal kafes içindeki arayer bölgeleri. Katkı maddeleri ayrıca yük taşıyıcılarının ara yüzey elektron aktarım hızını ve yeniden birleşme oranını etkiler. K, Ni, Cu, Pd ve Cd gibi katkı elementleri ZnO'nun spesifik yüzey alanını artırabilir ve ZnO'nun öz direncini düşürebilir. Katkı maddelerinin varlığı fotokatalitik aktivitede aktivasyon enerjisini de azaltabilir. Katyon katkılı ZnO, katkısız ZnO'ya kıyasla daha düşük bir bant boşluğu enerji değerine sahiptir. Katyonik katkı maddeleri, ZnO kristal örgüsüne yabancı maddeler olarak eklendiğinde, yeni fotokatalizöre ekstra enerji seviyeleri eklenir. Elektronların uyarımı, düşük enerjili fotonlarla bile etkindir. Dahası, katkılanan elementler foton ile üretilen boşlukların ve elektronların yeniden birleşmesini geciktiren elektron tuzakları gibi davranır. Katyonik katkı maddeleri, ışık absorpsiyon aralığını genişletebilir ve ZnO'nun fotokatalitik etkinliğini, görünür ışık aralığında arttırılabilir [26]. Bununla birlikte, yüksek katkılama oranı ZnO'nun fotokatalitik verimliliğini azaltabilir. Bu, fiziksel kusurlara ve katyonların artan yükseltgenme durumlarına bağlanabilir. Fazla katyon miktarı, boşluklar ve elektronlar için tuzak gibi davranabilir.

Katkılı yarı iletken katalizörlerin organik kirleticilerin giderilmesinde daha iyi optik özellikler ve yüksek fotokatalitik etkinlik sergiledikleri tahmin edilmektedir. Bunun nedeni katalizörlerin artan yüzey alanı, bant boşluğu enerjisinin azalması, katalizör yüzeylerinin ve katkılı ZnO ara yüzeylerinin gelişmiş adsorpsiyon yeteneği olabilir. Katkılı-ZnO, katkısız ZnO ile karşılaştırıldığında daha düşük bant boşluğu enerji değerlerine sahiptir. Bant boşluğu enerjisindeki azalma, az miktarda safsızlığın ZnO'ya katkılanmasından kaynaklanmaktadır. Işıma altında daha fazla elektron uyarılır ve dolayısıyla daha fazla elektron iletkenlik bandında bulunur. Bu şekilde üretilen elektronlar oksijen molekülleri ile reaksiyona girerek süperoksit anyonları oluştururlar (Şekil 3.5.). ZnO yüzeylerindeki nadir toprak metali, oksijen absorplama yeteneğini artıran adsorbe olan oksijen ara yüzeylerinin çalışma fonksiyonunu azaltır. Hidroksil, peroksi ve süperoksi radikalleri gibi daha kuvvetli oksitleyici türler üretilir ve bu nedenle organik kirleticilerin fotokatalitik bozunma oranını artırır. Nadir toprak metali katkısı aynı zamanda elektronlar için tuzaklar oluşturur ve böylece uyarılan elektronların ve boşlukların ayrılma oranını da artırır [26, 29, 30].

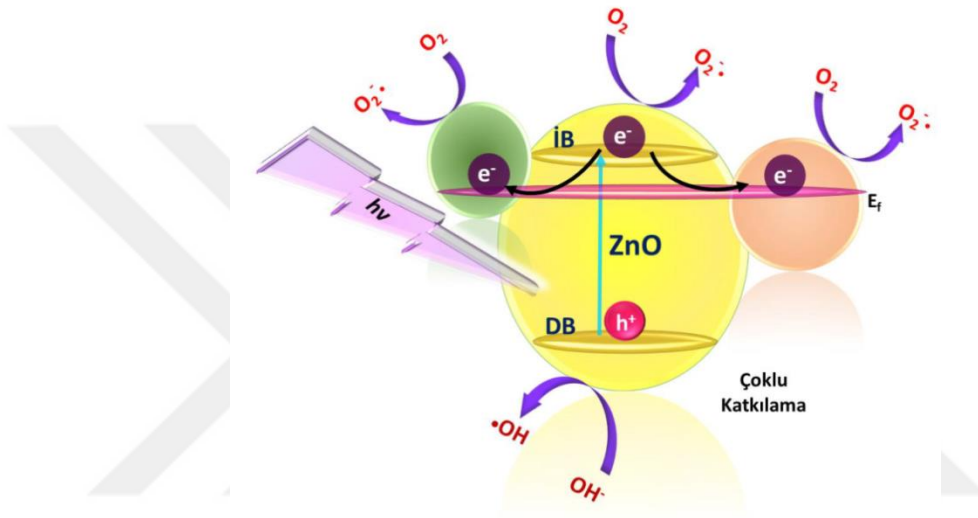


Şekil 3.5. Nadir toprak elementleri ile katkılama [26]

3.4.4. Birlikte katkılama

Elektron-boşluk çiftlerinin hızlı bir şekilde yeniden birleşmesine birden fazla metal katkısıyla da engel olunabilir. Birlikte katkılı ZnO'nun, metilen mavisi, metil turuncusu, reaktif kırmızı 120, asit siyahı 1 gibi boyaların giderilmesinde uygulandığı görülmüştür.

Çoklu katkıların-ZnO'nun fotokatalitik etkinliğinin katkısız ZnO'dan ve tek katkılı ZnO sisteminden daha yüksek olduğu açıktır. Bunun nedeni, çoklu-katkıların aynı anda ZnO'nun iletkenlik bandından foton ile uyarılmış elektronu yakalaması ve daha sonra elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşme oranını düşürmesidir (Şekil 3.6.). Bu nedenle, elektron-boşluk çiftinin üretimi devam edecek ve boyaların fotokatalitik bozunma oranlarını arttıran büyük ölçüde aktif süperoksit radikal anyonları ve hidroksil radikallerini üretecektir [26].



Şekil 3.6. Birlikte katkılama [26]

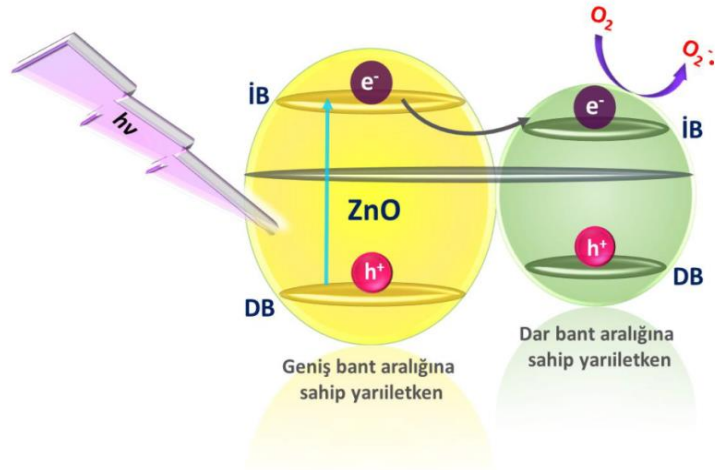
3.4.5. Yarıiletken çiftleri

Metal katkılamanın yanı sıra yarıiletken çiftlerinin de, yük taşıyıcılarının ömrünü uzatan elektron-boşluk çiftinin yük ayrımını güçlendirdiği ve dolayısıyla elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşme oranını azalttığı kanıtlanmıştır. Yapılan çalışmalar, ZnO-yarıiletken metal oksit çiftleri ile fotokatalitik etkinliğin arttığını göstermektedir [27].

Katyonik bir boya olan metilen mavisinin fotokatalitik bozunmasında, CdO/ZnO, CeO₂/ZnO, grafen oksit(GO)/ZnO, NaNbO₃/ZnO, RGO/ZnO ve TiO₂/ZnO gibi ZnO-yarıiletken metal oksit çiftleri kullanılmıştır. ZnO-grafen oksit (GO) çiftinin en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir.

Bazı ZnO-yarıiletken metal oksit çiftlerinin fotokatalitik etkinlikleri fenol, asit siyahı 1, asit kırmızısı 88, 4-klorofenol, asit turuncusu II, resorsinol, dimetil fitalat ve diklorofenol için incelenmiştir [26].

Şekil 3.7.'de geniş ve dar bant aralıklı fotokatalizörlerin karışımı ile hazırlanan bir kompozit fotokatalizörün bant yapısı gösterilmiştir. Işıma altında, foton ile üretilen elektronlar daha yüksek iletkenlik bandına sahip yarı iletkenin iletkenlik bandının minimumundan daha düşük iletkenlik bandına sahip yarı iletkenin minimumuna geçebilir. Ayrıca, hetero birleşim oluşumu, iki katalizör arasında daha verimli bir elektron iletimine yol açar. Bu şekilde elektron-boşluk çiftleri ayrılarak yeniden birleşme ihtimali azaltılır. Böylece, fotokatalitik etkinlik artırılmış olur. Farklı tipteki yarıiletken sistemleri için fotokatalitik aktivitenin karşılaştırılmasının zor olduğunu düşünülebilir. Bunun nedeni, katalizörlerin fotokatalitik aktivitesinin bant aralığı, morfolojisi, partikül boyutu, gözeneklilik, yüzey alanı ve yüzey hidroksil yoğunluğuna bağlı olduğu gerçeğidir [26].



Şekil 3.7 Yarıiletken çiftleri

3.5. Sentez Yöntemleri

Yarıiletken fotokataliz reaksiyonları ışın ile uyarılma sonucu oluşan kimyasal reaksiyonlardır. Bunlarla ilgili birçok araştırma yapılmış olup, fotokatalitik aktiviteye sahip yarı iletkenlerin sentezi ile ilgili birçok sentez yöntemi literatürde yer almış durumdadır.

Hem temel hem de endüstriye yönelik uygulamalı çalışmalarda en önemli faktör, birçok amaca hizmet eden bir yarıiletkenin ekonomik olan bir sentez yöntemi ile sentezlenerek uygulanmasıdır. Çünkü fotokatalitik çalışmalarda geniş özelliklere sahip, üstelik görünür bölge ışınları ile fotokataliz tepkimelerinde kullanılabilecek uygun bir katalizör elde etmek oldukça zordur. Güncel veya eski bilinen yöntemler ile elde edilen fotokatalizörlerin aynı kimyasal formüllere sahip olarak sentezlendikleri ileri sürülse de, katalitik aktivitede aynı özelliklere sahip olmadıkları ortaya çıkmaktadır. Hangi yöntemle sentezlenmiş olursa olsunlar bu yarı iletkenler, tanecik büyüklüğü, yüzey alanları, kristal formları, sentez aşamalarında ortama ilave edilen metal iyonları veya metal oksitlerinin türü ve ilave edilen miktarları, kaplandıkları yüzeylere kazandırdıkları özellikler bakımından birbirlerinden farklı özelliklere sahiptirler. Bahsedilen bütün bu özellikler, son yıllarda en aktif fotokatalizör olarak kullanıldığı bilinen ve nano boyuta sahip olan ZnO için de geçerlidir. Fotokatalitik ZnO'nun senteziyle ilgili çok eski olan veya literatüre daha yeni giren, gerek ticari gerekse temel araştırmalarda yer alan sentez yöntemlerinden seçilmiş olan bazıları açıklanmıştır [31, 32].

3.5.1. Buhar fazı sentez yöntemleri

Buhar fazı sentezi, muhtemelen, bir boyutlu nanoyapıların oluşumunda en kapsamlı olarak araştırılan bir yaklaşımdır. Tipik bir buhar fazı sentezi yöntemi, gaz halindeki bir ortamda kapalı bir bölme içinde gerçekleşir. Buhar türleri ilk olarak buharlaştırma, kimyasal indirgeme ve gaz halindeki tepkime ile üretilir. Bundan sonra, buhar türleri katı alt-tabakanın yüzeyi üzerine transfer edilir ve yoğunlaştırılır. Genellikle, buhar fazı sentezi işlemi, 500 °C'den 1500 °C'ye kadar daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve yüksek kaliteli nano yapılar üretilir. Tipik buhar fazlı sentezi buhar sıvı katı (BSK) büyümesini, kimyasal buhar biriktirme (CVD), metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), moleküler ışın epitaksi (MBE), darbeli lazer biriktirme (PLD) ve metal organik buhar fazı epitaksi (MOVPE) metotlarını içerir [31, 32].

Genel olarak, buhar fazı yöntemiyle ZnO sentezinde çinko metali dökme vakum odasına yerleştirilir ve daha sonra erir ve vakum basıncı ve ısı altında gaz haline dönüşür. Bu yöntem ile, ZnO nanopartiküllerinin sentezi, 500 ila 1500 °C arasındaki yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyar. Yapılan çalışmalarda numuneyi buharlaştırmak için termal buharlaştırma, püskürtme ve lazer gibi farklı kaynaklar kullanıldığı rapor edilmiştir [31, 32]. Fiziksel buhar çöktürme (PVD) veya kimyasal buhar biriktirme (CVD) teknikleri kullanılarak ZnO nanoyapıları elde etmek mümkündür.

3.5.2. Çözelti fazı sentez yöntemi

Çözelti fazı sentezinin, düşük maliyet, düşük sıcaklık ve kullanım kolaylığı gibi özellikleri ile buhar faz sentezine kıyasla birçok avantajı vardır. Genellikle, çözelti fazı reaksiyonları, buhar fazı sentez yöntemlerine kıyasla nispeten düşük sıcaklıklarda (<200 °C) meydana gelir. Bu nedenle, çözeltide sentez yöntemleri, inorganik ve organik reaktifler dahil olmak üzere reaktiflerin daha fazla seçilmesini sağlar. Birçok avantaja sahip olduğu için, çözelti fazı sentez yöntemleri giderek dikkat çekmektedir [31, 32].

3.5.3. Hidrotermal sentez yöntemi

Genel olarak, çözelti fazı sentezi bir sulu çözelti içinde gerçekleştirilir ve işlem daha sonra hidrotermal büyüme şeklinde devam ettirilir. Hidrotermal yöntemi, basit ve çevre dostu bir teknik haline getiren nedenler, organik çözücülerin kullanılmaması veya ürüne öğütme ve kalsinasyon gibi ek işlemler gerektirmemesidir. Sentez, bir otoklav içinde gerçekleşir. Otoklavda, reaktiflerin karışımı kademeli olarak 100-300 °C'lık bir sıcaklığa ısıtılır ve birkaç gün boyunca bırakılır. Isıtma sonrası soğutma işlemi sonucunda kristal çekirdeği oluşur ve büyür. Bu işlem, düşük sıcaklıklarda sentezin gerçekleştirilmesi, başlangıç karışımının bileşimine, işlem sıcaklığı ve basıncına, ürünün yüksek dereceli kristalizasyon derecesine bağlı olarak ortaya çıkan kristallerin çeşitli şekil ve boyutlara sahip olması gibi birçok avantaja sahiptir.

Hidrotermal reaksiyona bir örnek, Chen ve arkadaşları tarafından önerilen çinko oksidin sentezidir [31, 32]. Sulu bir ortamda ZnCl_2 ve NaOH reaktifleri 1:2 oranında kullanılır. Reaksiyon denklemi:



ZnCl_2 ve NaOH karışımının pH'ı, HCl kullanılarak 5-8 değerlerine ayarlanmıştır. Otoklavda belirlenen sürede ve sıcaklıkta hidrotermal ısıtma gerçekleşmiş ve bunu takiben soğutma yapılmıştır. Oluşan ürün filtre edilmiş ve yıkanmıştır. İşlemin son ürünü, aşağıdaki reaksiyonda belirtildiği üzere çinko oksittir.



ZnO nanoçubukları, 140 °C'de telfon kaplı bir paslanmaz çelik otoklavda ZnCl_2 , Na_2CO_3 ve sodyum dodesil sülfonat kullanılarak 12 saat süreyle yüksek sıcaklıkta hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. ZnSO_4 ve hekzametilenetetamin (HMTA) birlikte kullanıldığında, plak benzeri yapıya sahip ZnO elde edilmiştir [33].

3.5.4. Mikrodalga sentez yöntemi

Bir dizi çalışma, hidrotermal sentez işlemlerinde mikrodalga reaktörlerin kullanılmasının önemli faydalar sağladığını göstermiştir. Mikrodalga fırınlar, tüm kabın ısıtılmasındaki enerji kaybından kaçınırken, sentez ürünlerinin elde edildiği çözeltilerin ısıtılmasını mümkün kılar. Birçok kimyasal sentezin, mikrodalga fırınlar kullanıldığı zaman geleneksel yöntemlerde olduğundan daha hızlı ve verimli olduğunu yapılan çalışmalar göstermiştir [33]. Strachowski ve arkadaşları saf ZnO 'ya en yakın faz kompozisyonuna sahip nanoparçacıkların mikrodalga sentezi ve geleneksel otoklavda elde edildiğini keşfetmiştir. Diğer reaktörlerde üretilen tozlar, çinko oksit dışında diğer fazların da olduğu görülmüştür. Bir mikrodalga reaktörün kullanılması, reaksiyon süresinin birkaç kat daha kısaltılmasını ve aynı zamanda en saf ürünün elde edilmesini mümkün kılmıştır.

3.5.5. Ultrasonik sentez yöntemi

Bu teknik nano-boyutta tek fazlı saf anataz elde edebilmek için sol-jel yöntemi ile birlikte kullanılmaya başlanmış olan yeni bir tekniktir. Tekniğin temeli sadece diğer karıştırma tekniklerine alternatif olarak ultrasonik karıştırmaya dayanmaktadır. Yalnız bu teknikte kristal yapılı anataz yanında rutil fazının da oluşması, fotokataliz reaksiyonlarında her zaman arzu edilen sonuçların elde edilmesine engel olabilmektedir [34].

3.5.6. Sol-jel sentez yöntemi

Sol-Jel yöntemi özellikle ZnO yarıiletkeninin sentezinde en fazla kullanılan yöntemlerden biridir. Başlangıç maddesi olarak hemen tüm çalışmalarda, metal alkoksitler kullanılmakta olup, reaksiyonun esas, oda sıcaklığında katalizörlü ortamda, metal alkoksitlerin hidroliz-kondenzasyon reaksiyonlarına dayanmaktadır. Bu yöntem; 1) düşük sıcaklıkta çalışma olanağı sağlaması, 2) organik çözücülerin kullanılabilmesi, 3) saf maddelerin sıvı çözeltilerinin kullanılarak moleküler seviyede homojenliğin sağlanması, 4) hidroliz-kondenzasyon tepkimelerinin gerçekleştirilmesinde düşük sıcaklığın kullanılması, böylece yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğabilecek kayıpların önlenmesi, 5) deneysel çalışmaların atmosferik koşullarda, basit cam malzemeler ile gerçekleştirilebiliyor olması gibi birçok avantaja sahip olmasına rağmen, fotokataliz reaksiyonlarında kullanılan yarı iletkenlerin çok amaçlı kullanımlarını engeleyen bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Hidroliz kondenzasyon reaksiyonu sonunda elde edilen jel ürün, metal alkoksit, oksit hidroksit yapısına sahiptir [7, 31].

Hekzagonal wurtzit yapıda küresel şekilli ZnO partikülleri çinko asetat dihidrat, okzalik asit, çözücü olarak etanol kullanılarak sol-jel yöntemi ile elde edildiği belirtilmiştir. Ristić ve arkadaşları tarafından nanokristalin çinko oksit elde etmek için sol-jel yöntemini kullanmışlardır. Tetrametilamonyum hidroksit (TMAH) çözeltisi, propan-2-ol içerisindeki çinko 2-etilheksanoat (ZEH) çözeltisine eklenmiştir.

Elde edilen koloidal süspansiyon 30 dakika bekletildikten sonra etanol ve su ile yıkanmıştır. TMAH, inorganik bir baz (örn., NaOH) ile karşılaştırılabilir bir şekilde, ~ 14'lük bir pH ile karakterize edilen güçlü bir organik bazdır. Bu yüksek pH, metal oksitlerin, bazdan gelen katyonla kirlenmemiş olmasına ve oksit maddenin ohmik iletkenliğini etkileyebileceğine işaret eder. Kullanılan ZEH miktarının ve koloidal çözeltinin olgunlaşması süresinin etkisi belirlenmiştir. TEM görüntüleri, elde edilen ZnO parçacıklarının 20-50 nm civarında boyutlara sahip olduğunu göstermiştir [35].

3.6. Kullanım Alanları

Fotokatalizör olarak ZnO'nun genel olarak kullanıldığı alanlardan bazıları Şekil 3.8.'de gösterilmiştir. ZnO nanoyapılarının elektronik sektörü için önemi üstün özelliklerine bağlı olarak her geçen gün artmaktadır. Varistör yapımında ZnO nanopartiküllerinin kullanılmaları elektronik sektöründeki uygulama alanlarından biridir.



Şekil 3.8. ZnO kullanım alanları [31, 32]

Varistörlerin görevleri yüksek gerilim hatlarında ve elektronik devrelerde ani voltaj yükselmelerine karşı koruma sağlamaktır. Bu cihazlar düşük maliyet ve yüksek güvenilirliğe sahiptirler. ZnO partiküllerinin elektronik alanda diğer bir kullanımı ise biyosensör uygulamaları için üretilen elektrotlarda kullanılmasıdır. ZnO'nun koloidal taneciklerin elektrik alanda hareket etmediği pH değeri olan izoelektrik noktasının yüksekliği (9,5), biyouyumluluğu ve hızlı elektron transfer kinetiği özelliklerine sahip olması biyosensör uygulamalarında ilgiyi ZnO'ya çekmiştir. ZnO elektrot malzemesi olarak boya ile duyarlı hale getirilen güneş pillerinde kullanılmaktadır. Boyaya duyarlı nanoporoz ZnO film araştırmaları, boyadan ZnO nanopartiküllerinin iletim bandına elektron enjeksiyonunun çok hızlı gerçekleştiğini göstermektedir, TiO_2 ile yapılan araştırmalarda ise iletkenlik bandına elektron enjeksiyonunun ZnO'nun yanında oldukça uzun sürdüğü görülmüştür. Son yıllarda geliştirilen düşük maliyetli optoelektronik cihazların gelişimi saydam iletken oksit filmlerin gereksinimini artırmıştır. Bunlardan biri de gaz-sensör uygulamalarıdır. Çinko oksit ince filmler diğer oksit filmler ile karşılaştırıldığında yüksek kimyasal ve mekanik kararlılık ile çevreye karşı yüksek duyarlılığa sahip olması, bununla birlikte iyi optik ve iletkenlik özellik göstermesi nedeniyle önem kazanan bir malzemedir. Diyot yapımındaki uygulamalar için bir boyutlu ZnO nanoyapılara ilgi, ZnO nanotellerden morötesi lazerlerle ilgili ilk rapor yayınlandığından beri artmaktadır. Uzun yıllar, mor ötesi ışık yayan diyotların çoğu GaN'den pahalı buhar faz biriktirme yoluyla yapılmıştır. Bu pahalı yöntemin yanında, esnek ZnO mor ötesi ışık yayan diyot yapıları n tipi ZnO nanoçubukların üzerine p-tip malzeme konularak düşük sıcaklıkta çözelti bazlı elektrokimyasal biriktirme tekniğiyle hazırlanabilmektedir [26].

ZnO nanoyapıları yüzey boyalarına ilave edildiğinde, dokumalara ve plastik gibi malzemelerle katıldığında faydalı antibakteriyel ve mantar önleyici ajanlar halini almaktadırlar. Boya yapımında ZnO nanoparçacıklarının kullanılması boyaya koku önleyici, UV emici ve antibakteriyel özellik kazandırmaktadır. ZnO nanopartikülleri kozmetik uygulamalarda, bakteri ve mantarların gelişimini önlemesinin yanında nano boyuta indiğinde şeffaf hale gelmesi, UV-A ve UV-B ışınlarına karşı koruma özellikleriyle kişisel bakım ürünlerinin başta güneş kremlerinin üretiminde oldukça yaygın olarak tercih edilmektedir [26].

3.7. Boyalar ve Atık Sulardan Giderilmesi

Boyalar, tekstil endüstrisindeki en önemli kirleticilerden biridir. Kongo kırmızısı, indigo karmin, metil turuncusu, metilen mavisi ve metil yeşili gibi sentetik boyalar çoğunlukla kağıt ve tekstil endüstrisinde kullanılır. Bu sentetik boyaların sudaki yaşam ve çevre üzerindeki etkisini azaltmak için çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Malesef, membran ayırma, adsorpsiyon ve biyolojik işlemler gibi birçok geleneksel yöntem yüksek maliyet gerektirir ve bu boyaların bozunmasında verimlilikleri yetersizdir. Son zamanlarda, fotokatalitik reaksiyona dayalı bozunma reaksiyonları, boyalar dahil kirleticilerin giderilmesi için etkili bir yöntem olarak önerilmiştir. ZnO ve nano kompozitleri, geniş bir güneş spektrumunu absorplama kabiliyeti nedeniyle boyaların giderilmesi için yaygın olarak kullanılan en popüler fotokatalizörler arasındadır [36].

Danwittayakul ve arkadaşları tarafından atık sulardan metilen mavisinin giderilmesinde ZnO'nun yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur. %80 bozunma verimi 1060 W m^{-2} ışık yoğunluğu ile ışınlama yapılarak, 180 dakika sonra elde edilmiştir [36].

Literatürde yer alan başka bir çalışma da ZnO ve Ag katkılı ZnO fotokatalizörleri metilen mavisi ve birillant mavisinin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında kullanılmış ve yüksek verim elde edilmiştir. Görünür ışımada 180 dakikalık süre sonunda ZnO kullanıldığında metilen mavisinin %96,78'i, Ag katkılı ZnO kullanıldığında ise %98,66'ı giderilmiştir. Birillant mavisinin giderilmesinde ise 180 dakikalık ışımada ZnO kullanıldığında %82,15 ve Ag katkılı ZnO kullanıldığında ise %97,36 verim elde edilmiştir.[37].

UV ışımada metil turuncusu, kongo kırmızısı ve DB38 boyalarının giderilmesinde de ZnO fotokatalizörlerinin yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. 30 dakika süre sonunda metil turuncusunun %99,70'i, kongo kırmızısının %97,53'ü ve DB38 boyasının %89,59'u giderilmiştir [38].

UV ışması altında ZnO fotokatalizörlerinin kararlılığını araştırmak için bu boyaların fotokatalitik bozunumu için ZnO'nun tekrar kullanılabilirlik deneyleri gerçekleştirilmiştir. Metil turuncusu, kongo kırmızısı ve DB38'in giderilme oranları, dört çevrimden sonra sırasıyla %99,70, %97,53 ve %89,59'dan %92,88, %91,69 ve %83,48'e düşmüştür. Çevrim işlemi sırasında kaçınılmaz olan fotokatalizör kaybından dolayı ZnO'nun fotokatalitik aktivitesi minimum düzeyde azalır. Bu nedenle, ZnO fotokatalizörü uzun bir süre UV ışması altında yüksek fotokatalitik etkinlik ve kararlılık gösterir [38].

UV Işığ altında turuncu II boyasını parçalamak için ZnO kullanılmış ve fotokatalitik verimliliği %100 olarak 60 dakikalık ışımadan sonra elde edilmiştir. [39].

Sistein kaplı ZnO/grafen oksit (CCZG) kompozit, birlikte çöktürme yöntemi ile başarıyla sentezlenmiştir. Fotokatalitik sonuçlar CCZG kompozitinin, kompakt flüoresan lambanın (CFL) ışması altında rodamin B'nin (RhB) bozunmasına karşı geliştirilmiş fotokatalitik etkinlik sergilediğini ortaya koymaktadır [40]. Yapılan başka bir çalışmada NiFe₂O₄/ZnO hibrid yapıları ile kongo kırmızı çözeltisinin uzaklaştırılması oranı, 10 dakika sürede simüle edilmiş güneş ışması altında yaklaşık %94,55 bulunmuştur [41].

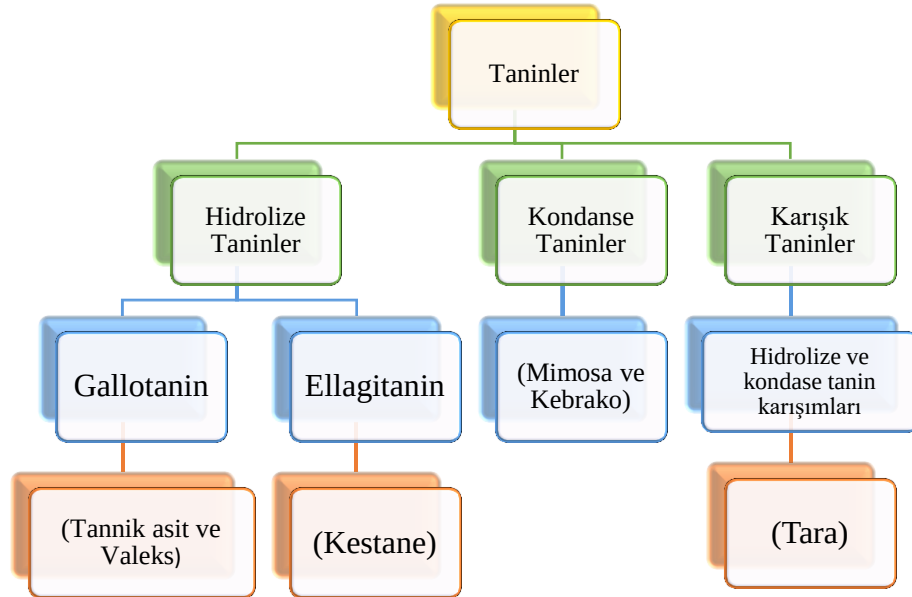
Simüle edilmiş güneş ışması altında neodmiyum katkılı çinko oksit-grafen oksit Nd-ZnO-GO (%0,3 Nd) nanokompoziti indigo karmin boyasının % 95'ini 210 dakikada gidermiştir. Dolayısıyla bu fotokatalitik sonuçlar Nd-ZnO-GO (%0,3 Nd) nanokompozitinin iyi fotokatalitik aktivite gösterdiğini ve sudaki organik kirleticilerin arıtımında umut verici bir fotokatalizör olarak düşünülebileceğini göstermektedir [42].

Değişik konsantrasyonlarda ZnO içeren nikel katkılı ZnS/ZnO nanokompozitlerinden oluşan fotokatalizörler kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş ve model organik kirletici olarak indigo karmin boyasının bozunmasında kullanılmıştır. 180 dakika içinde $15,38 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ hızında %91 boya bozunma verimi ile Ni katkılı ZnS/(0,5 M ZnO) en etkili katalizör olarak belirlendi [43].

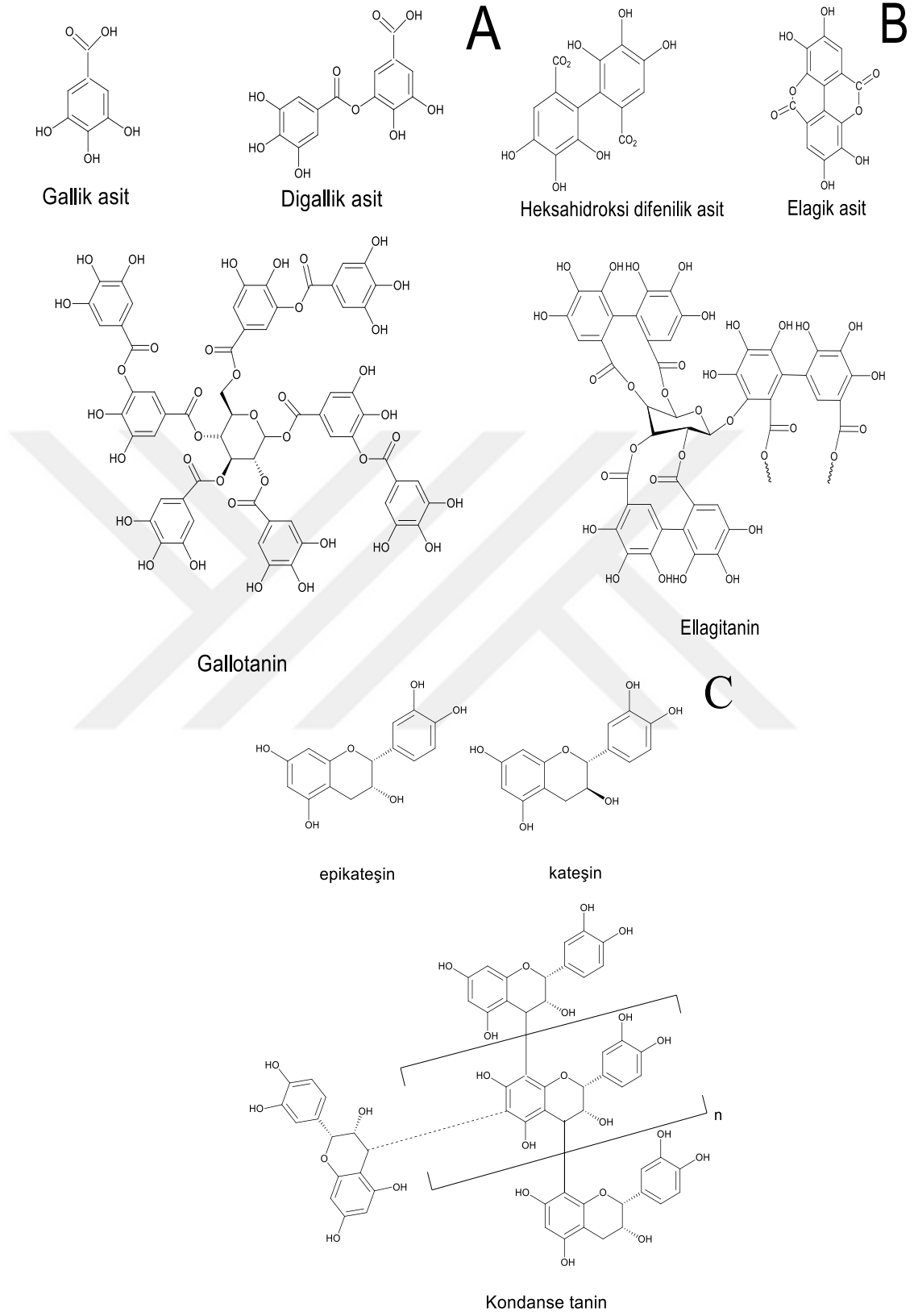
3.8. Tanin Yapıları ve Kullanım Alanları

Taninler fenolik birleşikler olup, bitkilerin ikincil metabolizmalarında şekillenmektedirler. Taninler farklı bitkilerin gövdesi, yaprağı, meyvesi, ağaçların kabuğu, ağaçların özü ve ağaç kabuklarından ekstrakte edilebilir [40–42]. Çok eski zamanlardan beri taninler derilerin tabaklanmasında kullanılmaktadır [42, 43]. Deri taninleme işlemleri Ortadoğu ve Batı Avrupanın en önemli endüstriyel uygulamalarındandır [46].

Yapılan literatür çalışmalarında fotokataliz işlemlerinde tanin yapılarının kullanılmadığı görülmüş olup, bu tez çalışmasında fotokatalizörün aktivitesine katkıda bulunacağı düşünülen taninin kullanılması amaçlandı. Bu kapsamda valeks tanin malzemesinin kullanılması düşünülmüştür. Tanin ekstraları farklı tanin grupları içeren yapılardan oluşmaktadır. Tanin yapıları üç farklı şekilde sınıflandırılmaktadır ve bu sınıflandırma Şekil 3.9.'da verilmiştir. Ayrıca bu sınıflara ait bazı taninlerin molekül yapıları Şekil 3.10.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Tanin yapılarının sınıflandırılması [48]



Şekil 3.10. Tanin yapıları ve düşük molekül kütleli polifenolik gruplar; A: gallotanin, B: ellagitanin, C: kondanse tanin [48]

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Araç-Gereçler

4.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler

ZnCl₂ (>%99), FeCl₃.6H₂O (>%99), CO(NH₂)₂ (>%99), HAuCl₄ (>%99), NaOH (≥%97), NaBH₄ (>%99), C₂H₅OH (>%99,2), Merck (Germany)'den, PdCl₂ (>%99), Alfa Aesar (Germany) ve AgNO₃ (>%99), Carlo Erba (France) firmasından temin edilmiştir. Tanin MİRKİM Deri ve Kimyasal Malzemeler, Gerede/Bolu firmasından temin edilmiştir Etilen glikol (EG) (%99, C₂H₆O₂) Tekkim (Türkiye)den alınmıştır. Kongo kırmızısı ve indigo karmin boyları Sağlam Boya Company İstanbul'dan temin edilmiştir. Tüm su içeren çözeltiler Millipore Milli-Q Plus su saflaştırma sisteminden deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Tanin ve boylar dışındaki diğer kimyasallar analitik saflıktadır.

4.1.2. Kullanılan cihazlar

Yarıiletken fotokatalizörlerin yapısal karakterizasyonlarında RIGAKU D max 2200 ve PANalytical marka Empyrean model x-ışınları difraksiyonu (XRD) cihazları kullanılmıştır. Aynı zamanda bu yarıiletkenlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde 20 kV da JEOL JSM-6060 LV marka taramalı elektron mikroskobu (SEM), FEI marka Quanta FEG 450 model FE-SEM cihazı kullanılmış ve enerji dispersif x-ışınları spektroskopisi (EDS) APOLLO X SSD dedektör yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Yarıiletkenlerin difüz reflektans ölçümleri (DRS), boyların absorpsiyon kapasitesi ve absorpsiyon spektrumlarının ölçümlerinde Shimadzu marka UV-2600PC model UV-Vis spektrometre cihazı kullanılmıştır.

Boyaların yapısal karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesinde Perkin Elmer Marka Spektrum Two model infrared spektrofotometresi (FTIR) kullanılmıştır. Magnetik nanotaneceklerin magnetik eğrileri oda sıcaklığında (300 K) titreşen örnek magnetometresi (VSM), LakeShore-7407, USA marka magnetik ölçüm cihazı kullanılarak alınmıştır. Kongo kırmızısı boyasının bozunma ürünlerinin belirlenmesi AB SCIEX 4000 QTRAP sıvı kromatografi-kütle spektrometresi (LC-MS/MS) sistemi kullanılmıştır. Deney boyunca kullanılan sular deiyonize saf su olup Milli-Q Millipore cihazı ile elde edilmiştir. Nüve FN500 marka etüv, Mettler Toledo seven easy marka pH metre, Iso lab marka vorteks ve maximum 210 g minimum 10 mg kapasiteli AND (gr 200) marka terazi kullanılmıştır.

4.2. Fotokatalizörlerin Sentezi

4.2.1. Çinko oksit sentezi

ZnO yarıilekenlerin hazırlanmasında mikrodalga hidrotermal yöntem kullanılmıştır. 0,50 gram $ZnCl_2$ tuzu başlangıç malzemesi olacak şekilde bazik ortam sağlayıcı olarak 0,80 gram NaOH ile ZnO sentezi gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga hidrotermal yöntemde teflon esaslı kaplara çinko tuzu, bazik ortam sağlayıcı ve ultra saf su eklenmiştir. Bu kaplar kapakları kapatılarak, uygun dış kaplarla kapatılmıştır. Ardından mikrodalga hidrotermal cihazına konularak 700 Watt gücünde, 160 °C sıcaklık ve 5 dakika sürede sentezleri gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga hidrotermal işlemlerinde CEM marka MARS 5 mikrodalga çözünürleştirme cihazı kullanılmıştır.

Yapılan ön çalışmalar ve literatür bilgileri değerlendirdiğinde, mikrodalga hidrotermal yöntem hidrotermal yöntemle göre işlem süreleri ve düşük sıcaklıklarda çalışabilme imkanları nedeniyle deneysel çalışmalarda ağırlıklı olarak mikrodalga hidrotermal yöntemi kullanılmıştır.

4.2.2. Mikrodalga-hidrotermal yöntem ile çinko oksite Palladyum (Pd/ZnO-1) katkılama

Mikrodalga-hidrotermal yöntemi ile Pd katkılama işleminde mikrodalga yöntemi ile hazırlanan 500 mg ZnO öncelikle 40 mL distile suda disperse edilmiştir. Pd/ZnO oranı ağırlıkça %5 olacak şekilde 41,68 mg alınarak hazırlanan PdCl₂ çözeltisi ZnO sulu çözeltisine ilave edilmiştir. Daha sonra bazik sağlayıcı olarak 2 M 10 mL NaOH sulu çözeltisi karışıma damla damla ilave edilmiş ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Sonrasında, mikrodalga hidrotermal cihazına konularak 700 Watt gücünde, 160 °C sıcaklık ve 5 dakika sürede sentezleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen gri çökelti santrifüjlenmiş, su ve etanol ile bir kaç kez yıkanmış ve 60 °C'de 24 saat kurutulurak Pd katkılı ZnO elde edilmiştir.

4.2.3. UV ışını ile indirgeme yöntemi ile çinko oksite palladyum (Pd/ZnO-2) katkılama

Mikrodalga yöntemi ile hazırlanan 100 mg ZnO 50 ml damıtılmış suda oda sıcaklığında ultrasonik banyoda 10 dakika boyunca disperse edildi. Daha sonra, 48,64 mg'lık PdCl₂'nin 50 mL'lik su çözeltisi, yoğun bir şekilde 20 dakika boyunca karıştırılarak süspanse karışıma damlatıldı. Reaksiyon karışımı UV lambası altında (100 W, $\lambda = 365$ nm) 3 saat boyunca adsorbe edilmiş Pd²⁺'yi ZnO üzerindeki Pd nanopartiküllerine indirmek için karıştırılmıştır.

4.2.4. Sodyum bor hidrür yöntemi çinko oksite palladyum (Pd/ZnO-3) katkılama

NaBH₄ yöntemi ile Pd katkılama işleminde mikrodalga yöntemi ile hazırlanan 50 mg ZnO öncelikle 40 mL distile suda disperse edilmiştir. Pd/ZnO oranı ağırlıkça %5 olacak şekilde 41,68 mg alınarak hazırlanan PdCl₂ çözeltisi ZnO sulu çözeltisine ilave edilmiştir. Daha sonra indirgeyici olarak 0,0175 M 10 mL NaBH₄ sulu çözeltisi karışıma damla damla ilave edilmiş ve 1 saat karıştırılmıştır. Elde edilen gri çökelti santrifüjlenmiş su ve etanol ile bir kaç kez yıkanmış 60 °C'de 24 saat kurutulmuştur.

4.2.5. Soy metal katkı (Au, Ag ve Pd) çinko oksit fotokatalizörlerin hazırlanması

Sodyum bor hidrür yöntemi ile metal katkılama işleminde mikrodalga yöntemi ile hazırlanan ZnO öncelikle 40 mL distile suda disperse edilmiştir. Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO oranı ağırlıkça %5 olacak şekilde, belirli miktarda hazırlanan metal tuzları çözeltisi ZnO sulu çözeltisine ilave edilmiştir. Daha sonra indirgeyici olarak 0,0175 M 10 mL sodyum bor hidrürün sulu çözeltisi karışıma damla damla ilave edilmiş ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen gri çökelti santrifüjlenmiş, su ve etanol ile bir kaç kez yıkanmış ve 60 °C'de 24 saat kurutulurak Pd katkı ZnO elde edilmiştir.

4.2.6. Solvothermal sentez yöntemi ile çinko ferrit (ZnFe_2O_4) sentezi

Çinko Ferrit hazırlamak için hidrotermal metod, mikrodalga-hidrotermal metod, sol-jel metodu, kimyasal çöktürme ve sonokimyasal metod gibi birçok sentez metodu kullanılmıştır. Çinko ferritin hidrotermal metod ile sentezinde: iki ayrı beherde 25 'er mL etilen glikolde 0,541 gram $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,136 gram ZnCl_2 çözülmüş ve 1 saat boyunca manyetik olarak karıştırılmıştır. Daha sonra bu iki çözelti birbirine karıştırılarak 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra üzerine 0,6 gram üre ilave edilmiş ve 30 dakika karıştırıldıktan sonra karışım teflon esaslı kaplara alınıp, ardından kapakları kapatılarak paslanmaz çelik otoklav kaplarda ağızları sıkıca kapatılarak küll fırında 200 °C 12 saat sürede sentez işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan çökelti santrifüjlenip, distile su ve etanol ile birkaç kez yıkanmış ve 60 °C'de 24 saat kurutularak nano boyutta ZnFe_2O_4 elde edilmiştir.

4.2.7. Solvothermal sentez yöntemi ile tanin/ ZnFe_2O_4 sentezi

Literatürde görünür bölgede yüksek fotokatalitik aktivite gösteren ZnO/ ZnFe_2O_4 /grafen nano fotokatalizörlerin sentezlendiği belirtilmektedir. Bu çalışmada ZnO/ ZnFe_2O_4 /grafen yapısında grafene alternatif olarak yüksek molekül ağırlıklı tanin kullanılmıştır.

Literatür bilgileri incelendiğinde tanin yapılarının boya fotokatalizör geliştirmede kullanımına rastlanılmamıştır. Tanin-ZnFe₂O₄ hazırlamak için öncelikle, 0,1 gram tanin bir beherde 25 mL etilen glikol içerisinde disperse edilmiştir (A çözeltisi). Başka bir behere alınan 0,136 gram ZnCl₂ 50 mL etilen glikol (B çözeltisi), üçüncü bir behere ise 0,541 gram FeCl₃.6H₂O alınarak 50 mL etilen glikolde çözülmüştür (C çözeltisi). Çözeltiler 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra disperse olan A çözeltisine hazırlanan B çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiştir. 10 dakikalık bir karışma işleminden sonra bu karışıma C çözeltisi ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırma işlemi gerçekleştirildikten sonra karışım teflon esaslı kaplara alınıp, ardından kapakları kapatılarak paslanmaz çelik otoklav kaplarda ağızları sıkıca kapatılarak kül fırınında 200 °C 12 saat sürede sentez işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan çökelti santrifüjlenip, distile su ve etanol ile birkaç kez yıkanmış ve 60 °C'de 24 saat kurutularak nano boyutta Tanin-ZnFe₂O₄ elde edilmiştir.

4.2.8. Hidrotermal sentez yöntemi ile ZnO/tanin/ZnFe₂O₄ sentezi

Hidrotermal metot ile hazırlanan Tanin-ZnFe₂O₄ kompoziti 40 mL distile suda disperse edilmiş ve üzerine 1,2396 gram Zn(NO₃)₂.6H₂O ilave edilerek ultrasonik banyoda 10 dk karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışıma 0,5 gram NaOH'nin 25 mL suda çözülerek hazırlanan çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek 25 °C'de 1 saat karıştırılmıştır. Karışım teflon esaslı kaplara alınıp, ardından kapakları kapatılarak paslanmaz çelik otoklav kaplarda ağızları sıkıca kapatılarak kül fırınında 200 °C 12 saat sürede sentez gerçekleştirilmiştir. Elde edilen gri çökelti santrifüjlenip, distile su ve etanol ile birkaç kez yıkanmış ve 60 °C'de 24 saat kurutularak nano boyutta tanin-ZnFe₂O₄-ZnO elde edilmiştir.

4.2.9. Mikrodalga sentez yöntemi ile çinko oksit sentezi

ZnO mikrodalga sentez ile hazırlanmıştır. 3 mmol Zn(NO₃)₂.6H₂O, 100 mL damıtık suda çözünmüş ve daha sonra çözeltiliye 3 mmol HMT eklenmiş ve 1 saat boyunca karıştırılarak bir çözelti elde edilmiştir.

Mikrodalga hidrotermal yöntemde teflon esaslı kaplara çinko tuzu, bazik ortam sağlayıcı ve ultra saf su eklenmiştir. Bu kaplar kapakları kapatılarak, uygun dış kaplarla kapatılmıştır. Ardından mikrodalga hidrotermal cihazına konularak 700 Watt gücünde, 170 °C sıcaklık ve 10 dakika sürede sentezleri gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga hidrotermal işlemlerinde CEM marka MARS 5 mikrodalga çözünürleştirme cihazı kullanılmıştır.

4.2.10. Çöktürme yöntemi ile $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ sentezi

Sentezlenen ZnO'dan 0,35 g alınarak, 150 mL su içine 30 dakika boyunca ultrasonik olarak disperse edilmiştir. Daha sonra, disperse olan süspansiyona damla damla 0,154 g gümüş nitrat çözeltisi ilave edilmiş ve 1 saat karıştırılmıştır. Süspansiyona, potasyum kromatın sulu çözeltisi (100 mL su içerisinde 0.088 g) damla damla ilave edilmiş ve 1 saat boyunca 96 ° C'de geri soğutucu altında karıştırılmıştır.

4.2.11. UV ışını ile indirgeme yöntemi ile $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ sentezi

Ag^+ iyonlarının bir kısmı bir foto-redüksiyon yöntemi ile $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ üzerine indirgenmiştir. Sentezlenen $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ kompozitleri, 2 saat süreyle 128 W'lık UV ışımaya maruz bırakılmıştır. Elde edilen mor süspansiyon santrifüjlenip, distile su ve etanol ile birkaç kez yıkanmış ve 60 °C'de 24 saat kurutularak nano boyutta $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ kompoziti elde edilmiştir. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ benzer şekilde ZnO olmadan sentezlenmiştir.

4.3. Fotokatalizörlerin Karakterizasyonları

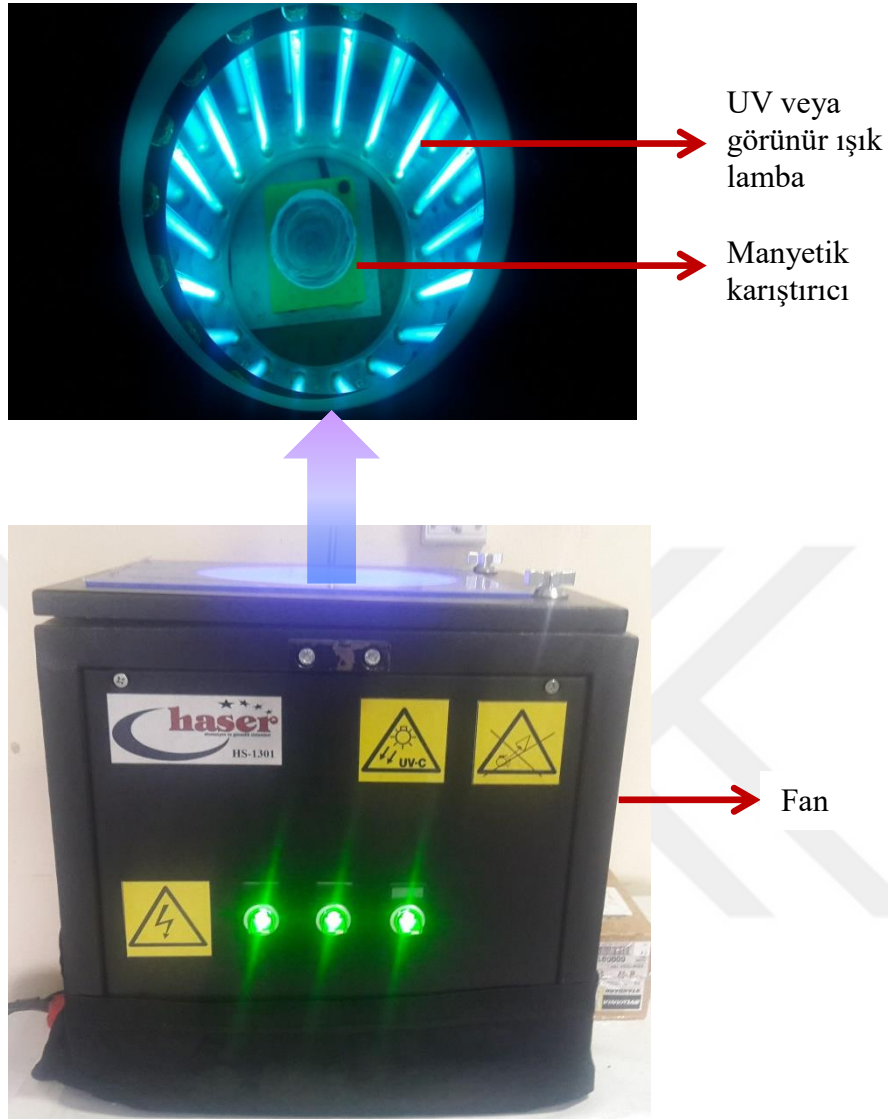
Yarıiletkenlerin karakterizasyon işlemlerinde kristal yapıların analizleri ve kristal büyüklüklerinin hesaplanmasında X-ışınları diffraksiyonu (XRD) yöntemi kullanılmıştır. Analizler Cu K α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) x ışını tüpü radyasyonunda 20-90° açının Bragg-Brentano geometrisi (θ -2 θ) ile ve aynı zamanda analizler 45 kV voltaj ve 40 mA akımda gerçekleştirilmiştir.

Yarıiletkenlerin morfolojik yüzey özelliklerinin belirlenmesi için alan emisyonlu-taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) cihazı kullanılmıştır. FE-SEM analizleri 30 kV voltaj, çeşitli spotlarda ve ~1mm uzaklıkta gerçekleştirilmiştir. Analizlerde ETD (Everhart-Thornley dedektör) veya BSED (Geri saçılan elektron dedektörü) kullanılmıştır. Aynı zamanda enerji-dispersif x-ışınları spektroskopisi yöntemi (EDS) ile yüzeydeki elementlerin kompozisyonları belirlenmiştir. Yarıiletkenlerin band aralıklarının belirlenmesinde difüze reflektans spektroskopisi (DRS) yöntemi kullanılmıştır. Reflektans ölçümleri katı aparatı ile donanımlandırılmış Shimadzu UV-2600PC UV-Vis spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir.

Tanin kompozit yapılar için organik fonksiyonel grupların belirlenmesi için ise Perkin Elmer Spectrum Two model ATR-FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır. Örnekler $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 16 taramanın ortalaması şeklinde alınmıştır.

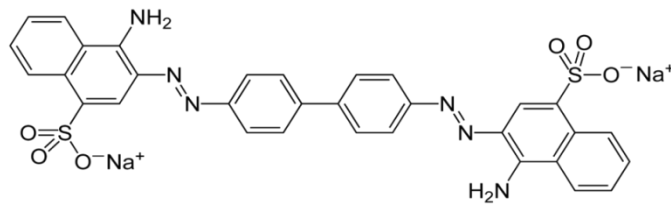
4.4. Fotokatalizörlerin Fotokatalitik Aktivitesi

Fotokatalitik deneyler özel dizayn edilmiş olan, Şekil 4.1.'de gösterilen foto reaktörde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1.'den de görüldüğü gibi fotoreaktörün dış kısmı sacdan yapılmıştır. Reaktörün iç kısmına ışık kaynağı olarak; eşit aralıklarla 16 adet 8 W lık UV lamba ya da Xe lambalar yerleştirilmiştir. Katkısız ZnO, farklı katkılama metotları kullanılarak Pd katkılanan ZnO nano fotokatalizörleri ve sodyum bor hidrür metodu kullanılarak hazırlanan soy metal katkılı ZnO nano fotokatalizörlerinin fotokatalitik aktiviteleri UV ışımaya altında kongo kırmızısı boyasının bozunma reaksiyonunda incelenmiştir. Kullanılan UV lambasının dalga boyu 365 nm'dir. Şekil 4.2.'de kongo kırmızısı molekül formülü verilmiştir. Her bir deneyde 50 mg fotokatalizör 250 mL 16 ppm kongo kırmızısı'nın sulu çözeltisine ilave edilmiştir. UV ışımaya maruz bırakılmadan önce süspansiyonlar kongo kırmızısı fotokatalizör yüzeyinde adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin sağlanabilmesi için karanlıkta 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarda çözeltilerden 5'er mL alınarak santrifüjlenmiş ve UV-Vis. spektrofotometresi ile (498 nm) analiz edilmiştir.



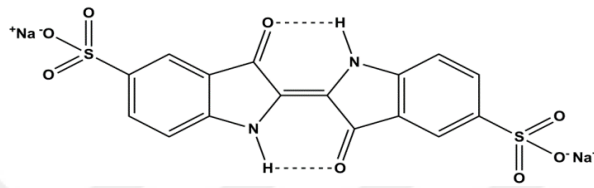
Şekil 4.1. Fotoreaktör şeması

ZnFe_2O_4 , tanin- ZnFe_2O_4 ve tanin- ZnFe_2O_4 - ZnO fotokatalitik aktiviteleri UV ve görünür ışığa altında indigo carmine boyasının degradasyonu ile incelenmiştir. Kullanılan UV lambası 128 W gücünde ve dalga boyu 365 nm'dir. Görünür ışığa için kullanılan lambanın gücü de 128 W gücündedir.



Şekil 4.2. Kongo kırmızısı'nın moleküler formülü

Şekil 4.3.'de indigo karmin boyasının moleküler formülü verilmiştir. Her bir deneyde 50 mg fotokatalizör 250 mL 16 ppm indigo karminin sulu çözeltisine ilave edilmiştir. UV ve görünür ışığa maruz bırakılmadan önce süspansiyonlar indigo karmin boyasının fotokatalizör yüzeyinde adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin sağlanabilmesi için karanlıkta 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarında çözeltilerden 5'er mL alınarak santrifüjlenmiş ve UV-Vis Spektrofotometre ile (608 nm) analiz edilmiştir.



Şekil 4.3. İndigo karmin'in moleküler formülü

Boyanın parçalanma yüzdesi, şu eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$\text{Bozunma oranı (\%)} = \frac{C_0 - C}{C} \quad (4.1)$$

$$= \frac{A_0 - A}{A} \quad (4.2)$$

Burada C_0 , denge adsorpsiyonundan sonraki başlangıç konsantrasyonunu C , boyanın reaksiyon konsantrasyonunu temsil eder, A_0 , başlangıç absorbansını temsil eder ve A , boyanın karakteristik absorpsiyon dalga boyundaki absorpsiyon değişimini belirtmektedir. Fotokatalitik deneylerinin gerçekleştirildiği fotoreaktör Şekil 4.3.'de gösterilmiştir.

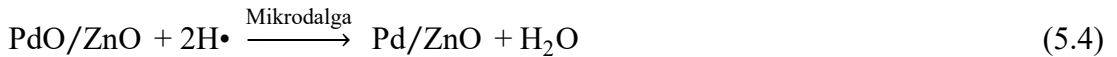
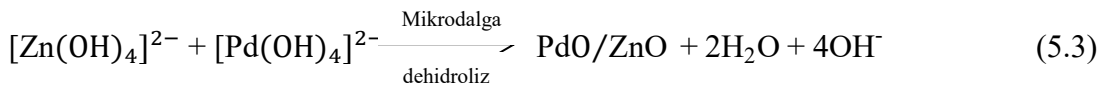
BÖLÜM 5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Farklı Katkıma Yöntemleri ile Hazırlanan Pd/ZnO Fotokatalizörlerinin Fotokatalitik Aktivitelerinin Karşılaştırılması

ZnO nano plakaları mikrodalga-hidrotermal yöntemlerle sentezlenmiştir. Pd katkılı ZnO fotokatalizörleri ise mikrodalga ışıma, UV ışıma ve borohidür indirgeme yöntemleri ile hazırlandı. Bu çalışmada, fotokatalizörün hazırlanma yöntemi belirlenmesinde büyük önem taşıdığından, fotokatalitik aktivitesinin etkisi araştırılmıştır. Fotokatalitik etkinlikleri UV ışığı altında kongo kırmızısının bozunması ile karşılaştırılmıştır. Fotokimyasal ürünler, sıvı kromatografi-kütle spektrometresi (LC-MS) ile tanımlanarak olası bir kongo kırmızısı bozunum mekanizması önerilmiştir.

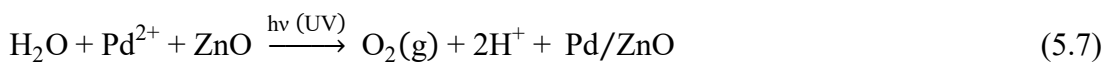
5.2. ZnO ve Pd/ZnO Fotokatalizörlerin Farklı Hazırlama Yöntemleri ile Üretim Mekanizmaları

Mikrodalga-hidrotermal yöntemde, mikrodalga enerjisi doğrudan elektromanyetik alanla moleküler etkileşim yoluyla materyallere aktarılır ve mikrodalga ısıtma elektromanyetik enerjinin termal enerjiye aktarımıdır [44, 45]. Bu sistemde, Pd/ZnO-1 oluşumu için olası kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

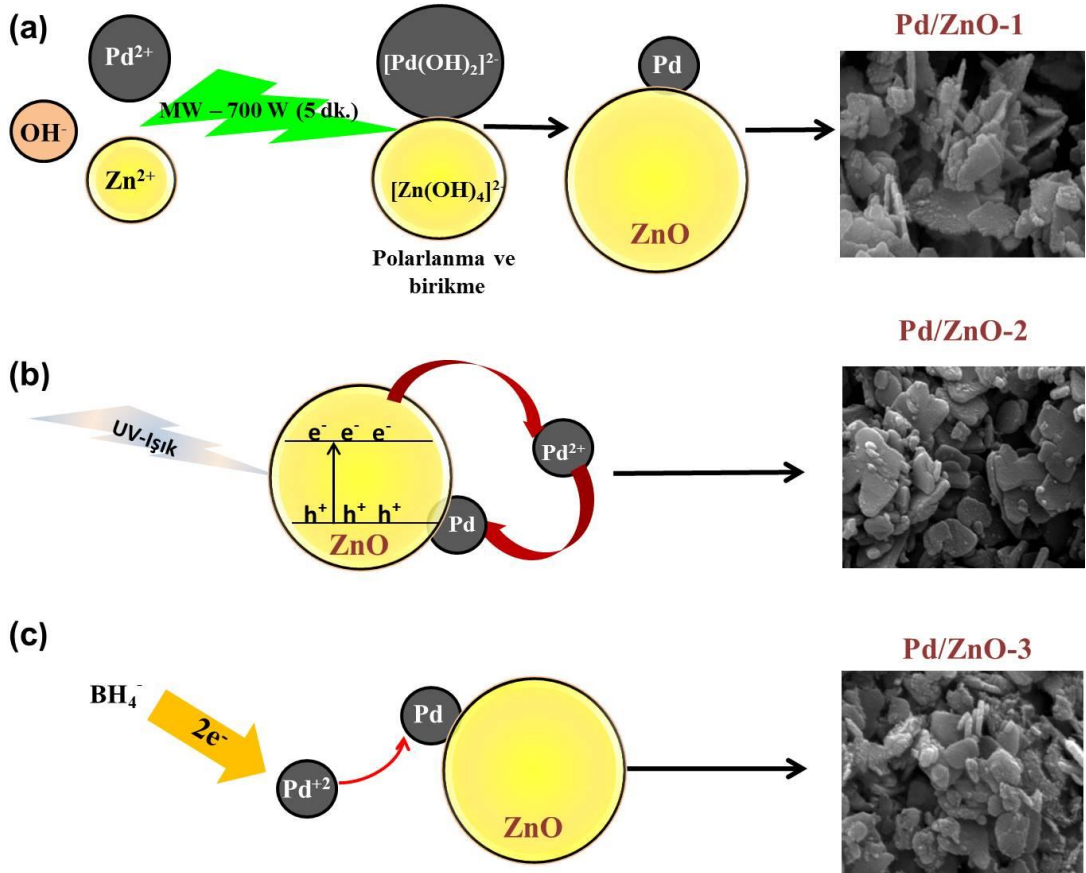


İlk olarak, fazla sodyum hidroksit varlığında $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ve $[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-}$ kompleksleri oluşmaktadır. Daha sonra mikrodalga ışıması altında, moleküllerin hareketi ve kutuplaşması $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ve $[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-}$ kompleksleri arasındaki moleküller arası dehidrolize yol açarak Zn-O-Pd bağları yoluyla PdO/ZnO çekirdeğinin oluşumuna neden olabilir. Büyüme aşamasında, ZnO çekirdeği deneysel koşullar altında ZnO nano plakaları oluşturmak üzere kutuplaşır ve toplanır. Mikrodalgadan gelen bölgesel dielektrik ısıtma, $\text{H}\bullet$ radikallerini su moleküllerinden ayırır. Bu $\text{H}\bullet$ radikalleri, yüksek sıcaklık ve basınç altında güçlü indirgeyici maddelerdir. Sentez için gerekli kimyasallar, hidrotermal olarak 160 °C'de 5 dakika süreyle muamele edildiğinde, ZnO nanokristallerinin yüzeyinde oksijen boşluğu ($\text{Vo}\bullet\bullet$) oluşturulmalıdır. Ayrıca, bu güçlü indirgeyici maddeler ($\text{H}\bullet$ radikalleri), hidrotermal işlem sırasında herhangi bir kimyasal indirgeyiciye ihtiyaç duymadan ZnO nanokristallerinin yüzeyinde paladyum oksiti metalik palladyuma indirgemektedir. Yukarıda belirtildiği gibi, ZnO ve PdO, bir Zn-O-Pd bağı ile bağlıdır. Hidrotermal süreç esnasında, öncü hızla H radikalleri ile azaltılır ve metalik Pd ve ZnO nanokristaller arasında bir Zn-O • Pd bağı oluşturulur ve güçlü bir etkileşime sahip Pd/ZnO hetero-yapı nanokristallerinin oluşmasıyla sonuçlanır [51].

Pd/ZnO-2 fotokatalizörü, ZnO üzerinde Pd^{2+} 'nin fotoredüksiyonu ile hazırlandı. Kullanılan UV ışığının ($\lambda = 365 \text{ nm}$) foton enerjisi ZnO'nun bant aralığından (3.25 eV'ten büyüktür) ve Pd^{2+} ve ZnO nano plakaların oluşturduğu süspansiyon UV ışımaya tabi tutuldu. UV ışınlaması altında, elektronlar ZnO'nun değerlik bandından iletkenlik bandına aktarılır ve elektron/boşluk çiftleri aynı anda oluşturulmuş olur. ZnO, paladyum katyonlarının paladyum atomlarına indirgenmesi için elektron kaynağı olarak işlev görür ve Pd atomları ZnO yüzeyinde kolayca adsorbe edilir [52].



Pd/ZnO-3 fotokatalizörü, NaBH₄ varlığında ZnO üzerinde Pd²⁺ iyonunun kimyasal olarak indirgenmesi ile hazırlanmıştır. NaBH₄, güçlü indirgeme kapasitesine ve yüksek hidrojen içeriğine sahip bir metal hidrürdür ve hidrolizi sonucunda hidrojeni serbest bırakır. Borhidrür anyonuyla metal tuzlarının indirgenmesi en yaygın yöntemdir. Bu teknik, Ag, Pd ve Au gibi soy metal nanopartikülleri üretmek için yıllardır kullanılmaktadır. Pd²⁺ iyonunun borhidrür ile sulu indirgememesinin üç bağımsız reaksiyonun bir kombinasyonu olduğu düşünülmektedir [48–51]. Pd/ZnO fotokatalizörlerinin oluşum mekanizmaları Şekil 5.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Pd/ZnO fotokatalizörlerinin olası oluşum mekanizmasının şematik gösterimi [57]

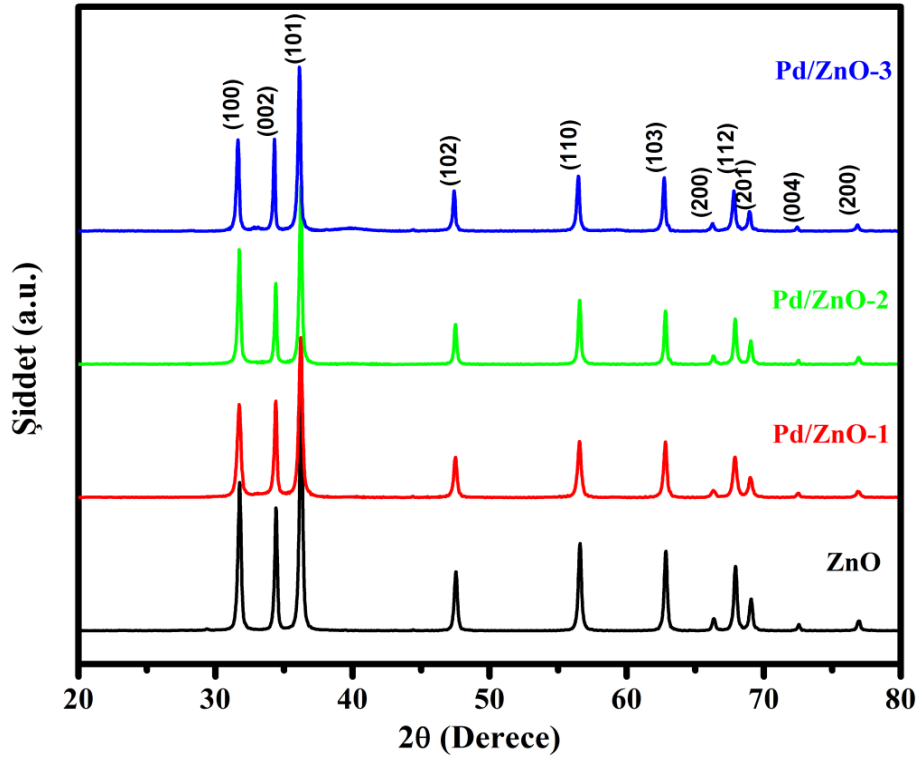
5.3. ZnO ve Pd/ZnO Yapılarının Karakterizasyonu

5.3.1. X-ışınları toz diffraksiyonu (XRD)

Farklı Pd katkılama yöntemleri kullanılarak farklı Pd/ZnO fotokatalizörleri sentezlenmiş ve bu yapıların karakterizasyonunda XRD tekniği kullanılmıştır. Şekil 5.2.'de 10-80° aralığında kaydedilen Pd/ZnO fotokatalizörlerinin XRD toz desenleri gösterilmiştir. Tüm diffraksiyon pikleri JCPDS No. 79-0206 hekzagonal wurtzite kristal yapısında indislenmektedir. Şekil 5.2.'den de görüldüğü gibi ZnO'nun karakteristik pikleri $2\theta = 31,75^\circ, 34,4^\circ, 36,25^\circ, 47,55^\circ, 56,6^\circ$ ve $62,85^\circ$ bulunmuştur. Saf ZnO ve Pd katkılı ZnO numunelerinin diffraksiyon pikleri karşılaştırıldığında, Pd metalik nanopartiküllerinin karakteristik pikleri ve Zn(OH)_2 ve PdO gibi diğer fazlara ait pikler gözlenmemektedir. ZnO fotokatalizöründe Pd fazlarının diffraksiyon piklerinin olmaması, katkılı Pd nanopartiküllerinin XRD analizi başına büyük partiküller oluşturmadığını göstermektedir. Pd nanopartikülleri muhtemelen ZnO yapısının mikro gözeneklerinde çok dağılmış veya Pd kristallerinin boyutu tespit edilemeyecek kadar küçük olabilir [58].

Ortalama kristal büyüklükleri hesaplanmasında Debye Scherrer metodu kullanılmıştır. Debye-Scherrer yöntemi ile kristal büyüklüğünün hesaplanması Eşitlik (5.11) ile yapılmıştır. Bu denklemlerde D kristal büyüklüğünü, λ kullanılan x-ışınının dalga boyunu (Cu $K\alpha$ 1.5418), β pik yarı yüksekliğinin genişliği (FWHM) ve θ Bragg açısıdır. Cihazdan kaynaklanan hataların bir miktar giderilebilmesi için silikon standart örneği kullanılarak FWHM değerleri hesaplanmıştır. Scherrer denklemine göre, ZnO, Pd/ZnO-1, Pd/ZnO-2 ve Pd/ZnO-3 ortalama kristal boyutları sırasıyla 30.1 nm, 31.33 nm, 33.46 nm ve 34.43 nm'dir.

$$D = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \beta = \beta_{obs} - \beta_{std} \quad (5.11)$$



Şekil 5.2. ZnO ve Pd katkılı ZnO fotokatalizörlerine ait XRD toz desenleri

Komşu (hkl) düzlemleri arasındaki d uzaklığı, Bragg denklemine göre hesaplanabilir ($\lambda = 2d\sin\theta$). Kafes sabitleri ve birim hücre hacimleri, unitcellwin yazılımı [59] ve aşağıda verilen kafes geometrisi denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır [54, 55]. Numunelerin hesaplanan kafes parametreleri Tablo 5.1.'de özetlenmiştir.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.12)$$

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} = 0.866a^2c \quad (5.13)$$

Bütün Pd/ZnO örneklerinde ZnO'nun kafes parametrelerinin değişimi, katkılanmamış ZnO'ya kıyasla önemsiz kabul edilebilir. Bu durumda, Pd'nin ZnO'nun kafesine dahil olmadığı ve sadece metal nanopartikül olarak yüzeyde biriktiği düşünülebilir. Kristal boyutlarındaki az miktarda büyüme, ZnO'nun kafesine sadece az miktarda Pd^{2+} iyonlarının eklendiğini, geriye kalan indirgenmiş metalik Pd nanopartiküllerinin ZnO yüzeyine homojen bir şekilde dağılmış olduğunu göstermektedir.

Örneklerin kristal boyutları karşılaştırıldığında, Pd/ZnO-3 fotokatalizörünün kristal boyutunun, katkılanmamış ZnO, Pd/ZnO-1 ve Pd/ZnO-2'den biraz daha büyük olduğu görülmüştür. Bu durum borhidrid metodu ile çok daha fazla paladyumun indirgenmesi ve ZnO yüzeyine dağılması ile açıklanabilir.

5.3.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)

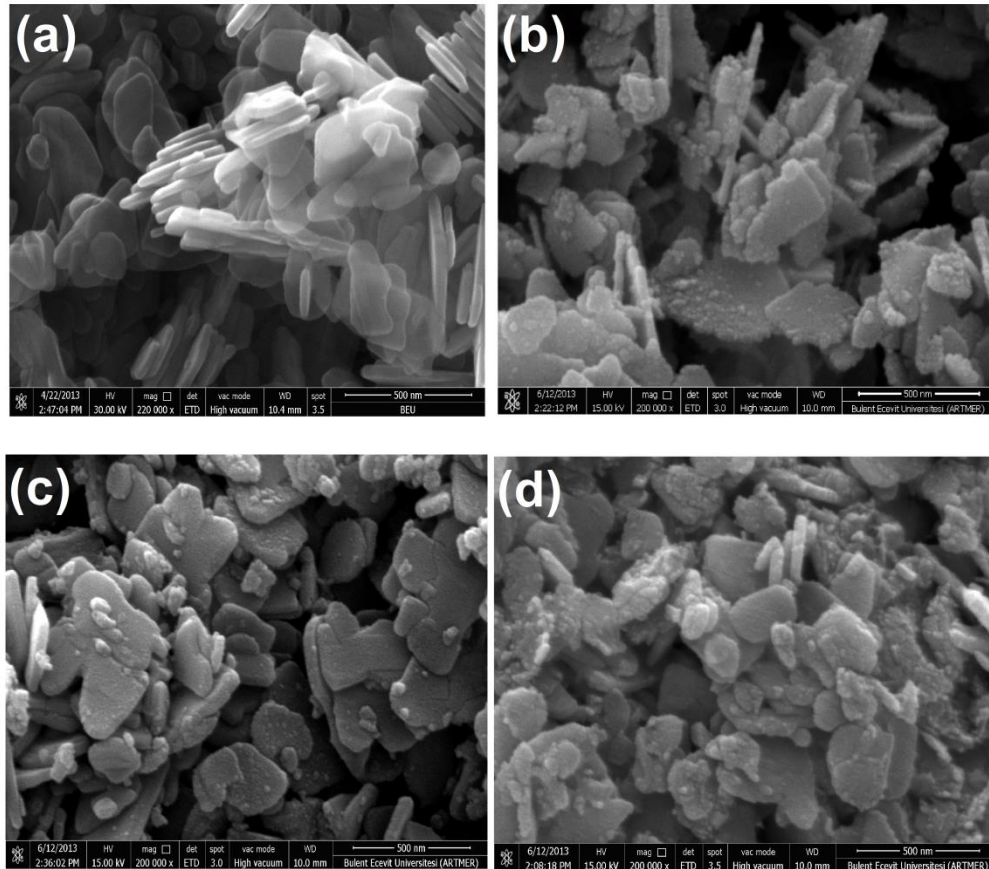
Hazırlanan fotokatalizörlerin Pd dağılımları ve morfolojileri FESEM ve EDS kullanılarak incelenmiştir. Şekil 5.3.(a)-(d), Katkısız ZnO ve Pd katkılı ZnO'nun FESEM görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 5.3.(a)-(d)'den görülebileceği gibi, katkısız ZnO ve Pd katkılı ZnO'nun morfolojileri hekzagonal düzensiz nano plakalardır ve aynı zamanda tüm örneklerde altıgen benzeri yapılar görünmekte olup bu sonuçlar XRD verilerinden elde edilen hekzagonal wurtzite yapısının varlığını kanıtlamaktadır.

Görüntülerden Pd ile katkılama işleminin plaka morfolojisini belirgin bir şekilde değiştirmedeği anlaşılmaktadır. Fakat, küçük Pd nano partikülleri ZnO yüzeyinde görülmektedir. Görüntüler ayrıca metalik Pd'nin Pd/ZnO-3 üzerindeki dağılımının Pd/ZnO-1 ve Pd/ZnO-2 nano yapılarındaki dağılımından çok daha fazla olduğunu göstermektedir. Bu Pd/ZnO-3'ün Pd-ZnO yüzey/arayüzünün konsantrasyonunun Pd/ZnO-1 ve Pd/ZnO-2'den fazla olduğu sonucuna işaret etmektedir.

Pd/ZnO nano plakalarının yüzey bileşimlerini belirlemek için EDS analizi kullanılmış ve sonuçlar Tablo 5.2.'de verilmiştir. EDS ölçümleri, nano plakalardaki Pd içeriğinin, Pd/ZnO-3, Pd/ZnO-2 ve Pd/ZnO-1 sırasıyla azaldığını göstermiştir. Pd/ZnO-1 ve Pd/ZnO-2 üzerindeki Pd konsantrasyonları, Pd katkılama işlemlerinde Pd/ZnO-1 ve Pd/ZnO-2 için daha düşük indirgeme verimlerinden ötürü Pd/ZnO-3 üzerindeki konsantrasyonlardan daha düşüktür.

Tablo 5.1. Katkısız ve Pd katkılı ZnO yapılarının kafes parametreleri

Örnek	$2\theta \pm 0.01$	hkl	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Yapı	Unitcellwin		Kafes Geometresi Eşitliği	
					Kafes Paramatresi ($\text{\AA}$)	$V(\text{\AA})^3$	Kafes Paramatresi ($\text{\AA}$)	$V(\text{\AA})^3$
ZnO	31,76	(100)	0,2815	Hekzagonal	$a = 3,249$	47,62	$a = 3,251$	47,74
	34,42	(002)	0,2603		$c = 5,207$		$c = 5,207$	
Pd/ZnO-1	31,74	(100)	0,2817	Hekzagonal	$a = 3,252$	47,71	$a = 3,253$	47,74
	34,40	(002)	0,2605		$c = 5,208$		$c = 5,209$	
Pd/ZnO-2	31,74	(100)	0,2817	Hekzagonal	$a = 3,251$	47,68	$a = 3,253$	47,74
	34,40	(002)	0,2605		$c = 5,209$		$c = 5,209$	
Pd/ZnO-3	31,64	(100)	0,2826	Hekzagonal	$a = 3,256$	47,91	$a = 3,263$	48,17
	34,30	(002)	0,2613		$c = 5,218$		$c = 5,224$	



Şekil 5.3. FESEM görüntüleri: (a) ZnO, (b) Pd/ZnO-1, (c) Pd/ZnO-2 ve (d) Pd/ZnO-3

Tablo 5.2. EDS analizlerinin elementel bileşim yüzdeleri

Elements / (wt.%)	ZnO	Pd/ZnO-1	Pd/ZnO-2	Pd/ZnO-3
O	33,636	27,447	28,498	16,564
Zn	66,364	66,651	63,369	75,212
Pd	0	5,902	8,133	8,224
Total	100,000	100,000	100,000	100,000

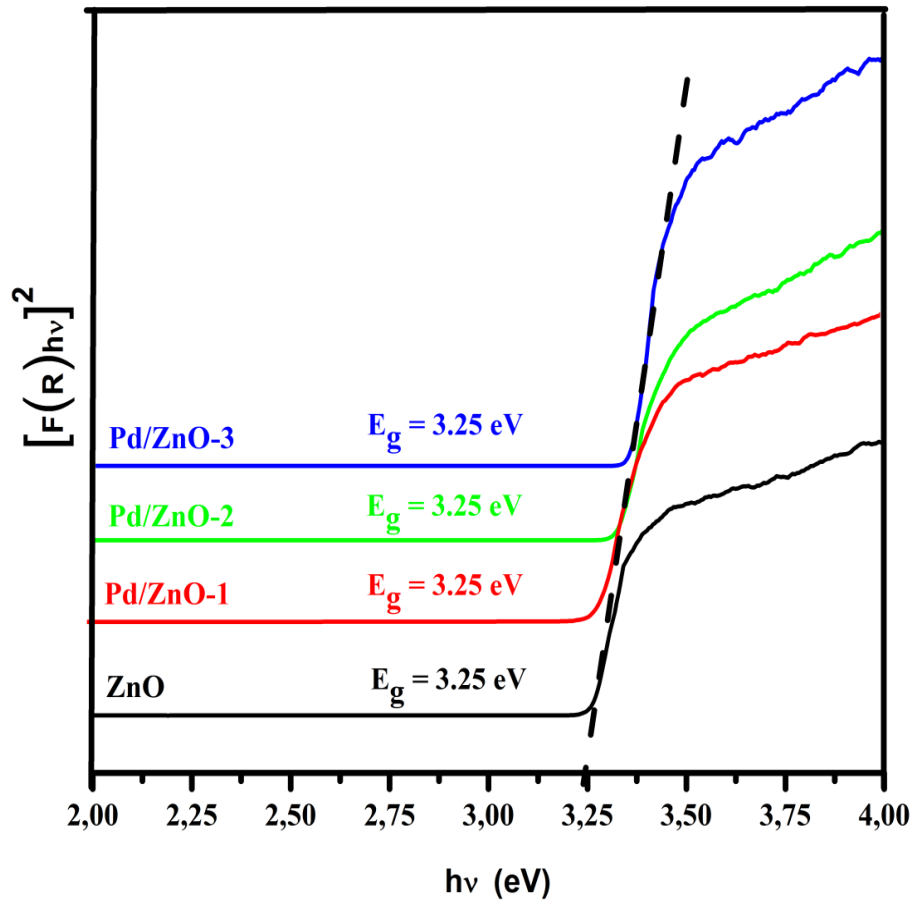
5.3.3. Difüz reflektans spektroskopisi (DRS)

ZnO ve Pd/ZnO yapılarının XRD ve FE-SEM karakterizasyon işlemlerinin ardından örneklerin difüz reflektans spektroskopisi yöntemiyle band boşluk enerji değerleri belirlenmiştir.

Difüz reflektans eğrilerinden elde edilen verilerle Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak örneklerin optik bant boşluk enerjileri hesaplanmıştır. Bant boşluk enerjilerinin hesaplanmasında Eşitlik (5.14) kullanılmıştır [56–58].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{s} \quad (5.14)$$

$F(R)$ Kubelka-Munk fonksiyonu, R reflektans değeri, K absorpsiyon katsayısı ve s ise saçılma katsayısıdır. Tüm difüze reflektans ölçümleri BaSO_4 referansa karşı alınmıştır. Optik band gap değerleri $[F(R)h\nu]^2$ 'in $h\nu$ 'ye karşı grafiğinden belirlenmiştir (Şekil 5.4.). Bu yöntemi kullanılarak, katkısız ZnO ve Pd/ZnO nano fotokatalizörlerin tahmini bant boşluk enerjileri 3,25 eV olarak bulunmuştur. Bulunan 3,25 değeri elektromanyetik spektrumun UV-A bölgesine karşılık gelmektedir.



Şekil 5.4. Katkısız ve Pd katkılı ZnO fotokatalizörlerin Kubelka-Munk grafiği

Deneysel sonuçlar, farklı hazırlama yöntemlerinin Pd/ZnO nanofotokatalizörlerinin bant boşluk enerjilerinin değiştirmedğini göstermektedir. Başka bir deyişle, ZnO nanopartiküllerinin optik bant aralığında Pd katkılama önemli bir rol oynamamıştır.

5.4. ZnO ve Pd/ZnO Yapılarının Fotokatalitik Aktiviteleri

ZnO, Pd/ZnO-1, Pd/ZnO-2 ve Pd/ZnO-3 nano fotokatalizörlerinin fotokatalitik etkinlikleri, UV ışığı altında sulu çözeltideki kongo kırmızısının bozunmasının belirlenmesiyle test edildi. Boya çözeltisinin zamana bağlı absorbans spektrumu, Şekil 5.5.(a)-(b) ve 5.6.(a)-(b)'de ZnO, Pd/ZnO-1, Pd/ZnO-2 ve Pd/ZnO-3 varlığında gösterilmiştir. Kongo kırmızısının maksimum absorbans yaptığı dalga boyu olan 498 nm'deki absorbans pikinin belirgin bir şekilde azalması boya moleküllerinin bozunmasına bir kanıttır. Boya çözeltisi, ZnO için 210 dakikalık ışıma süresinden sonra tamamen renksizleşmezken, Pd/ZnO-1 180 dakikada, Pd/ZnO-2, 90 dakika içinde ve Pd/ZnO-3 ise 60 dakikalık ışıma sonucunda tamamen renksizleşebilmektedir. Şekil 5.6.(b), fotokatalizörler kıyaslandığında Pd/ZnO-3'ün varlığında boyanın çok daha hızlı bozunduğunu gösterir.

Şekil 5.7.(a)'da, UV ışığı altında, fotokatalizörleri içeren boya çözeltisinin fotokatalitik bozunma oranları verilmiştir. C_0 boya çözeltisinin 30 dakikalık adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinden sonraki başlangıç ve C , t reaksiyon süresi sonundaki konsantrasyonunu belirtmektedir. Şekil 5.7.(a)'da görüldüğü gibi, boyanın bozunma oranını 3 saat süre ile azalmaktadır. Katkısız ZnO, Pd/ZnO-1, Pd/ZnO-2 ve Pd/ZnO-3 fotokatalitik etkinliklerinin karşılaştırıldığında, Pd/ZnO-3'ün diğer numunelere göre daha iyi boya bozunma verimi sergilediği görülmektedir. Katkısız ZnO'nun varlığında UV ışığı ile 60 dakika ışıma sonrası boyanın bozunma yüzdesi yaklaşık % 48'dir. Boyanın bozunma yüzdeleri 120 dakika UV ışımasından sonra sırasıyla ZnO, Pd/ZnO-1, Pd/ZnO-2 ve Pd/ZnO-3 için yaklaşık % 66, % 91, % 95,1 ve % 98,2'dir.

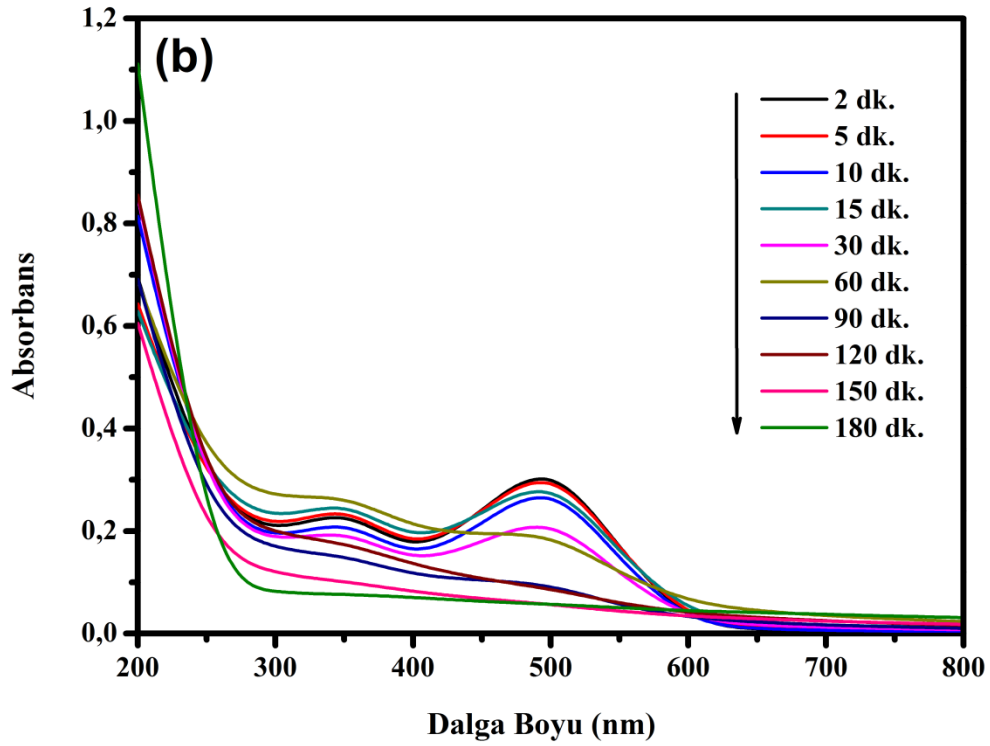
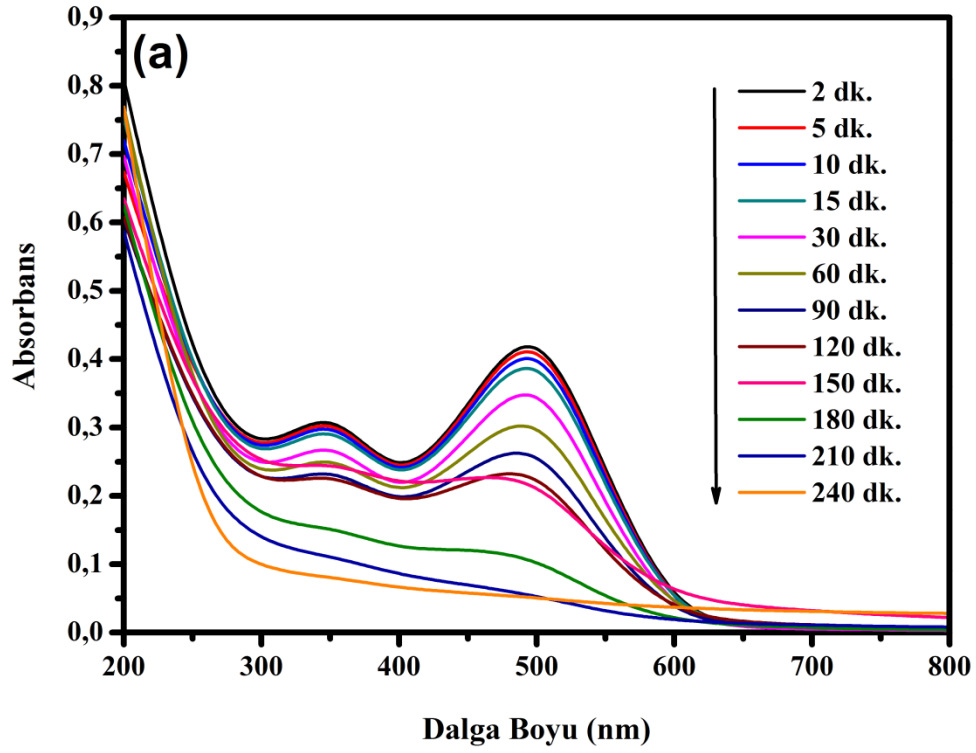
UV ışığı altında fotokatalizörleri içeren kongo kırmızısı çözeltisinin fotokatalitik bozunmasının kinetik çalışması Şekil 5.7.(b)'de, gösterilmiştir.

Aşağıdaki denklem ile belirtildiği gibi UV ışıması altında ZnO ve Pd-ZnO nano fotokatalizörler tarafından boyanın fotokatalitik bozunması psodö birinci dereceden kinetik modeline uymaktadır [59–62].

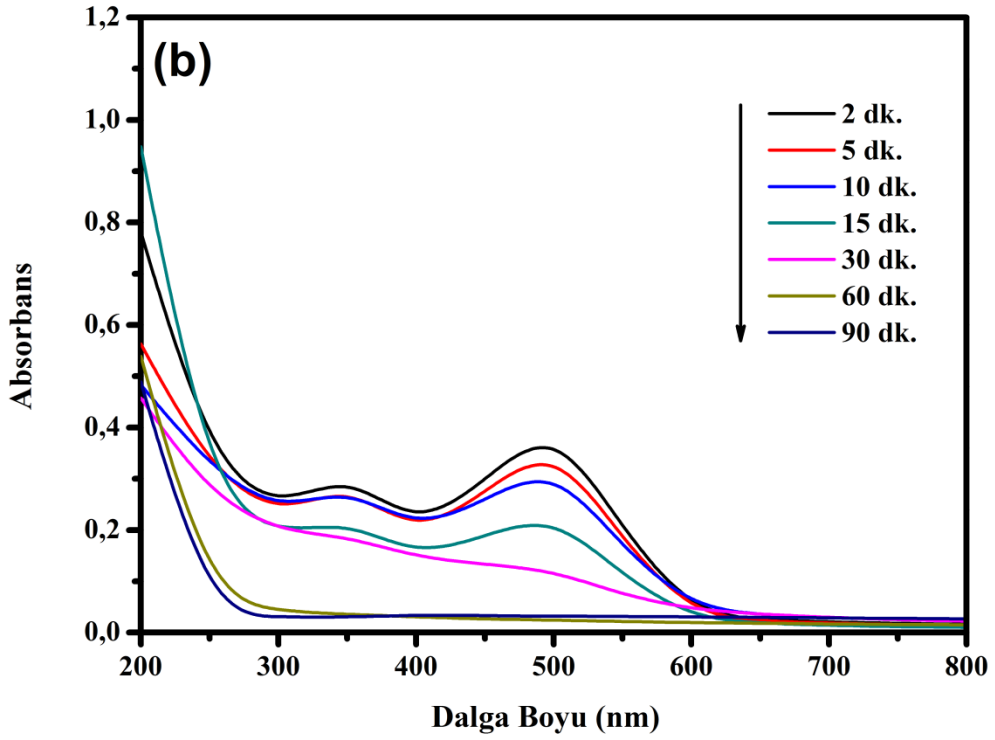
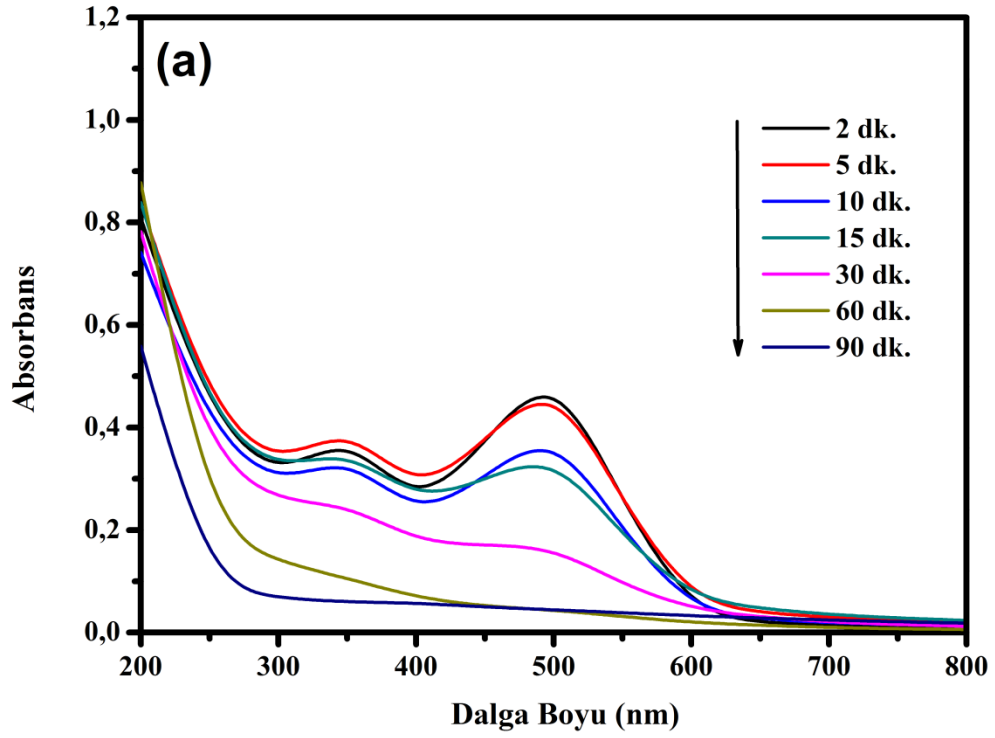
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}t \quad (5.16)$$

Burada k_{app} (dakika⁻¹) görünen reaksiyon hızı sabitidir. Şekil 5.7.(b)'deki gibi $\ln(C_0/C)$ ışıma süresinin bir fonksiyonu olarak çizilir ve sonuçlar Tablo 5.3.'de özetlenmiştir. Sonuçlar, Pd/ZnO-3 fotokatalizörünün diğer fotokatalizörlere kıyasla en yüksek k_{app} değerini (0,0576 dakika⁻¹) sergilediğini ortaya koymuştur. Pd/ZnO fotokatalizörlerinin fotokatalitik etkinlikleri ZnO fotokatalizörü ile karşılaştırıldığında, elektron alıcılar gibi davranan ZnO nanokristallerinin yüzeyindeki metalik Pd nanopartikülleri, Pd ve ZnO arasındaki arayüzey yük aktarım kinetiğini geliştirir, foton enerjisi ile değerlik bandında oluşan boşluklar ile iletkenlik bandına geçen elektronların yeniden birleşme oranını azaltır ve elektron-boşluk çiftlerinin ömrünü uzatır, böylece Pd/ZnO fotokatalizörlerinin fotokatalitik aktivitesini artırır.

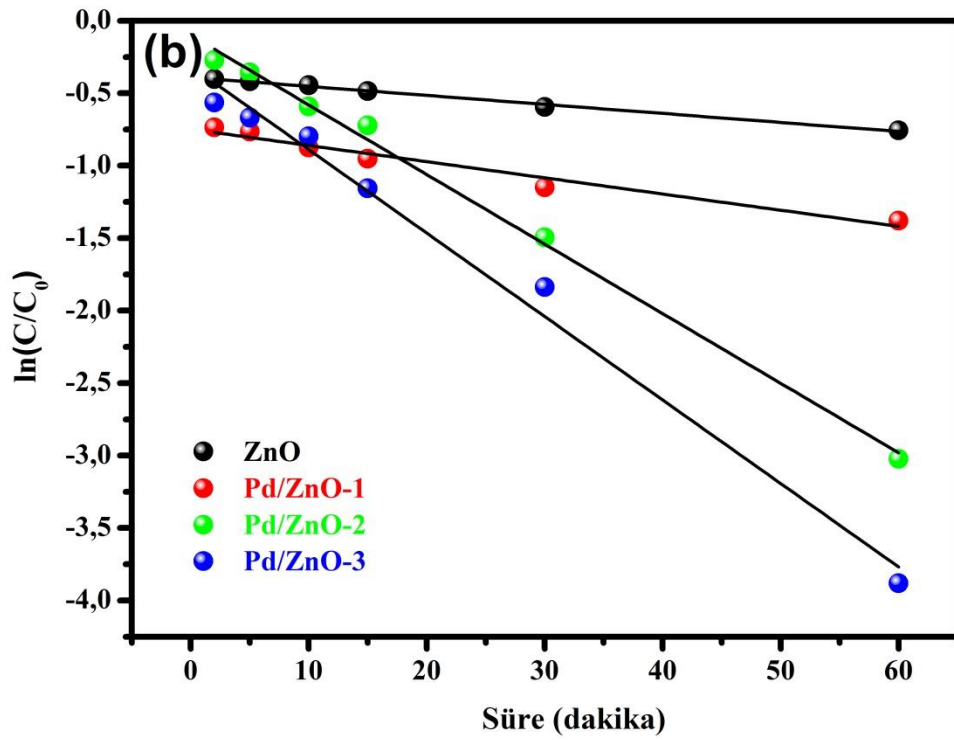
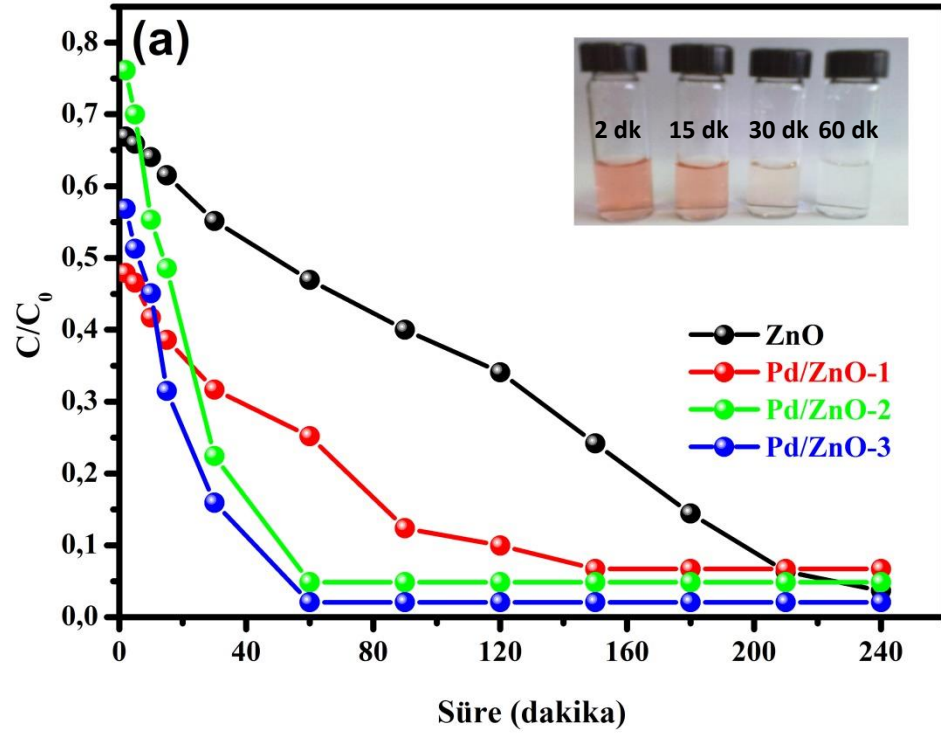
Pd/ZnO-3, diğer Pd katkılı ZnO fotokatalizörlere göre daha yüksek fotokatalitik etkinliğe sahiptir, çünkü ZnO yüzeyindeki Pd konsantrasyonu ve dağılımı daha yüksektir [63, 64]. FESEM ve EDS sonuçları da bunu doğrular niteliktedir. Hazırlanan fotokatalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri, ZnO yüzeyindeki Pd miktarının azalması ile orantılı olarak Pd/ZnO-3, Pd/ZnO-2 ve Pd/ZnO-1 sıralamasında azalma göstermiştir. Pd miktarı ne kadar fazla olursa, sonuçta hidroksil ve süperoksit radikal konsantrasyonları da o kadar fazla olmaktadır. Fotokatalizör yüzeyinde artan Pd miktarı, foton ile üretilmiş elektron ve boşlukların daha fazla ayrılmasına yol açar ve ayrıca daha fazla hidroksil OH• ve süperoksit O₂• radikalleri üretir. Sonuç olarak, Pd/ZnO-3 fotokatalizöründeki bol miktarda yüzey hidroksil ve süperoksit gruplarına bağlı olarak fotokatalizörlerin fotokatalitik etkinliği daha fazla artırılmış olur.



Şekil 5.5. Kongo kırmısızısı boyasının sulu çözeltisinin (a) ZnO ve (b) Pd/ZnO-1 varlığında absorbans spektrumu



Şekil 5.6. Kongo kırmızısı boyasının sulu çözeltisinin, (a) Pd/ZnO-2 ve (b) Pd/ZnO-3 varlığında absorbans spektrumu



Şekil 5.7. Çeşitli fotokatalizörlerin varlığında kongo kırmızısının (a) fotokatalitik bozunması, (b) psodö birinci dereceden reaksiyon kinetiği

Tablo 5.3. Katkısız ZnO ve Pd/ZnO fotokatalizörlerinin varlığında kongo kırmızısının fotokatalitik bozunma kinetik verileri

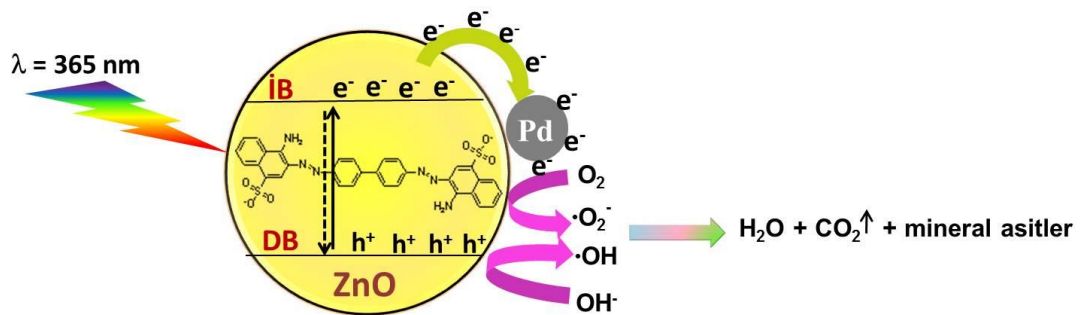
Örnek	Hız sabitleri, k (min^{-1})	1 saat ışımadan sonra fotokatalitik bozunma oranları (%)
ZnO	0,0062	53,1
PdZnO-1	0,0112	74,8
PdZnO-2	0,0480	95,1
PdZnO-3	0,0576	98,2

Kongo kırmızısının fotokatalitik renk giderimi, şu mekanizmaya göre gerçekleşebilir: ilk olarak, bir fotonun enerjisi ($h\nu$), ZnO yarı iletkeninin bant aralığına eşit veya daha yüksek olduğunda değerlik bandındaki bir elektron (e^-), değerlik bandında aynı anda bir boşluk (h^+) oluşturarak iletkenlik bandına uyarılabilir. Elektron-boşluk (e^-/h^+) çifti, fotokatalitik oksidasyon proseslerinde oksitleyici tür olan hidroksil radikalleri ($\text{OH}^\bullet$), süperoksit radikal anyonları $\text{O}_2^\bullet$ ve hidroperoksil radikallerini ($\text{HOO}^\bullet$) oluşturur. Hidroksil radikali en güçlü oksitleyici türlerden biridir ve fotokatalizörlerin yüzeyinde veya yüzeyinin yakınında bulunan organik bileşiklere saldırarak parçalanmasını sağlarlar [71].

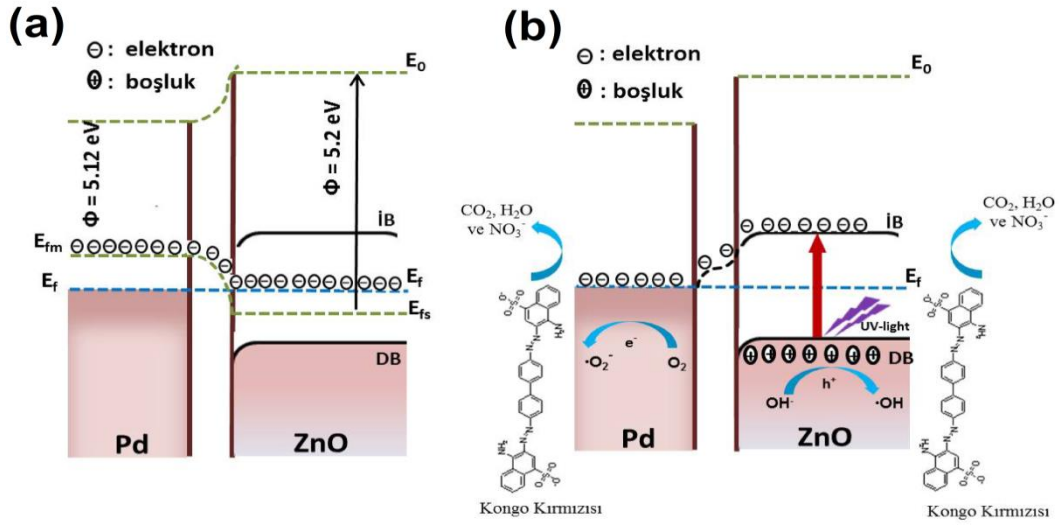
Belirtilen sonuçlara dayanarak, Şekil 5.8.'de gösterildiği gibi Pd/ZnO varlığında kongo kırmızısının bozunması için bir mekanizma önerilebilir. ZnO üzerindeki Pd katkısı, ZnO'daki foton ile üretilmiş elektronların ve boşlukların ayırma verimliliğini artırabilir. ZnO'nun fotokararlılığındaki bu gelişme, Pd katkısından sonra ZnO'nun yüzey kusur alanlarının önemli ölçüde azalmasına bağlanmaktadır. Pd/ZnO fotokatalizörlerindeki metalik Pd, O_2 adsorpsiyon alanlarının sağlanmasında yeni bir rol oynamaktadır. Elde edilen adsorbe olan moleküler oksijen foton enerjisi ile oluşturulan elektronlarla reaksiyona girerek aktif oksijen türlerini oluşturur. Böylece foton ile oluşturulan elektronların yakalanmasını kolaylaştırır ve ayrıca Pd/ZnO fotokatalizörlerinin fotokatalitik etkinliğini iyileştirir.

Şekil 5.9.(a) 'da gösterildiği gibi, ZnO ve paladyumun çalışma fonksiyonları sırasıyla 5,2-5,3 ve 5,12 eV'dir [72]. Farklı çalışma fonksiyonlarına sahip iki malzeme bir araya getirildiğinde, bir Schottky bariyer oluşur ve düşük çalışma fonksiyonuna sahip malzemeden yüksek çalışma fonksiyonuna sahip malzemeye elektronlar aktarılır.

ZnO'nun fermi enerji seviyesi (E_{fZnO}), daha büyük çalışma fonksiyonu nedeniyle, Pd'nin fermi enerji seviyesinden (E_{Pd}) daha düşüktür. Böylece, elektronlar iki sistem dengeye ulaşıncaya ve yeni bir fermi enerji seviyesi (E_f) oluşana dek Pd'den ZnO'ya geçerler. Bu durum, yük taşıyıcılarının ömrünü uzatır ve reaktif oksijen türlerinin oluşmasını artırır. Şekil 5.9.(b)'de, hazırlanan Pd/ZnO fotokatalizörlerinin UV ışıması altında fotokatalitik mekanizması gösterilmiştir. Pd katkılı ZnO'nun önerilen yük ayırma işlemi, saf ZnO'ya benzer. ZnO'nun iletkenlik bandının altındaki enerji seviyesi, Pd/ZnO'nun yeni denge Fermi enerji seviyesinden (E_f) daha yüksektir. UV ışıması altında boşluklar yarıiletken yüzeylerde kalabilirken, yük ayırımı metal-yarıiletken arayüzünde oluşturulan Schottky bariyerinin sonucu olduğu için, iletkenlik bandında foton ile oluşturulan elektronlar, ZnO'dan Pd nanoparçacıklarına geçebilirler [71].



Şekil 5.8. Pd/ZnO'nun kongo kırmızısını fotokatalitik parçalama mekanizma şeması [57]



Şekil 5.9. (a) Pd ve ZnO kompozitinin bant yapıları ve UV ışıması olmadan Fermi enerji düzeyi dengesi (b) Önerilen yük ayırma işlemi ve UV ışıması altında Pd/ZnO örneklerinin fotokatalitik mekanizması [57]

5.5. Kongo Kırmızısı boyasının fotokatalitik bozunma ürünleri

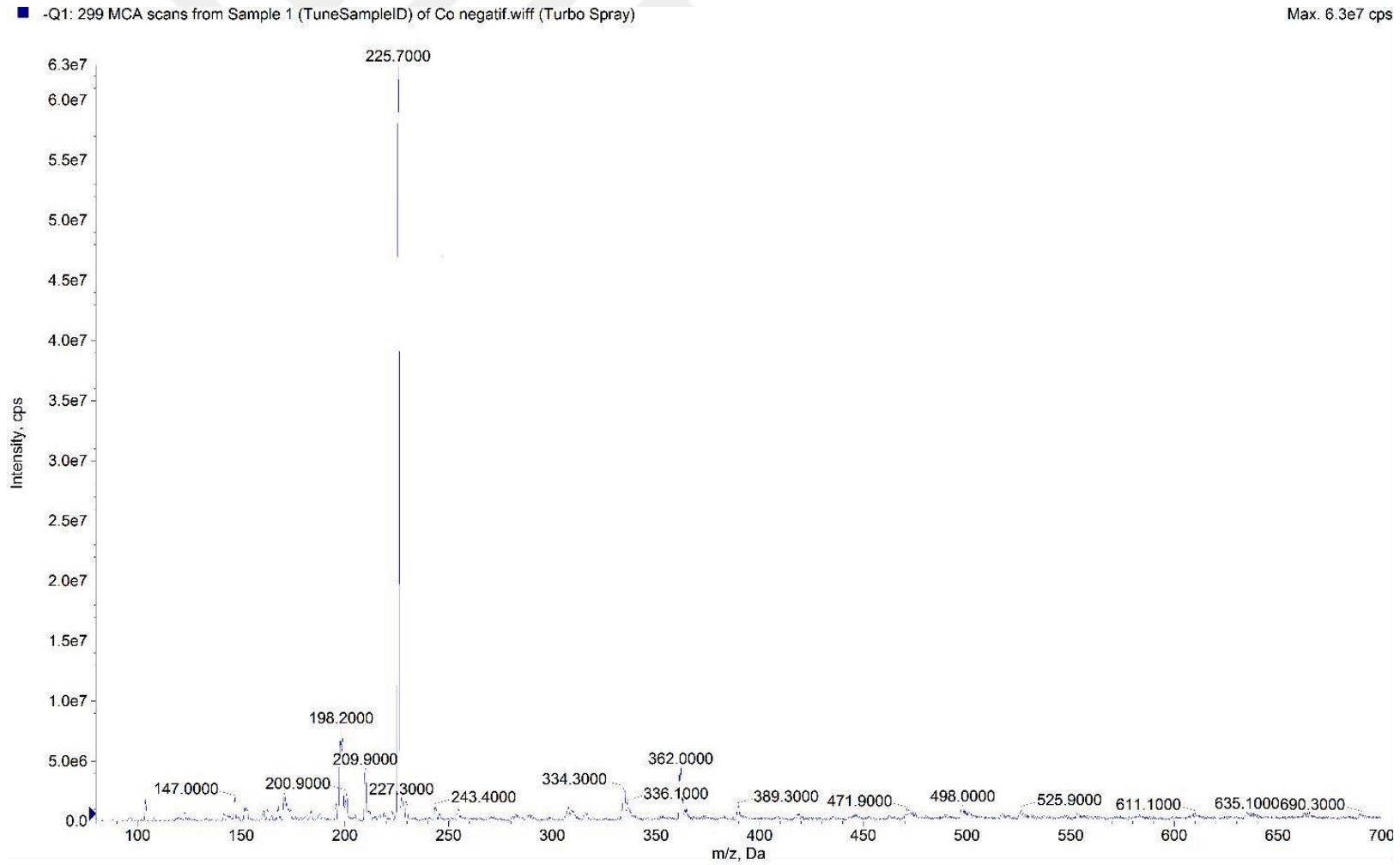
Kongo kırmızısının fotokatalitik bozunma sürecinin farklı zaman aralıklarında oluşan bozunma ürünleri, AB SCIEX (4000 QTRAP) elektrosprey iyonizasyon kütle spektrometresi ile donatılmış LC-MS ile analiz edilmiş ve m/z 'ye (m , kütle spektrumundaki ara ürünlerin molekül ağırlığıdır ve z , iyonun yükünü gösterir) göre olan molekül iyonu pikleri gösteren kütle spektrumu verilerinin yorumu ile tanımlanmıştır. Şekil. 5.11.'de kongo kırmızısı boyasının başlangıç çözeltisinin, Şekil. 5.12., Şekil. 5.13., Şekil. 5.13. ve Şekil. 5.15.'de ise sırasıyla 5 dakika, 15 dakika, 30 dakika ve 60 dakika sonunda Pd/ZnO-3 fotokatalizörü varlığında kongo kırmızısı boyasının bozunmasının LC-MS spektrumları gösterilmiştir. LC-MS spektrumlarına göre belirlenen, farklı zaman aralıklarında UV ışığı altındaki Pd/ZnO-3 varlığında kongo kırmızısı boyar maddesinin fotokatalizi sonrasında oluşan olası ara ürünler Şekil 5.16.'da belirtilmiştir. Kongo kırmızısı, iki sülfonik asit grubuna sahip bir sülfonatlanmış bileşiktir. LC-MS spektrumu (Şekil 5.11.) m/z 650 piki negatif yalancı moleküler iyon pikini gösterir. Literatüre göre, kongo kırmızısının bozunması farklı yollarla ortaya çıkabilir [67-68];

- Hidroksil radikallerinin saldırısı ile aromatik halka ve sülfonat grupları arasındaki C tekli bağ S bağının ayrılması,

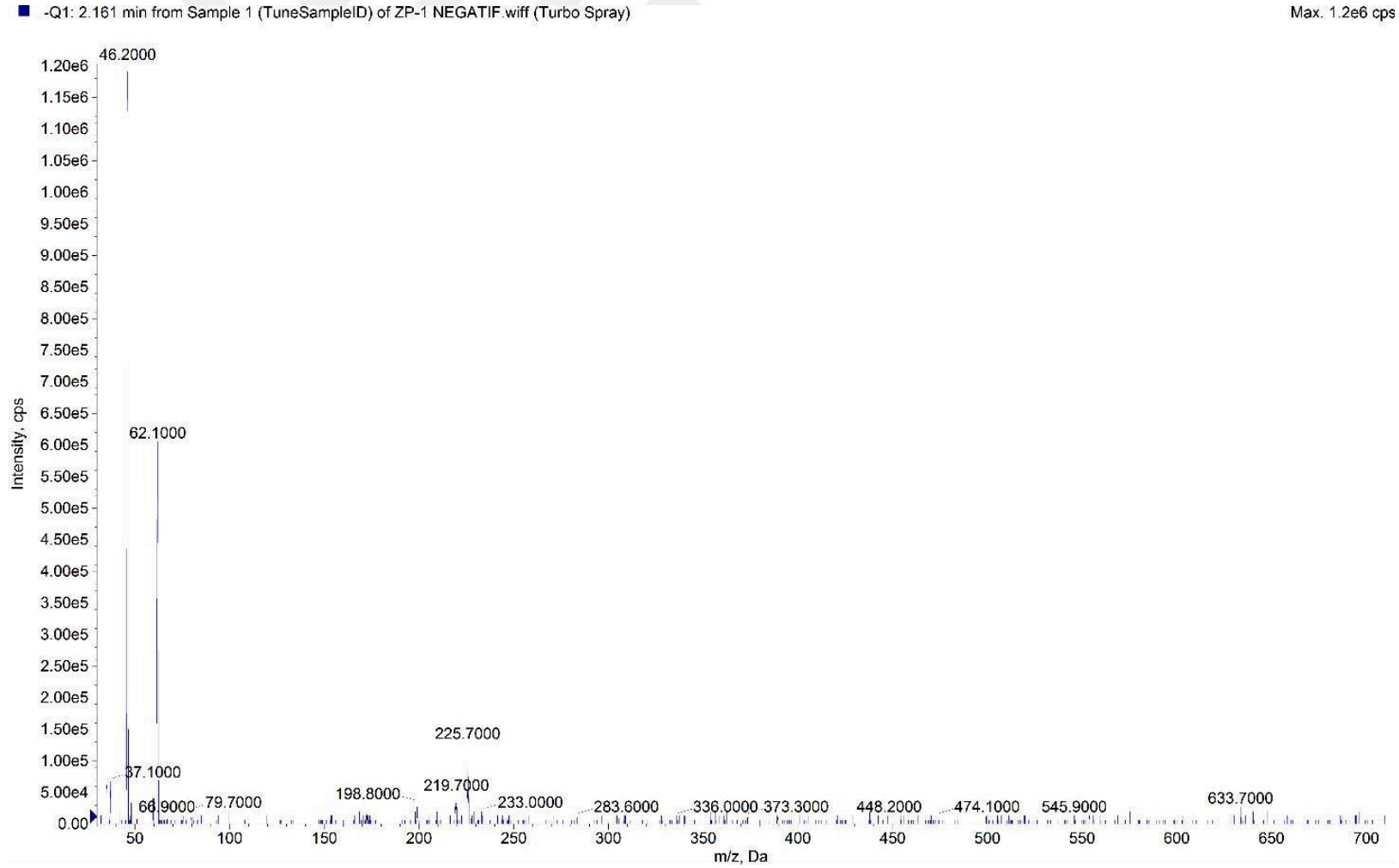
- b. Benzen halkasının ayrılması (özellikle yan benzen halkalarında ayrışma gerçekleşir),
- c. $-N=N-$ çift bağın ayrılması,
- d. Dekarboksilasyona ek olarak çeşitli C-N ve C-C bağlarının ayrılması [67, 68]

Şekil 5.16.'dan da görüldüğü gibi ilk olarak, aromatik halkadan iki sülfonat grubunun bölünmesi ve hem her iki sülfonat grubunun ve bir amin grubunun bölünmesi, m/z değerleri 491 ve 475 olan ara maddelerinin oluşumuna yol açar. Öte yandan, iki benzen halkasının ve bir sülfonat grubunun uzaklaştırılması, m/z değeri 471 olan ara maddenin oluşumuna neden olur. Kromofor grupların $-N=N-$ çift bağının ayrılması ve C-N ve C-C tekli bağlarının ayrılması m/z değerleri 301, 268, 257,7, 249,5, 226, 222,9, 198,8 ve 197,6 olan düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin oluşmasına neden olur. Ayrıca $OH\cdot$ radikalleri tarafından karboksilik asitlere yükseltgenmesi, 290, 208,9, 46 m/z değerlerine sahip daha düşük molekül ağırlıklı ara ürünlerin oluşumuna neden olur ve sonuç olarak CO_2 , H_2O ve NO_3^- verecek şekilde mineralleşmeyi sağlar. Bu nedenle, kongo kırmızısı, oluşan radikallerle reaksiyona girerek, tamamen mineralizasyona ulaşmak için radikal ve düşük molekül ağırlıklı ara ürünlerin de dahil olduğu bir dizi ara ürün üretir.

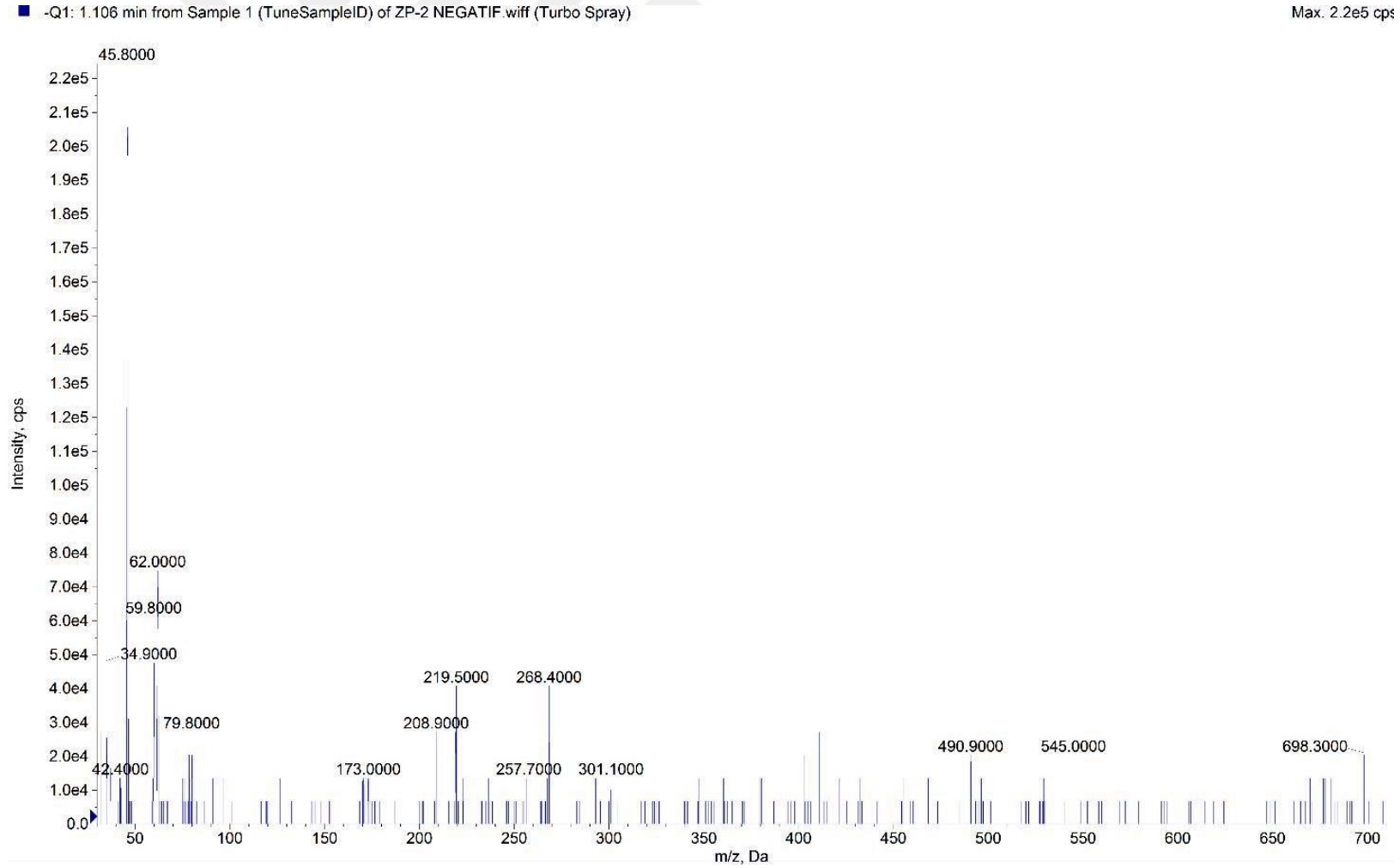
Günümüze kadar, UV ışığı altındaki kongo kırmızısı boyasının bozunması için Pd/ZnO fotokatalizörünün kullanımı hakkında herhangi bir rapor henüz bulunmamaktadır. Bu nedenle, kongo kırmızısı boyasının bozunması için farklı fotokatalizörleri içeren daha önce yapılan çalışmalar ile bu çalışma karşılaştırılmış ve Tablo 5.4.'de gösterilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi WO_3-TiO_2/AC , CuO, ZnO-CdS, $Zn_{1-x}Cu_xS$, $Zn_{1-x}Ni_xS$, Ag/TiO₂ ve TiO₂-Degussa P-25 gibi farklı fotokatalizörleri kullanarak Kongo kırmızısı boyasının fotokatalitik bozunumu gerçekleştirilmiştir [64,69–71]. Kullanılan tüm fotokatalizörler ile karşılaştırıldığında, Pd/ZnO fotokatalizörünün, en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Tablo 5.4.'e göre, Pd/ZnO fotokatalizörü, atıksu arıtımı için iyi bir seçenek olabilir.



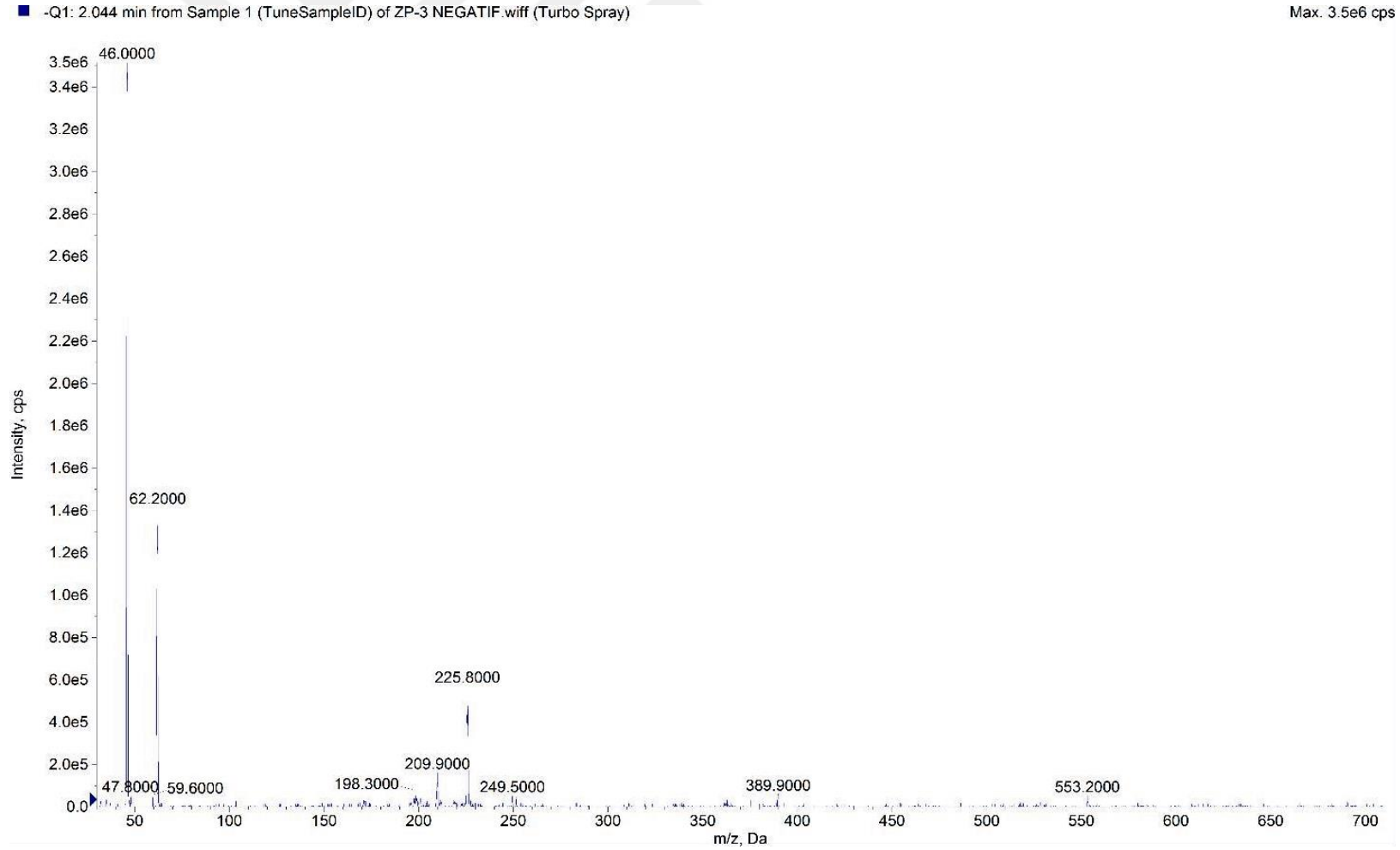
Şekil 5.10. Kongo kırmızısı boyası bozunumunun LC-MS spektrumu



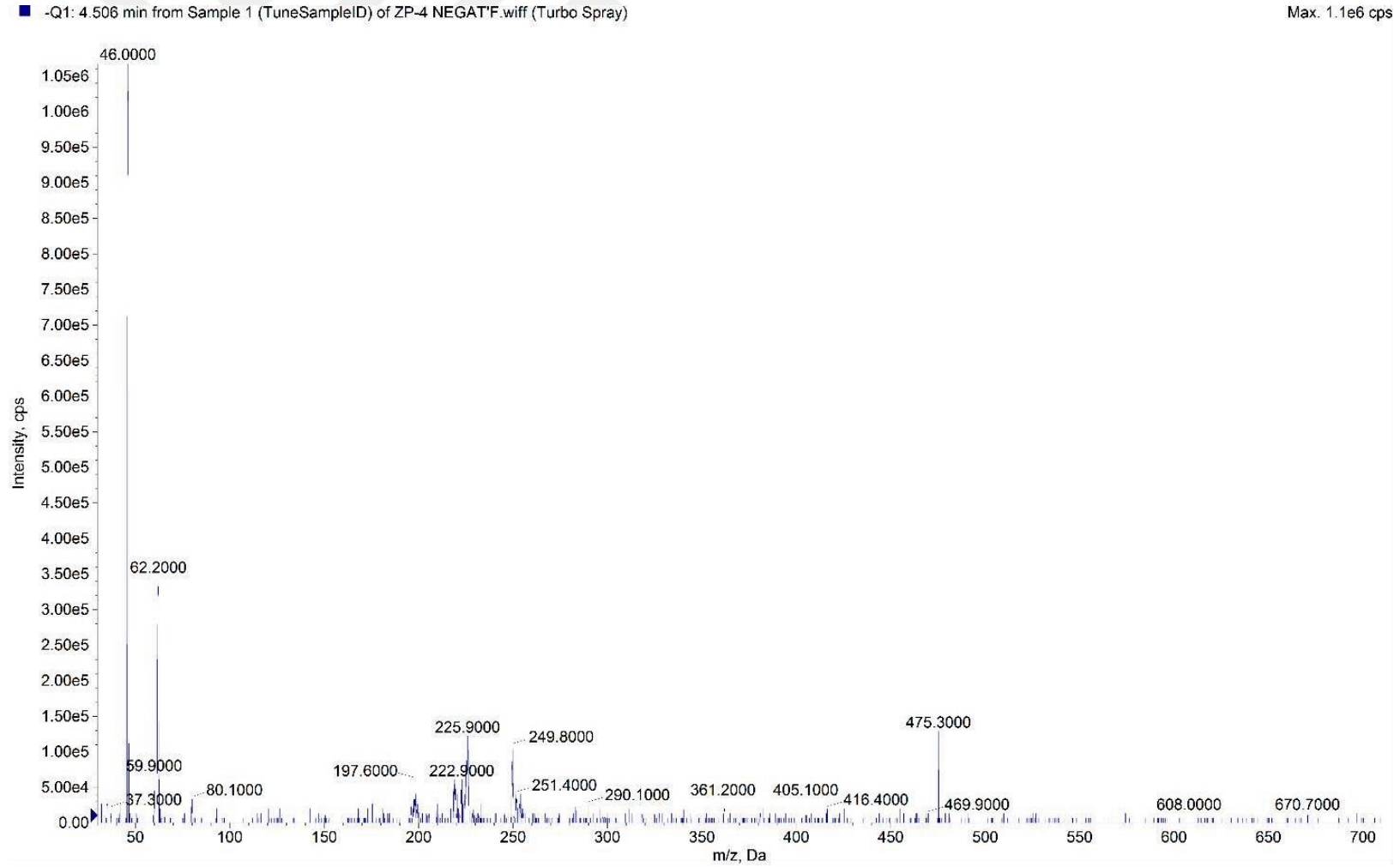
Şekil 5.11. Pd/ZnO-3 fotokatalizörü varlığında kongo kırmızısı boyasının bozunmasının 5 dakika sonundaki LC-MS spektrumu



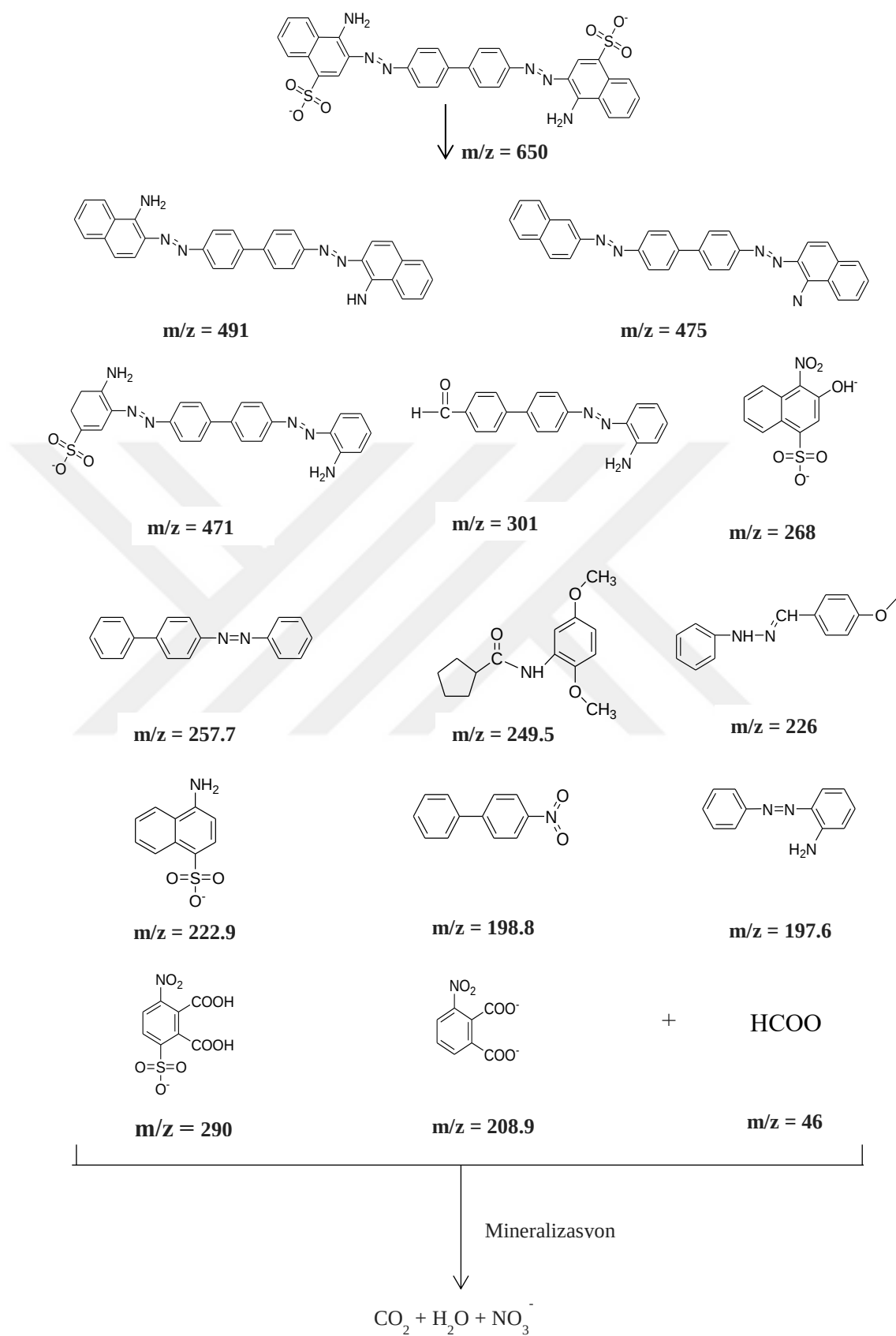
Şekil 5.12. Pd/ZnO-3 fotokatalizörü varlığında kongo kırmızısı boyasının bozunmasının 15 dakika sonundaki LC-MS spektrumu



Şekil 5.13. Pd/ZnO-3 fotokatalizörü varlığında kongo kırmızısı boyasının bozunmasının 30 dakika sonundaki LC-MS spektrumu



Şekil 5.14. Pd/ZnO-3 fotokatalizörü varlığında kongo kırmızısı boyasının bozunmasının 60 dakika sonundaki LC-MS spektrumu



Şekil 5.15. Kongo kırmızısının fotokatalitik bozunması için önerilen mekanizma yolu

Tablo 5.4. Kongo kırmızısının bozunma yüzdesinin literatür ile karşılaştırılması

Katalizör	Boya kons. (mg/L)	Işık kaynağı	Süre (dak.)	Bozunma oranı (%)	Kaynak
WO ₃ -TiO ₂ /AC	10	500 W - Hg lamba	120	95,12	[66]
CuO	20	18 W -UV lamba (256 nm)	210	67	[67]
ZnO-CdS	10	250 W - Hg lamba	100	88	[68]
Zn _{1-x} Cu _x S	5	40 W - Hg lamba	120	~99	[72]
Zn _{1-x} Ni _x S		(332 nm)		~95	
Ag/TiO ₂	30	400 W - Hg lamba	30-150	100	[78]
TiO ₂ -Degussa P-25	55	Hg lamba - (254 nm)	480	100	[74]
Pd/ZnO-3	16	100 W - Hg lamba (365 nm)	60	98,2	Bu çalışma[57]

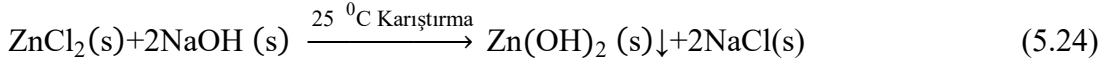
5.6. Soy Metallerin (Au, Ag ve Pd) ZnO'nun Fotokatalitik Etkinliği Üzerindeki Etkisi

Yarıiletkenlerin fotokatalitik aktivitesini iyileştirmek için en uygun yöntem, üzerine metalik nanoparçacıkların katkılanmasıdır. Bu çalışmada Au, Ag ve Pd soy metalleri ayrı ayrı bor hidrür indirgeme yöntemi ile ZnO nano fotokatalizörlerine katkılanmıştır. Soy metal katkılı ZnO nano fotokatalizörleri XRD, FESEM, EDS, indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES), ferromanyetik rezonans spektroskopisi (FMR) ve DRS ile karakterize edilmiştir. Nano fotokatalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri, UV ışınması altında kongo kırmızısı boyasının bozunması ile değerlendirildi.

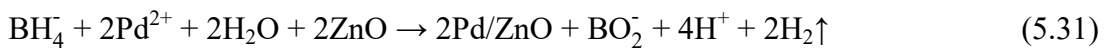
5.6.1. ZnO ve soy metal (Au, Ag ve Pd) katkılı ZnO fotokatalizörlerin üretim mekanizması

ZnO nano plaka yapıları mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Hidroksil anyonları NaOH çözeltisi ile sağlanmıştır.

ZnCl₂'ye NaOH ilavesi, ZnO nanoparçacık oluşumunu kontrol etmektedir. ZnO nanoplakaların oluşumunda yer alan muhtemel reaksiyonlar Eşitlik (5.24), (5.25) ve (5.26) ile ifade edilebilir.



Zn²⁺ katyonları, ZnO nano yapılarının büyüme birimleri gibi davranan kararlı tetrahedral kompleksler ([Zn(OH)₄]²⁻) oluşturmak üzere hidroksil anyonlarıyla reaksiyona girer. Bir süre sonra, ZnO çekirdeği, mikrodalga gücü (750 W) altında kristalografik düzlemlerin yüzey enerjisi farkı nedeniyle nano plakalara dönüşür. Au, Ag ve Pd katkılı ZnO fotokatalizörleri, NaBH₄ varlığında ZnO üzerindeki soy metal iyonlarının kimyasal indirgenmesi ile hazırlanmıştır. NaBH₄, güçlü indirgeme kapasitesine ve yüksek hidrojen içeriğine sahip bir metal hidrürdür ve hidrolizi sonucunda hidrojeni serbest bırakır. Au³⁺, Ag⁺ ve Pd²⁺ iyonlarının borhidrür ile indirgenmesinin üç bağımsız reaksiyonun bir kombinasyonu olduğu düşünülmektedir [53].



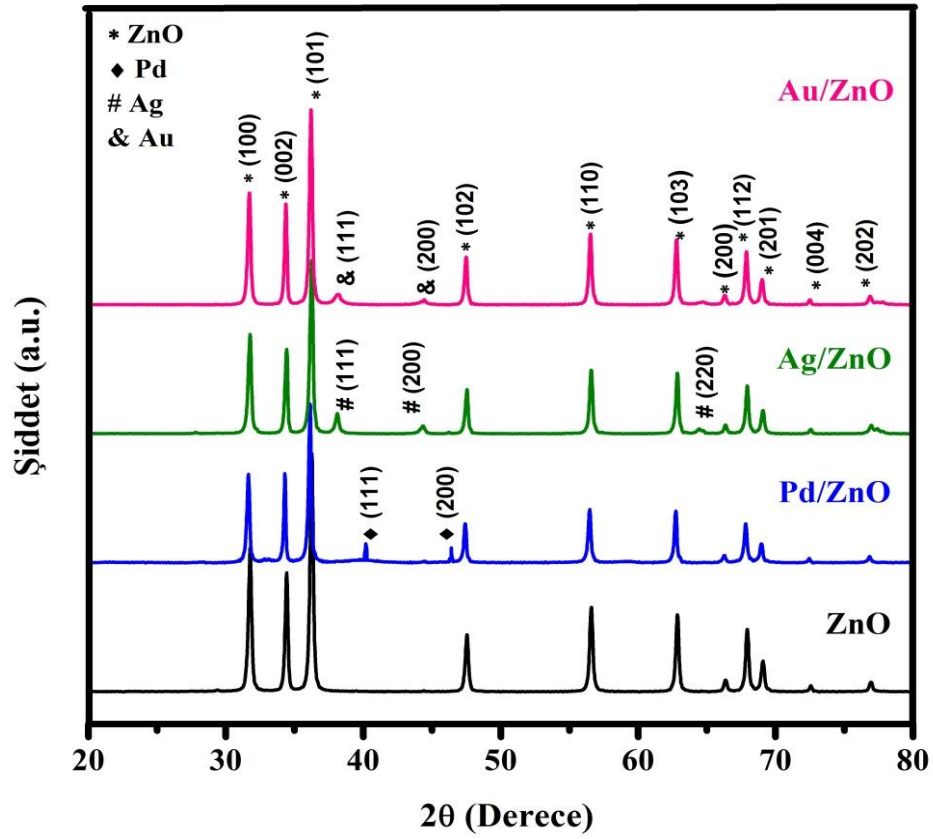
Borhidrür ve metal konsantrasyonları, pH değeri, sıcaklık ve reaksiyon karışımındaki diğer bileşenler gibi deneysel koşullar, her reaksiyonun indirgeme prosesi boyunca ne dereceye kadar katıldığını belirlemede önemli bir rol oynamaktadır.

Bu çalışma için Au^{3+} , Ag^+ ve Pd^{2+} iyonlarının indirgenmesine ve Au^0 , Ag^0 ve Pd^0 'nın ZnO nano plakalarına katılma ya da yüzeyinde birikimine neden olan Eşitlik (5.28), (5.30) ve (5.31) reaksiyonları önemlidir.

5.7. Au, Ag ve Pd Katkılı ZnO Yapılarının Karakterizasyonu

5.7.1. X-ışınları toz diffraksiyonu

Borhidrür yöntemi kullanılarak Au, Ag ve Pd katkı ZnO fotokatalizörleri sentezlenmiş ve bu yapıların karakterizasyonunda XRD tekniği kullanılmıştır. Fotokatalizörlerin 10-80° aralığında kaydedilen XRD toz desenleri Şekil 5.16.'da gösterilmiştir. Açıkça görüldüğü gibi, Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO örnekleri, orijinal ZnO nano plakaları gibi benzer wurtzit yapı gösterirler ve benzer pik yoğunlukları ve şekilleri vardır. 31,7 °, 34,4 °, 36,2 °, 47,5 °, 56,6 °, 62,0 °, 66,4 °, 68,0 °, 69,1 °, 72,6 ° ve 77,0 ° te görülen pikler sırasıyla ZnO kristalinin (100), (002), (101), (102), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) ve (202) düzlemlerine indekslidir. Numunelerin XRD toz desenleri, Au, Ag ve Pd'nin (111) ve (200) düzlemlerine karşılık gelen pikleri göstermektedir (JCPDS kartları no; ZnO: 36-1451, Au: 04-0784, Ag: 04-0783, Pd : 05-0681). Bu pikler aynı zamanda Au, Ag ve Pd'nin yüzey merkezli kübik (fcc) yapıya sahip saf kristallerden oluştuğunu da belirtmektedir [79]. Saf ZnO'nun difraksiyon pikleri ile karşılaştırıldığında, hiçbir safsızlık ve $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ve metal oksitlerin diğer fazlarına ait pikler gözlenmemiştir. Ek olarak, Ag (220) düzlemine ait karakteristik pik gözlenmesi Ag nanopartiküllerinin oluşumuna işaret etmektedir. ZnO yüzeyinde soy metal nanoparçacıklarının oluşumu tüm bu XRD bulguları ile doğrulanmaktadır [80]. Komşu (hkl) düzlemleri arasındaki d uzaklığı, Bragg denklemine göre hesaplanabilir ($\lambda = 2d\sin\theta$). Kafes sabitleri ve birim hücre hacimleri, unitcellwin yazılımı [79] ve kafes geometrisi denklemleri (Eşitlik 5.13) kullanılarak hesaplanmıştır [59]. Hazırlanan numunelerin hesaplanan kafes parametreleri Tablo 5.5.'de özetlenmiştir.



Şekil 5.16. ZnO, Pd/ZnO, Ag/ZnO ve Au/ZnO fotokatalizörlerinin XRD toz desenleri

ZnO'ya kıyasla, katkılı Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO'nun XRD toz desenleri benzerdir; bu önemli miktarda metalin ZnO kafesine katılanmadığını gösterir. Tablo 5.5.'de gösterildiği gibi, katılama işlemi ZnO'nun kafes parametrelerini artırır. Bu, ZnO kristali içinde Zn^{2+} iyonlarıyla (74 pm) yer değiştiren Au^{3+} (99 pm), Ag^+ (126 pm) ve Pd^{2+} (80 pm) iyonlarının daha büyük iyonik yarıçaplarıyla ilişkili olabilir [71]. Bu sonuçlar metalik nanopartiküllerin bir kısmının yüzey üzerinde başarılı bir şekilde oluşturulduğunun ve geri kalan kısımların muhtemelen ZnO'nun kafesine katıldığının dolaylı kanıtıdır. Ek olarak, Au, Ag ve Pd'nin (111) XRD pikleri Şekil 5.11.'de gösterildiği gibi göreceli olarak zayıftır ve FESEM görüntülerinin de doğruladığı gibi ZnO yüzeyinde küçük boyutta ve iyi dağılmış metalik nanoparçacıklar şeklindedirler [76–79]. Hem Scherrer denklemi (Eşitlik (5.11)) hem de Williamson-Hall (W-H) (Eşitlik (5.32)) kullanılarak ZnO, Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO'nun ortalama kristal boyutları hesaplanmıştır.

Williamson-Hall'ın üniform deformasyon modeli (UDM), denklemi aşağıda verilmiştir:

$$\beta \cos\theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\epsilon\sin\theta \quad (5.32)$$

Bu denklemde D kristal büyüklüğünü, ϵ kristal gerilmesini, k sabiti (0.94), θ Bragg açısını, β_r düzeltilmiş pik yarı yüksekliğinin genişliği (FWHM), β_M örneğin pik yarı yüksekliğinin genişliği (FWHM) ve β_S benzer 2θ değerindeki silikon standart örneğinin pik yarı yüksekliğinin genişliği (FWHM)'dir. Williamson-Hall eğrileri hesaplanan $\beta.\cos\theta$ 'nın $4\sin\theta$ 'ya karşı çizilmiş grafikleridir (Şekil 5.17.). Çizilen veriler, $R^2 > 0.98$ regresyon katsayılarıyla doğrusal bir uyum sağlamıştır. W-H çizimleri, sıkıştırma gerilimi ve büzülme kafesinin bir göstergesi olan, katkısız ve soy metal katkılı ZnO nanoplakaları için negatif bir gerginlik göstermektedir [80, 81]. Kristal gerilmeleri ve boyutları Tablo 5.5.'de verilmektedir. Tablo 5.5.'de gösterildiği gibi, sıkışma gerilmeleri $\text{ZnO} < \text{Au/ZnO} < \text{Ag/ZnO} < \text{Pd/ZnO}$ şeklinde azalmaktadır. Bu sonuç, Zn ve soy metallerin iyonik yarıçapındaki farklılıklara ve katılan soy metal iyonlarının miktarlarına bağlanabilir. Pd^{2+} iyonunun iyonik yarıçapı, Ag^+ ve Au^{3+} ün iyonik yarıçapından daha küçük olmasına rağmen, ZnO kafesi daha fazla genişler ve diğer iyonlardan daha fazla miktarda Pd^{2+} iyonları kafes içine katkılандığından dolayı Ag^+ ve Au^{3+} ün sıkışma geriliminden daha fazla azalır [53, 82, 83]. Daha düşük kesme ve eğim değerleri, büyük bir kristal boyutuna ve düşük bir gerilmeye işaret eder [88]. Hem birim hücre hem de kafes geometrisi denklemi tarafından hesaplanan kafes parametreleri bu sonuçları doğrulamaktadır. Tablo 5.5.'den her iki yöntemle de belirlenen kristal boyutlarının birbirleriyle neredeyse uyduğu ve bu değerlerin güvenilirliğini teyit ettiği görülmüştür.

Örneklerin kristal boyutları arasındaki fark, ZnO'nun yüzeyindeki indirgenen ve kaplanan küçük metalik nanoparçacıkların miktarına bağlı olabilir. Borhidrür yöntemiyle çok daha fazla palladyum indirgenmiş olabilir. Aynı zamanda EDS ve FESEM sonuçları da daha yüksek miktarda palladyumun katkılандığını veya ZnO yüzeyini kapladığını göstermektedir.

Tablo 5.5. ZnO, Pd/ZnO, Ag/ZnO ve Au/ZnO fotokatalizörlerinin kafes parametreleri

Bileşik	Scherer D (nm)	W-H D (nm)	20 ± 0.01	hkl	d _{hkl} (Å)	Yapı	Unitcellwin		Kafes Geometrisi Eşitliği	
							Kafes parametresi (Å)	V (Å) ³	Kafes parametresi (Å)	V (Å) ³
ZnO	28,89	23,91	31,76	(100)	0,2815	Hekzagonal	a = 3,250	47,63	a = 3,251	47,74
			34,42	(002)	0,2603		c = 5,207		c = 5,207	
Au/ZnO	30,45	27,19	31,73	(100)	0,2817	Hekzagonal	a = 3,253	47,75	a = 3,255	47,86
			34,37	(002)	0,2606		c = 5,211		c = 5,216	
Ag/ZnO	31,00	27,73	31,77	(100)	0,2817	Hekzagonal	a = 3,254	47,85	a = 3,253	47,63
			34,43	(002)	0,2605		c = 5,220		c = 5,210	
Pd/ZnO	34,43	32,24	31,64	(100)	0,2826	Hekzagonal	a = 3,256	47,86	a = 3,263	48,17
			34,30	(002)	0,2613		c = 5,215		c = 5,224	

Soy metal katkılı ZnO fotokatalizörlerinde, ZnO daha büyük kristal boyutlarına sahiptir. Çünkü soy metal iyonlarıyla Zn^{2+} iyonları yer değiştirir ve bu nedenle parçacık boyutunun büyümesi azalır. Fotokatalitik bozunma reaksiyonundan önce, fotokatalizörün yüzeyinde boyanın adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Bu nedenle, ilk olarak kristal boyutu adsorpsiyonu etkiler ve daha sonra da fotokatalitik aktiviteyi etkileyebilir [77, 78]. Zhong ve arkadaşlarının çalışması [58] ve Khataee ve arkadaşlarının çalışması [81] ile uyumlu olan bu çalışmanın sonuçlarına göre, ZnO nano fotokatalizörlerine katılan soy metallerin kristal boyutları, fotokatalitik etkinlik üzerinde hiçbir etkiye neden olmamıştır.

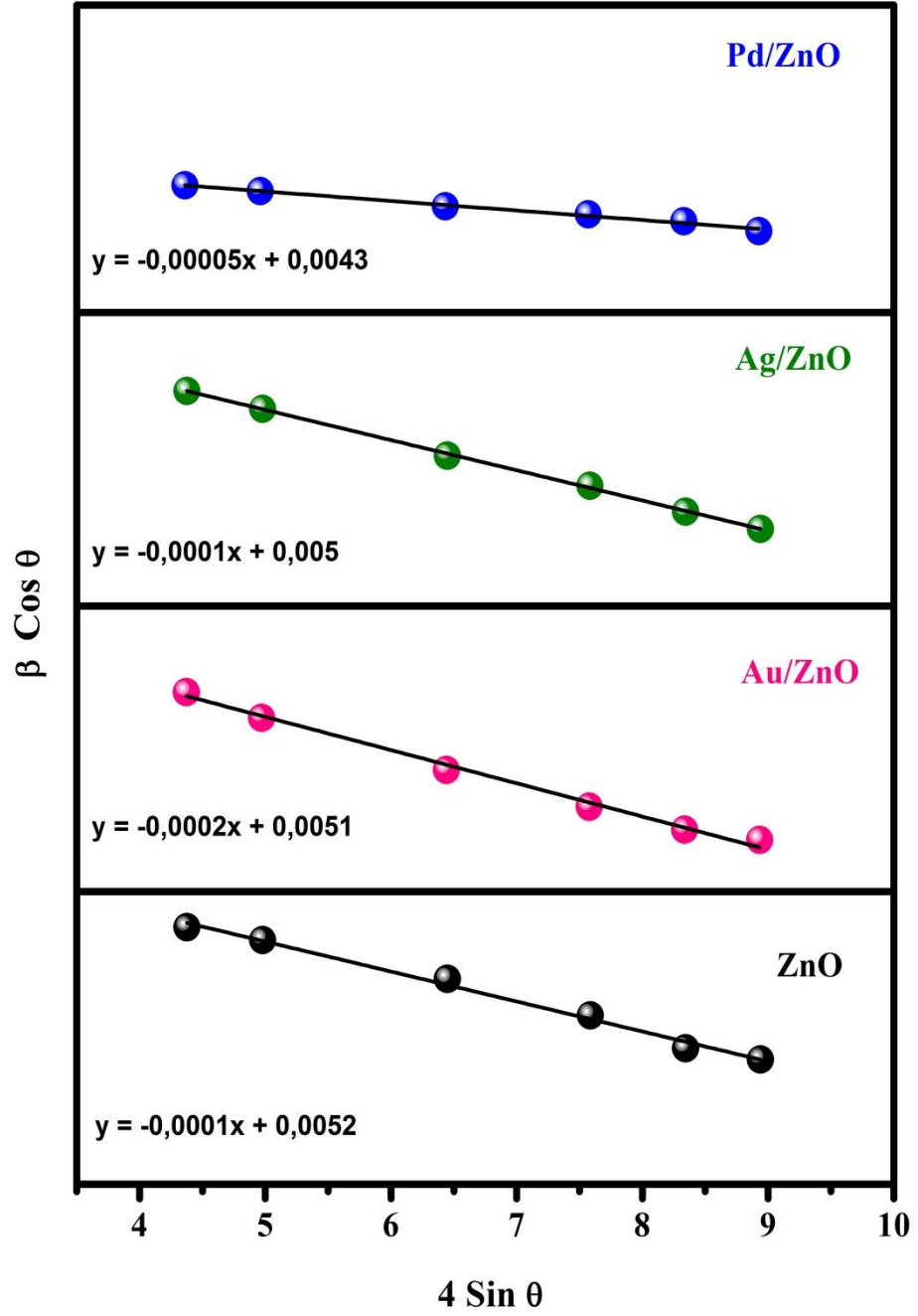
5.7.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)

Hazırlanan numunelerin morfolojik analizi, Şekil 5.18.'de gösterildiği gibi FESEM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ZnO Şekil 5.18.(a)'da gösterildiği gibi düzensiz nano plaka benzeri yapılar gösterir. 200 nm'den daha yüksek bir büyütmede, ZnO'nun altıgen yapısı açıkça görülür (ok işaretleri ile gösterilmiştir).

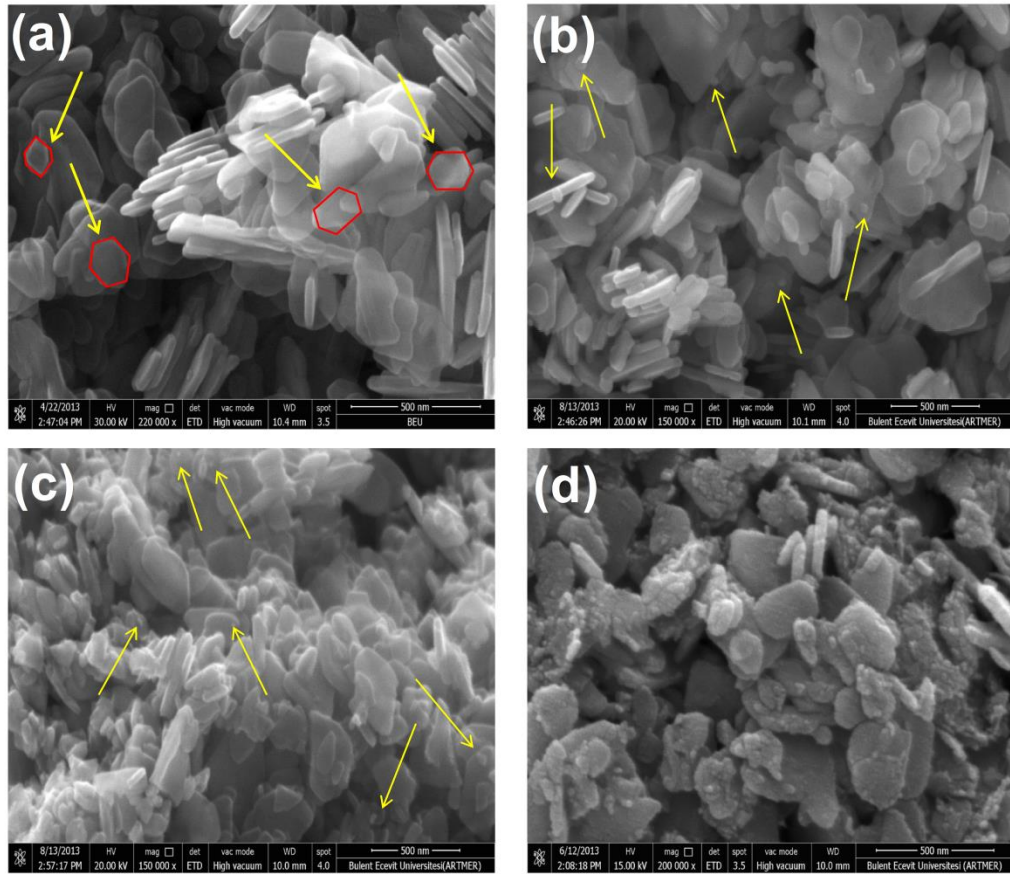
Şekil 5.18.(a)-(d)'de görülebileceği gibi Au, Ag ve Pd katkısı ZnO'nun plaka morfolojisini değiştirmez. Ancak küçük nano parçacıklar ZnO yüzeyinde yer almaktadır. Bu sonuçlara göre, Au, Ag ve Pd atomlarının çoğunun ZnO kafesine nüfuz edemediği veya yalnızca çok küçük bir oranının nüfuz ettiği düşünülebilir. Görüntüler aynı zamanda Pd/ZnO üzerindeki metalik parçacıkların (Pd^0) dağılımının Ag/ZnO (Ag^0) ve Au/ZnO (Au^0) üzerindeki dağılımından çok daha fazla olduğunu göstermektedir.

EDS analizinden, ZnO üzerindeki elementel Au, Ag ve Pd'nin atomik yüzdeleri sırasıyla 0,96, 1,54 ve 3,34 olarak belirlenmiştir. Tablo 5.6.'da gösterildiği gibi, numunelerdeki katkının atomik yüzdesini karşılaştırırken, aynı miktarda katkılanmış katalizörler içinde elemental paladyum miktarının daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca, ICP-OES analiziyle elde edilen katkılı ZnO nanopartikülleri içindeki soy metallerin tahmini yüzdeleri, Zn^{2+} konak kafesine katılan metallerin miktarının ZnO'daki metallerin çözünürlüklerinin daha az olmasından kaynaklanıyor olabilir.

FESEM, ICP-OES ve EDS sonuçları, Ag/ZnO ve Au/ZnO'ya kıyasla Pd/ZnO fotokatalizöründe yüzeyi kaplayan metal nanopartiküllerinin yüksek miktarda olduğu açıkça görülmektedir [79, 84, 85].



Şekil 5.17. ZnO, Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO fotokatalizörlerinin Williamson-Hall grafikleri



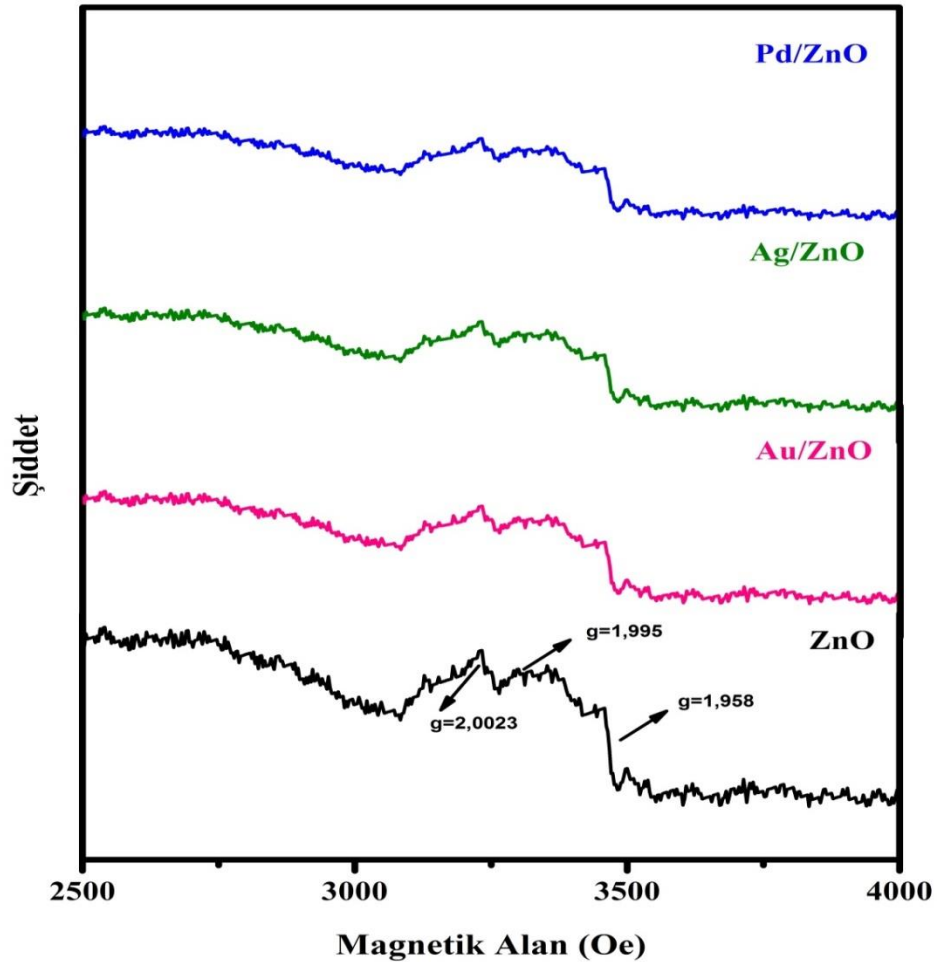
Şekil 5.18. FESEM görüntüleri: (a) ZnO, (b) Au/ZnO, (c) Ag/ZnO ve (d) Pd/ZnO

Tablo 5.6. EDS ve ICP-OES analizlerinin elementel bileşim yüzdeleri

Element / (At.%)	ZnO	Au/ZnO	Ag/ZnO	Pd/ZnO
O	81,52	91,69	91,23	87,71
Zn	18,48	7,252	7,233	8,950
Au	0	0,958	0	0
Ag	0	0	1,537	0
Pd	0	0	0	3,340
Total	100,0	100,0	100,0	100,0
Elementler/(w.%) (ICP-OES)	—	1,2	1,583	3,440

5.7.3. Ferromanyetik rezonans çalışması (FMR)

FMR tekniği, numunelerin manyetik özelliklerini belirlemek için hassas ve yararlı bir yöntemdir. Ayrıca, bu teknik aynı zamanda bir ferromanyetik katkılanan iyonunun bulunduğu kafes alanı hakkında bilgi sağlar [91]. Şekil 5.19., katkılanmamış ve soy metal katkılı ZnO nanoparçacıkların FMR spektrumu Şekil 5.19.'da gösterilmiştir. Örneklerin FMR spektrumları benzerlik göstermektedir ve $g \cong 2,0023$ 'de gözlenen rezonans pikleri genelde kimyasal olarak absorbe edilen oksijen veya Zn boşluklarına bağlanabilir. $G \cong 1,9960$ ve $g \cong 1,9580$ 'daki diğer sinyaller, yüzey oksijen boşluğu ve Zn geçişinin neden olduğu bir donör olarak ilişkilendirilebilir. Bu nedenle ZnO yüzeyinde oluşan Zn boşluğu ve oksijen boşlukları ZnO'nun süperparamanyetik davranışına katkıda bulunabilir [92].



Şekil 5.19. ZnO, Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO fotokatalizörlerinin FMR spektrumları

ZnO yüzeyinde küçük metalik nanoparçacıkların az miktarda indirgenmesi ve kaplanması nedeniyle katkılanan soy metaller için hiçbir FMR spektrumu gözlenmemiştir.

5.7.4. Difüz reflektans spektroskopisi

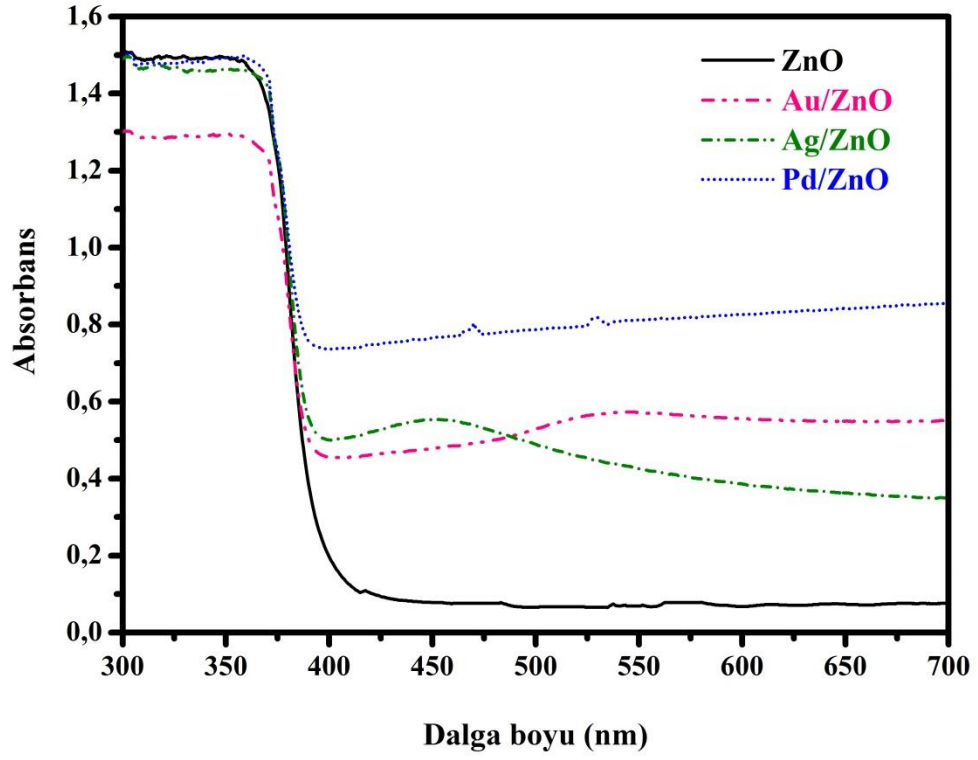
ZnO, Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO'nun UV-Vis absorbans spektrumu Şekil 5.20.'de gösterilmiştir. ZnO 377 nm'de keskin pik sergilemektedir, bu da ZnO nano plakalarına karşılık gelir. Numunelerin spektrumlarının karşılaştırılması, UV bölgesindeki belirgin farklar olmadığını, 400 nm'nin altında gözlenen güçlü ve geniş absorpsiyonun ZnO'nun değerlik bandından iletim bandına yük aktarımı ile ilişkilendirilir. Diğer yandan, görünür bölgesindeki spektrumlar, soy metal katkılı ZnO nano plakaların, karakteristik absorpsiyon piklerini göstermektedir [90]. Pd/ZnO'nun 378 nm'de görülen maksimum absorpsiyonu ZnO'nun varlığına ve 470 ve 530 nm'de gözlenen iki küçük pik ise Pd'ye karşılık gelir. Bu sonuçlar, literatürde bildirilen değerlerle uyum sağlamaktadır [88, 89]. Metal katkılı örneklerle görünür ışığın absorpsiyonu, ZnO'nun değerlik bandı ile metal nanopartiküllerin bant aralığında yer alan enerji seviyeleri arasındaki düşük enerjili geçişlerle açıklanabilir. Pd nanoparçacıkları, ZnO'nun değerlik bandı elektronlarının 378 nm'den daha uzun dalga boyunda uyarıldığında ZnO'nun bant boşluğunda enerji seviyelerine yol açar. Eşit boyutlu metal kümeleri meydana getirilirse, ZnO valans bandından metal kümelerinin doldurulmamış seviyesine uyarılmasına karşılık geldiği görünür bölgede sabit bir absorpsiyona yol açacaktır. Bu nedenle Pd katkılı ZnO'nun difüz reflektans spektrumu 450-750 nm aralığında sabit absorpsiyon göstermektedir. Sonuç olarak, çeşitli izin verilen elektronik geçişlere karşılık gelen çoklu pikler, metal katkılarının değişken boyutundan ötürü görünür bölgede gözlenmektedir [95]. Ancak, sadece Au/ZnO nano plaka yapılar, altın nanopartiküllerinin yüzey plazmon rezonans bandına karşılık 550 nm civarında geniş bir absorpsiyon piki göstermektedir. Yüzey plazmon rezonansı, altın ve gümüş gibi soy metalleri has bir özelliktir ve serbest iletken bandı elektronlarının ortak salınımlarından kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde, Ag nanopartiküllerin oluşumunu gösteren Ag/ZnO'nun absorpsiyon spektrumunda 450 nm'de geniş bir pik gözlenmiştir [89, 91].

Difüz yansıtma spektroskopik ölçümleri nano fotokatalizörlerin optik özelliklerini incelemek için yapılmıştır. Tüm yansıma spektrumları benzer şekil göstermektedir. Nano fotokatalizörler için difüz reflektans eğrileri Şekil 5.21.'de gösterilmiştir. Eğrilerden elde edilen verilerle Kubelka-Munk fonsiyonu kullanılarak örneklerin optik band gap değerleri hesaplanmıştır. Bu yöntemi kullanarak, ZnO, Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO nano fotokatalizörlerinin elektromanyetik spektrumun mor-mavi bölgesine karşılık gelen bant boşluk enerjileri sırasıyla 3,25, 3,29, 3,28 ve 3,3 eV olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO nano fotokatalizörlerinin bant boşluğu enerjilerinin soy metal katkısı ile önemli ölçüde değişmediğini göstermektedir. Ancak, Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO için UV-Vis absorpsiyon spektrumlarında görünür bölgedeki absorpsiyon piklerinin varlığı, ZnO yüzeyindeki metal nanopartiküllerin oluşumunu belirtmektedir.

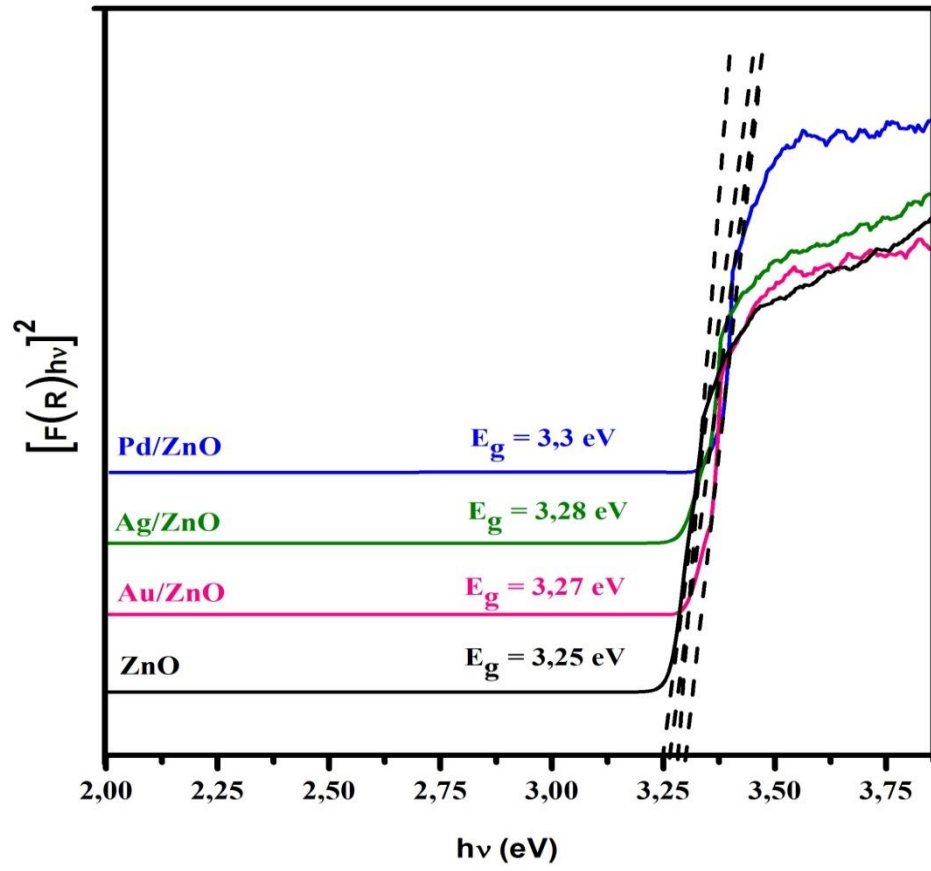
5.8. Au, Ag ve Pd Katkılı ZnO Yapılarının Fotokatalitik Aktiviteleri

UV ışınması altında ZnO, Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO nano plakalarının fotokatalitik aktivitesini değerlendirmek için kongo kırmızısı boyası kullanılmıştır. 50 mg nano fotokatalizörleri içeren sulu boya çözeltisinin bir dizi absorpsiyon spektrumları Şekil 5.22.(a)-(b) ve Şekil 5.23.(a)-(b)'de gösterilmiştir. kongo kırmızısı boyasının karakteristik pikinin gözlemlendiği 498 nm'de absorpsiyonlar, tüm numuneler için zamanla kademeli olarak azaldı ve 60-180 dakika içinde hemen hemen tamamen kaybolmuştur. Bu boyanın tamamen bozunduğunu göstermektedir. Farklı fotokatalizörlerin varlığında kongo kırmızısının zamanla konsantrasyonundaki azalma Şekil 5.24.(a)'da gösterilmiştir. Şekil 5.24.(a)'da gösterildiği üzere, nano fotokatalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri $\text{Pd/ZnO} > \text{Ag/ZnO} > \text{Au/ZnO} > \text{ZnO}$ sırasına göre bulunmuştur. Pd/ZnO, kongo kırmızısının hızlı adsorpsiyonu takiben 1 saat içinde % 98 oranında fotokatalitik bozunma sergilemiştir.

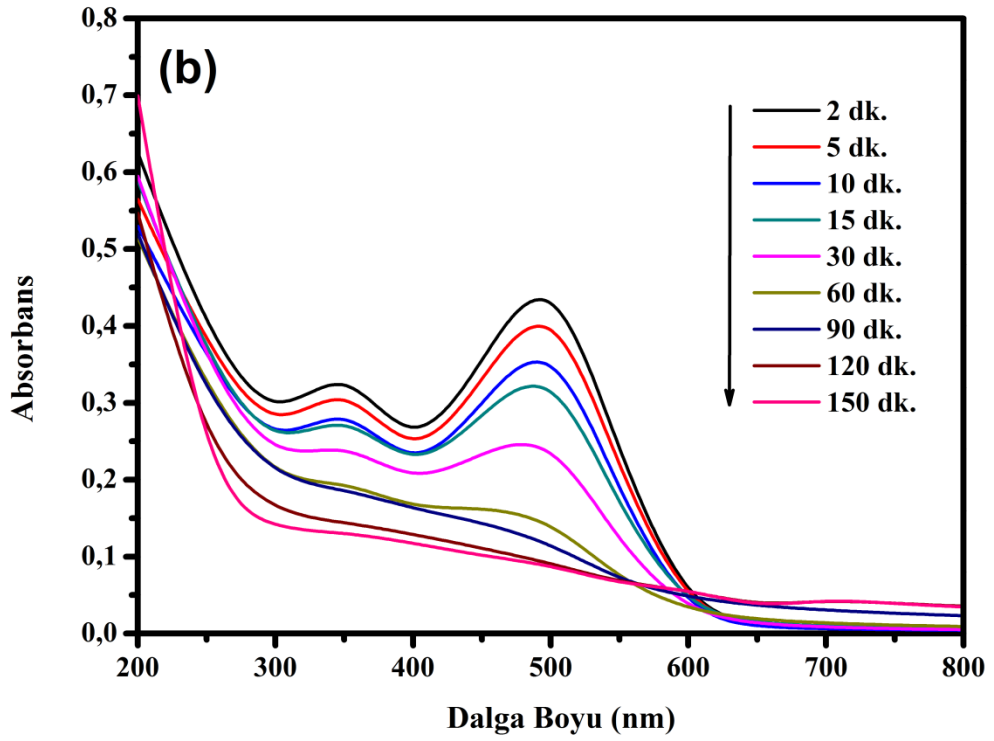
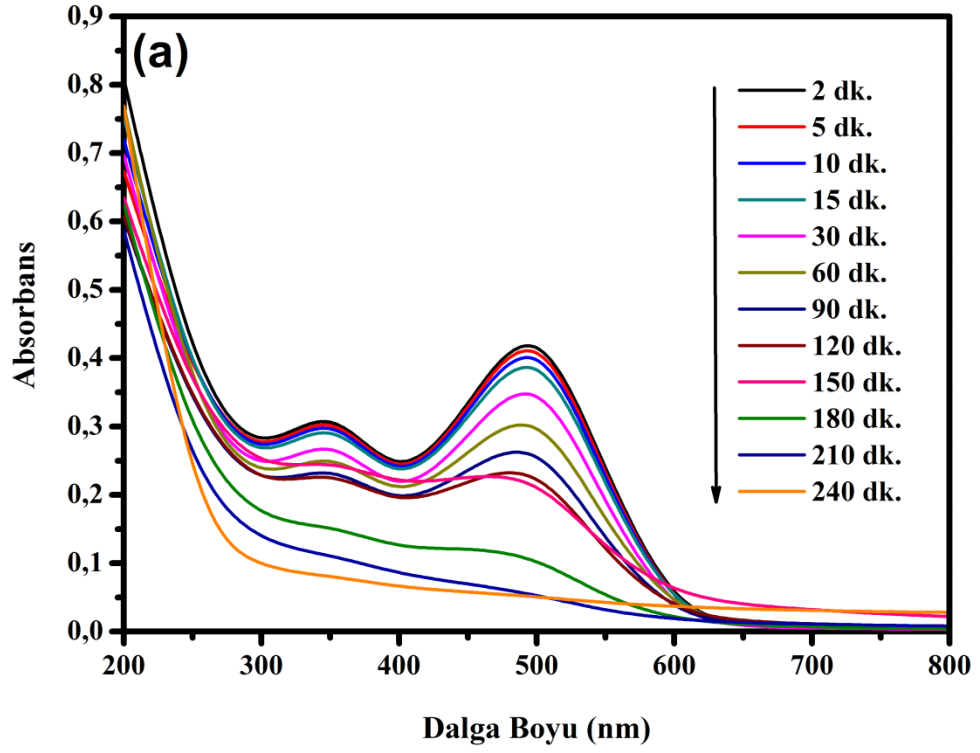
Soy metal katkılı ZnO fotokatalizörlerinin kongo kırmızısının psodö birinci dereceden reaksiyon kinetiklerini Şekil 5.24.(b)'de gösterilmiştir. Ayrıca psodö birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri Tablo 5.7.'de verilmiştir.



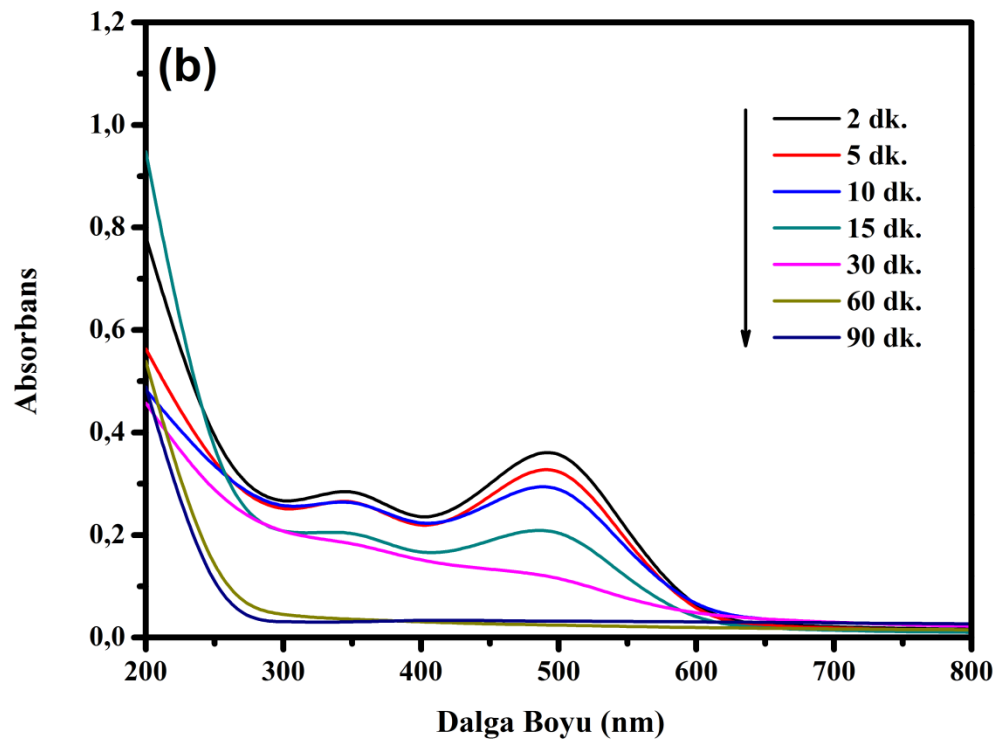
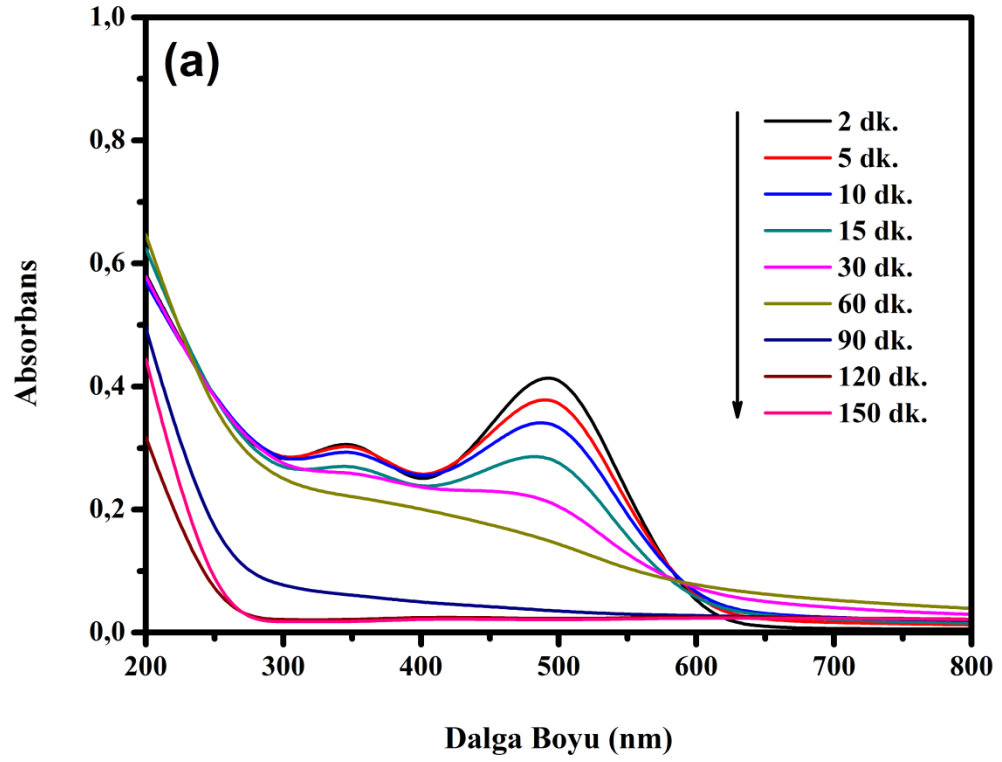
Şekil 5.20. ZnO, Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO fotokatalizörlerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları



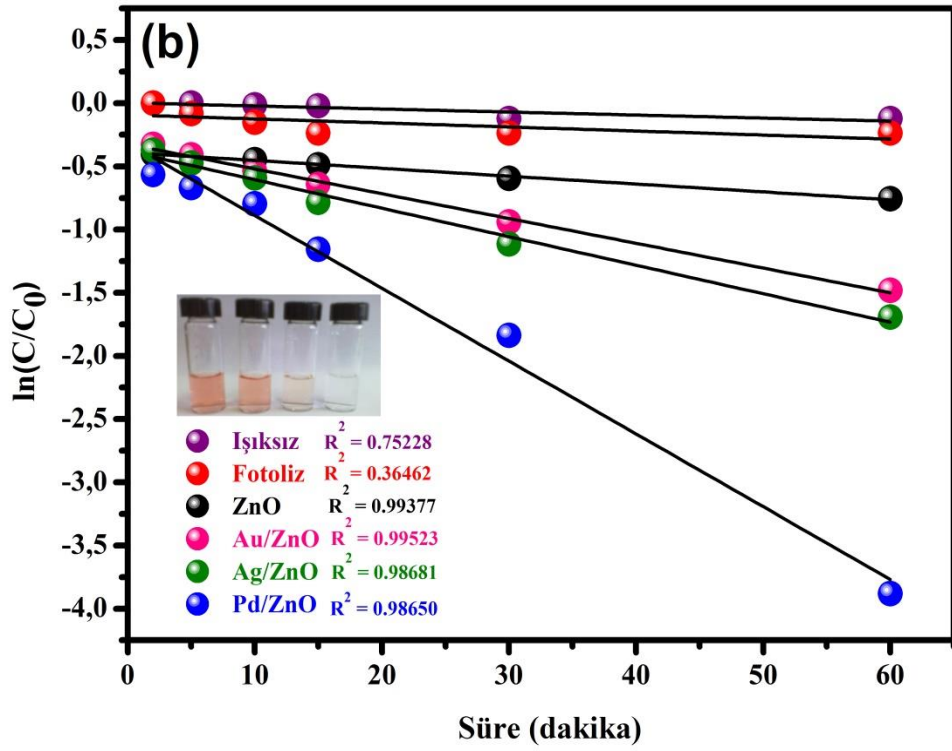
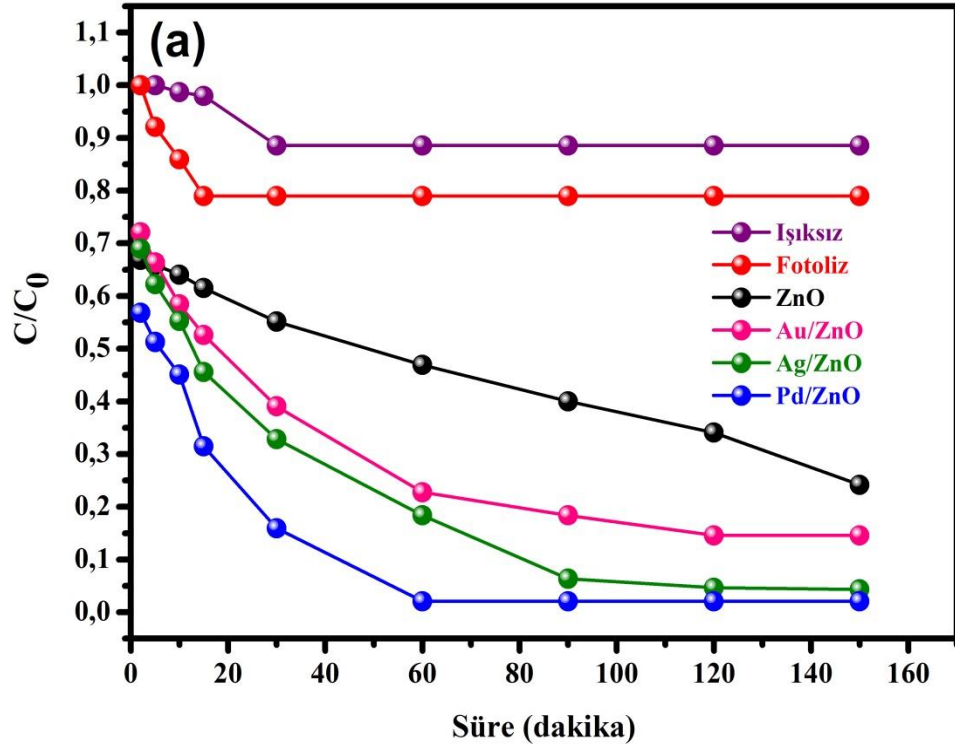
Şekil 5.21. ZnO, Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO fotokatalizörlerinin bant boşluk enejileri



Şekil 5.22. Kongo kırmısızısı boyasının sulu çözeltisinin (a) ZnO ve (b) Au/ZnO varlığında absorbans spektrumları



Şekil 5.23. Kongo kırmısızısı boyasının sulu çözeltisinin (a) Ag/ZnO ve (b) Pd/ZnO varlığında absorbans spektrumları



Şekil 5.24. Çeşitli fotokatalizörlerin varlığında kongo kırmızısının (a) fotokatalitik bozunması, (b) psodö birinci dereceden reaksiyon kinetiği

Sonuçlar, yüksek Pd nanopartikül dağılımına ve en yüksek UV-Vis absorpsiyon özelliklerine sahip olan Pd katkılı ZnO fotokatalizörünün, test edilen tüm nano fotokatalizörler arasında en hızlı fotokatalitik bozunma oranına sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

Tablo 5.7. ZnO, Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO fotokatalizörünün varlığında kongo kırmızısının fotokatalitik bozunma kinetik verileri

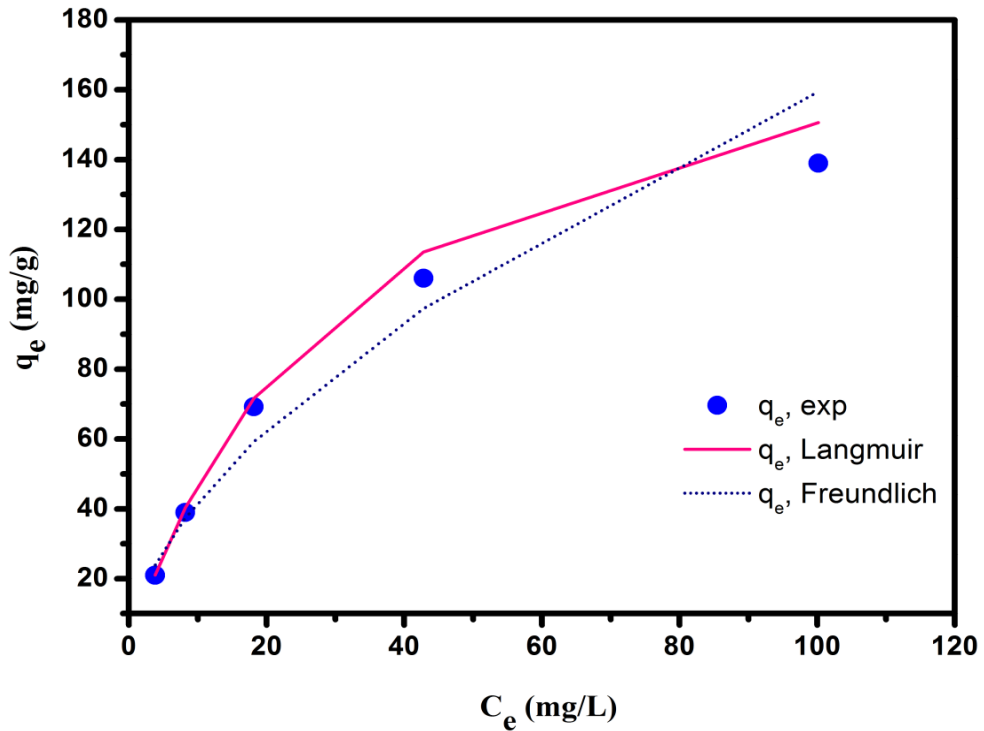
Örnek	Hız sabitleri, k (dk ⁻¹)	1 saat ışımadan sonra fotokatalitik bozunma oranları (%)
ZnO	0,0062	53,1
Au/ZnO	0,0196	77,2
Ag/ZnO	0,0226	81,6
Pd/ZnO	0,0576	98,2

Fotokatalitik deneyler sırasında, adsorpsiyon olayı fotokatalitik etkinliğin geliştirilmesine katkıda bulunmuştur. UV ışınması altındaki fotokatalitik bozunma işleminden önce, kongo kırmızısının karanlık ortamda Pd/ZnO fotokatalizörü üzerindeki adsorpsiyonu incelenmiş ve ilgili adsorpsiyon izotermi kaydedilmiştir. Genellikle adsorpsiyon izotermi olarak bilinen denge verileri, adsorban moleküllerinin veya iyonlarının adsorban yüzey boşlukları ile nasıl etkileşime girdiğinin tanımlanması için önemlidir ve adsorbent kullanımını optimize etmede kritik önem taşır. Bu veriler, adsorbentin kapasitesi veya sistem koşulları altında kirleticinin bir birim kütlesinin giderilmesi için gereken miktara ilişkin bilgi verir. Dolayısıyla, denge verisinin ya teorik ya da ampirik bir denklem kullanılarak korelasyonu, adsorpsiyonun yorumlanması ve adsorpsiyonun derecesinin tahmin edilmesi için esastır. Bu nedenle, bu çalışmada Pd/ZnO fotokatalizöründeki adsorbe edilmiş boya için denge deneysel verileri, Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak analiz edilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (5.33)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5.34)$$

Burada, q_e (mg/g) ve C_e (mg/L), adsorbentin birim ağırlığı başına adsorbe edilen adsorbat miktarı ve çözelti içinde adsorbe edilmemiş adsorbat konsantrasyonu denge halindedir. K_L (L/g) ve a_L (L/mg), Langmuir denge sabitleri K_L/a_L teorik tek tabaka doygunluk kapasitesi (Q_0) verir. K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) Freundlich sabiti ve n (g/L) Freundlich üssüdür. Bu nedenle, C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı çizilen grafiğin eğimi, a_L/K_L , kesim noktası $1/K_L$ 'yi, $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ya karşı çizilen grafiği ise, sabit K_F ve n değerinin belirlenmesini sağlar (Şekil 5.25.). Adsorpsiyon verileri, Langmuir ve Freundlich izotermelerinin doğrusal formlarına göre analiz edilmiştir (Eşitlik (5.33)–(5.34)). İzoterm verileri en küçük kareler yöntemine göre hesaplanmıştır. İki izoterm parametreleri ve ilgili korelasyon katsayılarının değerleri Tablo 5.8.'de verilmiştir. Şekil 5.25.'de çizilen iki izoterm arasında da bir karşılaştırma yapılır ve aynı grafikte çizilen deneysel veri noktalarını ve iki teorik izotermi gösterir. Tablo 5.8. ve Şekil 5.25.'den görüleceği üzere Langmuir izotermi, Freundlich izoterminden daha fazla adsorpsiyon verilerine uymaktadır. Langmuir izotermine deneysel verilere çok iyi uyması, kongo kırmızısının Pd/ZnO kompozitinin üzerine tek tabakalı olarak kaplanmasını ve ayrıca aktif bölgelerin fotokatalizör üzerindeki homojen dağılımını doğrulamaktadır.



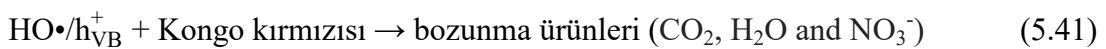
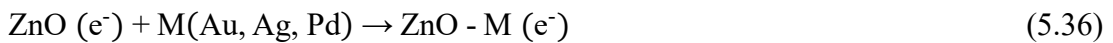
Şekil 5.25. Pd/ZnO fotokatalizörünün adsorpsiyon izotermi

Tablo 5.8. Pd/ZnO fotokatalizöründe Kongo kırmızısı adsorpsiyonu için adsorpsiyon izoterm sabitleri

Langmuir				Freundlich		
K_L (L/g)	a_L (L/mg)	Q_0 (mg/g)	r^2	K_F (mg ^{1-(1/n)} L ^{1/n} g ⁻¹)	n (g/L)	r^2
6,173	0,031	199,1	0,999	11,02	1,724	0,970

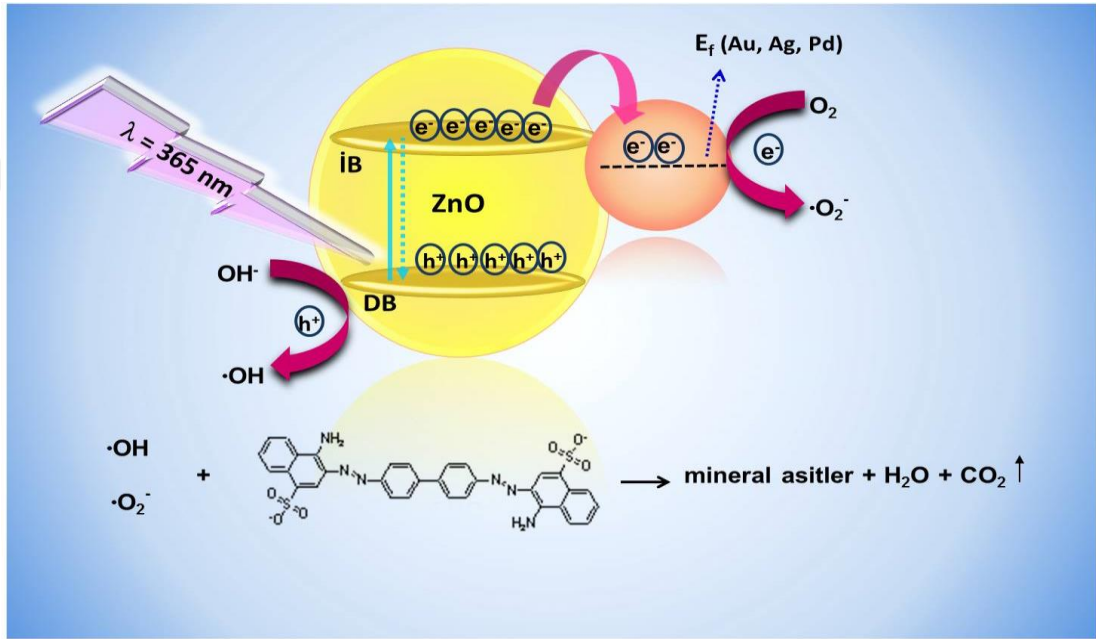
Çünkü Langmuir denklemi yüzeyin homojen olduğunu varsaymaktadır. Pd/ZnO kompozitinin (Q_0) tek tabaka doyma kapasitesinin 199,1 mg/g olduğu bulunmuştur. Bu nedenle Langmuir denklemi, bu çalışmada kullanılan konsantrasyon aralığında kongo kırmızısı-Pd/ZnO sistemi için denge verilerini en iyi tanımlamaktadır [92, 93].

Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO, UV ışığı altında ZnO'ya kıyaslandığında fotokatalitik etkinlikte kayda değer bir artış göstermektedir. Bu artış tane büyüklüğü ve heteroyapıların çalışma fonksiyonu gibi fotokatalitik aktivitede önemli rol oynayan faktörler ile ilişkili olabilir. ZnO yüzeyine eklenen soy metal nanopartiküllerinin, metal-yarıiletken arayüzünde bir Schottky bariyerinin oluşması nedeniyle foton ile üretilmiş elektronlar için etkili tuzaklar gibi davrandığı bilinmektedir. Soy metaller, foton ile uyarılan elektronların ZnO yüzeyine geri dönmesini ve e^-h^+ çiftinin yeniden birleşme süresini uzatır. Kongo kırmızısı boyasının bozunmasında soy metallerin yük yakalama ve oksijen indirgenmesi reaksiyonları aşağıdaki eşitliklerle gösterilebilir:



Soy metal ile katkılanmış fotokatalizör için yük ayrımı ve fotokatalitik reaksiyonun olası mekanizması Şekil 5.26.'da gösterilmiştir.

Yarıiletken UV ışımaya altında, DB elektronu İB'ye transfer olur ve DB'de bir boşluk kalır. ZnO'nun İB'den electron yakalayan soy metallerin varlığı, e^-h^+ çiftinin yeniden birleşmesini engeller. Soy metal tuzak gibi davranarak daha fazla $O_2^{\bullet-}$ anyonu üretir ve aynı zamanda ZnO'nun DB'deki boşluklar su ile tepkimeye girerek oldukça reaktif olan $HO^{\bullet}$ radikali üretir. Sonuç olarak, $O_2^{\bullet-}$ anyonu ve $HO^{\bullet}$ kongo kırmızısı boyasının bozunması için kullanılır.



Şekil 5.26. Au/ZnO, Ag/ZnO ve Pd/ZnO'nun kongo kırmızısını fotokatalitik parçalama mekanizması [99]

Deney sonuçlarına göre, Pd/ZnO nano fotokatalizörlerinin fotokatalitik etkinliği diğer soy metal katkılı numuneler arasında en yüksek değerdir. Soy metal katkılı ZnO nano fotokatalizörlerinin, reaktif oksijen türlerini ve ZnO'nun fotokatalitik etkinliklerini artırabileceği bilinmektedir [100]. Au, Ag veya Pd nanopartikülleri, n-tipi yarı iletken olan ZnO ile temas ettiklerinde, elektronlar metalik nanopartiküllerden ZnO'ya geçmektedir. Elektron transferi metal fermi enerji seviyesi ($E_{F,m}$) ve ZnO fermi enerji seviyesi ($E_{F,ZnO}$) ile hizalanana kadar devam etmektedir. Sonuç olarak metale geçen elektronlar ve ZnO'da kalan boşluklardan dolayı arayüzeyde oluşan dipol tabakası nedeniyle, ZnO enerji band kenarlarının bükülmesine neden olmaktadır.

Metal nanopartiküller ile ZnO'nun birleşme yerinde elektron yakalamayı kolaylaştıran bir Schottky bariyeri oluşturur ve ve sonra serbest elektronlar, çalışma fonksiyonlarının farklılıkları nedeniyle Ag ve ZnO veya Au ile ZnO veya Pd ve ZnO arasında geçiş yapmaktadırlar. Pd, 5,2 eV ile en yüksek çalışma fonksiyonuna (ϕ_{Pd}) sahiptir [52]; bunu 5.1 eV ile Au takip eder [95, 96]. ZnO (ϕ_{ZnO}) 4.3 eV [100] ve Ag 4.2 eV ile en düşük değere sahiptir [94, 97]. Bu, ZnO'nun iletkenlik bandından metale elektronlara transferini kolaylaştırır, böylece yük taşıyıcılarının ömrünü uzatır ve reaktif oksijen türlerinin oluşmasını sağlar. Görünüşe göre, Pd, yüksek çalışma fonksiyonundan dolayı yük taşıyıcılarının ayrılmasını arttırmada Ag ve Au'dan daha etkilidir. Ayrıca, arayüzeyde oluşturulan Schottky bariyeri, ZnO'nun enerji bandının yukarı doğru bükülmesine neden olur. Çünkü Pd ve Au'nun çalışma fonksiyonları, ZnO'nun çalışma fonksiyonundan ($\phi_{Au,Pd} > \phi_{ZnO}$) daha yüksektir. Aksine, Ag/ZnO için $\phi_{Ag} < \phi_{ZnO}$ (Şekil 5.27.) olması nedeniyle enerji bandı aşağıya doğru bükülür [100]. Schottky bariyer yüksekliği aşağıdaki denklemle belirlenebilir:

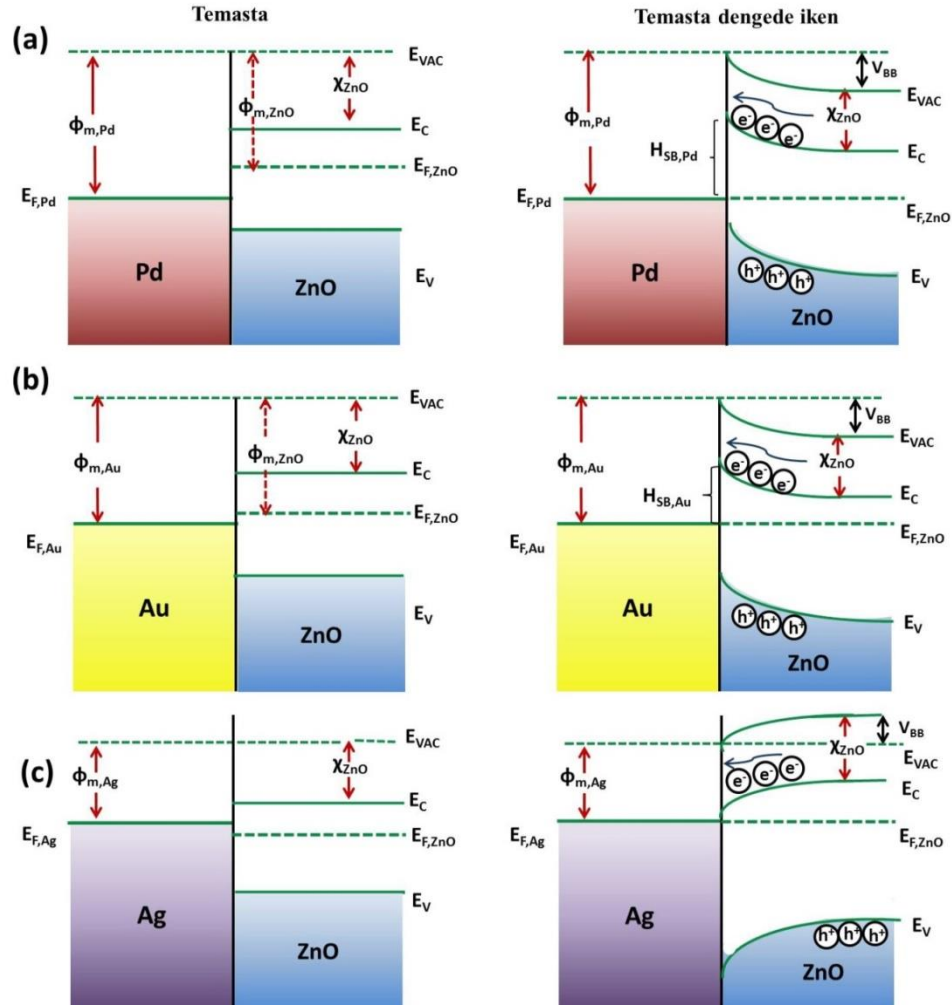
$$H_{SB} = \phi_{Au,Ag \text{ veya } Pd} - X_{ZnO} \quad (5.42)$$

Burada H_{SB} , Schottky bariyer yüksekliğidir ve X_{ZnO} (4.2 eV) ZnO'nun elektron afinitesidir [100]. Eşitliğe göre Pd için $H_{SB, Pd} = 1$ eV ve Au için $H_{SB, Au} = 0.9$ eV olarak hesaplanmıştır [94, 95]. Daha yüksek bant büzülmesi ve Schottky bariyer yüksekliği, Pd/ZnO için dengede elektronların ZnO'dan Pd'ye geçişini azaltır. Bu durumda, ara yüzeyde daha fazla foton ile oluşturulan boşluk birikebilir ve bu da, yükseltgenme kabiliyetini ve hidroksil radikallerinin oluşumunu artırır. Yani, Pd/ZnO diğer fotokatalizörlerden daha yüksek bir fotokatalitik etkinlik sergilemektedir. Bu sonuçlar Pd/ZnO için literatürde bildirilen çalışmalarla uyum sağlamaktadır [94, 95]. Aslında, Ag ile karşılaştırıldığında Au'nın daha yüksek çalışma fonksiyonu değeri, aynı koşullar altında Au/ZnO'nun elektron yakalaması için daha etkili olmasını sağlar. Yani Au/ZnO, elektron alıcı olarak Ag/ZnO'dan daha etkilidir; çünkü Au'nın iş fonksiyonu değeri Ag'den daha yüksektir. Fakat bu çalışmada, UV ışımada kongo kırmızısının fotokatalitik bozunması reaksiyonunda ZnO'ya katkılanmış olan elementel Ag yüzdesinin Au'dan fazla olması nedeniyle Ag/ZnO, Au/ZnO'dan daha aktiftir.

Bugüne kadar UV ışığı altındaki kongo kırmızısı boyasının bozunması için Au, Ag ve Pd katkılı ZnO fotokatalizörlerinin kullanımı ve karşılaştırılması hakkında herhangi detaylı bir çalışma ilk kez bu tezde yapılmıştır. Au, Ag ve Pd ile ZnO nano plakaların katkılanması, ZnO'nun fotokatalitik etkinliğini arttırmada giderek önem kazanmaktadır. Au, Ag ve Pd gibi soy metallerin, ZnO'nun fotokatalitik aktivitesi üzerine etkisi çeşitli boyalar için literatürdeki veriler ile Tablo 5.9.'da karşılaştırılmıştır. Au, Ag ve Pd katkılı ZnO fotokatalizörleri de dahil olmak üzere daha önce yapılan çalışmalar karşılaştırıldığında, Pd/ZnO fotokatalizörün en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Tablo 5.9.'a göre, Pd/ZnO fotokatalizörü, atıksu arıtımı için iyi bir seçenek olabilir.

Farklı miktarlarda Pd katkılı ZnO fotokatalizörlerin fotokatalitik etkinlikleri Şekil 5.28.'de gösterilmiştir. Şekil 5.28.'de gösterildiği gibi, farklı Pd içeriği bozunma oranını bir dereceye kadar arttırmaktadır. Parçalanma oranı, Pd içeriği %5 olana kadar artmaktadır (Verilen katkılama oranları başlangıç oranları olup katkılandıktan sonra bu oranlar azalmaktadır. Örneğin %5 oranında katkılanan fotokatalizördeki Pd miktarı katkılandıktan sonra yaklaşık %5 olmaktadır). Sonra, bozunma oranı, Pd içeriğinin daha da artması ile azalır. Yani, paladyumun optimum değeri %5'tir. Pd/ZnO kompozitlerinin Pd içeriği optimal değerinin altında olduğunda fotokatalitik performansta görülen düşüş, heteroatom birleşmelerinin azalmasından ve düşük oksijen kusurları konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır. Pd/ZnO kompozitleri, ZnO'ya kıyasla daha iyi bir yük ayırımı göstermektedir. Ayrıca, Pd, çözünmüş oksijene elektron transfer oranını artırır. Öte yandan, Pd nanopartikülleri, Pd içeriği optimal değeri aşıldıktan sonra, yük taşıyıcıların rekombinasyon merkezleri olarak görev yapmaktadır, metalik katkılar üzerine elektronun aşırı oranda birikmesi foton ile oluşturulan boşlukları metaldeki boşluklara çekebilir. Bu, yük taşıyıcılarının rekombinasyonunu artırabilir ve metal nanopartikülleri tersine rekombinasyon merkezleri gibi davranır [55, 65]. Buna ek olarak, yüzeye yüksek miktarda metalik nanopartikül katkılama, yarı iletken yüzeyindeki aktif alanları azaltarak ışık absorpsiyonunu ve kirletici adsorpsiyonunu engellediği için fotokatalitik verimliliği de düşürebilir [61].

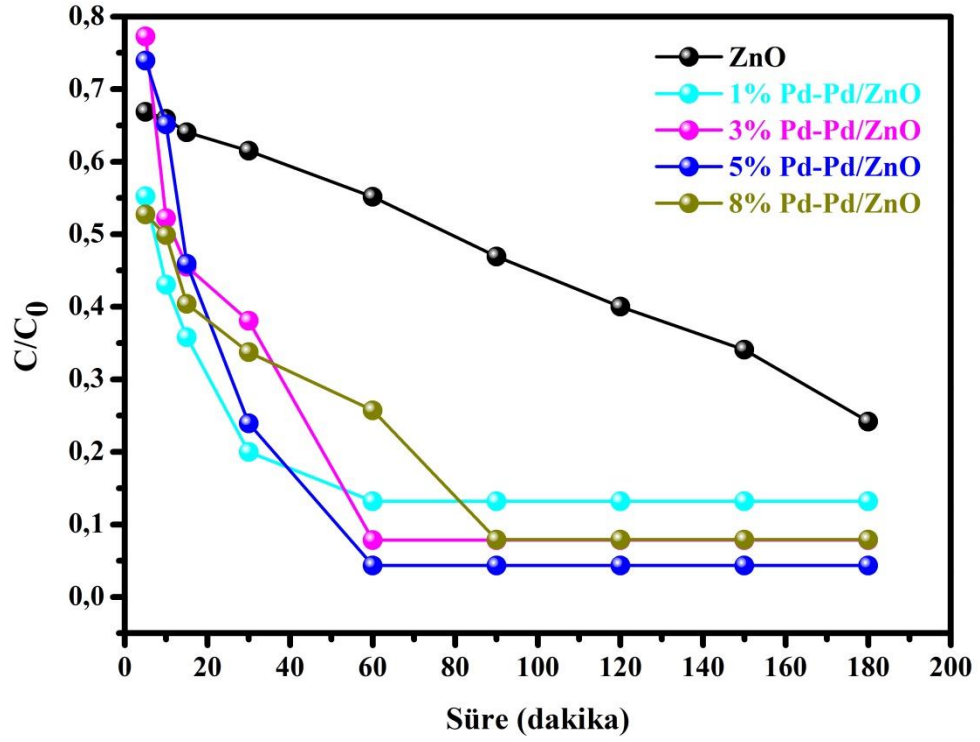
Fotokatalizörün kararlılığını ve tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için, Pd/ZnO fotokatalizörünün, UV ışığı altında 16 mg/L kongo kırmızısının bozunması işlemi beş ardışık döngüde tekrar edilmiştir. Her bir çalışmadan sonra, Pd/ZnO fotokatalizörü santrifüj edilerek (15 dakika, 5000 dev/dak) ile geri kazanılmış ve yıkama yada kurutmadan boya çözeltisi içinde yeniden disperse edilmiştir. Şekil 5.29.'da gösterildiği gibi, beş döngüden sonra başlangıç Pd/ZnO fotokatalizörüne kıyasla fotokatalitik etkinlik az miktarda azalmıştır. Sonuç olarak, Pd/ZnO fotokatalizörü pratik uygulamalarda tekrar kullanılabilirlik için yüksek kararlılık sergilemektedir.



Şekil 5.27. Denge öncesi ve sonrasında soy metallerin (Pd, Au, Ag) ve ZnO'nun enerji bant mekanizmalarının şemaları E_{VAC} , vakum enerjisi; $E_{F,Pd}$, $E_{F,Au}$ ve $E_{F,Ag}$, Pd, Au ve Ag'nin Fermi enerji seviyeleri; E_C , ZnO iletkenlik bandı enerjisi; E_V , ZnO değerlik bandı enerjisi; ϕ_m , soy metallerin (Pd, Au veya Ag) çalışma fonksiyonu; $\phi_{m,ZnO}$, ZnO iş fonksiyonu; χ_{ZnO} , ZnO elektron afinitesi; H_{SB} , Schottky bariyeri yüksekliği; V_{BB} , bant büzülmesi.

Tablo 5.9. Literatürde yer alan çalışmalar ve karşılaştırılması

Katalizör	Boya	Boya Kons.	Işık Kaynağı	Süre (dakç)	Bozunma Oranı (%)	Kaynak
Au/ZnO	Metil Turuncusu	20 ppm	300 W Hg Lambası	210	49	[104]
Au/ZnO	Metilen Mavisi	5×10^{-5} mol/L	365 nm UV Lambası	30	99	[80]
Au/ZnO	Metil Turuncusu	-	365 nm UV Lambası	180	80	
Ag/ZnO					75	
Ag/ZnO	Rodamin B	5×10^{-5} mol/L	300 W Hg Lambası	100	99	[106]
Ag/ZnO	Metilen Mavisi	20 ppm	300 W Hg Lambası	120	100	[107]
Pd/ZnO	Metil Turuncusu	10 ppm	300 W Hg Lambası	60	48,2	[58]
Pd/ZnO	Rodamin B	$1,0 \times 10^{-5}$ mol/L	300 W Hg Lambası	25	100	[72]
Au/ZnO	Kongo Kırmızısı	16 ppm	100 W – Hg Lambası (365 nm)	60	77	Bu çalışma [99]
Ag/ZnO					81	
Pd/ZnO					98,2	



Şekil 5.28. Farklı miktarda Pd içeren fotokatalizörlerin varlığında kongo kırmızısının fotokatalitik parçalanması



Şekil 5.29. UV ışınması altında kongo kırmızısının fotokatalitik parçalanması için Pd/ZnO fotokatalizörünün tekrar kullanılabilirliği

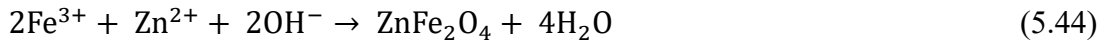
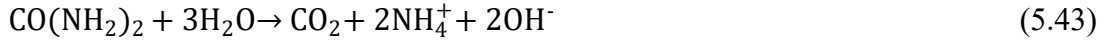
5.9. İndigo Karmin'in $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}/\text{ZnO}$ Üzerindeki Görünür Işık ile Bozunması: Taninin Rolü ve Reaksiyon Mekanizması

Atıksu arıtımı ve organik boyaların bozunması için etkili görülebilir ışıklı fotokatalitik sistemlerin tasarımı ve kullanımı, çevre koruma alanlarında dikkate değer bir konudur. Bu çalışmada, suda çözünmeyen manyetik ZnFe_2O_4 , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}$, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}/\text{ZnO}$ ve nanokompozitleri ile sentezlenmiştir. Hazırlanan fotokatalizörlerin fotokatalitik etkinlikleri, UV ve görünür ışıkta indigo karmin'in sulu çözeltide parçalanmasıyla değerlendirilir. Sonuçlar, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}/\text{ZnO}$ 'nun indigo karminin bozunması için hazırlanan fotokatalizörlere kıyasla mükemmel fotokatalitik etkinlik ve mıknatıs ile sulu çözeltiden hızlı bir şekilde ayrılabilmesini göstermektedir. ZnFe_2O_4 , tanin ve ZnO arasındaki sinerjik etkileşimler, ışıkla uyarılmış taşıyıcıların ömrünü uzatır ve hem UV hem de görünür ışıkta daha iyi absorpsiyona neden olur. Böyle bir yapı, foton ile uyarılmış elektron-boşluk çiftlerinin ayrılması ve elektron aktarımının hızlandırılmasında yardımcı olmuştur. Tanin, yapısında bol bulunan fenolik birimler nedeniyle ZnFe_2O_4 'ün fotokatalitik reaktivitesini arttırmada çok önemli bir rol oynamaktadır. Manyetik özellik gösteren ZnFe_2O_4 , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}/\text{ZnO}$ kompozitini bir süspansiyon sisteminden manyetik olarak ayrılabilir hale getirir ve bu nedenle normal durumda olduğu gibi ek ayırma işlemler gerektirmez. Bu çalışma, tanin moleküllerinin, çevre kirleticilerin giderilmesinde yüksek etkili tanin bazlı manyetik fotokatalizörler geliştirmek için iyi bir destek görevi gören yeni bir materyaldir.

5.10. ZnFe_2O_4 , Tanin/ ZnFe_2O_4 ve Tanin/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ 'nun üretim mekanizmaları

ZnFe_2O_4 'ün tipik sentezi, bir solvotermal sistemde FeCl_3 ve ZnCl_2 arasındaki çöktürme reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. ZnFe_2O_4 sentezi için, etilen glikol, çözücü ve stabilizasyon ajanı olarak görev yapmıştır. Ürenin çok düşük bir sıcaklıkta ($100\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında) yüksek bir hacimde gaz çıkararak ve çözeltinin pH'sını arttırarak termal olarak ayrışabildiği, bu nedenle metallerin oksit/hidroksitler olarak çökmesini arttırdığı bilinmektedir [108].

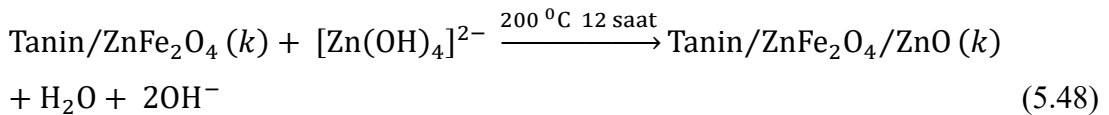
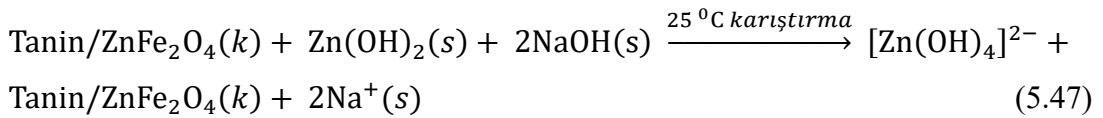
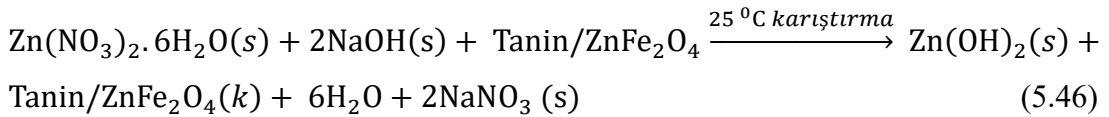
Solvotermal işlemde üre NH_3 serbest kalana dek ayrılmıştır. NH_3 , etilen glikol içinde Zn^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının çökmesini indükleyen ve dehidratasyondan sonra ZnFe_2O_4 nanokristallerine dönüşecek olan $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün oluşumuna neden olan bir alkali atmosfer sağlamıştır. ZnFe_2O_4 hazırlama reaksiyonları aşağıdaki gibidir [109]:



Tanin/ ZnFe_2O_4 kompozitinin oluşum mekanizması şematik olarak Şekil 5.30.'da gösterilmiştir. Pozitif yüklü metal iyonları (Zn^{2+} ve Fe^{3+}) ile negatif yüklü tanin arasındaki elektrostatik çekim, tanin üzerine ZnFe_2O_4 parçacıklarının bağlanmasında kritik bir rol oynamaktadır.

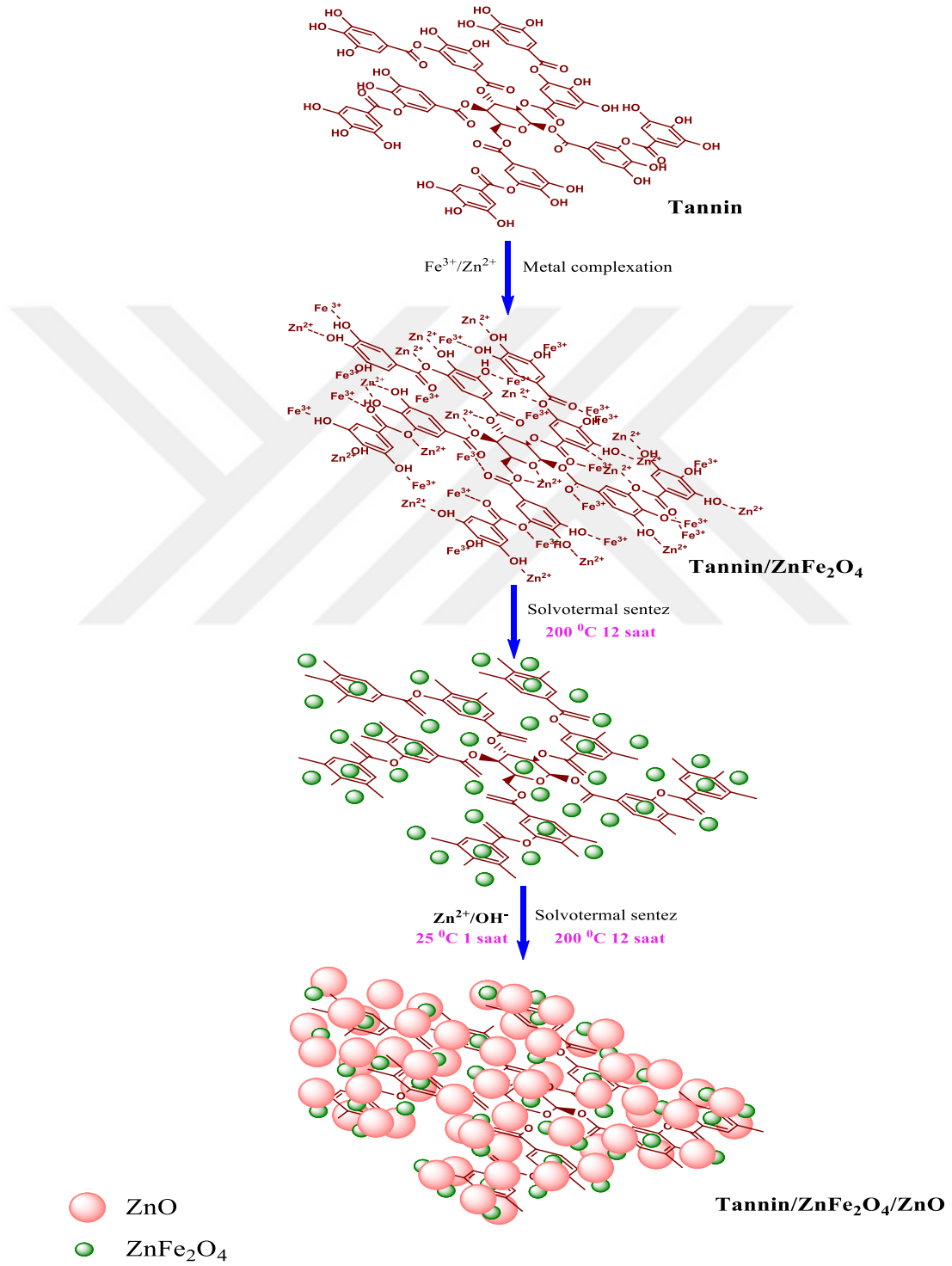


Bu reaksiyon sisteminde, Tanin/ ZnFe_2O_4 üzerinde ZnO fazı için olası oluşum prosesi aşağıdaki gibi ifade edilebilir:



Çinko katyonları, ZnO nano yapılarının büyüme birimleri olarak işlev gören kararlı tetrahedral $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ kompleksleri oluşturmak üzere hidroksil anyonlarla reaksiyona girer.

Daha sonra, ısı etkisi ile, karışım çözeltisinde iki kutuplu olarak işlev gören ZnO kristal çekirdeklerini oluşturarak ayrışır. Bir süre sonra, ZnO çekirdeği Tanin/ ZnFe_2O_4 nanokompozit üzerinde nano plakalar halinde büyür.



Şekil 5.30. Tanin/ ZnFe_2O_4 /ZnO nanofotokatalizörlerinin sentez mekanizması için şematik gösterimi

5.11. ZnFe_2O_4 , Tanin/ ZnFe_2O_4 ve Tanin/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ Yapılarının Karakterizasyonu

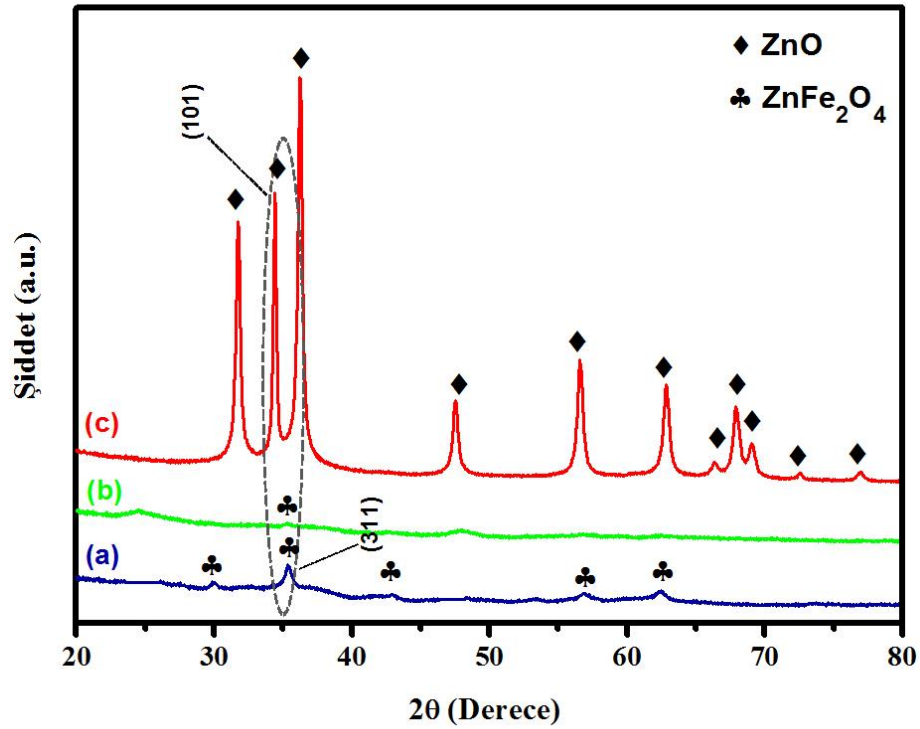
5.11.1. X-ışınları toz diffraksiyonu

ZnFe_2O_4 , Tanin/ ZnFe_2O_4 ve Tanin/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ 'nun fazları Şekil 5.31.'de XRD ile tanımlanmıştır. Şekil 5.31.(a)'da gösterildiği gibi, 30,1, 35,3, 43,0, 56,9 ve 62,8 2θ değerleri (220), (311), (400), (511) ve (440) kübik spinel ZnFe_2O_4 (ICSD98-009-6076) için indekslenebilir. Bununla birlikte, Tanin/ ZnFe_2O_4 için tipik ZnFe_2O_4 pikleri gözlenen (Şekil 5.31.(b)). Bunun nedeni, ZnFe_2O_4 'ün taninlerle gölgelenmesi ve ZnFe_2O_4 'ün difraksiyon piklerinin kaybolmasına yol açmasıdır [103, 105]. Şekil 5.31.(c)-(d)'de gözlenen 31,7°, 34,4°, 36,2°, 47,5°, 56,6°, 62,9°, 66,4°, 68,0°, 69,1°, 72,6°, 77,0° 2θ değerleri (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), and (202) düzlemleri ZnO 'nun hekzagonal wurtzit yapısıyla indekslenebilir (ICSD98-015-5780). Tanin ve ZnFe_2O_4 pikleri, Tanin/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ 'nun XRD toz desenlerinde bulunmamıştır. Bunun nedeni, tanin ve ZnFe_2O_4 'ün düşük miktarı ve nispeten düşük kırınım yoğunluğudur.

5.11.2. Taramalı elektron mikroskobu

ZnFe_2O_4 , Tanin/ ZnFe_2O_4 ve Tanin/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ 'nun morfolojik yapıları SEM gözlemleriyle daha da doğrulanmıştır (Şekil 5.32.). Şekil 5.32.(a)-(b), çok sayıda bir araya gelmiş ZnFe_2O_4 nanopartiküllerinin tipik SEM görüntüsünü göstermektedir [111]. Bununla birlikte, ZnFe_2O_4 nanopartiküllerinin bazıları agrega olmuştur. Tanin/ ZnFe_2O_4 'ün SEM görüntüsü Şekil 5.32.(c)-(d)'de sunulmuştur. Görüldüğü gibi, Tanin/ ZnFe_2O_4 alternatif ZnFe_2O_4 parçacıkları ve tanin molekülleri ile bir yapı sergilemiştir. ZnFe_2O_4 partikülleri tanin molekülleri arasında dağılmaktadır. Ayrıca, saf ZnFe_2O_4 nanopartikül veya tanin molekülü gözlenmemiştir; ZnFe_2O_4 nanoparçacıkları ve tanin molekülü arayüzeyindeki güçlü Fe-O-C bağının varlığını doğrulamaktadır [112]. Şekil 5.32.(e)-(f), Tanin/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ 'nun SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 5.32.(e)-(f)'den görüldüğü gibi, ZnO nanoplakaları Tanin/ ZnFe_2O_4 yüzeyine çökerek birikmiştir.

ZnO nano plakaları yüzeyine Tanin/ZnFe₂O₄ nanokristalleri tutunarak ve daha iyi aktif dağılım davranışı, aktif adsorpsiyon bölgeleri ve fotokatalitik reaksiyon merkezleri sunabilen geniş yüzey alanlarına sahiptir. Bu nedenle, geliştirilmiş bir fotokatalitik etkinlik sunması beklenir [112].

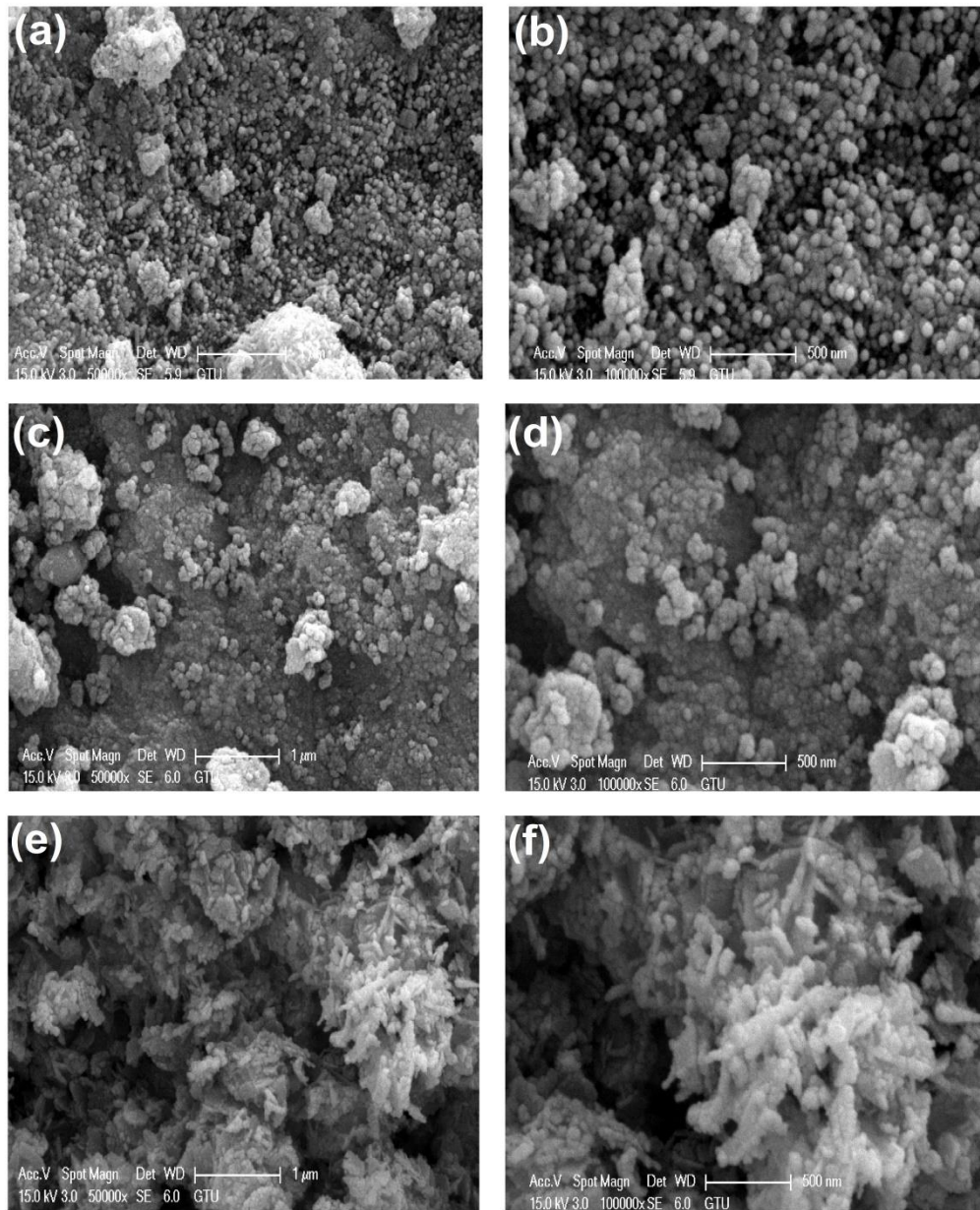


Şekil 5.31. (a) ZnFe₂O₄, (b) Tanin/ZnFe₂O₄ ve (c) Tanin/ZnFe₂O₄/ZnO fotokatalizörlerinin toz desenleri

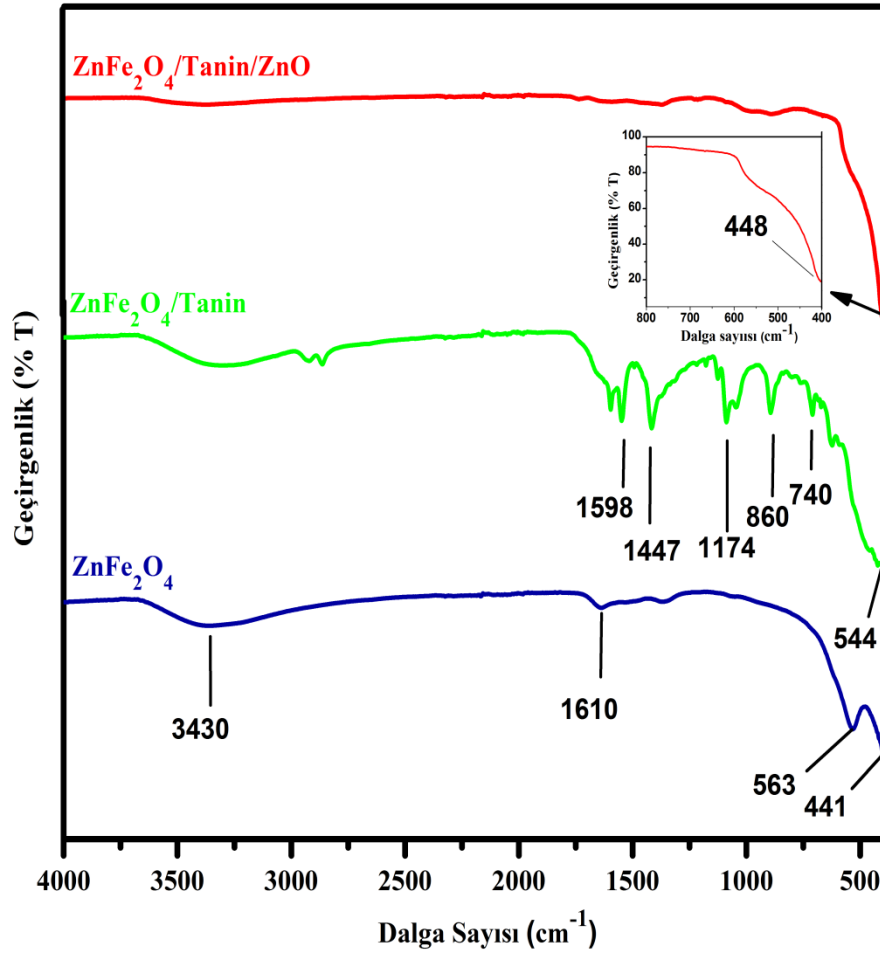
5.11.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi çalışmaları

FTIR, 400-4000 cm⁻¹ aralığında kimyasal absorpsiyonu tanımlamak için uygun bir teknik olup, bu Şekil 5.33.'de gösterilmiştir. 400-600 cm⁻¹ aralığında iki temel absorpsiyon bandını göstermektedir. Bu iki pik 563 ve 441 cm⁻¹ pikleridir. Fe—O ve Zn—O, spinel yapıda sırasıyla oktahedral ve tetrahedral koordinasyon bileşiklerinin intrinsik kafes titreşimlerine karşılık gelir. ZnFe₂O₄/Tanin fotokatalizörüne ait FTIR spektrumunda, aromatik halkanın C = C-C gerilme titreşimi, 1610-1440 cm⁻¹ bölgesinde gözlenmektedir. Hidrolizlenebilir taninlerin C - O gerilme titreşimleri 1200 -1170 cm⁻¹'de görülmektedir. 975-750 cm⁻¹ bölgesinde, düzlem piklerinden C-H deformasyonu, düşük bir yoğunluk ile gözlemlenmektedir.

ZnO'nun FTIR spektrumu Zn-O'nun gerilme titreşimlerine atfedilebilen 448cm^{-1} 'deki bir bandı göstermektedir. 3430 ve 1610 cm^{-1} 'deki geniş pikler, numuneler üzerine adsorbe olan su molekülünün OH bağının gerilme ve eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [108, 109]. Bu sonuçlar, Tanin/ ZnFe_2O_4 / ZnO nanokompozitlerin FTIR spektrumlarının ZnFe_2O_4 , Tanin/ ZnFe_2O_4 ve ZnO piklerini içerdiğini göstermektedir. Bununla birlikte, Tanin/ ZnFe_2O_4 / ZnO nanokompozitinin bu pikleri çakışmalardan dolayı ZnFe_2O_4 , Tanin/ ZnFe_2O_4 'ten çok daha zayıftır.



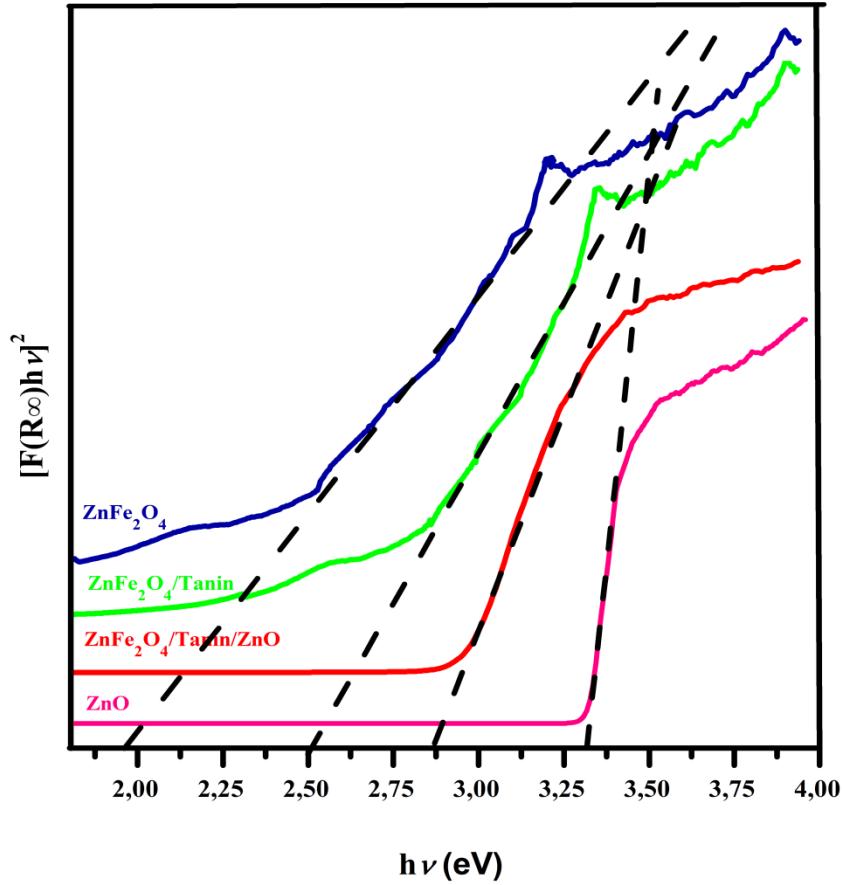
Şekil 5.32. SEM görüntüleri (a-b) ZnFe_2O_4 , (c-d) Tannin/ ZnFe_2O_4 ve (e-f) Tannin/ ZnFe_2O_4 / ZnO



Şekil 5.33 ZnFe_2O_4 , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}$, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}/\text{ZnO}$ yapılarının FTIR spektrumları

5.11.4. Difüz reflektans spektroskopisi

Sentezlenen nanoparçacıkların optik bant boşlukları, UV-görünür difüz reflektans spektrumları ile belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 5.34.'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi ZnFe_2O_4 , $\text{Tanin}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Tanin}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ 'nun bant aralık enerjileri sırasıyla 1,9 eV, 2,5 eV ve 2,85 eV olarak bulunmuştur. Sonuçlar, ZnFe_2O_4 'e tanin ve ZnO katkısının, bant aralığı geçişinde maviye kayma ve ZnFe_2O_4 'e kıyasla biraz artmış optik bant boşluğu enerjisi gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu artış, aglomere nano parçacıklardaki bol miktarda yüzey ve ara yüzey kusurlarının neden olduğu ilave alt bant aralığı enerji seviyeleri ile ilgili olabilir. Sonuç olarak, $\text{Tanin}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanokompoziti ZnO'nun bant boşluk aralığını azaltmış ve böylece geliştirilen fotokatalizör görünür bölgede çalışabilecektir [115].



Şekil 5.34. ZnFe_2O_4 , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}$, ZnO ve $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}/\text{ZnO}$ fotokatalizörlerinin Kubelka Munk grafikleri

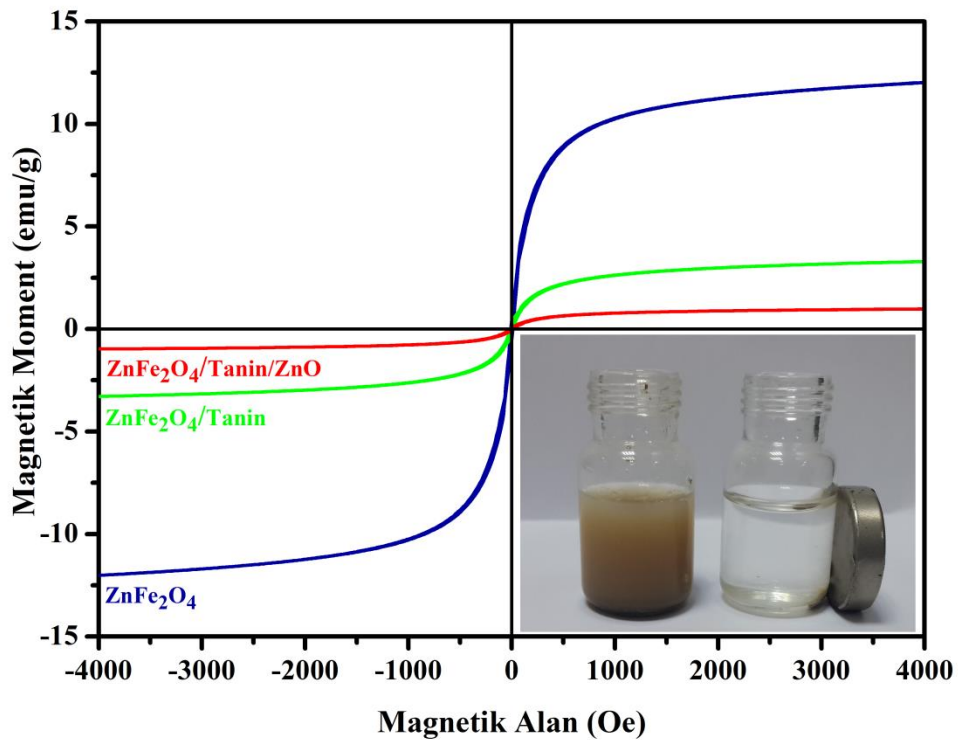
5.11.5. Zeta potansiyeli analiz çalışmaları

Tanin varlığında sentezlenen ZnFe_2O_4 'ün suda stabil olarak dağılmış olduğu bulunmuştur. Askıdaki parçacıklar arasındaki etkileşimi değerlendirmede doğrudan bir parametre olan Zeta potansiyeli belirlenmiştir. Tanin, ZnFe_2O_4 , ZnO ve Tanin/ ZnFe_2O_4 / ZnO süspansiyonları için zeta-potansiyelleri, sırasıyla -31,1, -24,2, 28 ve 8,8 mV olarak belirlenmiştir. Wurtzit tipi ZnO nanopartiküllerin nötral pH'larda pozitif yüzey yüklerine sahip olduğu bilinmektedir [115]. Bunun yanında, ZnFe_2O_4 nanopartikülleri de yüksek negatif zeta potansiyel değeri göstermiştir [116]. Tanin yapısında bol miktarda OH^- bulunması ve diğer pozitif yüklü grupların olmaması nedeniyle, tanin süspansiyonu zayıf bir asit özelliği gösterir ve zeta potansiyeli negatif yüklüdür.

Bu sonuçlar, ZnO katkılı nanokompozitlerin yüzey yükünün, ZnO katkılı olması nedeniyle, Tanin/ZnFe₂O₄ nano yapıları arasındaki elektrostatik çekimi artıracak için pozitif bir değere dönüştüğünü göstermektedir [117].

5.11.6. Titreşen örnek magnetometresi çalışmaları

Bu çalışmanın amacı manyetik olarak bir çözeltiden ayrılabilen bir fotokatalizörü sentezlemek olduğu için, nanokompozitlerin manyetik özellikleri önemlidir. ZnFe₂O₄ numunelerinin manyetik özellikleri oda sıcaklığında manyetik alanı $H = \pm 4\text{kOe}$ 'dir. VSM cihazından elde edilen histerisis eğrileri Şekil 5.35'de gösterilmiştir. Şekil 5.35.'de gösterildiği gibi doymuş magnetiklik değerleri (M_s) sırasıyla ZnFe₂O₄, Tanin/ZnFe₂O₄ ve Tanin/ZnFe₂O₄/ZnO için 12, 3,2 ve 2 emu/g olarak ölçülmüştür. Magnetiklik değerleri arasındaki fark, ZnFe₂O₄'nin tannik asit ve ZnO ile modifikasyonunu doğrulamaktadır. ZnFe₂O₄ yüzeyini kaplayan tanin ve ZnO, materyaldeki manyetik baskının zor hizalanması nedeniyle nanopartiküller üzerindeki harici bir manyetik alan tarafından uygulanan kuvveti azaltmıştır.

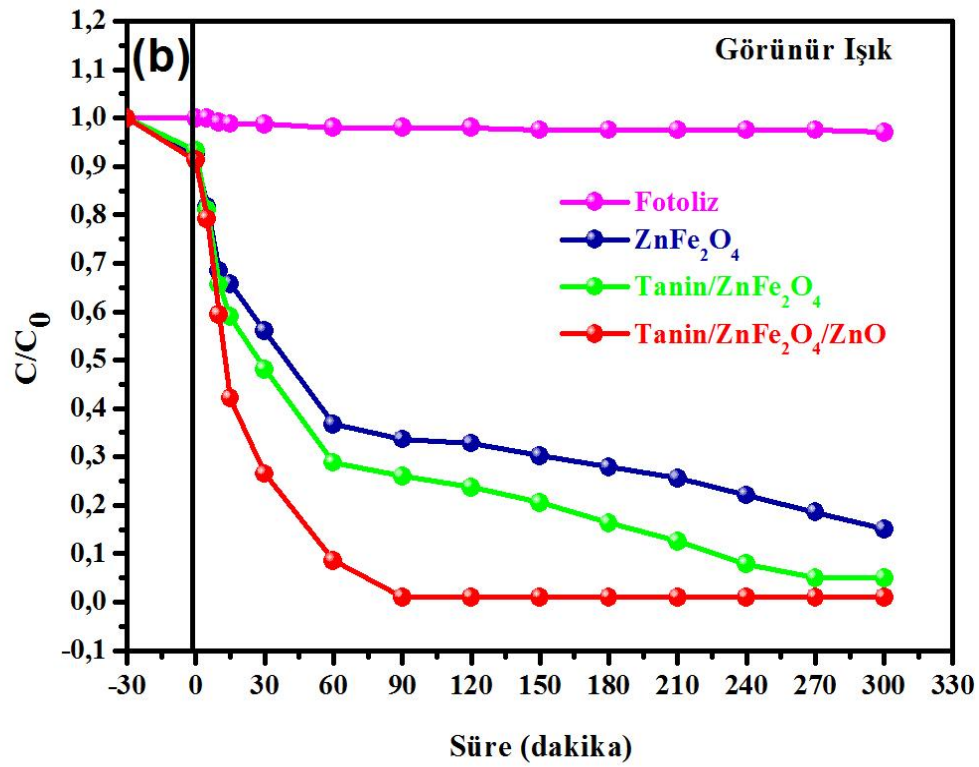
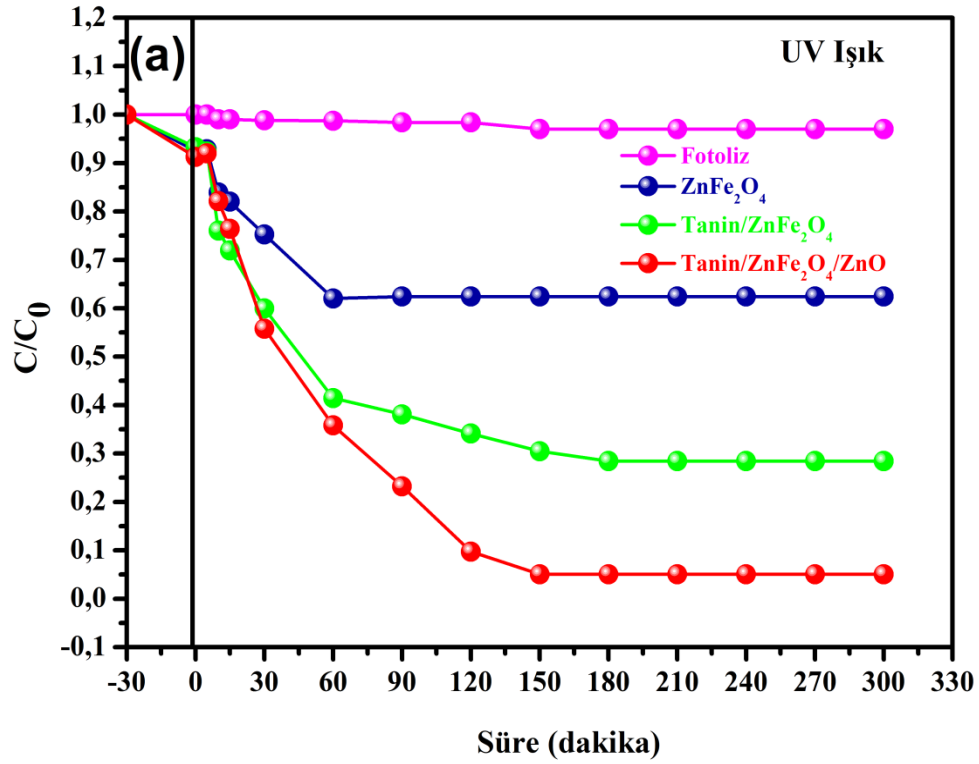


Şekil 5.35. ZnFe₂O₄, ZnFe₂O₄/Tanin ve ZnFe₂O₄/Tanin/ZnO fotokatalizörlerinin VSM histerisis eğrileri

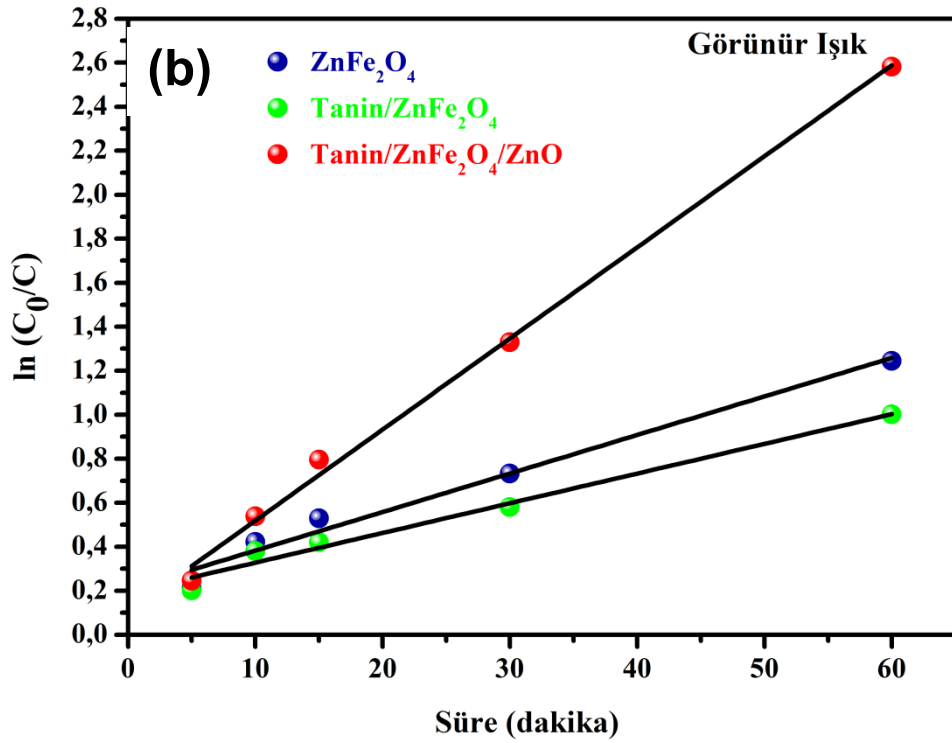
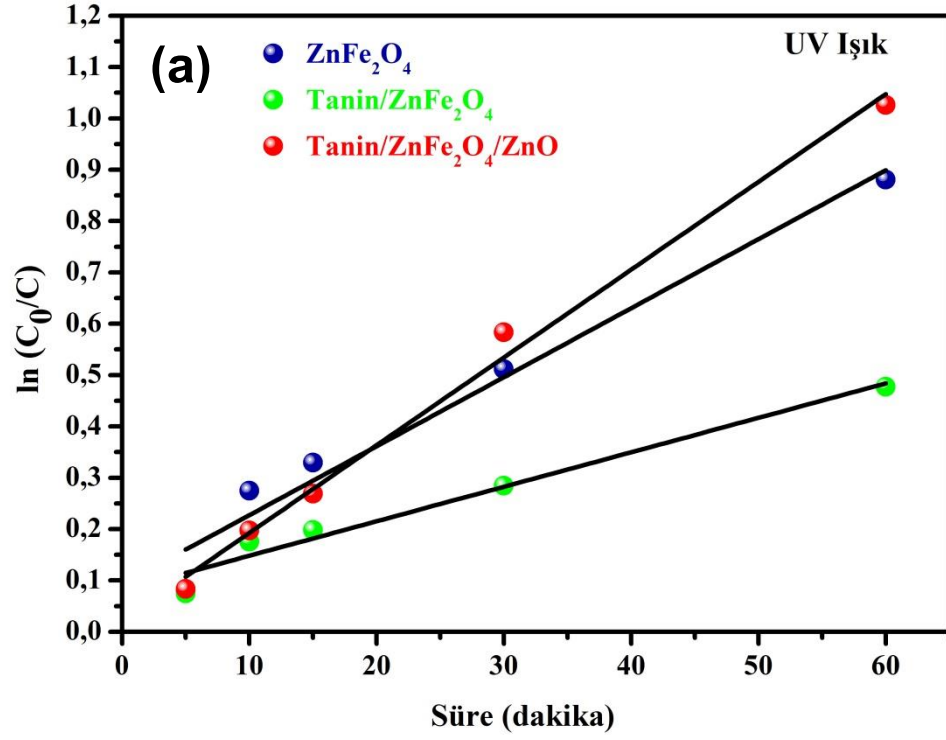
Bu nedenle, tanin ve ZnO ile modifiye edilmiş ZnFe_2O_4 nanopartikülünün magnetizasyon değeri modifiye edilmemiş ZnFe_2O_4 'ten daha küçüktür ve magnetizasyon katkılanan madde miktarı arttıkça daha da azalmıştır [113, 114]. Ayrıca, mıknatıslanma eğrisi ve mıknatıslanmama eğrisi karşılıklı olup, hiçbir histeresis eğrisi gözlenmez ve kalıcı manyetizasyon ve koersivite sıfıra eşittir. Mıknatıslanma çok düşük olmasına rağmen, kompozit fotokatalizöre uygun şekilde, uygulanan bir dış manyetik alan (Şekil 5.35. içinde) ile süspansiyon içinden ayrılabilir.

5.12. ZnFe_2O_4 , Tanin/ ZnFe_2O_4 ve Tanin/ ZnFe_2O_4 /ZnO Yapılarının Fotokatalitik Aktiviteleri

Elde edilen nanokompozit fotokatalizörlerin indigo karmin boyasının bozunması için fotokatalitik aktiviteleri oda sıcaklığında UV ve görünür ışığa altında gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.36.). Şekil 5.36.(a)-(b) gösteriyor ki indigo karmin boyasının konsantrasyonu 300 dakika içinde aynı kalmış, bu durum boyanın çok kararlı olduğunu ve fotolizinin katalizörsüz görünür ve UV ışığı altında ihmal edilebileceğini teyit etmiştir. ZnFe_2O_4 düşük fotokatalitik etkinlik göstererek 90 dakika UV ışığından sonra indigo karminin %38'i bozunmuştur. Bununla birlikte, indigo karminin yaklaşık %66,3'ü, görünür ışığı altında ZnFe_2O_4 varlığında bozunmuştur. Benzer şekilde, aynı ışık süresinde Tanin/ ZnFe_2O_4 ile indigo karminin UV ışığı altında %61'i ve görünür ışığı altında %74'ü, bozunmuştur. Tanin/ ZnFe_2O_4 /ZnO varlığında, indigo karminin bozunma oranları sırasıyla 90 dakika için hem UV ışığı hem de görünür ışık altında %82 ve %99'a ulaşmıştır. Sonuçlar, Tanin/ ZnFe_2O_4 /ZnO nanokompozitin, ZnFe_2O_4 ve Tanin/ ZnFe_2O_4 'ten daha yüksek fotokatalitik etkinliğe sahip olduğunu göstermiştir. Sentezlenen nanofotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesini daha iyi anlamak için kinetik model tartışılmıştır. Fotokataliz için kinetik Langmuir-Hinshelwood (L-H) modeli ile tanımlanabilir. Şekil 5.37.(a)-(b)'de, tüm katalizörlerin kinetik eğrilerinin yaklaşık olarak doğrusal olduğu gösterilmiştir. Farklı deney koşullarındaki görünür hız sabitleri Tablo 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.36. Çeşitli fotokatalizörlerin varlığında (a) UV (b) Görünür ışık altında indigo karmin boyasının fotokatalitik bozunması



Şekil 5.37. ZnFe_2O_4 , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}$ ve $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}/\text{ZnO}$ fotokatalizörlerinin (c) UV ve (d) Görünür ışık altında psodö birinci dereceden tepkime kinetikleri

Tablo 5.10. ZnFe_2O_4 , Tanin/ ZnFe_2O_4 ve Tanin/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ fotokatalizörünün varlığında kongo kırmızısının fotokatalitik bozunma kinetik verileri

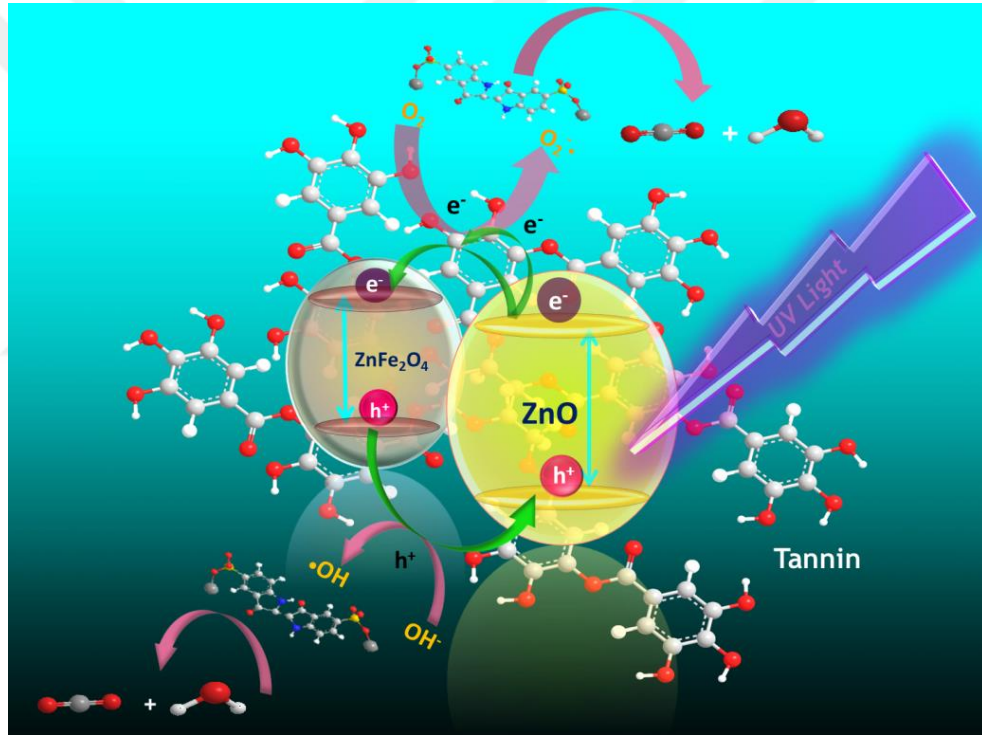
Örnekler	Hız sabitleri, k (dk^{-1})		1 saat ışımadan sonra fotokatalitik bozunma oranları (%)	
	UV Işık	Görünür Işık	UV Işık	Görünür Işık
ZnFe_2O_4	0,0175	0,0134	38,0	63,3
Tanin/ ZnFe_2O_4	0,0135	0,0067	58,6	71,2
Tanin/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$	0,0414	0,0171	64,2	91,4

Tanin/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanopartikülleri için hız sabiti değeri (k) değeri hem UV hem de görünür ışıktaki yüksektir, bu da Tanin/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ 'nun diğer nanofotokatalizörlere kıyasla hem UV hem de görünür ışıktaki çok iyi bir fotokatalizör olabileceğini gösterir. Fotokatalitik aktiviteye önemli ölçüde katkıda bulunduğu düşünülen tanin molekülündeki fenolik grupların başlıca birimleri aromatik halkadaki eşlenik olmayan elektronun delokalizasyonu ile molekül içinde rezonans dengelemesi geçiren foton ile oluşturulan elektronlarla reaksiyona girerek kararlı ara ürünlerin oluşumuna yol açabilir. Böylece tanin, elektron boşluk çiftinin rekombinasyonunu önlemek için bir elektron tuzağı olarak görev görür ve ZnFe_2O_4 'ün İB'sinde biriken elektronlar daha sonra tanine transfer olma eğiliminde olur ve böylece elektron-boşluk birleşme ihtimali etkili bir şekilde bastırılır. Tanin, yük taşıyıcılarının ömrünü uzatmak için bir elektron toplayıcı ve taşıyıcı olarak işlev görebilir ve tüm fotokatalitik etkinliği iyileştirir. Tanin/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ 'nun fotokatalitik aktivitesi, Tanin/ ZnFe_2O_4 'ünkinden daha fazladır, muhtemelen Tanin/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ 'nun daha yüksek ışık absorpsiyonu sayesinde daha fazla elektron-boşluk çiftinin üretilmesine bağlıdır. Bu olay, tanin, ZnFe_2O_4 ve ZnO 'nun, kompozitin fotokatalitik performansı üzerindeki sinerjik etkisini kuvvetli bir şekilde göstermektedir.

5.12.1. UV ışımada $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}/\text{ZnO}$ fotokatalizörünün fotokatalitik mekanizması

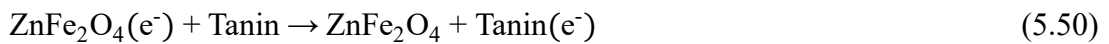
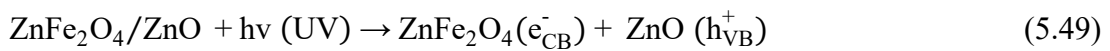
UV ışınması altında önerilen mekanizma, ZnO 'daki foton ile oluşturulan elektronların Şekil 5.38.'de gösterildiği gibi iletkenlik bandından ZnFe_2O_4 ve tanine geçebildiği yük ayırma mekanizmasıdır.

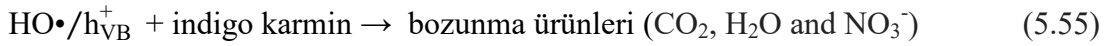
ZnFe_2O_4 ve ZnO arasındaki bant yapılarının farkı, boşlukların, ZnFe_2O_4 'ün DB'sinden ZnO 'nun DB'sine sırasıyla geçerken, ZnO 'nun İB'sinden ZnFe_2O_4 'e olan foton-kaynaklı elektron transferini kolaylaştıracaktır. Negatif yüklü tanin molekülleri $\text{HO}\cdot$ üretmek için H_2O_2 'yi aktive edebilirler. Dahası, tanin elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu etkili bir şekilde engelleyecek ve UV ışınması altında fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde artıracaktır. Foton ile üretilmiş elektronlar O_2 ile süperoksit radikal anyonu $\text{O}_2^{\cdot-}$ oluşturmak üzere reaksiyona girer ve oluşmuş $\text{O}_2^{\cdot-}$ iyonları ayrıca H_2O ile reaksiyona girerek güçlü oksidasyon kabiliyetine sahip olan ve boya moleküllerini tamamen yok edebilen hidroksil radikali $\text{HO}\cdot$ üretir.



Şekil 5.38. ZnFe_2O_4 /Tanin/ ZnO 'nun UV Işık altında indigo karmini fotokatalitik parçalama mekanizma şeması

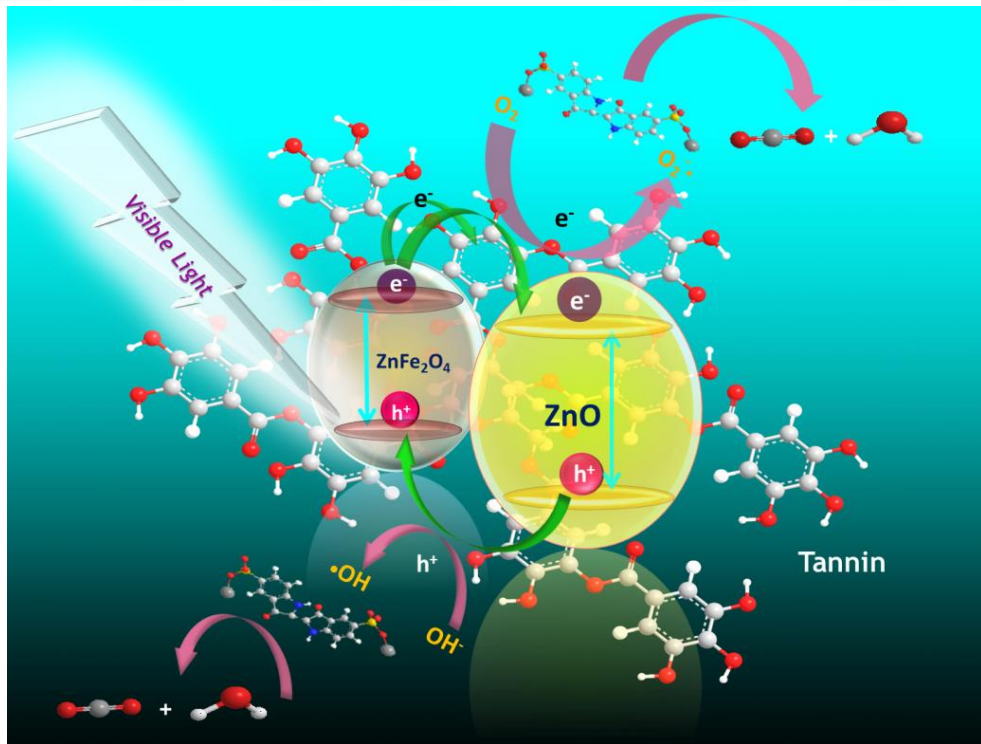
Olası mekanizmalar şu şekildedir [113, 120, 121]:





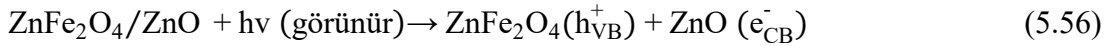
5.12.2. Görünür ışığa altında fotokatalitik mekanizma

Görünür ışık fotokataliz mekanizması, Şekil 5.39.'da gösterilen şemadan anlaşılabilir. Görünür ışığa altında, $ZnFe_2O_4$ 'ün hem İB hem de DB bantlarının ZnO 'nunkinden daha yüksek olmasından ötürü $ZnFe_2O_4$ 'ün İB'sindeki elektronlar kolayca ZnO 'nun İB'sine aktarılabilirken, ZnO 'nun DB'deki boşluklar $ZnFe_2O_4$ 'ün DB'sine aktarılabilir. $ZnFe_2O_4$ 'ün varlığı, görünür ışığa altında fotokatalitik etkinliği arttırmak için dar band aralığına bağlı olarak görünür ışık bölgesini kullanmayı kolaylaştıracaktır.



Şekil 5.39. $ZnFe_2O_4$ /Tanin/ ZnO 'nun Görünür ışık altında indigo karmini fotokatalitik parçalama mekanizma şeması

Bu arada, oluşan göç sürecinde, H_2O veya OH^- , boşluklar tarafından $HO^\bullet$ olacak şekilde seçici olarak yükseltgenebilir. UV ışınması altında, $ZnFe_2O_4$ ve tanin, ZnO 'dan gelen elektronları yakalar ve böylece rekombinasyonu engeller. Bununla birlikte, görünür ışıma altında, $ZnFe_2O_4$, öncelikle fotonları absorplar, daha sonra oluşan elektronlar ZnO iletme bandına transfer olurlar [108, 115, 116].



UV ışıma için verilen Eşitlikler (5.51)-(5.55) yukarıdaki eşitlikleri verilen görünür ışıma altında gerçekleşen reaksiyonlarından sonra gerçekleşen reaksiyonlar için de benzerdir.

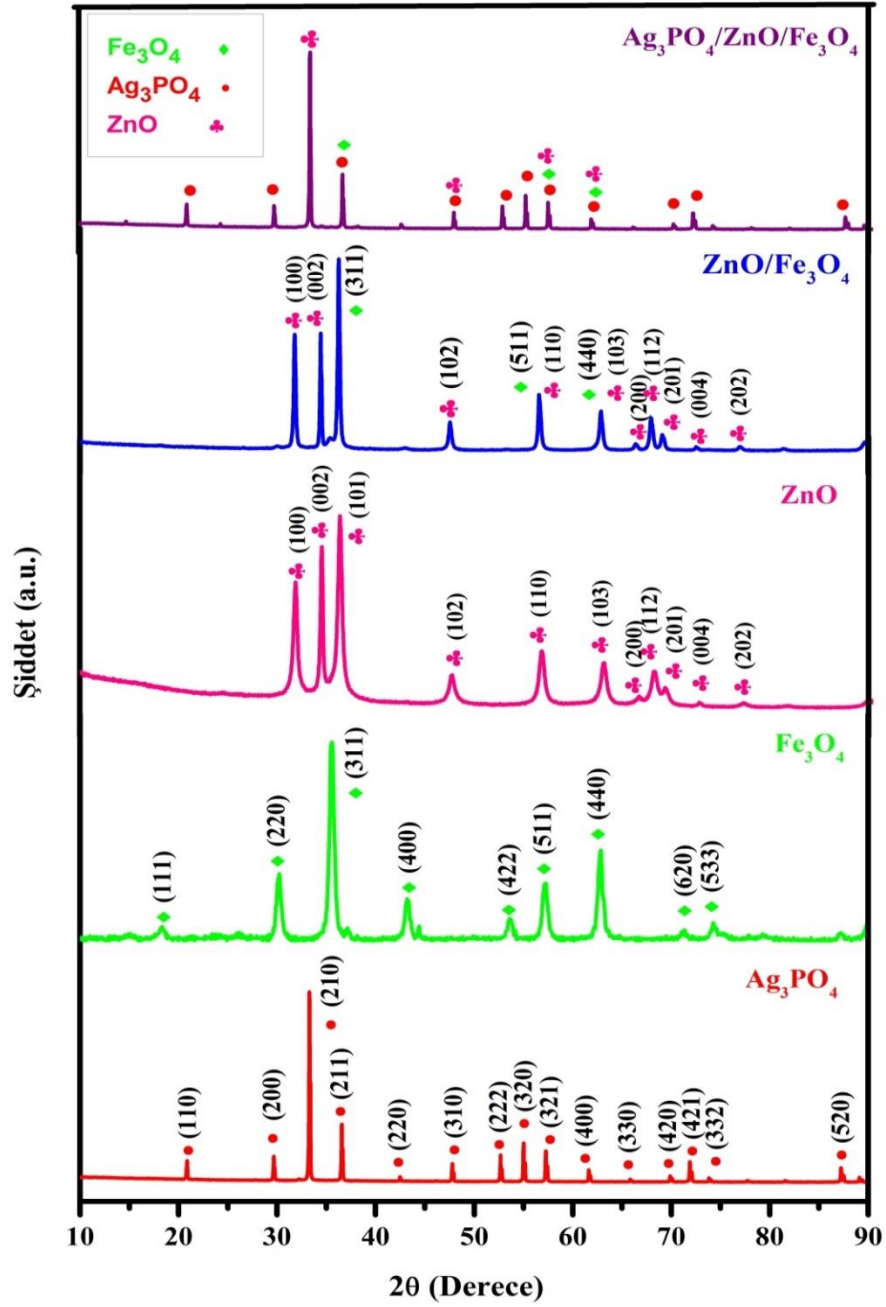
5.13. Manyetik $Ag_3PO_4/ZnO/Fe_3O_4$ Fotokatalizörler Kullanılarak Görünür Işık Altında Kongo Kırmızısı'nın Bozunması

Çöktürme ve mikrodalga hidrotermal sentez ile hazırlanan yeni manyetik olarak ayrılabilir nanokompozit fotokatalizör $Ag_3PO_4/ZnO/Fe_3O_4$, görünür ışık altında kongo kırmızısının bozunması için fotokatalizör olarak araştırılmıştır. Nano fotokatalizörler sistematik XRD, SEM, EDS, ATR-FTIR, VSM ve DRS ile karakterize edilmiştir. Nanokompozit $Ag_3PO_4/ZnO/Fe_3O_4$, aynı şartlar altında ZnO , ZnO/Fe_3O_4 , Ag_3PO_4 ve Ag_3PO_4/ZnO ile karşılaştırıldığında daha iyi fotokatalitik etkinlik göstermiştir. $Ag_3PO_4/ZnO/Fe_3O_4$ fotokatalizörünün yüksek ölçüde arttırılmış aktivitesi, daha çok görünür ışık absorplama yeteneğine ve yük taşıyıcılarının etkin bir şekilde ayrılmasına bağlanabilir. Ayrıca, 90 dakika içinde $Ag_3PO_4/ZnO/Fe_3O_4$ nanokompozitleri için kongo kırmızısı için bozunma verimi % 97,0 civarındadır. Son olarak manyetik fotokatalizör, harici manyetik alan kullanılarak arıtılmış çözeltiden başarıyla ayrılmıştır.

5.14. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Yapılarının Karakterizasyonu

5.14.1. X-ışınları toz diffraksiyonu

ZnO , Ag_3PO_4 , $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün X-ışını kırınımı (XRD) toz desenleri Şekil 5.40.'da gösterilmektedir. Şekil 5.40.'da görüldüğü gibi, $20,85^\circ$, $29,65^\circ$, $33,24^\circ$, $36,52^\circ$, $42,47^\circ$, $47,78^\circ$, $52,66^\circ$, $54,99^\circ$, $57,23^\circ$, $61,58^\circ$ ve $65,75^\circ$ difraksiyon pikleri Kübik Ag_3PO_4 fazının (110), (200), (210), (211), (220), (310), (222), (320), (321) ve (400) düzlemlerine indekslendi (JCPDS, No. 74-1876). Keskin ve şiddetli X-ışını difraksiyon pikleri, Ag_3PO_4 'ün oldukça kristalleşmiş yapısını göstermektedir. c ve d difraksiyon toz desenlerindeki $31,7^\circ$, $34,4^\circ$, $36,2^\circ$, $47,5^\circ$, $56,6^\circ$, $62,9^\circ$, $66,4^\circ$, $68,0^\circ$, $69,1^\circ$, $72,6^\circ$, ve $77,0^\circ$ 2θ değerleri sırasıyla hekzagonal wurtzit yapısındaki ZnO 'nun (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), ve (202) düzlemlerine (ICSD card no. 98-015-5780) indekslidir. Fe_3O_4 nanopartiküllerine ait $18,38^\circ$, $30,24^\circ$, $35,58^\circ$, $43,34^\circ$, $53,74^\circ$, $57,3^\circ$ ve $62,8^\circ$ yedi farklı karakteristik 2θ değerleri sırasıyla (111), (220), (311), (400), (422), (511) and (440) düzlemlerini göstermektedir. Desendeki tüm difraksiyon pikleri, saf Fe_3O_4 (ICDD card no. 98-018-3971) tarafından görüntülenen spinel yapı olarak indekslenabilir, bu da numunelerin yüzey merkezli bir kübik kristal sistemi sergilediğini gösterir. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanokompozit için, difraksiyon pikleri sadece wurtzit altıgen kristalin ZnO 'nun ve yüzey merkezli kübik yapısı olan Fe_3O_4 'ün (100), (002), (101), (102), (112) ve (202) düzlemlerine indekslenir. Fe_3O_4 'ün ZnO 'ya olan ağırlık oranının düşük olması nedeniyle sadece (511) ve (440) düzlemlerin gözlemlenebilir yoğunlukları vardır. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin diğer difraksiyon pikleri açıkça görülememektedir. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanokompozit için, difraksiyon pikleri wurtzit altıgen ZnO , kübik Ag_3PO_4 ve yüzey merkezli kübik Fe_3O_4 fazlarına bağlanabilir. $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Ag_2O ve AgOH gibi yabancı maddeler için herhangi bir karakteristik pik gözlenmemiştir. Bu da bu yöntemi kullanarak $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ heteroyapılarının başarıyla elde edildiğini göstermektedir. Örneklerin ortalama kristal boyutları Williamson-Hall (W-H) yani uniform deformasyon modeli (UDM) kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 5.41.).

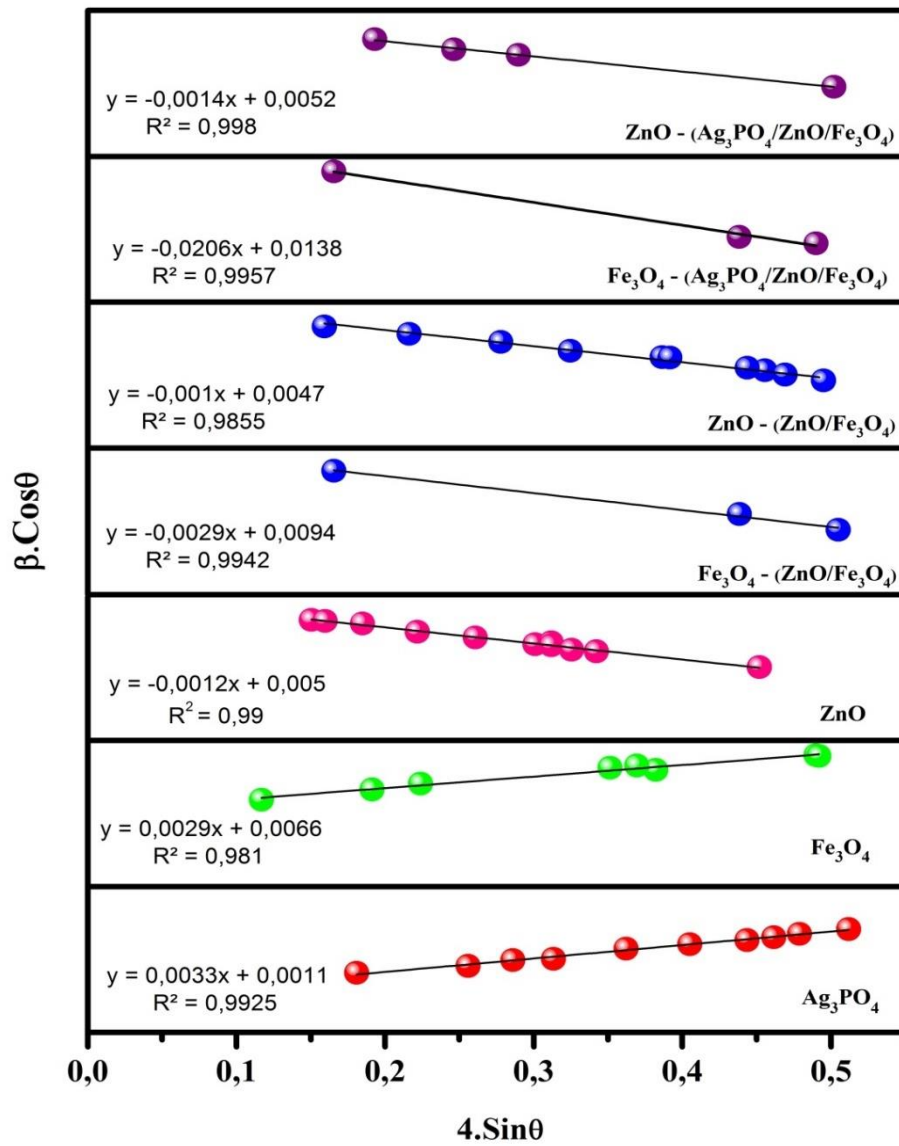


Şekil 5.40. Ag₃PO₄, Fe₃O₄, ZnO, ZnO/Fe₃O₄ ve Ag₃PO₄/ZnO/Fe₃O₄ fotokatalizörlerine ait XRD toz desenleri

Ortalama kristal boyutunu hesaplarken, Debye-Scherrer denkleminde en yoğun difraksiyon piki veya pikleri kullanılır, Williamson-Hall denklemi ise tüm difraksiyon piklerini kullanır. Scherrer'in formülü kristalin boyutuna daha düşük bağlılık sağlar. Çünkü homojen olmayan gerginlik ve enstrümental etkiler gibi diğer önemli faktörlerden kaynaklanan pik genişlemesi dikkate alınmamıştır.

Tablo 5.11. Fotokatalizörlerin ortalama kristal boyutları

Örneklerin ortalama kristal boyutları (nm)	Ag ₃ PO ₄	Fe ₃ O ₄	ZnO	Fe ₃ O ₄ /ZnO	Ag ₃ PO ₄ /Fe ₃ O ₄ /ZnO
Ag ₃ PO ₄	122,51	-	-	-	122,50
Fe ₃ O ₄	-	22,00	-	15,40	10,50
ZnO	-	-	31,60	30,75	27,88

Şekil 5.41. Ag₃PO₄, Fe₃O₄, ZnO, Fe₃O₄/ZnO ve Ag₃PO₄/Fe₃O₄/ZnO fotokatalizörlerinin Williamson-Hall grafikleri

Williamson-Hall yöntemi enstrümental ve örnek genişleme etkilerini daha doğru bir şekilde ayırdığından kristal boyutlarının tahmininde kullandık. Karışık numunelerde Fe_3O_4 ve ZnO kristal boyutları, saf Fe_3O_4 ve ZnO için belirlenen kristal boyutlarından daha düşüktür (Tablo 5.11) ve Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 ve/veya ZnO 'nun varlığı Fe_3O_4 ve/veya ZnO parçacıklarının büyümesini engellemektedir.

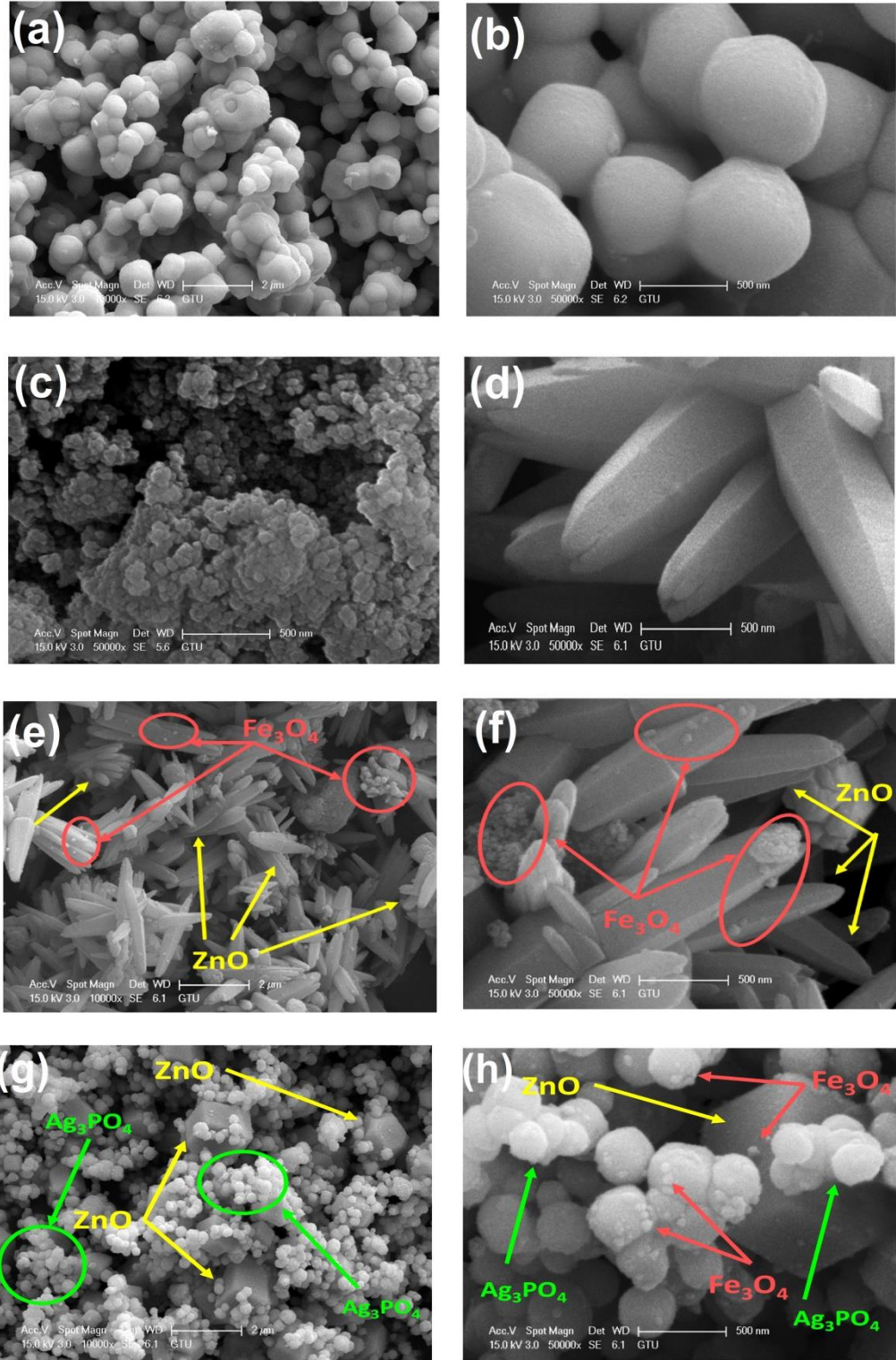
5.14.2. Taramalı elektron mikroskobu

Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 , ZnO , $\text{ZnO/Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO/Fe}_3\text{O}_4$ 'un morfolojisi SEM ile araştırılmış ve sonuçlar Şekil 3'te gösterilmiştir. Şekil 5.42.(a)-(b)'de görüldüğü gibi, Ag_3PO_4 parçacıkları nispeten küçük bir boyuta ve düzensiz küresel morfolojiye sahiptir [122]. Şekil 5.42.(c)'den, her Fe_3O_4 manyetik nanopartikül yaklaşık 50 nm büyüklüğünde küresel yapıya sahiptir. Nanopartiküller arasındaki manyetik etkileşime bağlı olarak hafifçe yığılmış yapılardır [118, 119]. Şekil 5.42.(d), orijinal ZnO 'nun düz ve pürüzsüz çubuktan oluşan bir SEM görüntüsünü göstermektedir. Şekil 5.42.(e)-(f)'den, bazı küçük Fe_3O_4 partiküllerinin ZnO nano çubuklarının yüzeyinde biriktirildiği görülebilir. Sonuç olarak, Şekil 5.42.(g)-(h)'de görüldüğü gibi, Fe_3O_4 ve Ag_3PO_4 ZnO çubuk etrafında dağılmışlardır.

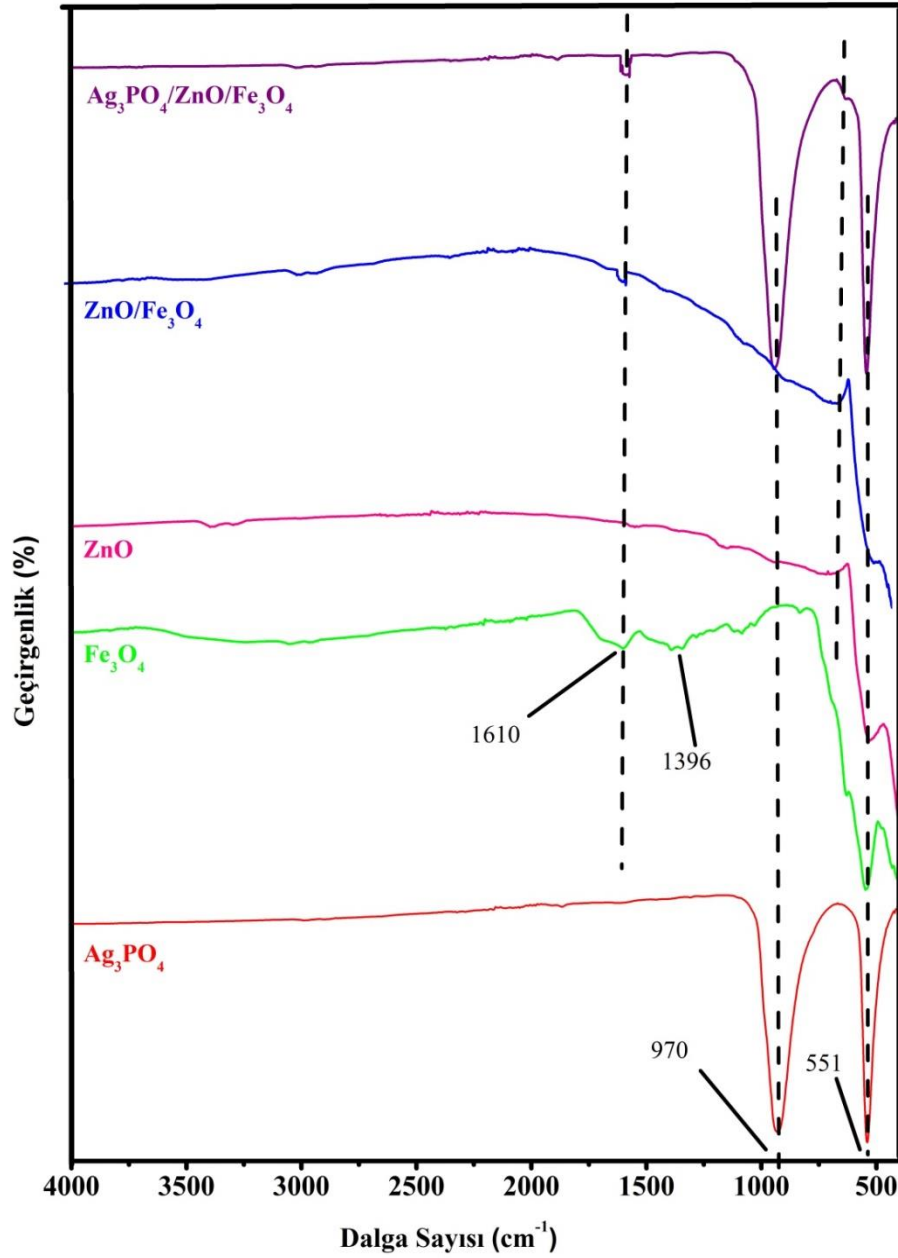
5.14.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi çalışmaları

Fotokatalizörlerin FTIR spektrumlarını Şekil 5.43.'de gösterilmiştir. Şekil 5.43.'den görüldüğü gibi Ag_3PO_4 'ün FTIR spektrumunda 551 ve 970 cm^{-1} 'de iki piki bulunur ve bunlar sırasıyla O=P-O bükülme titreşimine ve Ag_3PO_4 'te P-O 'nun asimetrik titreşimine atfedilir. 400-700 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon bandı, Zn-O ve Fe-O gibi metal-O bağlarının gerilme titreşimleridir.

Fe_3O_4 spektrumu, 561 cm^{-1} , 1396 cm^{-1} ve 1610 cm^{-1} 'de Fe-O bağlarının titreşimlerini ve demir oksit için karakteristik olan güçlü absorpsiyon bantlarını göstermektedir. Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 ve ZnO 'nun tüm karakteristik pikleri, benzer dalga boylarına sahip üçlü fotokatalizör spektrumunda benzer şekilde bulunmuştur [120, 121].



Şekil 5.42. FESEM görüntüleri: (a)-(b) Ag_3PO_4 , (c) Fe_3O_4 , (d) ZnO , (e)-(f) $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, (g) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$ ve (h) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

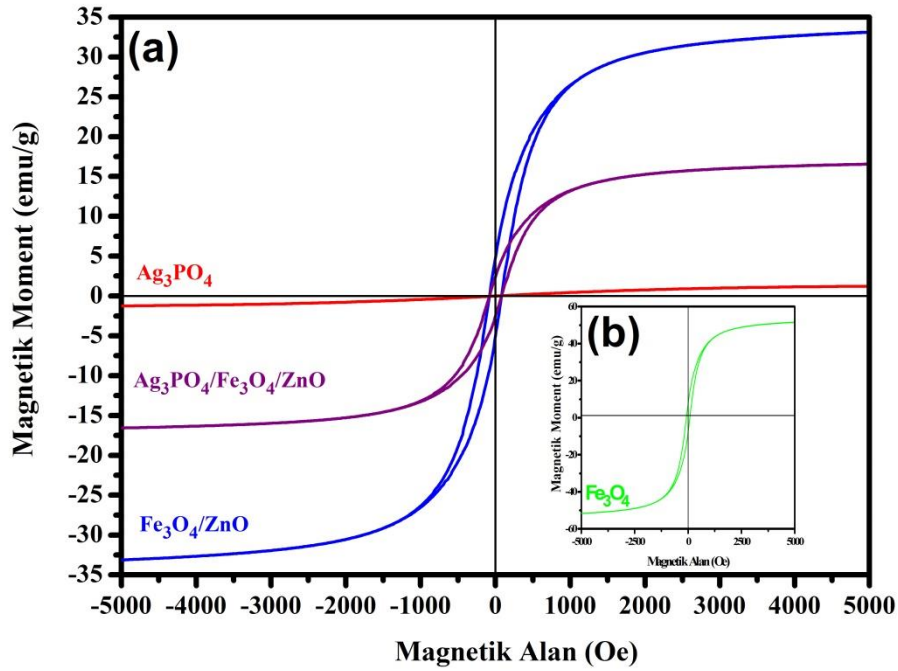


Şekil 5.43. Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 , ZnO , $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ fotokatalizörlerinin FTIR spektrumları

5.14.4. Titreşen örnek magnetometresi çalışmaları

Bu çalışmanın amacı, bir çözeltiden manyetik olarak ayrılabilen bir fotokatalizörü sentezlemek olduğundan, nanokompozitlerin manyetik özellikleri önemlidir. Numunelerin manyetik özellikleri $H = \pm 5\text{kOe}$ bir manyetik alanda ve oda sıcaklığında ölçülmüştür. Numunelerin histeresis döngüleri Şekil 5.44’de, gösterilmiştir.

Şekil 5.44.(a)-(b).’de gösterildiği gibi doymuşluk mıknatıslanmasının (M_s) değerleri sırasıyla Fe_3O_4 , ZnO/Fe_3O_4 , $Ag_3PO_4/ZnO/Fe_3O_4$ ve Ag_3PO_4 için 51,61, 33,12, 16,56 ve 1,33 emu/g olarak ölçülmüştür. Nanokompozit için doymuş mıknatıslanma, Fe_3O_4 nanopartikülleri ile karşılaştırıldığında azalmış olsa da, fotokatalitik bozunma işlemlerinden sonra çözeltiden manyetik olarak ayrılmaya yetecek kadar doymuş manyetizasyona sahiptir. Ag_3PO_4 ve ZnO ’nun manyetik olmayan malzemeler olduğu iyi bilinmektedir. Bu nedenle, nanokompozitinin doymuş mıknatıslanmasındaki azalma Fe_3O_4 nanopartiküllerin manyetik olmayan Ag_3PO_4 ve ZnO ile birlikte bulunmasıdır [122, 123].

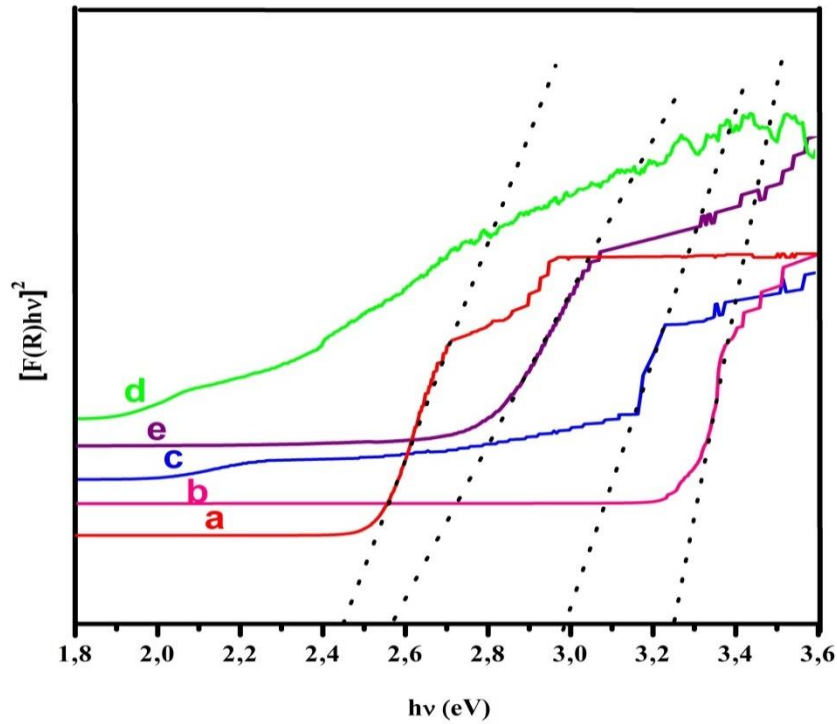


Şekil 5.44. (a) Ag_3PO_4 , Fe_3O_4/ZnO ve $Ag_3PO_4/Fe_3O_4/ZnO$ (b) Fe_3O_4 fotokatalizörlerinin VSM histerisis eğrileri

5.14.5. Difüz reflektans spektroskopisi

Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 , ZnO , ZnO/Fe_3O_4 ve $Ag_3PO_4/ZnO/Fe_3O_4$ hetero yapılarının UV-Vis diffüz reflektans spektrumu Şekil 5.45.'de gösterilmiştir. Şekil 5.45., nanofotokatalizörler için Kubelka-Munk tarafından dönüştürülmüş reflektans spektrumlarını göstermektedir. Bant boşluğu enerjisi, Kubelka-Munk fonksiyonunu kullanarak örneklerin optik yansıma spektrumundan türetilir.

Şekil 5.40.'da görüldüğü gibi, Ag_3PO_4 , ZnO ve $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ için absorpsiyon kesme dalga boyunun yaklaşık 500, 486 ve 410 nm olduğu belirlenmiştir. Fe_3O_4 için gözle görülür bir optik absorpsiyon gözlenmemiştir (Şekil 5.45.), çünkü Fe_3O_4 dolaylı bir bant aralığı olan yarıiletkenidir. Buna ek olarak, Fe_3O_4 dar bant boşluğu enerjisi, E_g ($\sim 0,1$ eV) nedeniyle zayıf bir yarı iletken olarak kategorize edilmiştir. Bu düşük bant boşluğu enerjisi elektronlarının veya deliklerinin çok düşük hareketliliğe sahip olmasına neden olur [91, 124]. Bu da örtüşmeyen d-bantlarının kayda değer biçimde daralmasıdır. Bu nedenle, Fe_3O_4 , sadece ihmal edilebilir soğurma gözlemlendiğinden yarı metalik bir yapı sergilemektedir. ZnO ve $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanokompozitlerin difüz reflektans spektrumu, UV bölgesindeki temel absorpsiyon bandını sergiler ve görünür dalga boylarında daha fazla soğurma bandı yoktur. Ancak deneysel sonuçlar, $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün bant boşluğu enerjisinin, Fe_3O_4 ile hafifçe değiştiğini göstermektedir. ZnO ve $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün bant boşlukları sırasıyla 3,23 ve 3,13 eV olarak bulunmuştur.



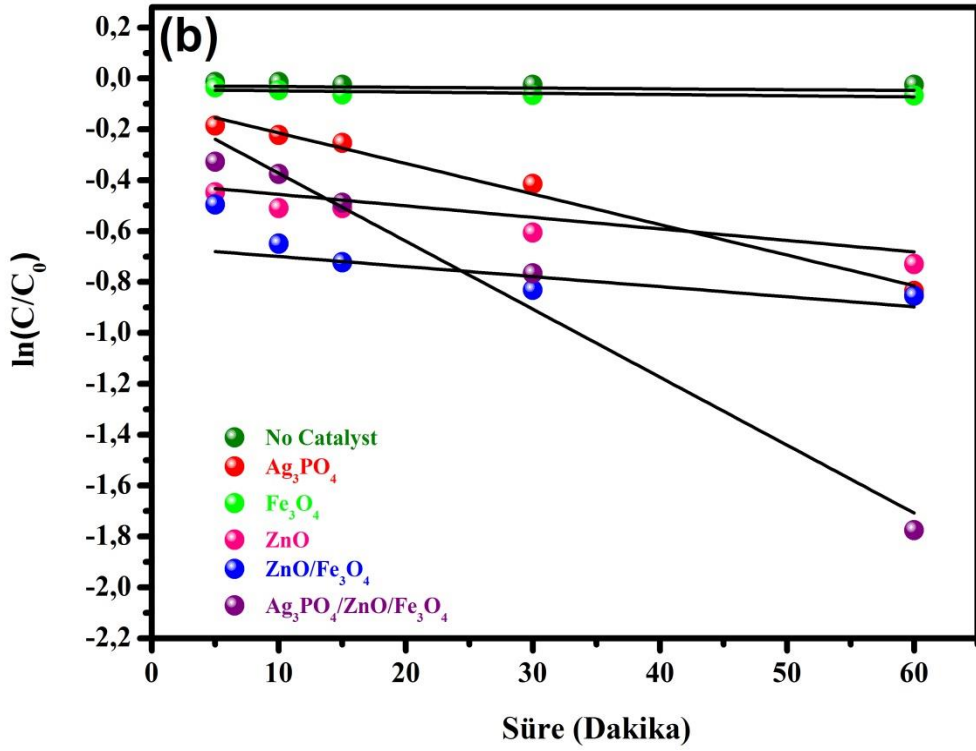
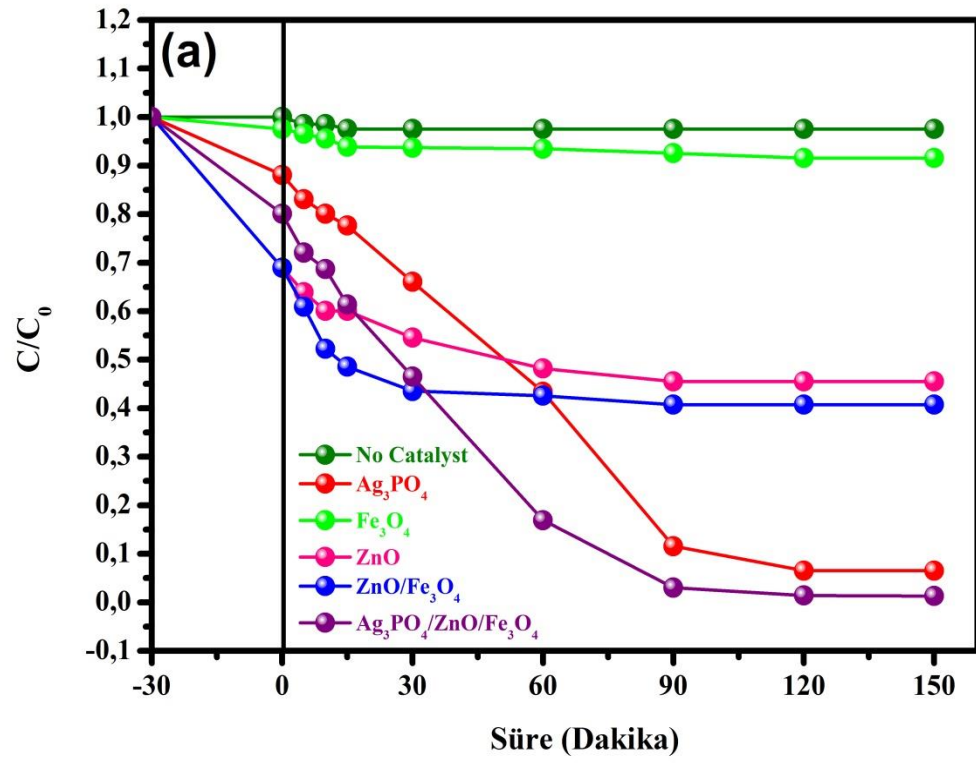
Şekil 5.45. (a) Ag_3PO_4 , (b) ZnO , (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, (d) Fe_3O_4 and (e) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ fotokatalizörlerinin bant boşluk enerjileri.

Ag_3PO_4 örneğinin UV-Vis spektrumu, 2,47 eV bant boşluğu enerjisine karşılık gelen ve 500 nm'den daha düşük bir dalga boyuna sahip görünür ışığı absorpladığı anlamına gelir.

Bununla birlikte, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ fotokatalizörünün görünür ışık absorplama özellikleri, küçük bant aralığına ve Ag_3PO_4 'ün geniş absorpsiyon katsayısına bağlanabilir [125, 126].

5.15. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Yapılarının Fotokatalitik Aktiviteleri

Bu çalışmada, hazırlanan fotokatalizörün fotokatalitik özelliklerini araştırmak ve fotokatalitik aktiviteyi değerlendirmek için kongo kırmızısı seçilmiştir. Kongo kırmızısı çözeltisinin, 498 nm'de güçlü bir absorpsiyon piki sergilediği bilinmektedir. Hazırlanan fotokatalizörler ile karıştırıldığında UV-Vis spektrumunda kongo kırmızısının maksimum absorpsiyonu ile izlenen kongo kırmızısının derişimindeki değişiklikler Şekil 5.46.'da gösterilmiştir. Şekil 5.46.(a)'dan görüldüğü gibi, herhangi bir katalizörün yokluğunda, görünür ışık altında fotokatalitik etkinlik gözlenmemiştir. Bununla birlikte, kongo kırmızısı için bozunma verimi sırasıyla 90 dakika içinde Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 , ZnO , $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanokompozitler için yaklaşık 89,5 ve %7,5, 54,5, 59,3, 97,0'dır. Şekil 5.41.(b), fotokatalizörlerin kongo kırmızısının fotokatalitik bozunmasında psodö birinci dereceden reaksiyon kinetiklerini gösterir. Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 , ZnO , $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ için psodö birinci dereceden reaksiyon hız sabitleri Tablo 5.12.'de gösterilmektedir. Sonuçlar, açıkça, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün diğer fotokatalizörlere göre daha hızlı bir fotokatalitik bozunma oranına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Görünür ışığa altında saf ZnO 'nun zayıf absorpsiyonu nedeniyle, ZnO nanopartikülleri çok düşük bir fotokatalitik aktivite göstermiştir. Nanokompozitte Fe_3O_4 varlığı nedeniyle, $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün fotokatalitik etkinliği ZnO 'dan biraz daha fazladır. Öte yandan, Ag_3PO_4 'ün küçük bant boşluğu nedeniyle, görünür ışığın kullanımı verimli bir hale gelmiştir. Sentezlenen Ag_3PO_4 ve $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ile kongo kırmızısının görünür ışığa altındaki bozunmasında fotokatalitik etkinliklerin önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, Ag_3PO_4 nanopartiküllerinden çok daha yüksek bir fotokatalitik etkinlik sergilemiştir.



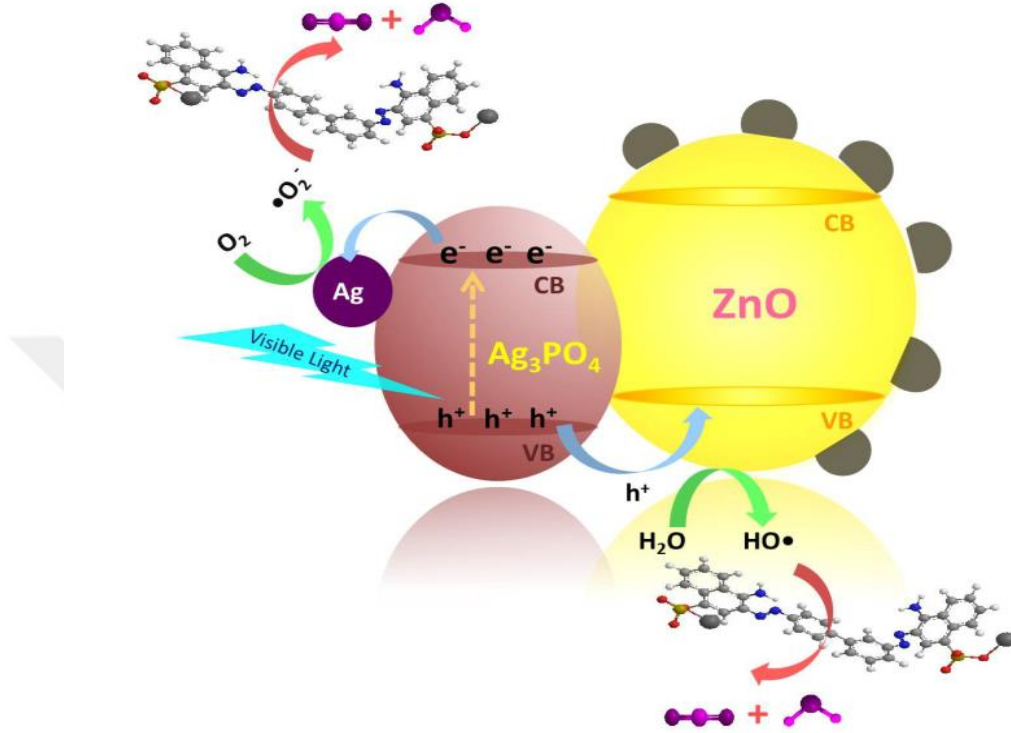
Şekil 5.46. Çeşitli fotokatalizörlerin varlığında (a) UV (b) görünür ışık altında indigo karmin boyasının (a) fotokatalitik bozunması, (b) psdö birinci dereceden reaksiyon kinetikleri

Tablo 5.12. Fotokatalizörlerin indigo karmin boyasının fotokatalitik bozunmasında kinetik sabitleri

Örnekler	Hız sabitleri, k (dk ⁻¹)	1 saat ışımadan sonra fotokatalitik bozunma oranları (%)
Ag ₃ PO ₄	12,01x10 ⁻³	56,6
Fe ₃ O ₄	0,48x10 ⁻³	6,6
ZnO	4,53x10 ⁻³	49,9
Fe ₃ O ₄ /ZnO	3,95x10 ⁻³	57,4
Ag ₃ PO ₄ /Fe ₃ O ₄ /ZnO	26,71 x10 ⁻³	84,1

Ag₃PO₄/ZnO/Fe₃O₄ üzerinde elde edilen son derece yüksek fotokatalitik etkinlik kompozitin hiyerarşik yapısı ile açıklanabilir. Görünür ışıma altında Ag₃PO₄ içinde elektron-boşluk çifti oluşmuş ve sonra foton ile oluşturulan boşluklar ZnO'nun değerlik bandına (DB) geçerek ve hidroksil radikalleri gibi güçlü yükseltgenleri oluşturmak için absorbe olan H₂O molekülleri ile reaksiyona girmiştir. Eş zamanlı olarak, iletkenlik bandındaki (İB) foton ile oluşturulan elektronlar, Ag₃PO₄'ün yüzeyine göç etmiş ve absorbe olan oksijen ile reaksiyona girerek süperoksit iyonları gibi güçlü oksitleyicileri oluşturmuştur. Ag₃PO₄/ZnO/Fe₃O₄ görünür ışık altındaki fotokataliz mekanizması Şekil 5.47'de gösterilmiştir. Fotokatalitik işlem sırasında, foton ile uyarılan elektronlarla Ag₃PO₄'ün metalik Ag'ye kısmi indirgenmesi meydana gelmiştir [128]. İndirgenme sonucu oluşan Ag⁰ nanopartikülleri uyarılmış elektronları yakalayabilir ve Ag₃PO₄'ün ayrışmasını önleyebilir. Böylece, oluşan Ag/Ag₃PO₄/ZnO arayüzeyleri, elektron-boşluk rekombinasyonunu etkili bir şekilde önleyebilir ve katalizörün fotokatalitik aktivitesini artırabilir. Özellikle, hazırlanan Ag₃PO₄/ZnO/Fe₃O₄ nanokompozit, görünür ışıma altında olağanüstü fotokatalitik etkinlik sergilediği için, foton ile oluşturulan reaktif oksidanlar (HO• ve O₂•), Ag₃PO₄/ZnO/Fe₃O₄ yüzeyine adsorbe edilen boya moleküllerini oksitleyerek boyanın bozunmasına neden olur. Sonuç olarak Ag₃PO₄/ZnO/Fe₃O₄ nanokompozitlerinin ZnO/Fe₃O₄'e göre artan fotokatalitik aktivitesi daha çok miktarda elektron boşluk çiftinin oluşumu ile ilgilidir.

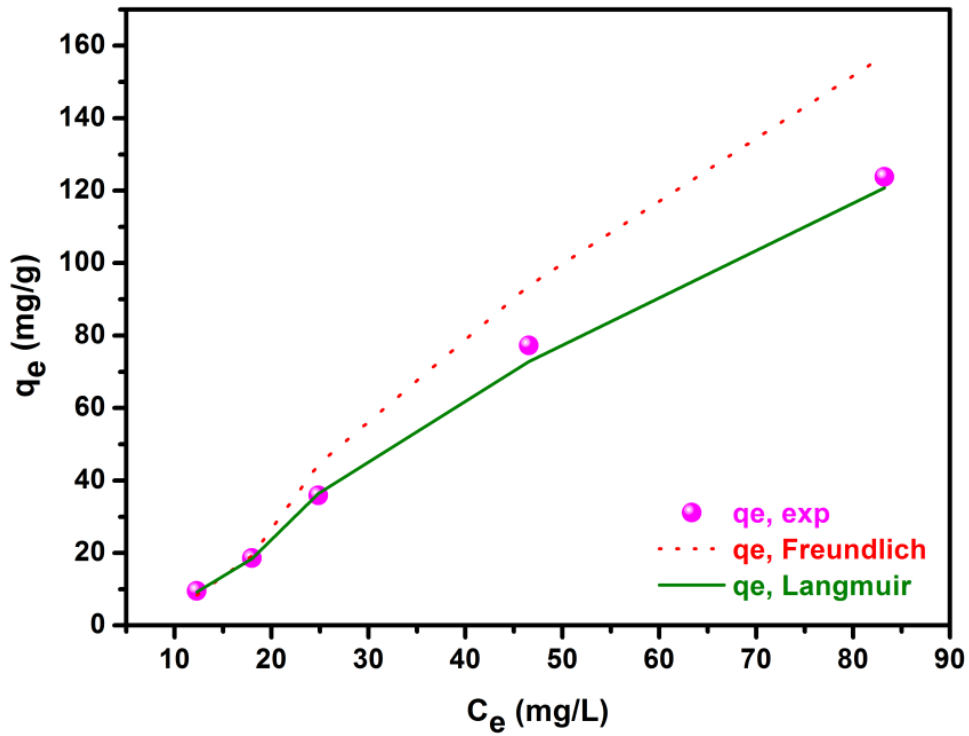
Bu da nanokompozitlerin daha çok görünür ışık absorplayabilmesi, elektron-boşluk çiftlerinin istenmeyen rekombinasyonunun büyük ölçüde bastırılması ve nanokompozitler arası yük taşıyıcıların transferi ile mümkündür.



Şekil 5.47. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ görünür ışık altında kongo kırmızısını fotokatalitik parçalama mekanizması

Fotokatalitik deneyler sırasında mükemmel bir adsorpsiyon fotokatalitik aktivitenin geliştirilmesine katkıda bulunur. Görünür ışık ışınlaması altında fotokatalitik uzaklaştırma işleminden önce, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ fotokatalizör üzerindeki kongo kırmızısının karanlık adsorpsiyonu değerlendirilmiş ve ilgili adsorpsiyon izotermi kaydedilmiştir. Adsorpsiyon verileri, Langmuir ve Freundlich izotermi formüllerine göre analiz edilmiştir. İzoterm verileri en küçük kareler yöntemiyle hesaplanmıştır. İki izoterm için parametrelerin değerleri ve ilgili korelasyon katsayıları Tablo 5.13.'te verilmiştir. Deneysel izoterm verileri ile teorik olarak hesaplanan Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 5.48.'de karşılaştırılmıştır.

Tablo 5.13. ve Şekil 5.48.'den görüldüğü gibi Langmuir izotermi, Freundlich izoterminden daha fazla deneysel adsorpsiyon verilerine uymaktadır. Langmuir izoterminin deneysel verilere çok iyi uyması, Kongo kırmızısı'nın $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanokompoziti üzerine tek tabakalı olarak kaplandığını ve ayrıca fotokatalizör üzerindeki aktif bölgelerin homojen dağılımını doğrulamaktadır, çünkü Langmuir denklemi yüzeyin homojen olduğunu varsaymaktadır. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanokompozitinin (Q_0) tek tabaka doyma kapasitesinin 850 mg/g olduğu bulunmuştur. Langmuir denklemi, bu araştırmada kullanılan konsantrasyon aralığında $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sistemi için denge verilerini en iyi tanımlamaktadır.



Şekil 5.48. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ fotokatalizörünün adsorpsiyon izotermi

Tablo 5.13. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ fotokatalizörü üzerinde kongo kırmızısı adsorpsiyonu için adsorpsiyon izoterm sabitleri

Langmuir				Freundlich		
K_L (L/g)	a_L (L/mg)	Q_0 (mg/g)	r^2	K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$)	n (g/L)	r^2
1,53	0,0018	850	0,99	0,971	0,84	0,98

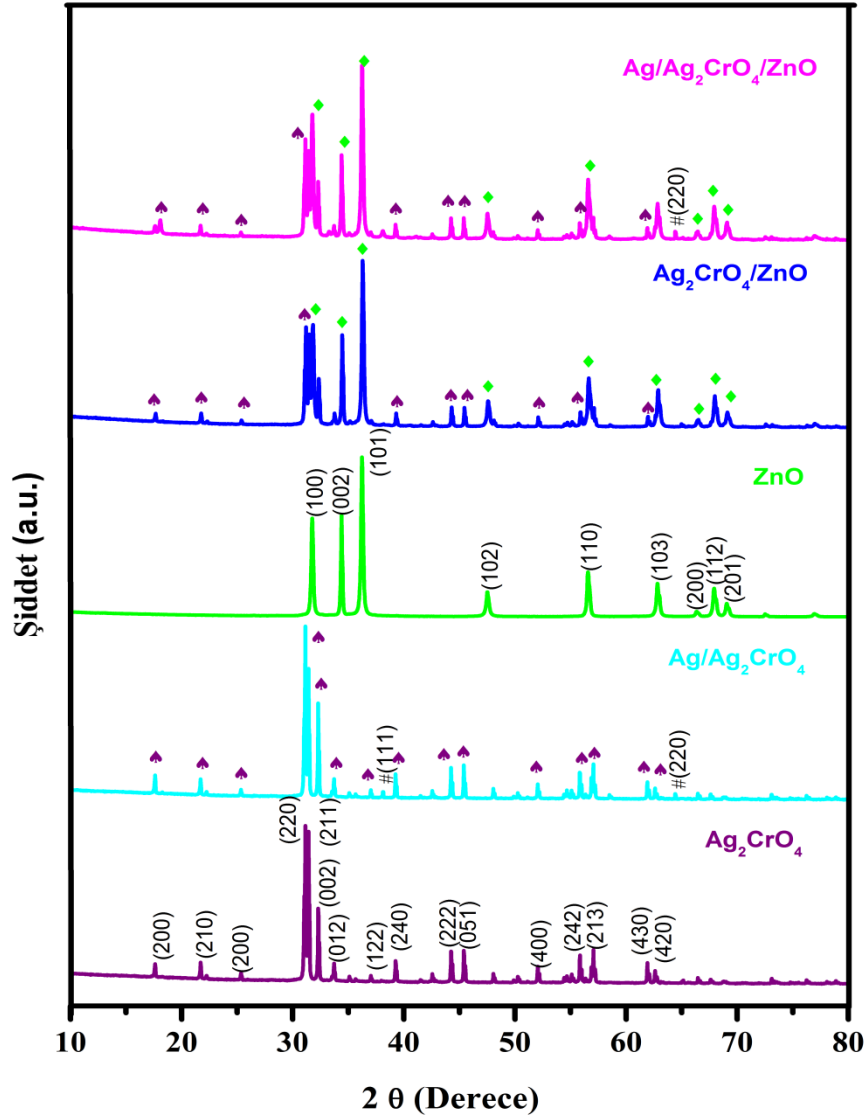
5.16. Görünür Işığa Duyarlı Ag/Ag₂CrO₄/ZnO Plazmonik Fotokatalizörler ve Fotokatalitik Özellikleri

Yüzey plasmonik rezonans, fotonlarla etkileşime giren değerlik elektronlarının ortak salınımından kaynaklanır. Soy metallerin (Ag, Au ve Pt) yüzey plazmonik rezonansı, ZnO'nun absorpsiyon alanının genişletilmesinde önemli bir gelişme göstermiştir. Plazmonik fotokatalizörler kirleticilerin bozunması ve su dezenfeksiyonu için görünür ışık altında yüksek fotokatalitik performans sergiledikleri bilinmektedir. Üçlü Ag/Ag₂CrO₄/ZnO plazmonik fotokatalizörler çöktürme-foto redüksiyon yöntemi kullanarak sentezlenmişlerdir. Nano fotokatalizörler XRD, SEM, ATR-FTIR ve DRS ile karakterize edilmiştir. Fotokatalitik etkinlikleri görünür ışığa altında indigo karmin boyasının fotokatalitik bozunmasında incelenmiştir.

5.17. Ag/Ag₂CrO₄/ZnO Yapılarının Karakterizasyonu

5.17.1. X-ışınları toz diffraksiyonu

Hazırlanan numunelerin kristalinitesi, fazı ve saflığı, XRD ile belirlenmiştir. Numunelere ait XRD spektrumları Şekil 5.49.'da gösterilmiştir. Ag₂CrO₄'e ait XRD spektrumundaki (120), (200), (220), (002), (012), (122), (240), (222), (051), (400), (242), (213), (430) ve (402) düzlemleri ortorombik Ag₂CrO₄ fazını (ICSD kart no. 16298), ZnO için ise (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) ve (202) düzlemleri hekzagonal wurtzit (ICSD kart no. 98-015-5780) yapısını doğrulamaktadır. Ag₂CrO₄/ZnO nanokompozitine ait XRD spektrumundaki (100), (002), (101), (102), (110), (113), (200), (112) düzlemleri ve hekzagonal wurtzit ZnO ve ortorombik faz Ag₂CrO₄ yapılarına indekslenebilir [131]. Şekil 5.49.'da "#" ile işaretlenmiş iki pik sırasıyla metalik Ag'ye ait (111) ve (220) kristal düzlemleriyle uyushmaktadır (ICSD kart no. 64706). Ag₂CrO₄/ZnO örneğine ait XRD desenleri, numunelerin iyi kristalleştığını ve Ag₂CrO₄ kristal fazının, yüzeyinde Ag nanopartiküllerinin oluşturulması ile değişmediğini göstermektedir. Tüm numuneler için başka pikler tespit edilmemiştir, bu durum numunelerin yüksek saflığına işaret etmektedir.

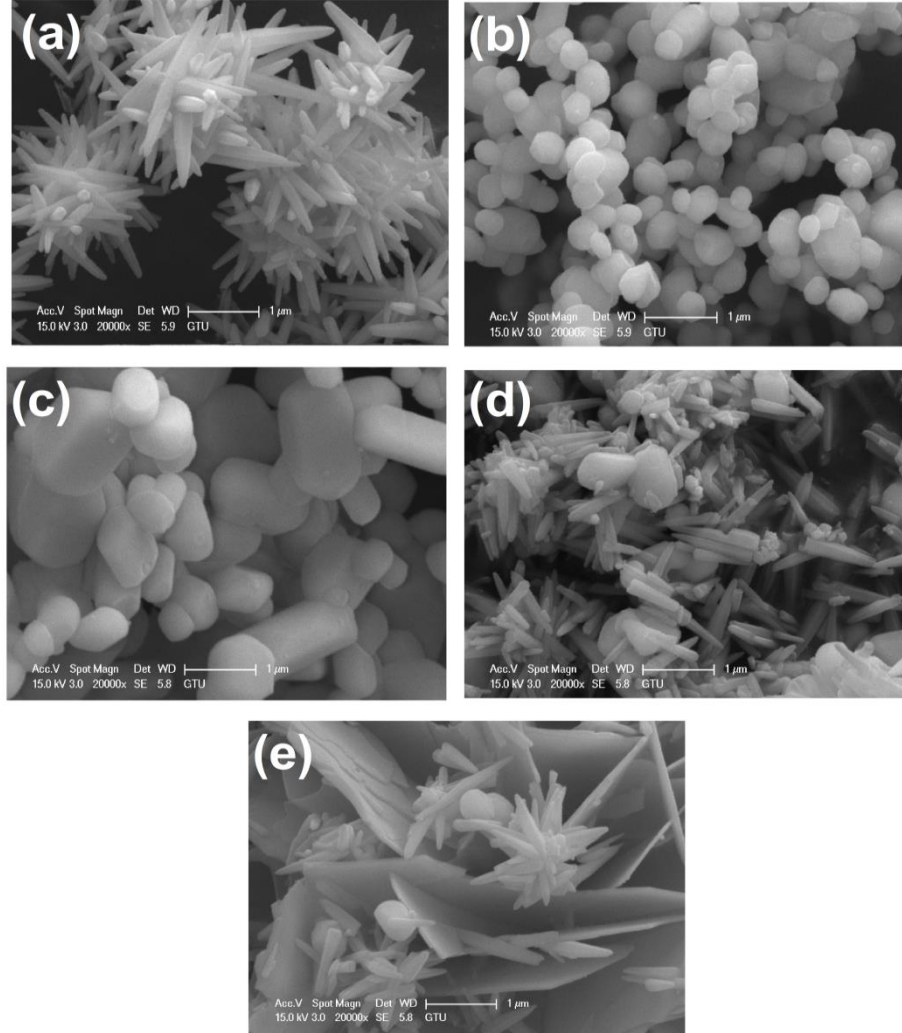


Şekil 5.49. Ag_2CrO_4 , $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, ZnO , $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ fotokatalizörlerine ait XRD toz desenleri

5.17.2. Taramalı elektron mikroskobu

ZnO , Ag_2CrO_4 , $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ 'nun ayrıntılı morfolojileri SEM ile araştırılmış ve görüntüleri Şekil 5.50.'de gösterilmiştir. Şekil 5.50.(a)'dan görüldüğü gibi, ZnO yapılarının morfolojileri düzensiz nano plakalardır. Ag_2CrO_4 nanopartikül küresel yapıları Şekil 5.50.(b)'de gösterilmiştir. Şekil 5.50.(c)'de ise küçük metalik Ag nanopartiküllerinin Ag_2CrO_4 yüzeyinde dağılmış olduğu görülebilir. $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ (%30) nanokompoziti için Ag_2CrO_4 parçacıklarının ZnO parçacıkları çevresinde yer aldığı gözlenebilir (Şekil 5.50.(d)).

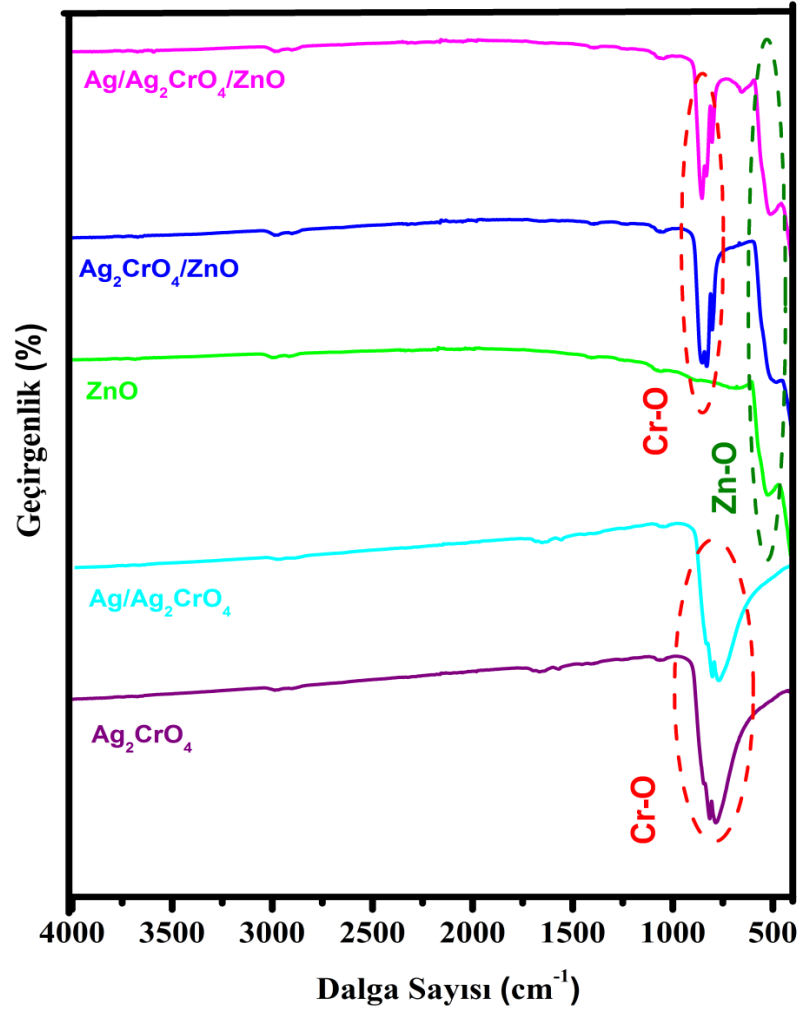
Sonuç olarak, Şekil 5.50.(e)'de görülebileceği gibi, Ag_2CrO_4 ve metalik Ag nano partikülleri nano ZnO plakalar gibi çevresinde dağılmışlardır [131, 132].



Şekil 5.50. FESEM görüntüleri: (a) ZnO (b) Ag_2CrO_4 , (c) $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, (d) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$, (e) $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$

5.17.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi çalışmaları

Fotokatalizörlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi edinmek için, ZnO, Ag_2CrO_4 , $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ örneklerinin FT-IR spektrumu alınmış ve spektrumları Şekil 5.51.'de gösterilmiştir. ZnO içeren numuneler için, 550 cm^{-1} 'deki pik, Zn-O bağının gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Ag_2CrO_4 içeren fotokatalizörler için Cr-O bağının germe titreşimlerine karşılık gelen pikler 860 ve 910 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [131–134].

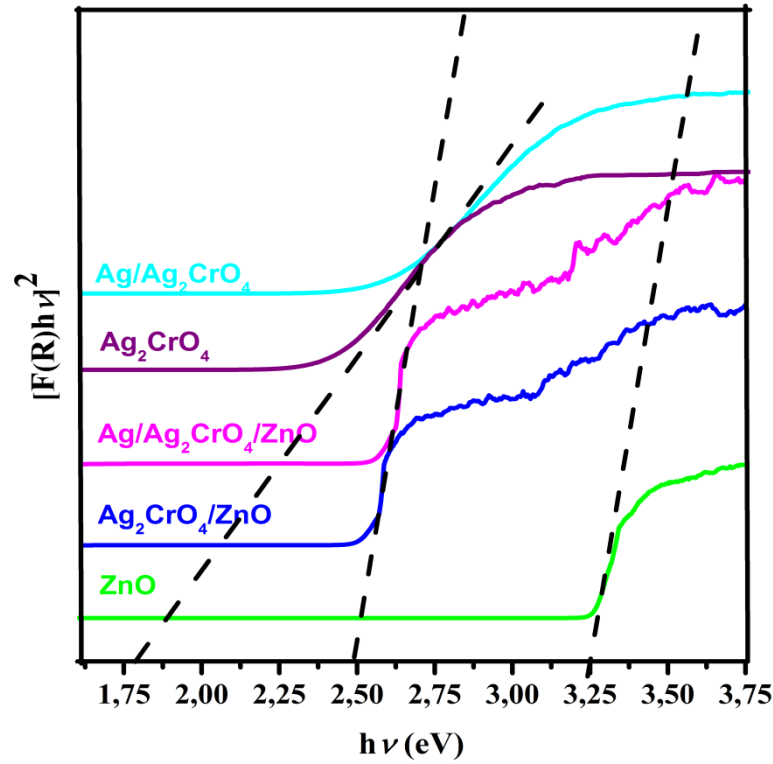


Şekil 5.51. Ag_2CrO_4 , $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, ZnO , $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ fotokatalizörlerinin FTIR spektrumları

5.17.4. Difüz reflektans spektroskopisi

ZnO , Ag_2CrO_4 , $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ örneklerinin UV-Vis diffüz reflektans spektrumu Şekil 5.52.'de gösterilmiştir. Şekil 5.52., nanofotokatalizörler için Kubelka-Munk tarafından dönüştürülmüş reflektans spektrumlarını göstermektedir. ZnO için geniş bant aralığı nedeniyle sadece UV bölgesinde kuvvetli bir absorpsiyon göstermektedir. ZnO fotokatalizörünün aksine, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ nanokompozitleri, dar bant aralığına sahip olan Ag_2CrO_4 nedeniyle görünür bölgede absorpsiyon göstermektedir. Bir yarıiletken band aralığından daha yüksek enerjili bir ışığı absorpladığında, yarıiletkende elektron-boşluk çiftleri oluştuğu bilinmektedir.

Bu nedenle, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ nanokompozitleri, görünür ışık altında çok sayıda elektron-boşluk çiftleri üretirler. ZnO içeren nanokompozit yapıların bant boşluk enerjileri Ag_2CrO_4 kıyasla daha fazladır. UV bölgede aktif olan ZnO 'nun bant boşluk enerjisi 3,25 eV, Ag_2CrO_4 ve $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ fotokatalizörlerinin 2,5 eV, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ ve $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ fotokatalizörlerinin ise 1,8 eV'tur [131, 132, 134].

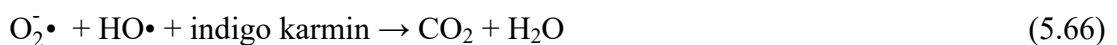
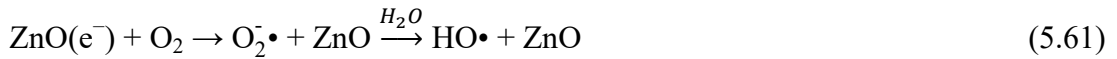
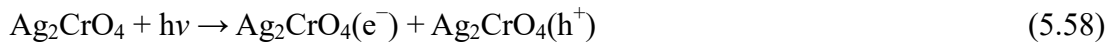


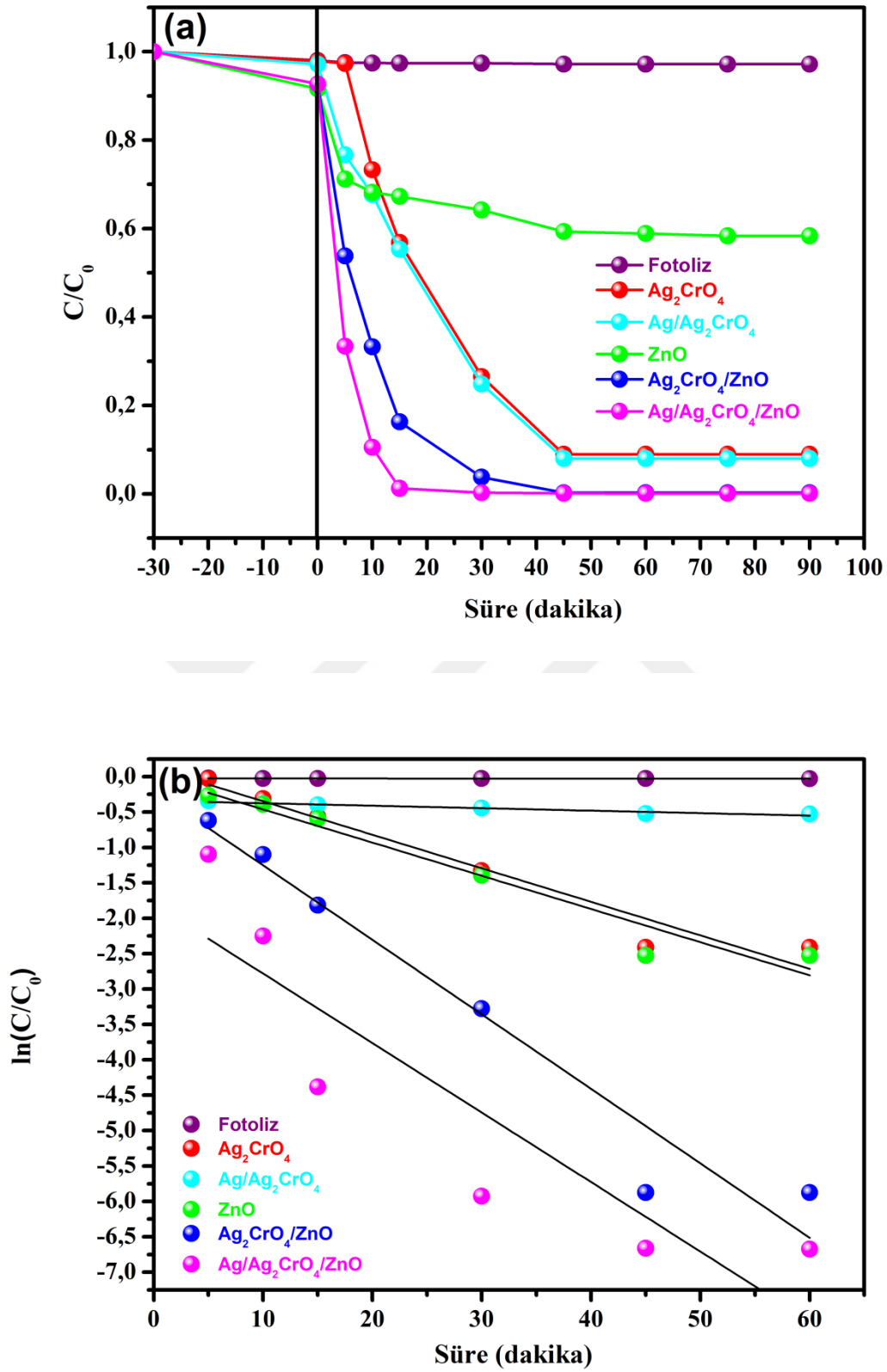
Şekil 5.52. Ag_2CrO_4 , $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, ZnO , $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ fotokatalizörlerinin bant boşluk enerjileri

5.18. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ Yapılarının Fotokatalitik Aktiviteleri

Hazırlanan numunelerin fotokatalitik aktivitesini araştırmak için, görünür ışık altında bir boya kirleticisi olan indigo karminin bozunması araştırılmış ve sonuçlar Şekil 5.53.'de gösterilmiştir. Şekil 5.53.(a)-(b)'den de görüldüğü gibi indigo karmin boyasının konsantrasyonu 90 dakika içinde aynı kalmış, bu durum boyanın çok kararlı olduğunu ve fotolizinin katalizörsüz görünür ışığa altında ihmal edilebileceğini göstermiştir.

ZnO görünür ışık altında düşük fotokatalitik etkinlik göstermiş 30 dakikada indigo karminin ancak %35,8'i bozunmuştur. Bununla birlikte, indigo karminin yaklaşık %73,5'i, görünür ışık altında Ag_2CrO_4 varlığında bozunmuştur. Yine 30 dakika sonra $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ile boyanın %75,2'si, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ ile de %96,3'ü bozunmuştur. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ varlığında, indigo karminin bozunma oranı 30 dakika için %99,7'e ulaşmıştır. Sonuçlar, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ nanokompozitin, ZnO, Ag_2CrO_4 , $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ 'da daha yüksek fotokatalitik etkinliğe sahip olduğunu göstermiştir. Sentezlenen nanofotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesini daha iyi anlamak için kinetik model tartışılmıştır. Şekil 5.53.(a)-(b)'de, tüm katalizörlerin kinetik eğrilerinin yaklaşık olarak doğrusal olduğu gösterilmiştir. Farklı deney koşullarındaki görünür hız sabitleri Tablo 5.14'te verilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon prosesinde, Ag_2CrO_4 , görünür ışık altında foton ile üretilen elektron-boşluk çiftleri oluşturmak için uyarılabilir. Sonrasında foton ile üretilen elektronlar iletkenlik bandına geçerler. Daha sonra elektronlar, Ag_2CrO_4 'nin iletkenlik bandından ZnO'nun iletkenlik bandına iletilir veya Ag_2CrO_4 nanopartikülleri üzerinde Ag tarafından yakalanır. Bu elektronlar ayrıca katalizör yüzeyi üzerine adsorbe edilen O_2 ile tepkimeye girerek aktif $\text{O}_2^{\cdot-}$ radikallerini üretirler. Aynı zamanda, Ag_2CrO_4 ve ZnO'nun değerlik bandındaki boşluklar (h^+) aktif $\text{HO}^{\cdot}$ radikallerini üretmek üzere H_2O ile reaksiyona girmektedir. Bu reaktif radikal türleri indigo karmini nihayetinde H_2O ve CO_2 'ye kadar indirgemıştır. Görünür ışık altında gerçekleşen başlıca fotokatalitik reaksiyon eşitliklikleri şu şekildedir [135]:



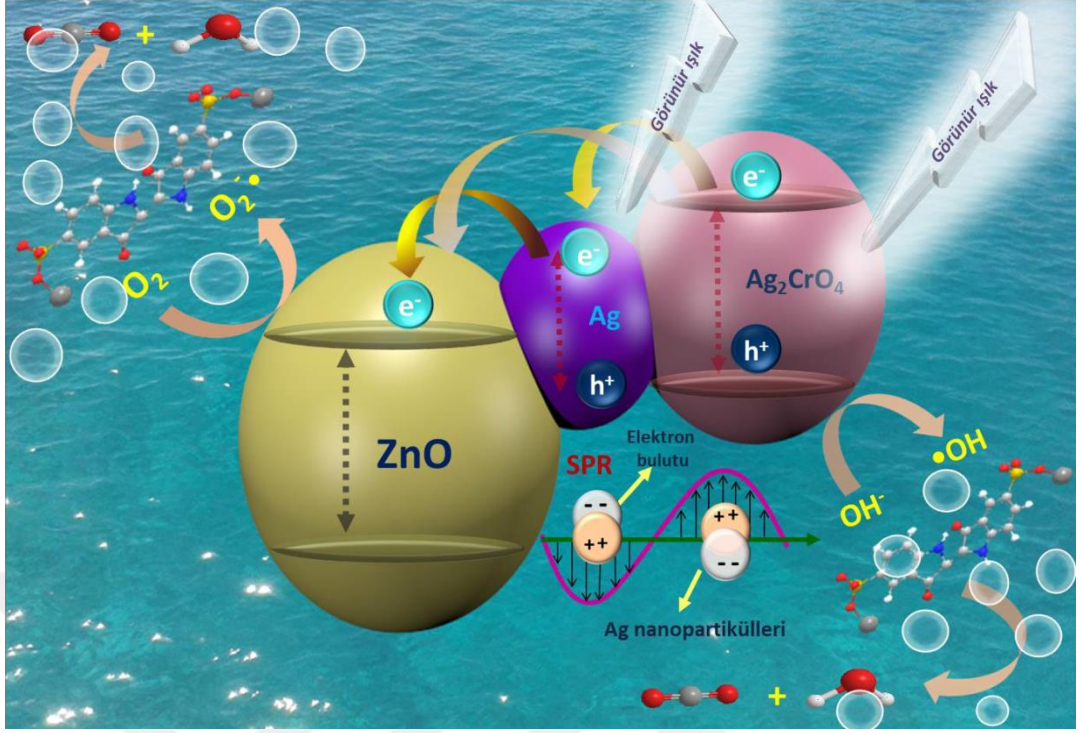


Şekil 5.53. Çeşitli fotokatalizörlerin varlığında görünür ışık altında indigo karmin boyasının (a) fotokatalitik bozunması, (b) psodö birinci dereceden reaksiyon kinetikleri

Tablo 5.14. Fotokatalizörlerin indigo karmin boyasının fotokatalitik bozunmasına ait kinetik sabitler

Örnekler	Hız sabitleri, k (dk^{-1})	30 dakika ışımadan sonra fotokatalitik bozunma oranları (%)
Ag_2CrO_4	$4,74 \times 10^{-2}$	73,5
$\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$0,35 \times 10^{-2}$	75,2
ZnO	$4,69 \times 10^{-2}$	35,8
$\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$9,82 \times 10^{-2}$	96,2
$\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$	$10,53 \times 10^{-3}$	99,7

$\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ fotokatalizörünün artmış fotokatalitik aktivitesi ve stabilitesi, Şekil 5.54.'de gösterildiği gibi iki açıdan açıklanmıştır. Önce, ZnO ve Ag_2CrO_4 nanopartikülleri arasında etkili bir hetero-yapı oluşturulur. Hetero-yapı arayüzeyi, elektron ve boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu bastıran çok sayıda kusur sağlar. Bu arada, görünür ışık hem Ag_2CrO_4 hem de gümüş nanoparçacıklar tarafından verimli bir şekilde absorplanır. Ag_2CrO_4 'ten üretilen elektronlar Ag nanopartiküllerine hızla geçebilir. Böylece Ag_2CrO_4 nanokatalizörünün Ag^+ 'nın bu fazla elektronlar tarafından azami ölçüde indirgenmesinden kaçabilmesi, katalizörün stabilitesini garantilemektedir. İkincisi, Ag_2CrO_4 ve Ag nanopartikülleri arasında oluşan bu heteroyapılar, ZnO ile Ag arasındaki elektron transferi ile ilgili olan Schottky bariyer etkisi yoluyla fotokatalitik aktiviteyi artırabilir. Ag nanopartikülleri üzerindeki yüzey elektronlarının ortak salınımları tarafından üretilen yüzey plazmon rezonansı, lokal iç elektromanyetik alanın güçlenmesini indükleyebilir. Ag_2CrO_4 tarafından üretilen elektronlar ve boşluklar, yerel elektromanyetik alan yardımı ile verimli bir şekilde ayrılabilir. Lokal elektromanyetik alan ve gümüş nanopartiküllerin mükemmel iletkenliği sayesinde, elektron hızlı bir şekilde transfer edilebilir ve Ag_2CrO_4 kafesin Ag^+ iyonları kalmak yerine mümkün olduğunca Ag_2CrO_4 'ten uzaklaştırabilmektedir [134, 136].



Şekil 5.54. Ag/Ag₂CrO₄/ZnO fotokatalizörünün görünür ışık altında indigo karminin fotokatalitik parçalama mekanizması.

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE GENEL DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada çinko oksit esaslı fotokatalizörler sentezlenmiş ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Sunulan ilk çalışmada Pd metali katkısı farklı yöntemler ile gerçekleştirilmiş ve UV ışık altında fotokatalitik açıdan etkinlikleri karşılaştırılmıştır. İkinci çalışmada ise ilk çalışmada en etkin katkılama yöntemi olarak belirlenen sodyum bor hidrür yöntemi ile ZnO'ya farklı soy metaller katkılanarak UV ışımada fotokatalitik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda ise görünür ışımada etkin olan ve manyetik olarak ayrılabilen ZnO esaslı nanokompozit fotokatalizörler hazırlanmıştır. Üçüncü çalışmada görünür ışımada indigo karmin boyasının fotokatalitik bozunmasında kullanılan $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{tanin}/\text{ZnO}$ fotokatalizörünün yapısında bulunan ZnFe_2O_4 ve taninin fotokatalitik etkinlik üzerine etkisi incelenmiştir. Dördüncü çalışmada ise yine Kongo kırmızısı boyasının görünür ışımada fotokatalitik bozunmasında kullanılan manyetik $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ fotokatalizörler sentezlenmiştir. Son çalışmada $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ Plazmonik fotokatalizörler sentezlenerek görünür ışık altında indigo karmin boyasının fotokatalitik bozunmasında etkinliği incelenerek fotokatalitik bozunma mekanizması önerilmiştir.

Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar ışığında genel değerlendirme şu şekilde özetlenebilir:

- a) Pd/ZnO fotokatalizörleri, bor hidrid indirgeme, foto indirgeme ve mikrodalga yöntemi ile başarıyla hazırlanmıştır. Pd/ZnO fotokatalizörlerinin olası oluşum mekanizması ve hazırlanan fotokatalizörlerin üzerinde kongo kırmızısının fotokatalitik bozunum mekanizması önerilmiştir. Pd'nin ZnO'nun fotokatalitik etkinliği üzerindeki olumlu etkisi, foton ile uyarılan elektronları ve oluşan boşlukları bir tuzak gibi yakalayıp daha aktif hidroksil radikalleri oluşturmaları ile açıklanabilir.

Ayrıca, Pd'nin varlığı, ZnO yüzeyinde ışıktan üretilen elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu azaltarak ZnO'nun fotokatalitik etkinliğini arttırmıştır. Bu çalışmanın, farklı yöntemlerle yüksek performanslı fotokatalizörler olarak Pd/ZnO'nun hazırlanmasına ilişkin birçok yeni bakış açıları sağlamıştır. Artan radikal oluşumunu gerçekleştirmek için soy metal katkılı fotokatalizör sentezi, bu fotokatalizör üretim yönteminin diğer geniş bant aralıklı yarıiletkenleri içeren çalışmalar için uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

- b) Farklı katkılama yöntemlerinin karşılaştırılması sonucunda en etkili yöntem olarak belirlenmiş olan ve bor hidrür indirgeme yöntemi ile farklı soy metal (Au, Ag ve Pd) katkılı ZnO nano fotokatalizörler sentezlendi ve UV ışınması altında kongo kırmızısı boyasının fotokatalitik bozunmasında artan fotokatalitik etkinlikler sergilemişlerdir. Bu artışın nedeni, foton ile uyarılan elektronları yakalayan soy metal nanopartikülleri ile yük taşıyıcı rekombinasyonunun engellenmesidir. Soy metal katkılı ZnO'nun fotokatalitik etkinlikleri karşılaştırıldığında Pd/ZnO'nun en yüksek orana sahip olduğu bulunmuştur. Bu durum, Pd/ZnO fotokatalizörlerindeki metalik Pd nanopartiküllerin daha yüksek konsantrasyon ve homojen dağılımlarıyla ilgilidir. Deneysel bulgulara dayanarak, soy metal katkılı metal oksit fotokatalizörlerin, atık su arıtımında yüksek performans ve uygulanabilirliğinin kolay olması gibi avantajlara sahip olduğu bulunmuştur. Buna ek olarak, Pd metalleri ZnO'ya katkıldığında yukarı doğru bant bükülmesi ile daha yüksek Schottky bariyer yüksekliğinin oluşumu da ZnO'nun fotokatalitik etkinliğini arttırmıştır.
- c) Manyetik olarak ayrılabilir ZnFe_2O_4 , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{tanin}$ ve $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{tanin}/\text{ZnO}$ fotokatalizörleri indigo karminin fotokatalitik bozunması için başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Fotokatalitik aktivite ölçümleri, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{tanin}/\text{ZnO}$ fotokatalizörünün önemli bir ikili fonksiyona sahip olduğunu, indigo karminin bozunması için fotokatalizör, UV ve görünür ışığa altında güçlü yükseltgeyici hidroksil radikalleri üretici olduğunu göstermiştir.

ZnFe_2O_4 nanopartiküllerinin dar bant aralığı ve taninin mükemmel elektron transfer kabiliyeti ZnO 'nun fotokatalitik etkinliğini artırmıştır. Buna ek olarak, magnetik özellikteki ZnFe_2O_4 nanopartikülleri ile $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tanin}/\text{ZnO}$ kompoziti magnetik özelliklere sahip hale gelmiştir. Bu çalışma, tanin moleküllerinin, çevre kirliliği giderilmesinde literatürde yer almayan yüksek etkili tanin esaslı magnetik fotokatalizörleri geliştirmek için iyi bir destek maddesi olduğunu görmüştür.

- d) Etkili bir görünür ışık fotokatalizörü olan magnetik $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanokompozitleri kongo kırmızısı boyasının fotokatalitik bozunmasında kullanılmıştır. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ fotokatalizörü, Ag_3PO_4 , Fe_3O_4 , ZnO ve $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ten daha yüksek fotokatalitik etkinlik göstermiştir. Düşük bant boşluk enerjisine sahip olan Ag_3PO_4 ve fotokatalitik reaksiyon sırasında oluşan $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$ ara yüzeyi nedeniyle, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ hiyerarşik yapısı ile etkili bir yük ayrımı ve mükemmel fotokatalitik aktivite sergiledi.
- e) $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ plazmonik fotokatalizörler hazırlanarak görünür ışık altında indigo karmin boyasının fotokatalitik bozunmasındaki etkinlikleri incelenmiştir. Görünür ışıktaki etkin iki bileşenin (Ag nanopartikülleri ve Ag_2CrO_4) birlikte bulunması ve $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ kompozitinde yük taşıyıcılarının etkin ayrımı ve taşınması, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ve ZnO 'ya kıyasla indigo karmin boyasının bozunmasında $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{ZnO}$ kompozitini daha etkin kılmıştır. Artan fotokatalitik etkinlik, elektron-boşluk çiftinin etkin bir şekilde ayrımından, daralan bant aralığı ve görünür ışığın absorpsiyonu katkılanmış $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 'den kaynaklanan sinerjik etkilere bağlı olduğu görülmüştür.

Bu çalışma sonunda ileride üzerinde araştırma yapılması için öneriler:

- a) ZnO 'nun farklı metaller ile katkılama yapılarak bant boşluk enerjisi azaltılarak görünür bölgede aktif olan fotokatalizörlerin hazırlanmasına yönelik çalışmaların gerçekleştirilmesi,

- b) Ametaller ile ZnO'ya anyonik katkılama yaparak ZnO'nun bant yapısına ekstra enerji seviyeleri ekleyerek görünür ışığa altında fotokatalitik etkinliklerinin incelenmesi,
- c) Farklı metal ferritler ya da manyetik özellikteki metal oksitler ile tanin/ZnO nanokompozitlerinin optik ve fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi,
- d) Farklı tür (asidik, bazik vb) boyaların fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında kullanılan immobilize lakkaz enzimi ile ZnO esaslı fotokatalizörlerin fotokatalitik etkinliklerinin karşılaştırılması,
- e) Hazırlanan ve hazırlanması önerilen fotokatalizörlerin atık sulardaki boya gideriminin yanında elektrokimyasal çalışmalarda H₂ gazının üretimi çalışmalarının yapılması,

şeklinde özetlenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Podporska-Carroll, J., Myles, A., Quilty, B., McCormack, D. E., Fagan, R., Hinder, S.J., Dionysiou, D.D., Pillai, S.C., Antibacterial properties of F-doped ZnO visible light photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 324, 39–47, 2015.
- [2] Choi, J., Chan, S., Joo, H., Yang, H., and Ko, F. K., Three-dimensional (3D) palladium-zinc oxide nanowire nanofiber as photo-catalyst for water treatment. *Water Research*, 101, 362–369, 2016.
- [3] Türkyılmaz, Ş. Ş., Güy, N., and Özacar, M., Photocatalytic efficiencies of Ni, Mn, Fe and Ag doped ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal method: The synergistic/antagonistic effect between ZnO and metals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 341, 39–50, 2017.
- [4] Golzad-Nonakaran, B. and Habibi-Yangjeh, A., Ternary ZnO/AgI/Ag₂CO₃ nanocomposites: Novel visible-light-driven photocatalysts with excellent activity in degradation of different water pollutants. *Materials Chemistry and Physics*, 184, 210–221, 2016.
- [5] Yu, W., Zhang, J., and Peng, T., New insight into the enhanced photocatalytic activity of N-, C- and S-doped ZnO photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 220–227, 2016.
- [6] Le, S., Jiang, T., Li, Y., Zhao, Q., Li, Y., Highly efficient visible-light-driven mesoporous graphitic carbon nitride/ZnO nanocomposite photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 601–10, 2017.
- [7] Sayılkan, F., Nano-TiO₂ Fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi., İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2007.
- [8] Sharma, S., Mehta, S. K., and Kansal, S. K., N doped ZnO/C-dots nano flowers as visible light driven photocatalyst for the degradation of malachite green dye in aqueous phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 699, 323–333, 2017.

- [9] Senthilraja, A., Krishnakumar, B., Subash, B., Sobral, A. J. F. N., Swaminathan, M., and Shanthi, M., Sn loaded Au-ZnO photocatalyst for the degradation of AR 18 dye under UV-A light. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33, 51–58, 2016.
- [10] Subash, B., Krishnakumar, B., Swaminathan, M., and Shanthi, M., β -Ag₂S-ZnO as a novel sunshine photocatalyst for the effective degradation of RR 120 dye. *Powder Technology*, 241, 49–59, 2013.
- [11] Harish, S., Sabarinathan, M., Archana, J., Navaneethan, M., Ponnusamy, S., Functional properties and enhanced visible light photocatalytic performance of V₃O₄ nanostructures decorated ZnO nanorods. *Applied Surface Science*, 2017.
- [12] Golzad-Nonakaran, B. and Habibi-Yangjeh, A., Photosensitization of ZnO with Ag₃VO₄ and AgI nanoparticles: Novel ternary visible-light-driven photocatalysts with highly enhanced activity. *Advanced Powder Technology*, 27, (4), 1427–1437, 2016.
- [13] Xu, L., Zhou, Y., Wu, Z., Zheng, G., He, J., and Zhou, Y., Improved photocatalytic activity of nanocrystalline ZnO by coupling with CuO. *Journal of Physical and Chemistry of Solids*, 106, 29–36, 2017.
- [14] Sellappan, R., Mechanisms of Enhanced Activity of Model TiO₂/Carbon and TiO₂/Metal Nanocomposite Photocatalysts, Chalmers Teknoloji Üniversitesi, Uygulamalı Fizik Bölümü, Doktora Tezi, 2013.
- [15] Alvarez-Corena, J. R., Bergendahl, J. A., and Hart, F. L., Heterogeneous Photocatalysis for the Treatment of Contaminants of Emerging Concern in Water. Worcester Politeknik Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, 2015.
- [16] Yılmaz, H., Farklı ince film fotokatalizörlerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitesi üzerine ultrases enerjisi etkisinin incelenmesi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [17] Koç, M., Bazı ftalosiyanın türevlerinin titanyum dioksit (TiO₂) üzerine yüklenmesi ile yeni fotokatalizörlerin üretimi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [18] Güneş, K., Production and application of photocatalysts for detoxification of contaminated water. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2015.

- [19] Çelik, M., Titanyum-silika fotokatalizörün hazırlanması, karakterizasyonu ve sanayi atık sularına uygulanması. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [20] Selçuk, M.Z., Modifiye fotokatalizörlerin sentezi, tanımlanması ve fotokatalitik hidrojen üretimi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [21] Wu, W., Jiang, C., and Roy, V. A. L., Recent Progress in Magnetic Iron Oxide Semiconductor Composite Nanomaterials as Promising Photocatalysts. *Nanoscale*, 1, 38–58, 2014.
- [22] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Elektro_Manyetik_Spektrum_C0.svg Erişim Tarihi: 05.04.2017.
- [23] Titanyumdioksit esaslı (TiO₂) fotokatalizörler kullanarak toksik madde içerikli atık suların detoksifikasyonu. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [24] Yalçın, Gürkan, Y., Yeni ametal katkılандırılmış TiO₂ fotokatalizörlerin tasarımı, sentezi ve fotokatalitik aktiviteleri. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2010.
- [25] Koşarsoy, G., Mermer tozu ile hazırlanan nanokompozitlerin antimikrobiyal etkilerinin araştırılması. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [26] Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., and Juan, J. C., Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, 88, 428–48, 2016.
- [27] Atacan, K., Cakiroglu, B., Ozacar, M.: Covalent Immobilization of Trypsin onto Modified Magnetite Nanoparticles and its Application for Casein Digestion. *International Journal Biological Macromolecules*. 97, 148–155, 2017.
- [28] Hamid, S.B.A., Teh, S.J., Lai, C.W.: Photocatalytic Water Oxidation on ZnO: A Review. *Catalysts*. 7, 93, 2017.
- [29] Hosseini, S.M., Hosseini-Monfared, H., Abbasi, V.: Silver ferrite&graphene nanocomposite and its good photocatalytic performance in air and visible light for organic dye removal. *Appl. Organomet. Chem.* 31, 1–8, 2017.

- [30] Lacerda, A.M.: Modified TiO₂ Photocatalysts for the Degradation of Organic Pollutants and H₂ generation via Solar Energy Conversion. Queen Mary, University of London School of Engineering and Materials Science, PhD, 2015.
- [31] Wang, Y., Wang, Q., Zhan, X., Wang, F., Safdar, M., He, J.: Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. *Nanoscale*. 5, 8326, 2013.
- [32] Wang, Z.L.: Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *J. Phys. Condens. Matter*. 16, 829–858, 2004.
- [33] Weintraub, B., Zhou, Z., Li, Y., Deng, Y.: Solution synthesis of one-dimensional ZnO nanomaterials and their applications. *Nanoscale*. 2, 1573–1587, 2010.
- [34] El-Kalliny, Photocatalytic Oxidation in Drinking Water Treatment Using Hypochlorite and Titanium Dioxide, Ain Shams Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [35] Kolodziejczak-Radzimska, A. and Jesionowski, T., Zinc oxide-from synthesis to application: A review. *Materials*, 7, (4), 2833–81, 2014.
- [36] Danwittayakul, S., Jaisai, M., and Dutta, J., Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 1–8, 2015.
- [37] Singh, R., Barman, P. B., and Sharma, D., Synthesis, structural and optical properties of Ag doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic properties by photo degradation of organic dyes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, (8), 5705–17, 2017.
- [38] Chen, X., Wu, Z., Liu, D., and Gao, Z., Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes. *Nanoscale Research Letters*, 12, (1), 4–13, 2017.
- [39] Siuleiman, S., Kaneva, N., Bojinova, A., Papazova, K., Apostolov, A., and Dimitrov, D., Photodegradation of Orange II by ZnO and TiO₂ powders and nanowire ZnO and ZnO/TiO₂ thin films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 460, 408–13, 2014.
- [40] Steplin Paul Selvin, S., Radhika, N., Borang, O., Sharmila Lydia, I., and Princy Merlin, J., Visible light driven photodegradation of Rhodamine B using cysteine capped ZnO/GO nanocomposite as photocatalyst. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, (9), 6722–6730, 2017.

- [41] Zhu, H. Y., Jiang, R., Fu, Y. Q., Li, R. R., Yao, J., and Jiang, S. T., Novel multifunctional $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ hybrids for dye removal by adsorption, photocatalysis and magnetic separation. *Applied Surface Science*, 369, 1–10, 2016.
- [42] Oppong, S. O. B., Anku, W. W., Shukla, S. K., and Govender, P. P., Synthesis and characterisation of neodymium doped-zinc oxide–graphene oxide nanocomposite as a highly efficient photocatalyst for enhanced degradation of indigo carmine in water under simulated solar light. *Research on Chemical Intermediates*, 43, (1), 499–519, 2016.
- [43] Anku, W. W., Oppong, S. O. B., Shukla, S. K., and Govender, P. P., Influence of ZnO concentration on the optical and photocatalytic properties of Ni doped ZnS/ZnO nanocomposite. *Bulletin of Materials Science*, 39, (7), 1–33, 2016.
- [44] Özacar, M., Soykan, C., and Şengil, I. A., Studies on synthesis, characterization, and metal adsorption of mimosa and valonia tannin resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, (1), 786–97, 2006.
- [45] Grasel, F. D. S., Ferrão, M. F., and Wolf, C. R., Development of methodology for identification the nature of the polyphenolic extracts by FTIR associated with multivariate analysis. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153, 94–101, 2016.
- [46] Falcão, L. and Araújo, M. E. M., Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests. *Journal of Cultural Heritage*, 14, (6), 499–508, 2013.
- [47] Özacar, M. and Şengil, I. A., Effectiveness of tannins obtained from valonia as a coagulant aid for dewatering of sludge. *Water Research*, 34, (4), 1407–12, 2000.
- [48] Çakar, S., Yeni yaklaşımlarla tanin esaslı boya duyarlı güneş pillerinin geliştirilmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2017.
- [49] Motshekga, S. C., Ray, S. S., Onyango, M. S., and Momba, M. N. B., Microwave-assisted synthesis, characterization and antibacterial activity of Ag/ZnO nanoparticles supported bentonite clay., *Journal of Hazardous Materials*, 262, 439–446, 2013.
- [50] Wang, N., Zhang, X., and Bai, Z., Synthesis of neodymium doped yttria nanopowders by microwave-assisted glycine combustion method and the powder characteristics. *Ceramics International*, 40, (3), 4903–4908, 2014.

- [51] Zheng, Y., Zheng, L., Zhan, Y., Lin, X., Zheng, Q., and Wei, K., Ag/ZnO Heterostructure Nanocrystals : Synthesis, Characterization, and Photocatalysis. *Inorganic Chemistry*, 46, (17), 6980–6986, 2007.
- [52] Divband, B., Khatamian, M., Eslamian, G. R. K., and Darbandi, M., Synthesis of Ag/ZnO nanostructures by different methods and investigation of their photocatalytic efficiency for 4-nitrophenol degradation. *Applied Surface Science*, 284, 80–6, 2013.
- [53] Lu, J., Dreisinger, D. B., and Cooper, W. C., Cobalt precipitation by reduction with sodium borohydride. *Hydrometallurgy*, 45, (3), 305–22, 1997.
- [54] Naoe, K., Petity, C., and Pileni, M. P., From wormlike to spherical palladium nanocrystals: Digestive ripening. *Journal of Physical Chemistry C*, 111, (44), 16249–54, 2007.
- [55] Schaefer, Z. L., Ke, X., Schiffer, P., and Schaak, R. E., Direct Solution Synthesis, Reaction Pathway Studies, and Structural Characterization of Crystalline Ni₃B Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, (50), 19846–51, 2008.
- [56] Wu, Z. and Ge, S., Facile synthesis of a Co-B nanoparticle catalyst for efficient hydrogen generation via borohydride hydrolysis. *Catalysis Communications*, 13, (1), 40–3, 2011.
- [57] Güy, N., Çakar, S., Özacar, M.: Comparison of palladium/zinc oxide photocatalysts prepared by different palladium doping methods for congo red degradation. *Journal Colloid Interface Science*, 466, 128–137, 2016.
- [58] Zhong, J. B., Li, J. Z., He, X. Y., Zeng, J., Lu, Y., Improved photocatalytic performance of Pd-doped ZnO., *Current Applied Physics*, 12, (3), 998–1001, 2012.
- [59] Khorrami, G. H., Khorsand Zak, A., Kompany, A., and Yousefi, R., Optical and structural properties of X-doped (X = Mn, Mg, and Zn) PZT nanoparticles by Kramers-Kronig and size strain plot methods. *Ceramics International*, 38, (7), 5683–5690, 2012.
- [60] Xu, J., Chang, Y., Zhang, Y., Ma, S., Qu, Y., and Xu, C., Effect of silver ions on the structure of ZnO and photocatalytic performance of Ag/ZnO composites. *Applied Surface Science*, 255, (5 PART 1), 1996–1999, 2008.
- [61] Gao, S., Jia, X., Yang, S., Li, Z., and Jiang, K., Hierarchical Ag/ZnO micro/nanostructure: Green synthesis and enhanced photocatalytic performance. *Journal of Solid State Chemistry*, 184, (4), 764–9, 2011.

- [62] Faisal, M., Ismail, A. A., Ibrahim, A. A., Bouzid, H., and Al-Sayari, S. A., Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: Controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, 229, 225–33, 2013.
- [63] Jayabharathi, J., Jebasingh, I., Arunpandiyan, A., and Karunakaran, C., Turn-off of fluorescence of styryl phenanthrimidazole on doping ZnO nanoparticles with Ce^{3+} . *Spectrochimica Acta-Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 264–9, 2015.
- [64] Saleh, R. and Djaja, N. F., Transition-metal-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV light. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 130, 581–90, 2014.
- [65] Chiu, H. M., Yang, T. H., Hsueh, Y. C., Perng, T. P., and Wu, J. M., Fabrication and characterization of well-dispersed plasmonic Pt nanoparticles on Ga-doped ZnO nanopagodas array with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 156–66, 2015.
- [66] Lam, S. M., Sin, J. C., Abdullah, A. Z., and Mohamed, A. R., Transition metal oxide loaded ZnO nanorods: Preparation, characterization and their UV-vis photocatalytic activities. *Separation and Purification Technology*, 132, 378–387, 2014.
- [67] Lamba, R., Umar, A., Mehta, S. K., and Kumar Kansal, S., Well-crystalline porous ZnO-SnO₂ nanosheets: An effective visible-light driven photocatalyst and highly sensitive smart sensor material. *Talanta*, 131, 490–498, 2015.
- [68] Zhao, W., Guo, Y., Faiz, Y., Yuan, W. T., Sun, C., Facile in-suit synthesis of Ag/AgVO₃ one-dimensional hybrid nanoribbons with enhanced performance of plasmonic visible-light photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 288–297, 2015.
- [69] Pillai, S. and Seery, M., A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst : Synthesis , Properties, and Mechanism. *Journal Physical Chemistry C*, 13563–13570, 2008.
- [70] Sadollahkhani, A., Hussain Ibupoto, Z., Elhag, S., Nur, O., and Willander, M., Photocatalytic properties of different morphologies of CuO for the degradation of Congo red organic dye. *Ceramics International*, 40, 11311–11317, 2014.
- [71] Chang, Y., Xu, J., Zhang, Y., Ma, S., Xin, L., Optical properties and photocatalytic performances of Pd modified ZnO samples. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, (43), 18761–7, 2009.

- [72] Jin, Y. X., Xi, J. B., Zhang, Z. Y., Xiao, J. W., Xiao, F., An ultra-low Pd loading nanocatalyst with efficient catalytic activity. *Nanoscale*, 7, (12), 5510–5515, 2015.
- [73] Liu, S., Cai, Y., Cai, X., Li, H., Zhang, F., Catalytic photodegradation of Congo red in aqueous solution by $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{and Dy}$) nanorods. *Applied Catalysis A: General*, 453, 45–53, 2013.
- [74] Erdemoğlu, S., Aksu, S. K., Sayilkan, F., Izgi, B., Asiltürk, M., Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO_2 and identification of degradation products by LC-MS., *Journal of Hazardous Materials*, 155, (3), 469–476, 2008.
- [75] Habibi, M. H. and Rahmati, M. H., The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of Congo red organic dye using ZnO-CdS core-shell nano-structure coated on glass by Doctor Blade method. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 160–4, 2015.
- [76] Pouretedal, H. R. and Keshavarz, M. H., Synthesis and characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}$ nanoparticles and their applications as photocatalyst in Congo red degradation. *Journal of Alloys and Compounds*, 501, (1), 130–5, 2010.
- [77] Sun, J. hui, Wang, Y. kui, Sun, R. xia, and Dong, S. ying, Photodegradation of azo dye Congo Red from aqueous solution by the $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ /activated carbon (AC) photocatalyst under the UV irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, 115, (1), 303–8, 2009.
- [78] Sathish Kumar, P. S., Sivakumar, R., Anandan, S., Madhavan, J., Maruthamuthu, P., and Ashokkumar, M., Photocatalytic degradation of Acid Red 88 using Au- TiO_2 nanoparticles in aqueous solutions. *Water Research*, 42, (19), 4878–84, 2008.
- [79] Gu, H., Yang, Y., Tian, J., and Shi, G., Photochemical synthesis of noble metal (Ag, Pd, Au, Pt) on graphene/ZnO multihybrid nanoarchitectures as electrocatalysis for H_2O_2 reduction. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5, (14), 6762–6768, 2013.
- [80] Fageria, P., Gangopadhyay, S., and Pande, S., Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible light. *RSC Advances*, 4, (48), 24962–24972, 2014.

- [81] Khataee, A., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Hanifehpour, Y., Safarpour, M., Gholipour Ranjbar, H., and Joo, S. W., Synthesis and characterization of dysprosium doped ZnO nanoparticles for photocatalysis of a textile dye under visible light irradiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 1924–1932, 2014
- [82] Li, P., Wei, Z., Wu, T., Peng, Q., and Li, Y., Au– ZnO hybrid nanopyramids and their photocatalytic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 133, (15), 5660–3, 2011.
- [83] Krishnakumar, T., Jayaprakash, R., Pinna, N., Singh, V. N., Mehta, B. R., and Phani, A. R., Microwave-assisted synthesis and characterization of flower shaped zinc oxide nanostructures. *Materials Letters*, 63, (2), 242–5, 2009.
- [84] Ansari, S. A., Khan, M. M., Ansari, M. O., Lee, J., and Cho, M. H., Biogenic Synthesis, Photocatalytic, and Photoelectrochemical Performance of Ag–ZnO Nanocomposite. *Journal Physical Chemistry C*, 117, 27023–27030, 2013.
- [85] Sathiaraj, T. S., Structural, optical and fluorescence properties of wet chemically synthesized ZnO:Pd²⁺ nanocrystals. *International Nano Letters*, 3, (1), 1, 2013.
- [86] Khorsand Zak, A., Abd. Majid, W. H., Abrishami, M. E., and Yousefi, R., X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Solid State Sciences*, 13, (1), 251–256, 2011.
- [87] Navale, S. C., Ravi, V., and Mulla, I. S., Investigations on Ru doped ZnO: Strain calculations and gas sensing study. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 139, (2), 466–70, 2009.
- [88] Morales, J., A High-Capacity Anode for Lithium Batteries Consisting of Mesoporous NiO Nanoplatelets. *Energy Fuels*, 27, 5545–555, 2013.
- [89] Kuo, C.-L., Wang, R.-C., Huang, J.-L., Liu, C.-P., Lai, Y.-F., ZnO nanorods with two spatially distinct light emissions. *Nanotechnology*, 19, (28), 285703, 2008.
- [90] Maicu, M., Hidalgo, M. C., Colón, G., and Navío, J. A., Comparative study of the photodeposition of Pt, Au and Pd on pre-sulphated TiO₂ for the photocatalytic decomposition of phenol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 217, (2–3), 275–83, 2011.
- [91] Saleh, R. and Djaja, N. F., UV light photocatalytic degradation of organic dyes with Fe-doped ZnO nanoparticles. *Superlattices and Microstructures*, 74, 217–33, 2014.

- [92] Jagannatha Reddy, A., Kokila, M. K., Nagabhushana, H., Shivakumara, C., Chakradhar, R. P. S., Luminescence studies and EPR investigation of solution combustion derived Eu doped ZnO. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 132, 305–12, 2014.
- [93] Ong, W. L., Natarajan, S., Kloostra, B., and Ho, G. W., Metal nanoparticle-loaded hierarchically assembled ZnO nanoflakes for enhanced photocatalytic performance. *Nanoscale*, 5, (12), 5568–75, 2013.
- [94] Udawatte, N., Lee, M., Kim, J., and Lee, D., Well-Defined Au/ZnO Nanoparticle Composites Exhibiting Enhanced Photocatalytic Activities. *ACS Applied Material Interfaces*, 3, (11), 4531–4538, 2011.
- [95] Sakthivel, S., Shankar, M. V., Palanichamy, M., Arabindoo, B., Bahnemann, D. W., and Murugesan, V., Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: Characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. *Water Research*, 38, (13), 3001–3008, 2004.
- [96] Lòpez, R. and Gòmez, R., Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61, (1), 1–7, 2012.
- [97] Özacar, M., Phosphate adsorption characteristics of alunite to be used as a cement additive. *Cement and Concrete Research*, 33, (10), 1583–7, 2003.
- [98] Özacar, M. and Şengil, I. A., Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 98, (1–3), 211–24, 2003.
- [99] Güy, N., Özacar, M.: The influence of noble metals on photocatalytic activity of ZnO for Congo red degradation. *Int. J. Hydrogen Energy*. 41, 20100–20112 2016.
- [100] He, W., Wu, H., Wamer, W. G., Kim, H. K., Zheng, J., Unraveling the enhanced photocatalytic activity and phototoxicity of ZnO/metal hybrid nanostructures from generation of reactive oxygen species and charge carriers. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6, (17), 15527–35, 2014.
- [101] Misra, M., Kapur, P., and Singla, M. L., Surface plasmon quenched of near band edge emission and enhanced visible photocatalytic activity of Au@ZnO core-shell nanostructure. *Applied Catalysis B: Environmental*, 150–151, 605–11, 2014.
- [102] Wu, J. J. and Tseng, C. H., Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66, (1–2), 51–7, 2006.

- [103] Tan, L. L., Ong, W. J., Chai, S. P., and Mohamed, A. R., Noble metal modified reduced graphene oxide/TiO₂ ternary nanostructures for efficient visible-light-driven photoreduction of carbon dioxide into methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167, 251–259, 2015.
- [104] Zhao, X., Wu, Y., and Hao, X., Electrodeposition synthesis of Au-ZnO hybrid nanowires and their photocatalytic properties. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, (3), 3349–3356, 2013.
- [105] Chiou, J. W., Ray, S. C., Tsai, H. M., Pao, C. W., Chien, F. Z., Correlation between electronic structures and photocatalytic activities of nanocrystalline-(Au, Ag, and Pt) particles on the surface of ZnO nanorods. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, (6), 2650–2655, 2011.
- [106] Xie, J. and Wu, Q., One-pot synthesis of ZnO/Ag nanospheres with enhanced photocatalytic activity. *Materials Letters*, 64, (3), 389–392, 2010.
- [107] Sun, F., Tan, F., Wang, W., Qiao, X., and Qiu, X., Facile synthesis of Ag/ZnO heterostructure nanocrystals with enhanced photocatalytic performance. *Materials Research Bulletin*, 47, (11), 3357–3361, 2012.
- [108] Lu, D., Zhang, Y., Lin, S., Wang, L., and Wang, C., Synthesis of magnetic ZnFe₂O₄/graphene composite and its application in photocatalytic degradation of dyes. *Journal of Alloys and Compounds*, 579, 336–342, 2013.
- [109] Jiang, W., Cao, Z., Gu, R., Ye, X., Jiang, C., and Gong, X., A simple route to synthesize ZnFe₂O₄ hollow spheres and their magnetorheological characteristics. *Smart Materials and Structures*, 18, (12), 125013, 2009.
- [110] Hu, X. W., Liu, S., Qu, B. T., and You, X. Z., Starfish-shaped Co₃O₄/ZnFe₂O₄ hollow nanocomposite: Synthesis, supercapacity, and magnetic properties. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7, (18), 9972–9981, 2015.
- [111] Shao, R., Sun, L., Tang, L., and Chen, Z., Preparation and characterization of magnetic core – shell ZnFe₂O₄@ZnO nanoparticles and their application for the photodegradation of methylene blue., *Chemical Engineering Journal*, 217, 185–191, 2013.
- [112] Yang, Z., Wan, Y., Xiong, G., Li, D., and Li, Q., Facile synthesis of ZnFe₂O₄/reduced graphene oxide nanohybrids for enhanced microwave absorption properties. *Materials Research Bulletin*, 61, 292–297, 2015.

- [113] Sun, L., Shao, R., Tang, L., and Chen, Z., Synthesis of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposites immobilized on graphene with enhanced photocatalytic activity under solar light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 564, 55–62, 2013.
- [114] Fu, Y. and Wang, X., Magnetically Separable ZnFe_2O_4 / Graphene Catalyst and its High Photocatalytic Performance under Visible Light Irradiation. 7210–7218, 2011.
- [115] Yao, Y., Qin, J., Chen, H., Wei, F., Liu, X., One-pot approach for synthesis of N-doped $\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ hybrid as an efficient photocatalyst for degradation of aqueous organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 291, 28–37, 2015.
- [116] Maiti, D., Saha, A., and Devi, P. S., Surface modified multifunctional ZnFe_2O_4 nanoparticles for hydrophobic and hydrophilic anti-cancer drug molecule loading, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 1439–1450, 2015.
- [117] Wang, L., Liang, W., Yu, J., Liang, Z., Ruan, L., and Zhang, Y., Flocculation of *Microcystis aeruginosa* Using Modified Larch Tannin., *Environmental Science Technology*, 47 (11), 5771–5777, 2013.
- [118] Atacan, K., Çakıroğlu, B., Özacar, M., Improvement of the stability and activity of immobilized trypsin on modified Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for hydrolysis of bovine serum albumin and its application in the bovine milk. *Food Chemistry*, 212, 460–468, 2016.
- [119] Atacan, K. and Özacar, M., Characterization and immobilization of trypsin on tannic acid modified Fe_3O_4 nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 128, 227–236, 2015.
- [120] Zhang, S., Li, J., Zeng, M., Zhao, G., Xu, J., In Situ Synthesis of Water-Soluble Magnetic Graphitic Carbon Nitride Photocatalyst and Its Synergistic Catalytic Performance., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, (23), 12735–12743, 2013.
- [121] Bumajdad, A., Madkour, M., Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 7146--7158, 2014.
- [122] Gou, J., Ma, Q., Cui, Y., Deng, X., Zhang, H., Visible light photocatalytic removal performance and mechanism of diclofenac degradation by Ag_3PO_4 sub-microcrystals through response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 49, 112–21, 2017.

- [123] Augustin, M. and Balu, T., Synthesis and Characterization of Metal (Mn,Zn) Ferrite Magnetic Nanoparticles., *Materials Today: Proceedings*, 2, (3), 923–927, 2015.
- [124] Nguyen, V. C., Bifunctional core–shell nanocomposite Mn-doped ZnO/Fe₃O₄ for photodegradation of reactive blue 198 dye. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 5, (3), 35014, 2014.
- [125] Thangavel, S., Thangavel, S., Raghavan, N., Krishnamoorthy, K., and Venugopal, G., Visible-light driven photocatalytic degradation of methylene-violet by rGO/Fe₃O₄/ZnO ternary nanohybrid structures., *Journal of Alloys and Compounds*, 665, 107–112, 2016.
- [126] Mousavi, M. and Habibi-Yangjeh, A., Ternary g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag₃VO₄ nanocomposites: Novel magnetically separable visible-light-driven photocatalysts for efficiently degradation of dye pollutants. *Materials Chemistry and Physics*, 163, 421–430, 2015.
- [127] Safari, M., Rostami, M. H., Alizadeh, M., Alizadehbirjandi, A., Nakhli, S. A. A., and Aminzadeh, R., Response surface analysis of photocatalytic degradation of methyl tert-butyl ether by core/shell Fe₃O₄/ZnO nanoparticles. *Journal of environmental health science & engineering*, 12, (1), 1, 2014.
- [128] Cui, C., Wang, Y., Liang, D., Cui, W., Hu, H., Photo-assisted synthesis of Ag₃PO₄/reduced graphene oxide/Ag heterostructure photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 158–159, 150–160, 2014.
- [129] Zhang, M., Li, L., and Zhang, X., One-dimensional Ag₃PO₄/TiO₂ heterostructure with enhanced photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol. *RSC Advances*., 5, (38), 29693–29697, 2015.
- [126] Shaker-Agjekandy, S. and Habibi-Yangjeh, A., Ultrasonic-assisted preparation of novel ternary ZnO/AgI/Ag₂CrO₄ nanocomposites as visible-light-driven photocatalysts with excellent activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 44, 48–56, 2016.
- [131] Pirhashemi, M., Habibi-Yangjeh, A.: Novel ZnO/Ag₂CrO₄ nanocomposites with n-n heterojunctions as excellent photocatalysts for degradation of different pollutants under visible light. *Journal Material Science: Materials in Electronics*, 27, 4098–4108, 2016.

- [132] Feizpoor, S., Habibi-Yangjeh, A., Vadivel, S.: Novel $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ nanocomposites: Efficient visible-light-driven photocatalysts with n-n heterojunctions. *Journal Photochemistry Photobiology A Chemistry* 341, 57–68, 2017.
- [133] Pirhashemi, M., Habibi-Yangjeh, A.: Ternary $\text{ZnO}/\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ nanocomposites with tandem n-n heterojunctions as novel visible-light-driven photocatalysts with excellent activity. *Ceramics International*, 41, 14383–14393, 2015.
- [134] Liu, Y., Fang, L., Lu, H., Li, Y., Hu, C., Yu, H.: One-pot pyridine-assisted synthesis of visible-light-driven photocatalyst $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$. *Applied Catalysis. B Environmental*. 115–116, 245–252, 2012.
- [135] Dai, K., Li, D., Lu, L., Liu, Q., Liang, C., Lv, J., Zhu, G.: Plasmonic $\text{TiO}_2/\text{AgBr}/\text{Ag}$ ternary composite nanosphere with heterojunction structure for advanced visible light photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* 314, 864–871, 2014.
- [136] Lv, Y., Huang, K., Zhang, W., Yang, B., Chi, F., Ran, S., Liu, X.: One step synthesis of $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiPO}_4$ double-heterostructured nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity and stability. *Ceramics International* 40, 8087–8092, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Nuray Güy, 25.04.1984'da Denizli'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Denizli'de tamamladı. 2002 yılında Denizli Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2002 yılında başladığı Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü'nü 2006 yılında birincilikle bitirdi. 2006 yılında Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü'nde başladığı yüksek lisans eğitimini 2009 yılında tamamladı. 2011 yılında Sakarya Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı akabinde doktora eğitimine Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nde devam etti. Halen Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.