



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

PALLADYUM ve RODYUM KATKILI
NiO NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU ve FOTOKATALİTİK
PROSESTE UYGULAMASI

Ayfer Gözde VİDİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Ayfer Gözde VİDİN tarafından hazırlanan ‘‘Palladyum ve Rodyum Katkılı NiO Nanopartiküllerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Proseste Uygulaması’’ adlı tez çalışması 31/01/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliğı / oy  okluğı ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğıtim Enstitüsü Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri  yeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Handan KAMIş

.....

Danışman

Prof. Dr. Handan KAMIş

.....

 ye

Doç. Dr. Salih Zeki BAş

.....

 ye

Doç. Dr. Çisem KIRBIYIK KURUKAVAK

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez  alışması Konya Teknik Üniversitesi BAP tarafından 201016019 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Ayfer Gözde VİDİN

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

PALLADYUM ve RODYUM KATKILI NiO NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve FOTOKATALİTİK PROSESTE UYGULAMASI

Ayfer Gözde VİDİN

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

2022, 123 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Handan KAMIŞ

Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ

Doç. Dr. Çisem KIRBIYIK KURUKAVAK

Gün geçtikçe fotokataliz teknolojisi, zararlı ve zehirli organik bileşenlerin arıtımında ve iyileştirilmesinde kullanılan yetkin bir yöntem haline gelmiştir. Bu teknolojiye kullanılan fotokatalizörlerin iyileştirilmesi adına yapılan çalışmalar bütünü sürdürülebilir enerjiyi kullanmak ve enerji tasarrufu üzerine odaklanmaktadır. Bilim insanları güneş ışığı enerjisiyle aktif duruma geçen ve verimli katalizörlerin üretimini amaçlamaktadır. Metal oksit fotokatalizörlerin dopant maddeleri ile katkılanırılması, katalizör optik özelliklerinin iyileştirilmesi ve katalizör mekanizması için önemli olan rekombinasyon hızının düşürmesi gibi avantajlar sağlamaktadır.

Bu çalışmada NiO, paladyum ve rodyum katkılı NiO nanokatalizörleri kimyasal çöktürme metoduyla ilk defa sentezlenmiştir. Fotokatalizörlerin, fotokatalitik özellikleri araştırılarak yapısal, kimyasal, optik, ısı ve morfolojik özellikleri XRD, SEM, EDX, TEM FT-IR, PL, DSC, XPS yöntemleri ile incelenmiştir.

Sentezlenen NiO, NiO/Pd, NiO/Rh nanopartiküllerinin görünür ışık altında metilen mavisi ve metil oranj boyar maddeleri üzerindeki fotokatalitik giderim etkinliği UV-vis spektrofotometre ile incelenmiştir. Katkısız NiO nanopartiküllerinin metilen mavisi ve metil oranj boyar maddeleri giderimi üzerine yapılan fotokatalitik etkinlik çalışmalarında yüzde giderim değerleri sırasıyla 120 dk sonunda %80,15 ve %65,21 ile sonuçlanmıştır. NiO yapılarına paladyum ve rodyum katkısı, görünür ışık altında gerçekleştirilen metil oranj ve metilen mavisi giderim etkinliğini oldukça arttırdığı gözlemlenmiştir. NiO/Pd fotokatalizörlerinin halojen ışık ortamındaki metilen mavisi giderme etkinliği 105 dk sonunda %97,52 NiO/Rh fotokatalizörlerinin ise 105 dk sonunda %98,05 olarak hesaplanmıştır. Anyonik bir boyar madde olan metil oranj boyar maddesi gideriminde ise görünür ışıktaki gerçekleştirilen deneylerde Pd katkılı NiO katalizörleri 15 dk gibi kısa bir sürede %98,02 ve Rh katkılı NiO katalizörleri yine 15 dk'da %97,27'lik bir verime ulaşmıştır. Çözeltileri hazırlanan boyar maddelerde Pd/NiO ve Rh/NiO katalizör yüklemeleri için optimum değerler sırasıyla 1,5 ve 1,2 mg/mL olarak bulunmuştur. Fotokatalizörlerin boyar madde gideriminde tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi için gerçekleştirilen 5 tekrar kullanımda fotokatalizörlerin fotokatalitik verimlerini korudukları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: boyar madde giderimi, fotokataliz, nanoteknoloji, NiO, yarı iletken

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF PALLADIUM AND RHODIUM-DOPED NiO NANOPARTICLES IN PHOTOCATALYTIC PROCESS

Ayfer Gözde VİDİN

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

2022, 123 Pages

Jury

Prof. Dr. Handan KAMIŞ

Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ

Doç. Dr.  isem KIRBIYIK KURUKAVAK

Photocatalysis technology has become a competent method used in the treatment and remediation of harmful and toxic organic compounds. Studies to improve the photocatalysts used in this technology focus on utilizing sustainable energy and saving energy. Scientists aim to produce efficient catalysts that are activated by sunlight energy. Doping metal oxide photocatalysts with dopant materials provides advantages such as improved optical properties of the catalyst and reduced recombination rate, which is important for the catalyst mechanism.

In this study, NiO and palladium and rhodium doped NiO nanocatalysts were synthesized for the first time by chemical precipitation method. The photocatalytic properties of photocatalysts were investigated and their structural, chemical, optical, thermal and morphological properties were investigated through XRD, SEM, EDX, TEM FT-IR, PL, DSC methods.

Photocatalytic removal efficiency of synthesized NiO, NiO/Pd, NiO/Rh nanoparticles on methylene blue and methyl orange dyes under visible light was investigated through UV-vis spectrophotometer. In the photocatalytic activity studies on the removal of methylene blue and methyl orange dyestuffs of undoped NiO nanoparticles, the percent removal values were obtained as 80.15% and 65.21%, respectively, after 120 minutes. It was observed that the addition of palladium and rhodium to the NiO structures considerably increased the methyl orange and methylene blue removal efficiency under visible light. The methylene blue removal efficiency of NiO/Pd photocatalysts in halogen light environment was measured as 97.52% after 105 minutes and 98.05% after 105 minutes for NiO/Rh photocatalysts. In the removal of methyl orange dyestuff, an anionic dyestuff, in the experiments carried out in visible light, the Pd-doped NiO catalysts reached an efficiency of 98.02% in as little as 15 minutes, and the Rh-doped NiO catalysts reached an efficiency of 97.27% in 15 minutes. In the dyestuffs solutions, optimum values for Pd/NiO and Rh/NiO catalyst loadings were found as 1.5 and 1.2 mg/mL, respectively. The photocatalysts were reused 5 times to test for their reusability, and were found to retain their efficiency after the test.

Keywords: dye removal, nanotechnology, NiO, photocatalysis, semiconductor

ÖNSÖZ

Kimya mühendisliği lisans ve yüksek lisans eğitimimde engin bilgileriyle her daim yanımda hissettiğim, öneri ve yardımlarıyla meslek hayatımda bana hep destek olan sayın danışmanım Prof. Dr. Handan KAMIŞ'a, Laboratuvar çalışmalarım ve yüksek lisans sürecimde bilgilerini esirgemeyerek yol gösterici ve destekleyici sayın Öğr. Gör. Dr. Bircan HASPULAT TAYMAZ'a,

Hayatım boyunca desteklerini hep hissettiğim değerli aileme ve laboratuvarıda birlikte yürüdüğümüz çalışma arkadaşlarıma en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Ayfer Gözde VİDİN
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Endüstriyel Kirlilik.....	3
1.1.1. Endüstriyel atık sular	3
1.1.2. Tekstil endüstrisi ve tekstil atık suları	4
1.1.3. Boyar maddeler	5
1.2. Atık Su Arıtma Prosesleri	8
1.3. İleri Oksidasyon Prosesleri	10
1.3.1. Fenton bazlı ileri oksidasyon sistemleri.....	11
1.3.2. Ozon bazlı ileri oksidasyon prosesleri	11
1.3.3. Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri.....	12
1.3.4. Elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri	13
1.3.5. Diğer ileri oksidasyon yöntemleri ve yardımcı faktörler.....	13
1.4. Nanoteknoloji, Nanomateryaller ve Üretim Yöntemleri.....	14
1.4.1. Hidrotermal sentez yöntemi.....	17
1.4.2. Kimyasal çöktürme sentez yöntemi	18
1.4.3. Sol-jel sentez yöntemi.....	18
1.4.4. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD).....	19
1.5. Yarı İletken Metal Oksitlerin Elektronik Yapıları ve Fotokatalitik Mekanizması.....	20
1.6. Fotokataliz.....	23
1.6.1. Fotokatalitik aktiviteye etki eden faktörler	25
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	36
3.1. Kimyasal Maddeler.....	36
3.2. Deneysel Malzemeler ve Cihazlar	36
3.3. Üretilen NiO Nanopartiküllerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	37
3.3.1. X-Işını kırınım spektroskopisi	37
3.3.2. Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC)	39
3.3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).....	41
3.3.4. UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi	42

3.3.5. Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	44
3.3.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	46
3.3.7. NiO, NiO/Pd, NiO/Rh nanopartiküllerinin sentezi.....	47
3.3.8. NiO, NiO/Pd, NiO/Rh nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	48
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	49
4.1. NiO, NiO/Pd, NiO/Rh Nanopartiküllerinin Karakterizasyonları.....	50
4.1.1. NiO, NiO/Pd, NiO/Rh Nanopartiküllerinin morfolojik yapısının incelenmesi, SEM, EDX ve elementel haritalama ve TEM görüntüleri.....	50
4.1.2. NiO, NiO@Pd, NiO@Rh nanopartiküllerinin DSC yöntemi ile incelenmesi	57
4.1.3. NiO, NiO@Pd ve NiO@Rh nanopartiküllerinin XRD spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi	58
4.1.4. NiO, NiO@Rh, NiO@Pd nanopartiküllerinin FT-IR sonuçları	59
4.1.5. NiO, NiO-Rh, NiO-Pd nanopartiküllerinin fotoluminesans spektroskopisi ile incelenmesi	59
4.1.7. NiO, NiO@Rh, NiO@Pd nanopartiküllerinin UV-vis absorbans spektrumları	60
4.1.8. NiO, NiO@Pd, NiO@Rh X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile incelenmesi	62
4.2. NiO, NiO/Pd, NiO/Rh Nanopartikülleri için sentez ve İşletme Parametrelerinin Belirlenmesi	64
4.2.1. NiO nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	64
4.2.2. NiO/Rh, NiO/Pd nanopartiküllerinde katkılama da kullanılan Rh ³⁺ , Pd ²⁺ iyon derişimlerinin fotokatalitik aktiviteye etkisi belirlenmesi	70
4.2.3. NiO, NiO@Rh, NiO@Pd nanopartiküllerinin fotokatalitik reaksiyon ortamındaki katalizör yüklemesinin belirlenmesi ve görünür ışıktaki fotokatalitik aktiviteye etkisinin incelenmesi.....	77
4.2.4. NiO, NiO@Rh, NiO@Pd pH _{pzc} ile yüzey yüklerinin belirlenmesi	85
4.2.5. Fotokatalitik reaksiyon ortamındaki metilen mavisi ve metil oranj maddelerinin pH değerlerinin fotokatalitik aktiviteye etkisi	87
4.2.6. Fotokatalitik reaksiyon ortamındaki metilen mavisi ve metil oranj maddelerinin derişimlerinin fotokatalitik aktiviteye etkisi.....	101
4.2.7. Fotokatalizörlerin tekrar kullanımı	109
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	111
KAYNAKLAR	115
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A:	Absorbans
λ:	Dalga boyu

Kısaltmalar

BOİ:	Biyolojik oksijen ihtiyacı
CVD:	Kimyasal buhar biriktirme
DSC:	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EDS:	Enerji dağılım spektroskopisi
EDX:	Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi
FTIR:	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
KOİ:	Kimyasal oksijen ihtiyacı
MM:	Metilen mavisi
MO:	Metil oranj
NHE:	Standart hidrojen elektrodu
PH:	Potansiyel hidrojen
SEM:	Taramalı elektron mikroskobu
TEM:	Geçirimli elektron mikroskobu
UV:	Ultraviyole
US:	Ultrasonik
XRD:	X-ışını kırınım spektroskopisi
XPS:	X-ışını fotoelektron spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Metilen mavisi boyar maddesinin kimyasal yapısı.....	7
Şekil 1.2. Metil oranj boyar maddesinin kimyasal yapısı.....	7
Şekil 1.3. Metil oranj boyar maddesinin renk değişimi.....	8
Şekil 1.4. Yarı iletkenler elektronik bant yapıları; direkt bant aralığına sahip yarı iletken bir katı (a), indirekt bant aralığına sahip yarı iletken bir katı (b).....	22
Şekil 1.5. Bazı yarı iletkenlerin pH 0 değerinde ortalama bant boşluğu enerjileri.....	23
Şekil 1.6. Uyarılan fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşebilecek reaksiyonlar.....	24
Şekil 3.1. Kristal düzlemler arası mesafede X ışını demetlerinin ilişkisi.....	38
Şekil 3.2. X ışını kırınım (XRD) cihazı şematik gösterimi.....	39
Şekil 3.3. Mettler Toledo tarafından üretilen ısı-akışlı DSC-1 fırın.....	41
Şekil 3.4. FT-IR cihazı şematik gösterimi.....	43
Şekil 3.5. Taramalı elektron mikroskop parçaları.....	46
Şekil 3.6. TEM cihazı şematik gösterimi.....	48
Şekil 3.7. NiO, NiO/Rh ve NiO/Pd nanopartikül sentezlerinin şematik olarak gösterimi.....	49
Şekil 4.1. Katkısız NiO nanopartiküllerinin (a), (b) SEM ve (c), (d) TEM görüntüleri.....	51
Şekil 4.2. Katkısız NiO nanopartiküllerinin (a) elementel haritalama görüntüsü, (b) EDX analizi.....	52
Şekil 4.3. Farklı oranlarda Pd katkılı NiO nanopartiküllerinin (a) NiO/Pd (0,125%), (b) NiO/Pd (0,250%), (c) NiO/Pd (0,500%) SEM görüntüleri.....	53
Şekil 4.4. NiO/Pd nanopartiküllerinin (a) %0,125 (b) %0,250 (c) %0,500 elementel haritalama görüntüsü ve EDX analizi.....	54
Şekil 4.5. NiO@Pd (0,250%) nanopartiküllerinin TEM görüntüleri.....	55
Şekil 4.6. Farklı oranlarda Rh katkılı NiO nanopartiküllerinin (a) NiO/Rh (0,125%), (b) NiO/Rh (0,250%), (c) NiO/Rh (0,500%) SEM görüntüleri.....	56
Şekil 4.7. NiO/Rh nanopartiküllerinin (a) %0,125 (b) %0,250 (c) %0,500 elementel haritalama görüntüsü ve EDX analizi.....	57
Şekil 4.8. NiO@Rh (0,250%) nanopartiküllerinin TEM görüntüleri.....	58
Şekil 4.9. Belirlenen optimum katkılama miktarını içeren Pd ve Rh iyonu katkılı ve katkısız NiO nanopartiküllerin termal davranış grafiği.....	58
Şekil 4.10. NiO, NiO@Pd, NiO@Rh nanopartiküllerinin X ışını kırınım desenleri.....	59
Şekil 4.11. NiO ve optimum miktarlarda Pd ve Rh katkılanmış NiO nanopartiküllerinin FT-IR spektrumları.....	60
Şekil 4.12. NiO, NiO@Pd ve NiO@Rh nanopartiküllerinin fotoluminesans spektrumu.....	61
Şekil 4.13. NiO, NiO@Pd ve NiO@Rh nanopartiküllerinin UV-vis absorpsiyon spektrumu.....	62
Şekil 4.14. Tauc methodu kullanılarak hesaplanan optimum metal oksit nanopartiküllerine ait bant boşluğu enerjileri.....	63
Şekil 4.15. (a) NiO, NiO@Pd ve NiO@Rh geniş taramalı XPS spektrumu (b) Ni2p, (c) O2s, (d) O1s, (e) Pd3s, 3s, (f) Pd3p, (g) Rh3p, (h) Rh3s çekirdek seviyesi XPS spektrumları.....	65
Şekil 4.16. 350 °C’de farklı tavlama (a) 2 saat, (b) 3 saat, (c) 4 saat süreleri ile tavlanan NiO nanopartiküllerinin görünür ışıktaki metilen mavisi gideriminde 15 dk aralıklar ile alınmış UV-vis absorpsiyon spektrumları.....	66

Şekil 4.17. 450 °C’de farklı tavlama (a) 2 saat, (b) 3 saat, (c) 4 saat süreleri ile tavlanan NiO nanopartiküllerinin görünür ışıktaki metilen mavisi gideriminde 15 dk aralıklar ile alınmış UV-vis absorpsiyon spektrumları.....	67
Şekil 4.18 350 °C ve 450 °C sıcaklıklarında kalsine edilen NiO nanopartiküllerinin 120 dk sonunda $1,0 \cdot 10^{-5}$ M metilen mavisi boyar maddesi üzerinde gösterdiği fotokatalitik verim yüzde giderim değerleri.....	68
Şekil 4.19. Farklı kalsinasyon sıcaklık ve süre değerleri ile oluşturulan NiO yapıların MM boyar maddesi giderimindeki reaksiyon kinetikleri.....	69
Şekil 4.20. (a) Normal hava koşullarında 350 °C, 2 saat kalsine edilmiş NiO partiküllerinin ve (b) kalsinasyon işlemine tabii tutulmamış NiO nanopartiküllerinin metilen mavisi üzerindeki fotokatalitik aktivitelerinin 15 dk aralıklarla alınmış absorpsiyon spektrumları.....	70
Şekil 4.21. Normal hava koşullarında 350 °C, 2 saat kalsine edilmiş NiO partiküllerinin ve kalsinasyon işlemine tabii tutulmamış NiO nanopartiküllerinin metilen mavisi gideriminden elde edilen $\ln(c/c_0)$ -t grafikleri.....	71
Şekil 4.22. Ni^{2+} iyonuna karşı molce (a) 0,125% Pd, (b) 0,250% Pd, (c) 0,500% Pd, (d) 0,125% Rh, (e) 0,250% Rh, (f) 0,500% Rh katkılı katalizörlerinin fotokatalitik aktivitelerinin incelendiği 15 dk aralıklarla alınmış metilen mavisi absorpsiyon spektrumları.....	72
Şekil 4.23. Farklı metal iyon katkı oranlarında sentezlenen NiO katalizörlerinin $1,0 \cdot 10^{-5}$ M metilen mavisi boyar maddesi üzerinde karanlık ortamdaki adsorpsiyonu ve halojen ışık altında fotokatalitik etkinliklerinin kıyaslanması.....	74
Şekil 4.24. Farklı oranlardaki metal iyonu katkısı ile oluşturulan NiO nanopartiküllerinin metilen mavisi gideriminden elde edilen $\ln(c/c_0)$ -t grafikleri.....	74
Şekil 4.25. Optimum metal katkı oranında sentezlenen NiO ve katkısız NiO katalizörlerinin $1,0 \cdot 10^{-5}$ M metilen mavisi boyar maddesi üzerinde karanlık ortamdaki adsorpsiyonu ve halojen ışık altında fotokatalitik etkinliklerinin kıyaslanması.....	75
Şekil 4.26. Katkısız NiO katalizörlerinin MO boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik etkinliğinin incelenmesi üzerine alınan UV-vis absorpsiyon spektral verileri ve optimum metal katkı oranlarında sentezlenen NiO katalizörlerinin MO boyar maddesi üzerinde karanlık ortamdaki adsorpsiyonu ve halojen ışık altında fotokatalitik etkinliklerinin kıyaslanması.....	76
Şekil 4.27. Metal katkılı ve katkısız NiO nanopartiküllerinin 0,6 mg/mL katalizör yüklemeleri ile $1,0 \cdot 10^{-5}$ metil oranj boyar maddesi gideriminden elde edilen reaksiyon kinetiği grafikleri.....	77
Şekil 4.28. Katkısız NiO katalizörlerinin farklı katalizör yükleme miktarlarıyla metilen mavisi gideriminde elde edilen spektral veriler.....	78
Şekil 4.29. Katkısız NiO katalizörlerinin farklı katalizör yükleme miktarlarıyla halojen ışık altında 120 dk sonunda metilen mavisi % giderim değerleri.....	79
Şekil 4.30. NiO@Pd katalizörlerinin, farklı katalizör yükleme miktarlarıyla halojen ışık altında 15 dk aralıklar ile alınan metilen mavisi UV-vis absorpsiyon spektral verileri.....	80
Şekil 4.31. NiO@Pd katalizörlerinin farklı katalizör yükleme miktarlarıyla halojen ışık altında 120 dk sonunda metilen mavisi % giderim değerleri.....	81
Şekil 4.32. NiO@Rh katalizörlerinin farklı katalizör yükleme miktarlarıyla halojen ışık altında 15 dk aralıklar ile alınan metilen mavisi UV-vis absorpsiyon spektral verileri.....	82
Şekil 4.33. NiO@Rh katalizörlerinin, farklı katalizör yükleme miktarlarıyla halojen ışık altında 120 dk sonunda metilen mavisi % giderim değerleri.....	83

Şekil 4.34. NiO@Pd, NiO@Rh katalizörlerinin optimum katalizör yükleme miktarlarıyla 120 dk sonunda halojen ışık altında metilen mavisi gideriminde NiO ile karşılaştırılması.....	84
Şekil 4.35. Farklı katalizör yüklemeleri ile MM boyar maddesi ortamına verilen katkılı ve katkısız NiO partiküllerinin reaksiyon kinetiği grafikleri.....	85
Şekil 4.36. NiO, NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörlerinin pH_{pzc} değerlerinin belirlenmesi.....	87
Şekil 4.37. NiO@Pd katalizörlerinin (a) pH 3,00 (b) pH 5,00 (c) pH 6,56 (d) pH 9,00 (e) pH 11,00 değerlerindeki metilen mavisi giderimindeki Uv-vis absorpsiyon spektrumları.....	89
Şekil 4.38. Farklı pH değerlerine sahip metilen mavisi boyar madde giderimindeki NiO@Pd katalizörlerinin fotokatalitik verimliliği.....	90
Şekil 4.39. NiO@Rh katalizörlerinin (a) pH 3,00 (b) pH 5,00 (c) pH 6,56 (d) pH 9,00 (e) pH 11,00 değerlerindeki metilen mavisi giderimindeki UV-vis absorpsiyon spektrumları.....	91
Şekil 4.40. Farklı pH değerlerine sahip metilen mavisi boyar madde giderimindeki NiO@Rh katalizörlerinin fotokatalitik verimliliği.....	92
Şekil 4.41. Optimum sentez ve işletme koşullarına sahip olarak oluşturulan NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörlerinin asidik ve doğal pH değerlerine sahip MM boyar maddesi gideriminden elde edilen reaksiyon kinetiği grafiği.....	93
Şekil 4.42. Optimum sentez ve işletme koşullarına sahip olarak oluşturulan NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörlerinin bazik pH değerlerine sahip MM boyar maddesi gideriminden elde edilen reaksiyon kinetiği grafiği.....	94
Şekil 4.43. NiO@Pd katalizörlerinin (a) pH 3,00 (b) pH 5,00 (c) pH 7,63 (d) pH 9,00 (e) pH 11,00 değerlerindeki metil oranj giderimindeki Uv-vis absorpsiyon spektrumları.....	96
Şekil 4.44. Farklı pH değerlerine sahip metil oranj boyar madde giderimindeki NiO@Pd katalizörlerinin fotokatalitik verimliliği.....	97
Şekil 4.45. NiO@Rh katalizörlerinin (a) pH 3,00 (b) pH 5,00 (c) pH 7,63 (d) pH 9,00 (e) pH 11,00 değerlerindeki metil oranj giderimindeki Uv-vis absorpsiyon spektrumları.....	98
Şekil 4.46. Farklı pH değerlerine sahip metil oranj boyar madde giderimindeki NiO@Rh katalizörlerinin fotokatalitik verimliliği.....	99
Şekil 4.47. Optimum sentez ve işletme koşullarına sahip olarak oluşturulan NiO@Rh ve NiO@Pd katalizörlerinin asidik değerlerine sahip MO boyar maddesi gideriminden elde edilen reaksiyon kinetiği grafikleri.....	100
Şekil 4.48. Optimum sentez ve işletme koşullarına sahip olarak oluşturulan NiO@Rh ve NiO@Pd katalizörlerinin bazik ve doğal pH değerlerine sahip MO boyar maddesi gideriminden elde edilen reaksiyon kinetiği grafikleri.....	101
Şekil 4.49. Farklı derişimlerdeki metil mavisi boyar madde giderimindeki NiO@Pd katalizörlerinin fotokatalitik verimliliği.....	102
Şekil 4.50. Farklı derişimlerde metil mavisi boyar madde giderimindeki NiO@Rh katalizörlerinin fotokatalitik verimliliği.....	103
Şekil 4.51. NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörlerinin farklı derişimlere sahip MM boyar maddesi gideriminden elde edilen reaksiyon kinetiği grafiği.....	104
Şekil 4.52. Farklı derişimlerde metil oranj boyar madde giderimindeki NiO@Pd katalizörlerinin fotokatalitik verimliliği.....	106
Şekil 4.53. Farklı derişimlerde metil mavisi boyar madde giderimindeki NiO@Rh katalizörlerinin fotokatalitik verimliliği.....	107

Şekil 4.54. NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörlerinin farklı derişimlere sahip MO boyar maddesi gideriminden elde edilen reaksiyon kinetiği grafiği.....	108
Şekil 4.55. NiO@Pd (a) ve NiO@Rh (b) katalizörlerinin MM boyar maddesi üzerinde tekrar kullanımı.....	109
Şekil 4.56. NiO@Pd (a) ve NiO@Rh (b) katalizörlerinin MO boyar maddesi üzerinde tekrar kullanımı.....	110

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1. Tekstil Endüstrisini oluşturan proseslerin sınıflandırılması.....	5
Çizelge 1.2. Tekstil endüstrisi atık sularının içerdiği çeşitli kirlilikler ve zararları.....	5
Çizelge 1.3. Tekstil sanayii sektörü: örme kumaş terbiyesi ve benzer işlemlere yakın olmak üzere tekstil atık su desarj kriterleri.....	9
Çizelge 1.4. Nanoteknoloji uygulama alanlarını barındıran çeşitli uygulama teknikleri.....	15
Çizelge 1.5. Nano boyuta sahip malzemelerin, üretiminde kullanılan bazı yaklaşım teknikleri.....	16
Çizelge 4.1. NiO nanopartiküllerinin EDX sonuçları.....	52
Çizelge 4.2. Farklı oranlarda Pd katkılı NiO nanopartiküllerinin EDX sonuçları.....	55
Çizelge 4.3. Farklı oranlarda Rh katkılı NiO nanopartiküllerinin EDX sonuçları.....	57
Çizelge 4.4. Farklı kalsinasyon sıcaklıkları ve süreleri ile sentezlenen yapıların reaksiyon hız sabitleri ve $\ln(c/c_0)$ -t grafiklerinden elde edilen regresyon sayıları.....	70
Çizelge 4.5. Farklı katkılama oranları ile sentezlenen yapıların MM giderimindeki reaksiyon hız sabitleri ve $\ln(c/c_0)$ -t grafiklerinden elde edilen regresyon sayıları.....	75
Çizelge 4.6. NiO, NiO/Pd ve NiO/Rh katalizörlerinin 0,6 mg/mL katalizör yüklemeleri ile holajen ışık altında $1,0 \cdot 10^{-5}$ M metil oranj boyar maddesi giderimindeki reaksiyon hız sabitleri ve $\ln(c/c_0)$ -t grafiklerinden elde edilen regresyon sayıları.....	77
Çizelge 4.7. NiO, NiO/Pd ve NiO/Rh katalizörlerinin farklı katalizör yüklemeleri ile halojen ışık altında MM maddesi giderimindeki reaksiyon hız sabitleri ve $\ln(c/c_0)$ -t grafiklerinden elde edilen regresyon sayıları.....	84
Çizelge 4.8. Katalizör yüzeyinin nötr olduğu pH noktasının belirlenmesindeki pH değişimleri.....	86
Çizelge 4.9. Optimum sentez ve işletme koşullarına sahip olarak oluşturulan NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörlerinin farklı pH değerlerine sahip MM boyar maddesi giderimindeki reaksiyon hız sabitleri ve $\ln(c/c_0)$ -t grafiklerinden elde edilen regresyon sayıları.....	95
Çizelge 4.10. Optimum şartlardaki NiO@Rh ve NiO@Pd katalizörlerinin farklı pH değerlerindeki MO boyar maddesi gideriminde sunduğu birinci dereceden reaksiyon hızı sabiti ve reaksiyon kinetiği grafiklerinin regresyon değerleri.....	100
Çizelge 4.11. Optimum şartlardaki NiO@Rh ve NiO@Pd katalizörlerinin farklı derişimlerdeki MM boyar maddesi gideriminde sunduğu birinci dereceden reaksiyon hızı sabiti ve reaksiyon kinetiği grafiklerinin regresyon değerleri.....	105
Çizelge 4.12. Optimum şartlardaki NiO@Rh ve NiO@Pd katalizörlerinin farklı derişimlerdeki MO boyar maddesi gideriminde sunduğu birinci dereceden reaksiyon hızı sabiti ve reaksiyon kinetiği grafiklerinin regresyon değerleri.....	109

1. GİRİŞ

Su, gezegendeki yaşam ve insani gelişme için vazgeçilemez bir kaynaktır. Suyun etkili kullanılması ve bu bağlamda geri dönüştürülmesi insani bir görev olarak benimsenmelidir.

Çevre kirliliklerinin temel nedenleri arasında kabul görülen atık sular en önemli kirlilik kaynaklarından biridir. Sentetik boyalar veya renklendiriciler; tekstil, gıda, kozmetik, eczacılık, yazıcı mürekkepleri, deri ve plastik üreten çeşitli endüstriler için temel kimyasallardır. Günümüzde tekstil endüstrisi, boyaların ana tüketicisidir. Tekstil endüstrisi birçok çeşit sentetik boya kullanır ve büyük miktarlarda yüksek renkli atık su tahliye eder. Bu endüstri tarafından kullanılan sentetik renklendiricilerin kütlesi, dünya çapında yaklaşık 735 tonluk toplam yıllık tüketime kıyasla 35 ton düzeyinde tahmin edilmektedir (Piaskowski ve ark., 2018).

Su kütlelerindeki yüksek konsantrasyonlarda boyar madde kirlilikleri alıcı suyun tekrar oksijen üretmesini engeller ve güneş ışığının alıcı kütleye düşük penetrasyonu ile sonuçlanarak sucul ekosistemin biyolojik süreçlerini bozar. Kirlenen kitledeki kirliliğin düşük biyo bozunurluluğu ile uzun süre bulunması ve mutajenik bileşenlere ayrışması toksik etkileri beraberinde getirir. Sentetik boyalarda bulunan metal bileşenlerin ve klorun oluşumu nedeniyle belirli deniz yaşamı türleri için öldürücü olabilir. Doğal su kaynaklarının estetik kalitesinden de önemli ölçüde ödün verir. Biyokimyasal ve kimyasal oksijen ihtiyacını (BOİ ve KOİ) artırır, fotosentezi bozar, bitki büyümesini engeller, besin zincirine girer ve biyobirikim sağlar. Toksisite, mutajenite ve kanserojenliği teşvik edebilir. Tekstil endüstrisi, bu tür teknikleri ve teknolojileri kullanarak kötü geri dönüşüm uygulamalarını iyileştirebilir, su kirliliğini önemli ölçüde azaltabilir.

Endüstride proses iyileştirme çabaları, ekolojik farkındalık ile sürdürülebilirlik adına, boyama ve atık su arıtma seçeneklerinin gelişmesine sebep olmuştur. Atık su arıtma sistemleri başlıca oksidasyon yöntemlerini (kavitasyon, fotokatalitik oksidasyon, ozon, H_2O_2 , fenton işlemi), fiziksel yöntemleri (adsorpsiyon ve filtrasyon), biyolojik yöntemleri (mantar, alg, bakteri, mikrobiyal yakıt hücresi) içerir. Fakat birçok yöntemle birlikte gelen kirlilik yükünün minimalizasyonu ve arıtım maliyetlerinin düşük olması büyük önem taşımaktadır.

Organik maddeleri uzaklaştırmak için pıhtılaştırma, sedimantasyon, filtreleme, adsorpsiyon gibi geleneksel atık su arıtma yöntemleri kullanılır.

Adsorpsiyon, çözünür organik kirleticilerin ve rengin giderilebildiği en yaygın kullanılan yöntemdir. Aktif karbonun yüksek maliyeti, ikincil kirlilik ve kirlilik durumunun adsorbent yüzeyinde devam etmesi tekniği dezavantajlı bir hale getirir. Membran filtrasyon adına nihai sonuca bağlı olarak ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon gibi farklı membran prosesleri seçilebilir. Bu prosesler biyobirikim sağlar ve toksisite, mutajenite ve kanserojenliği teşvik edebilir. Pıhtılaşma flokülasyon işlemleri de kullanılır. Bu işlem, çözünmeyen boyaları yeterince ortadan kaldırır, ancak çözünür boyaları kirlilik ortamından çıkartamaz. Mikroorganizmaları ve toksik inorganik ve organik bileşikleri ortadan kaldıramaz.

Tekstil endüstrilerinin atık suları ne özellikte ve miktarda çıkardığı ile, atık suyu arıtmak için daha gelişmiş, verimli yöntemler ve daha gelişmiş, yetkin prosedürler gereklidir. Bu bağlamda atık suların gideriminde kullanılabilecek bir dizi yöntem barındıran gelişmiş oksidasyon prosesleri (AOP) göze çarpmaktadır. Gelişmiş oksidasyon proseslerinde organik mineralizasyonu; oksidantlar ve radikaller sayesinde kirliliklerin karbon dioksit ve suya mineralizasyonu ile sonuçlanmasına dayanır.

Gelişmekte olan nanoteknoloji ve ileri oksidasyon prosesi olan fotokatalizin kimyasal mekanizmalarıyla bir araya geldiğinde, sulu ve hava akımlarındaki uçucu organik bileşikler üzerinde yeni bir iyileştirme ve bozunma anlamı sunar. Biyolojik kirlilik, hava temizleme, su dezenfeksiyonu, tehlikeli atık iyileştirme, su arıtma, kendi kendini temizleyen binalar, koku giderme, anti bakteriyel etki, buğulanmayı önleyici temizleme eylemi gibi çözüm alanları sunar (Zhang ve ark., 2019).

Bu tez kapsamında; NiO, Pd veya Rh katkılanmış NiO nanopartiküllerinin basit kimyasal çöktürme metoduyla üretilmesi, karakterizasyonlarının tamamlanması, katyonik ve anyonik sınıfına ait iki boyar madde olmak üzere metilen mavisi ve metil oranj boyalarının fotokatalitik olarak giderimi amaçlanmıştır. Elde edilen katalizörlerin morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskobu ve geçirimli elektron mikroskobu cihazları ile ısı analizleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemi ile spektroskopik karakterizasyonu Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ve Ultraviyole ve görünür ışık (UV-vis) absorpsiyon spektroskopisi ile yapısal karakterizasyonu X ışını difraktometresi (XRD) ve X ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) ile incelenmiştir. Tüm fotokatalizör partiküllerinin fotokatalitik aktiviteleri görünür ışık altında incelenmiş ve bu yönde geliştirilmiştir. Bu sayede doğal ışık kaynağından yararlanılması ve daha yüksek maliyetli işletme koşullarından kaçınılması amaçlanmıştır.

1.1. Endüstriyel Kirlilik

Dünyamızda gün geçtikçe artan nüfus miktarının beraberinde getirdiği ihtiyaçlar bütünü ve bunlara ek ihtiyaç fazlası ürünler tüketici talepleri olarak karşılanmaktadır. Endüstriyel üretimin geliştirilmesine dair çalışmalar, geçmişten günümüze artarak devam etmektedir. Endüstriyel kuruluşlar bu ihtiyaçları hızla karşılarken, sebep oldukları atıklar, kontrol altında tutulmadığında hava, su, toprak gibi doğal unsurların kirliliğine sebep olmaktadır.

Gelişen ve büyüyen sanayi kuruluşlarının üretim sürecince oluşturduğu kaçınılmaz endüstriyel kirliliğin pek çok sebebi olabilir. Kirleticiyi içeren atıkları tanımak bu bağlamda çok önemlidir. Kaynağı bilinmeyen kirlilikler noktasal olmayan kirlilikler olarak nitelendirilirken, kaynağı belirli ve geçici olan kirlilikler, noktasal kirlilik olarak adlandırılır (Taylan ve Böke Özkoç, 2007).

Kirlilikler bütününi oluşturan inorganik ve organik atıkların canlıların yaşamsal faaliyetlerini doğrudan etkileyen su, hava, toprak gibi doğal kaynaklara bilinçsizce salınıp kirlenmesine ve yararlanılamaz durumlara gelmesine sebep olmaktadır. Ve bu durumun nihai bir getirisi olan ekosistemin bozulması ve dolayısıyla iklim değişikliğinin sebep olduğu problemleri karşımıza çıkarmaktadır. Başta kaynağı bilinen noktasal kirlilikleri önleme ve temiz üretim için uluslararası ve yurt içinde yapılan çalışmalarla kirlilik yükü azaltma; deşarj standartları, ön arıtma standartları ve alıcı ortam koşulları gibi çerçeveler üzerinde belirli standartlar, kanunlarla sabit hale getirilmiştir.

Belirlenen standartlar ve kriterler çerçevesinde, ekosisteme verilen zararların azaltılması ve temiz bir çevre için sunulabilecek etkili mühendislik araştırmaları ve uygulamaları gelişerek devam etmektedir.

1.1.1. Endüstriyel atık sular

Dünya üzerinde bulunan su kaynaklarının sınırlı olmakla birlikte sularımızın tümü yaklaşık 1400 milyon m³ hacme sahiptir. Bu su kaynaklarının yalnızca %2,5'i tatlı su kaynağıyken büyük çoğunluğunu oluşturan kısım, ulaşımı zor olabilecek yer altı suları ve kutup buzullarından oluşmaktadır. Yenilenebilir ve sürdürülebilir nitelikte olan sularımız ise tüm su miktarının sadece %0,007'si kadardır (ÇŞB, 2008).

Endüstriyel kuruluşların işletim süreci sonucunda oluşturabileceği atık suların arıtmadan doğal su kaynaklarına salınımı, sularımızın gün geçtikçe özelliklerini yitirmesine ve geri dönülemez zararların gerçekleşmesine yol açmıştır. Doğal su kaynaklarımızın kirlilik oranlarının artması ve kullanışsız hale gelmesinde endüstri kuruluşları atık sularının içerdiği organik veya inorganik kirlilikler büyük rol oynamaktadır. Başta gıda, petrol, maden, kimya, tekstil gibi sanayiiler üretim faaliyetleri sebebi ile tükettikleri su miktarı ile göze çarpmaktadır.

Endüstriyel üretim sürecinde ham maddeden yan ürünlerin ve nihai ürünün elde edilmesine dek sürede kirlenmiş atık sular, proses içi atık sular olarak adlandırılır. Bununla birlikte endüstriler, üretime yardımcı olarak kullanılabilecek soğutma suları, kazan suları gibi daha az kirlenmeye sebep olabilecek proses dışı atık sularını oluşturabilir (Olçay, 1996).

1.1.2. Tekstil endüstrisi ve tekstil atık suları

Türkiye'nin lokomotif sektörlerinden biri olan tekstil endüstrisi; ham maddesi çeşitli elyaflar sayesinde geniş çaplı yöntemler ve yardımcı kimyasallar uygulanarak oluşturulan dokuma, örme kumaş, dokusuz yüzeyler gibi yarı ürünler ve bunların işletilerek nihai ürünlerin oluşumunu kapsayan geniş çaplı prosesleri içerisinde barındırır.

Ülkemizde gıda ürünleri üretiminden sonra hacimce en büyük paya sahip olan tekstil endüstrisi imalat sanayii üretim değeri toplamının %8,8'ini ve katma değerinin %9,9'unu oluşturmaktadır. Dünya ihracatında ise %4,33'lük bir paya sahiptir. Türkiye coğrafi konum, lojistik, temel ham madde zenginliği gibi avantajlarıyla Dünyada daha fazla söz sahibi olabilmek ve ülkemizde bu sektörü kalkındırmak amacıyla üzerine Ar-Ge çalışmalarının yoğunlukla yürütülüp sürdürülmesi gereken bir sektördür (Uyanık ve Çelikel, 2019). Tekstil Endüstrisini oluşturan proseslerin sınıflandırılması Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Tekstil Endüstrisini oluşturan proseslerin sınıflandırılması (Can, 2014)

Kuru Proses	Islak proses
Çoğunlukla mühendislik ve montaj bölümleri gibi tüm pratik amaçlar için su kullanılmayan bölümleri kapsar. Örneğin; taraklama, dokuma, harman ve hallaç dairesi gibi.	Ham madde hazırlığı ya da devamındaki süreçler veya her ikisi için de kullanan bölümleri kapsar. Örneğin; renklendirme, baskı, yıkama gibi kimyasal işlemler.

Tekstil endüstrisinin kimyasal ıslak proseslerine ait oluşturduğu atık su kirlilikleri, tüm atık sularının neredeyse %70'ini kapsamaktadır (Periyasamy ve ark., 2018). Haşılama, sökme, ağartma, boyama, baskı, terbiye ve bahsedilen diğer süreçlerdeki işlemler sonrasında oluşan atık sulardaki kirleticilerin birtakım zararları Çizelge 1.2'de listelenmiştir.

Çizelge 1.2. Tekstil endüstrisi atık sularının içerdiği çeşitli kirlilikler ve zararları (Periyasamy ve ark., 2018).

Asitler	pH düşüşüne ve korozyona sebep olur. Na ₂ S'nin kurtulmasına yardımcı olur. Toplam çözünmüş katı madde miktarını artırır, mikroorganizmaları yok edip, suyun kendi kendini arıtma sistemini yok eder.
Alkaliler	pH değerini artırır. Hidrojen iyonlarının serbest kalmasına yardımcı olur. Toplam çözünmüş katı madde miktarını artırır. Suyun kendini yenilemesini engeller.
Çözünmüş katı maddeler	Klorürler, sülfatlar, nitratlar, çeşitli organik bileşiklerin bikarbonatları, osmotik basıncın değişmesine sebebiyet verip, biyolojik organizmaları etkileyebilir. Sudaki KOİ ve BOİ oranları artabilir.
Askıda kalan maddeler	Çözünmeyen atıklar, su akıntısının kendi kendini arındırma özelliğini yok eder. Bitkilerin fotosentetik aktivitelerini azaltır. Balık solungaçlarını tıkar. Yüzen kitleler oluşturup, rahatsız edici kokular oluşturabilir.
Boyalar	Suyun rengini değiştirir. Suyun ışık geçirgenliğini azaltıp yaşamsal faaliyetleri engeller, KOİ ve BOİ değerlerini yükseltir. Kansere dahası çeşitli hastalıklara, zehirlenmelere ve canlılarda gelişim bozukluklarına yol açar.
Yağlar	Oksijen gazının havadan suya emilmesinin zorlaşmasına, hayvan ve bitki canlılarının tahribatına, KOİ ve BOİ değerlerinin artmasına sebep olur.
Sentetik deterjanlar	Biyobozunurluğu azaltır, Zincir reaksiyonları hızlandırır. Yüzen kitleleri artırır ve doğal havalanmayı engeller.
Toksik metaller	Cilt hastalıklarına, sakatlıklara, bitki ve hayvan ölümlerine sebep olur, cıva içeren bileşikler besin zincirlerini etkiler. Mikroorganizmaları yok eder.

Atık suların içerdiği kirlilik yükünden kaynaklı KOİ, pH, BOİ değişimleri ve sahip oldukları renk, tuzluluk oranları su kaynaklarına salınmadan önce arıtma yöntemleri kullanılarak deşarj standartlarına uygun hale getirilmelidir.

1.1.3. Boyar maddeler

Ticari amaçlar, ihtiyaçlar ve estetik algısı boyar maddeleri çeşitlendirerek günümüzde birçok uygulama alanında yer almasına yol açmıştır. Renklendirilme ve cisim yüzeyini dış etkenlerden koruma amaçları ile boyar maddeler, yaklaşık 100.000'in üzerinde ticari çeşidi barındırıp her yıl dünyada yaklaşık olarak 10⁹ kg üretimi yapılmaktadır (Santos ve ark., 2007).

Boyar maddelerin kimyasal yapıları, renkli görünümlerini sağlayan kromofor ve bu gruba destek oksokrom ve modifiye gruplardan oluşur. Kromofor yapılar azo, karbonil, metil, karbon-azot, nitro, nitrozo, kükürt gruplarından oluşabilir. Aromatik

halkalı bileşiklerin kromofor grubu içermesi kromojen olarak adlandırılır. Renklerin soluk olarak gözlemlenebildiği bu durumlarda oksokrom adı verilen kromofor çevresinde bulunan destek gruplar, boyar maddelerin rengini ve boyama özelliğini etkileyen ikincil gruplar olarak eklenebilir. Genellikle oksokromlar; amin, karboksil, sülfonat ve hidroksil gibi gruplardan oluşur. Oksokrom yapılar reaktif, solvent, sülfür, asidik, bazik, anyonik, kök, mordan, dispers gibi birçok boya türünde bulunurlar (Anonim, 2013).

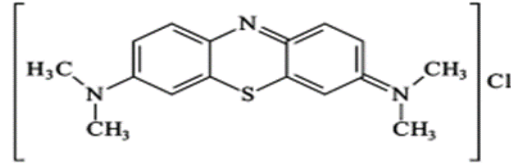
Boyar maddeler kimyasal ve fiziksel özelliklerini aldıkları türleri ile kimyasal yapı, çözünabilirlik, kullanım alanlarına göre sınıflandırılır. Boyama özelliklerine göre asidik veya bazik olması, reaktif olması, dispersiyon olması, metal kompleks oluşturması, küp (karbonil içeren ve suda çözünmeyen) veya direkt yüzeyde son haline dönüştürülebilen boyalar olarak ayrılır. Kimyasal özelliklerine (sentez ve uygulanabilirlik) göre polimetin, kükürt, nitro ve nitroso, arilmetin, karbonil, azo, aza(18)annulen boyalar gibi çeşitlilik gösterebilirler (İlter, 2015).

Metilen Mavisi Boyar Maddesi

1876 yılında 'Caro' tarafından keşfedilen metilen mavisi; bazik, katyonik, heterosiklik bir yapıya sahiptir. Kapalı kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ 'dir. Triamino trifenil metan boyaları olarak da adlandırılırlar. Parlak koyu yeşil kristal toz görünümündedir. Alkolde ve suda iyi çözünen bir reaktiftir. Solüsyonlarında koyu mavi renk alır.

Metilen mavisi gibi bazik boyar maddeler, renkli kısmında katyon bulundurması ile katyonik boyalar olarak da adlandırılır. Kolayca protonlanabilen, azot barındıran bazların genellikle hidroklorür tuzu şeklinde bulunurlar.

Fenotiyazinden türeyen metilen mavisi pozitif yük taşıyıcısı olarak S ve N atomları içerir. İndirgenip yükseltgenebilen bir moleküldür. Organik boyalar içerisinde tiazin boyalara mensuptur. Molekül ağırlığı 319.86 g/mol erime noktası 100-110 °C arasındadır. Fakat ısıya maruz kaldığında nitrojen oksit, sülfür oksit ve klorür gibi toksik gazlar açığa çıkartabilir (Satake ve Mido, 1995).

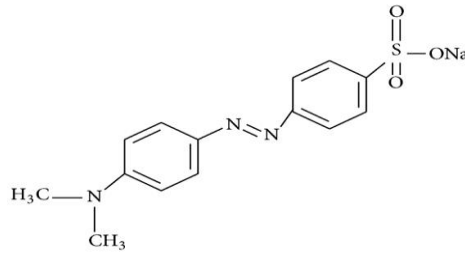


Şekil 1.1. Metilen mavisi boyar maddesinin kimyasal yapısı (Jing ve ark., 2014)

Yüksek dozda maruz kalındığında nefes darlığı, ciddi göz hasarları hipertansiyon, bulantı, kusma, idrar yolu iritasyonları, beyin bulanıklığı, abdominal ve prekordial ağrılara sebep olabilmektedir (Gerrard, 1980). Atık su içerisinde arıtılmadan doğal su ortamına salınması canlılar için kanserojen, mutojen, teratojenik etkileri ile canlı ölümlerine ve sudaki fotosentetik canlılara, sudaki oksijenin azalmasıyla solunum güçlüklerine, BOİ ve KOİ ihtiyacının artması gibi birçok olumsuz etkinin oluşmasına sebep olacaktır.

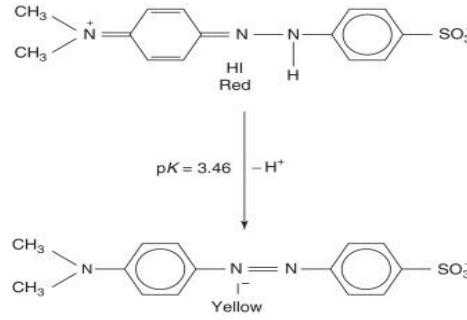
Metil Oranj Boyar Maddesi

Metil oranj, asit-baz belirteci olarak da tanınmış azo grubu bir boyar maddedir. Direkt boyar maddeler gibi sülfonik asitlerin veya karboksili asitlerin sodyum tuzları şeklindedir. Kapalı kimyasal formülü $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ 'dir. Kimyasal formülü Şekil 1.2'de verilmiştir. Molekül ağırlığı 327,33 g/mol yoğunluğu ise $1,28 \text{ g/cm}^3$ 'tür (Sahu ve ark., 2020).



Şekil 1.2. Metil oranj boyar maddesinin kimyasal yapısı (Lai ve ark., 2015)

Bulunduğu çözücü ortam içerisindeki pH değişimlerine göre, genellikle 2 pH birimi aralıklarıyla ifade edilen görsel geçişler sunar. Artan baziklik ile kırmızıdan sarıya bir renk değişimi sergiler. 25°C 'de saf su içerisinde pK_a değeri 3,47 ile bir zayıf asittir. Su ile temas ettiğinde turuncudur (Lai ve ark., 2015)



Şekil 1.3. Metil oranj boyar maddesinin renk değişimi (J. Barbosa, 2015).

Şekil 1.3'te örneklendirildiği üzere, hidrojen iyonları kaybolduğunda veya kazanıldığında, moleküldeki delokalizasyonun tam doğasında bir kayma olur ve bu absorbe edilen ışığın dalga boyunda bir kaymaya neden olarak bir renk değişikliğine sebebiyet verir (J. Barbosa, 2015).

Sucul ekosisteme karışması halinde suya güneş girişini azaltır, kimyasal oksijen ihtiyacını artırarak fotosentetik faaliyetleri engeller. Ayrışması sonucu, azo boyaların sahip olduğu kanserojenik amin ve benzidin üretebilir. Yutulması halinde zehirlidir, ölümcül olabilir. Mide bulantısı kusma ve ishal, mide-bağırsak tahrişine yol açarken solunması durumunda solunum yollarını tahriş etmektedir (İqhrammullah ve ark., 2020).

1.2. Atık Su Arıtma Prosesleri

Sanayi devrimi ile hayatımıza giren yoğun üretim prosesleri çeşitli endüstriyel dallarının oluşumuna sebep olmuştur. Seri üretimlerle gelen dezavantajlardan birisi de yoğun olarak üretimin gerçekleştiği bu yerlerde uygulanan üretim süreçlerinin doğurduğu yüksek miktarda kimyasal içeren atık oluşturma problemidir. Endüstriyel üretimin sonucunda oluşan atık suların zararsız hale getirilmesi ve tekrar kullanımını sağlamak için atık su proseslerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Atık su arıtma tesisleri, çeşitli endüstri dallarının oluşması ile geniş ürün skalası ve bu ürünlerin üretimi için kullanılan suyun geri dönüştürülmesi, kirlilik yükünün azaltılması ile doğaya deşarjı veya işletmeye geri kazandırma amacını kapsar. Bu hususta belirli ihtiyaçlar dahilinde çeşitli tasarımlar barındırır. Özellikle tekstil sektöründe boya, yağ, bulanıklık, metal gibi bileşenlerin makul seviyelere kadar indirilmesi zordur. Atık suların biyolojik, kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından tekrar kullanılabilirliği ve yahut çevreye en zararsız halinde verilmesi için birçok çalışma gerçekleştirilmektedir.

Çizelge 1.3'te tekstil sanayisine ait örme kumaş ve benzerleri için işletme sonrası atık sularının içerdiği kirliliklerin ortalama deşarj değerleri verilmiştir. Bu değerler uygun parametre ölçekleri ile, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığınca oluşturulan su kirliliği kontrolü yönetmeliğine göre belirli standartlara dayatıldığı gösterilmektedir.

Çizelge 1.3. Tekstil sanayii sektörü: örme kumaş terbiyesi ve benzer işlemlere yakın olmak üzere tekstil atık su deşarj kriterleri (T.C.ResmiGazete, 31.12.2004)

Parametre	Birim	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	mg/l	400	300
Askıda katı madde (AKM)	mg/l	140	100
Amonyum azotu (NH-N)	mg/l	5	-
Serbest klor	mg/l	0.3	-
Toplam krom	mg/l	2	1
Sülfür	mg/l	0.1	-
Sülfid	mg/l	1	-
Fenol	mg/l	1	0.5
pH	mg/l	6-9	6-9
Renk	(Pt-Co)	280	260

Çok çeşitli atık su kaynaklarını arıtma ve sürdürülebilirliği için geleneksel su arıtma sistemleri kullanılmıştır. Fakat hem katı atık sahasının artması hem de geniş alt yapı tesisleri gerektirip, atık su sahasının yönetilmesinde zorluklar çıkarmıştır. Tekstil atık sularının bertarafında mevcut çevre problemleri de düşünülerek en iyi atık su muamele işlemlerinin, atık bertaraf etme yetkinliği, çamur yönetimi, etkili enerji tüketimi, işletme giderleri gibi birçok konu bakımından ele alınıp, incelenmesi gerekmektedir. Seçilen sistemler basit ekonomik, verimli ve temiz sistemler olmalıdır.

Atık suların arıtılması için 3 temel yaklaşımdan söz edilebilir. Birçok yöntemi içinde barındıran bu yaklaşımlar, fiziksel yaklaşımlar (iyon değiştirme, ısınlama adsorpsiyon, koagülasyon, membran filtrasyon gibi) kimyasal yaklaşımlar (ozonlama, fotokataliz, elektrokimyasal yollar, fenton prosesleri gibi) ve biyolojik arıtma yaklaşımları (anaerobik parçalama, aerobik parçalama) şeklinde sınıflandırılabilir (Gusain ve ark., 2019). Bunların senkronize uygulamaları veya birbirlerine karşı etkin koşullarda avantaj ve dezavantajlarıyla incelemek gerekir. Kimyasalların ve boyar maddelerin biyolojik yöntemlerle makul seviyelere arıtılması oldukça zordur. Biyolojik arıtmalarda ayrıca toksin oluşturabileceği riski ile etkin arıtma yöntemleri seçerken bu hususta yeterli olmamaktadır. Tekstil atık sularındaki zorlu renk gideriminin temiz,

ikincil kirlilik oluşturmeyen, doğa dostu ve teknolojik olan Fotokataliz yöntemini içinde barındıran ileri oksidasyon prosesleri ile etkin şekilde gerçekleştirmek mümkündür.

1.3. İleri Oksidasyon Prosesleri

1980’lerde ortaya atılan ilk geleneksel oksidasyon arıtım çalışmalarına, tuzlu su kaynaklarından temiz, arı özellikli içme suyu eldesi amacıyla başlanmıştır; fakat istenilen sonuçlar çerçevesinde tüm toksin tiplerinden arınmış, arı bir durum elde edilememiştir. Yıllar geçtikçe araştırmalar ve geliştirmeler sonucunda ileri oksidasyon prosesleri ile sudaki çeşitli organik kirleticilerin mineralizasyonu gerçekleştirilmiş ayrıca bireysel uygulama alanlarına ek biyolojik ve fiziksel arıtım yöntemlerinin dezavantajlarını gidermek amacıyla yardımcı veya ön arıtma işlemleri olarak uygulanmaya başlanmıştır (Deng ve Zhao, 2015).

İleri oksidasyon prosesleri, homojen ve heterojen olmak üzere içerisinde birçok prosesi barındırır. Bu proseslerin ana hedefi, üstün oksidasyon potansiyellerine sahip oksidanlarla gerçekleştirilen (başta hidroksil radikali, sülfat radikali) reaksiyonlar sonucu inatçı zararlı bileşiklerin mineralizasyonunu sağlamak ya da daha az zararsız hallerine kadar parçalamaktır (Babu ve ark., 2019). İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikalının organik moleküller ile reaksiyonunu genel bir şekilde ifade edecek olursak, denklem 1.1’de belirtildiği gibi yazılabilir (Mohammed ve Fansabi, 2016).



İleri oksidasyon prosesleri sahip oldukları makul reaksiyon ortam parametreleri ile ekonomik, kolay ve pratik olarak gerçekleştirilebilir. Yürütülen reaksiyonları gerçekleştirmek üzere yararlanılan itici güçlerin çeşitliliği gibi avantajları da barındırır. Bu hususta elektrik enerjisi, yapay ve doğal ışık kaynaklarından yararlanılarak yarı iletken katalizörlerin kullanımı hatta kimyasal ve ışık kaynakları olmaksızın ses dalgaları kullanılarak gerçekleştirilen sistemleri içermesi uygulama alanlarını arttırmaktadır.

Kullanılan enerji kriterlerini baz alarak sınıflandırsak; homojen sistemlerde enerji gerektirmeyen ileri oksidasyon prosesleri, alkali ortamlarda O_3 , O_3/H_2O_2 , H_2O_2 /katalizör birliklerini kapsayan seçenekleri içerisinde barındırırken, enerji gerektiren homojen ileri oksidasyon prosesleri enerji kullanımına göre, ultraviyole radyasyon enerjisi kullanılarak O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$ ve foto fenton işlemleri karşımıza

çıkabilir. Ultrasonik dalga enerjisi kullanılarak O_3/US , H_2O_2/US gerçekleştirebilirken; elektrik enerjisi kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon, anodik oksidasyon, elektrofenton gibi uygulamalar ile örnekleri çoğaltılabilecek prosesleri içine alır. Heterojen proseslerde ise fotokatalitik ozonlama, katalitik ozonlama ve heterojen katalizörler ile gerçekleştirilen süreçler, örnek olarak verilebilir (Poyatos ve ark., 2010).

Belirtildiği üzere ileri oksidasyon prosesleri çok yönlü yüksek oksidasyon kapasitelerine sahip radikaller üreten farklı sistemler kullanılarak uygulama işlemleri karakterize edilebilir.

İleri oksidasyon proseslerinde yukarıda bahsi geçen genel olarak hidroksil üretimini kapsayan çeşitli prosesler konu başlıkları altında verilmiştir.

1.3.1. Fenton bazlı ileri oksidasyon sistemleri

İlk fenton prosesleri maleik asidin fenton tarafından oksidasyon işlemine tabii tutulması ile yüzyıllar önce ortaya çıkmıştır. Fenton, fotofenton, sonofenton ve fenton benzeri uygulamalarla çeşitlenerek günümüze dek gelişme göstermiştir. Fe iyonunun serbest radikal mekanizmalarıyla katalizör olarak kullanıldığı genel denklemlerinde Fe(III)'e oksitlendiği, hidrojen peroksidin hidroksil iyon ve radikallerine indirgendiği genel reaksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilebilir (Deng ve Zhao, 2015).



Organik kirleticilerin uzaklaştırılabilmesi için ışık kaynaklarından yararlanılarak fotofenton reaksiyonları gerçekleştirilebilir (Rahmani ve ark., 2017).



1.3.2. Ozon bazlı ileri oksidasyon prosesleri

Ozon bazlı prosesler O_3 , O_3/UV , O_3/H_2O_2 , $O_3/H_2O_2/UV$, $O_3/katalizör$, $O_3/katalizör /UV$ gibi çok çeşitli olarak gerçekleştirilebilir.

Ozon, asidik şartlarda doğrudan organik bileşiklerle elektrofil olarak reaksiyona girebilirken, temel pH seviyelerinde doğrudan ozonlama ile karmaşık bir dizi reaksiyon sonucu hızla ayrışarak, hidroksil ve diğer HO_2 , HO_4 gibi radikalleri üretebilir. Üretilen hidroksil radikalleri ozonun kendisinden daha hızlı ve daha fazla organik bozunmaya yol açarak, boya içerikli tekstil su arıtımında boya bileşiklerinin oksidasyonu gerçekleştirebilir. Bu durumda ozondan hidroksil radikallerinin üretimi; ısıma, H_2O_2 ve katalizör gibi katkılarla artırılabilir (Naprednih ve ark., 2012; Pazdzior ve ark., 2019).

Katalizör olarak kullanılabilecek metaller, metal oksitler ve heterojen kompozitler radikal tipi birçok zincir reaksiyonları başlatarak birden fazla eylemle etkinlik artışına katkı sağlarken, ozonun ayrışmasını başlatmak ve hidroksil radikallerinin üretiminde etkili olabilir. Ozon tarafından aktive edilmiş katalizörler, elektron transferi reaksiyonları ile organik kirleticileri parçalayabilmektedirler.

1.3.3. Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

Fotokataliz, fotofenton işlemleri, UV radyasyon ile ozonlama, vakum altında UV radyasyon ışıması, hidrojen peroksit ilaveli UV radyasyonu gibi itici gücün foton kaynağı olduğu oksidasyon proseslerini kapsar (Pazdzior ve ark., 2019).

UV radyasyon altında hidrojen peroksit doğrudan iki hidroksil radikaline hidrolize edilebilir. Vakum altında UV fotonları tarafından su homoliz edilerek ve iyonizasyonların ardından hidroksil radikali üremesine sebep olur (E. Brillas, 2015).



Fotokataliz ise fotoaktif edilebilen yarı iletkenlerin sahip olduğu özel bant boşluğu boyunca elektronların uyarımının bir sonucu olan elektron deliği çiftlerinin ortaya çıktığı bir süreçtir. Bu foton ile uyarılmış parçacığın yüzeyinde ya da yakınında hem indirgeyici hem de oksidatif işlemleri mümkün kılar. Oluşan pozitif holler elektron donörleri ile hidroksil radikalleri üretebilir. Hidroksil radikalleri ve süper oksit anyonları organik bileşikleri mineralize eder. Metal oksitler bu alanda kullanılan çok popüler bir yarı iletken

gruptur. Dahası metal oksit ve fotokataliz mekanizmasına başlık 1.5'te ayrıntılı olarak verilmiştir.

1.3.4. Elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

Elektrokimyasal oksidasyonu genel olarak anot yüzeyinde meydana gelen hidroksil radikallerinin elektro üretimi olarak görülebilir. Fakat oksidatif türlerin oluşması doğrudan bir yol ile elektron transferi yoluyla kirliliklerin anodik oksidasyonu gerçekleşebilir. Dolaylı olarak oksidatif türlerin oluşumunda ortamda tuzların bulunması ile elde edilebilecek oksidatif türler veya suyun ayrışması ile oksijen bazlı oksidatif türler oluşabilir. Bu sayede oksidasyonlar gerçekleştirilir. Oksidatif türlerin ortaya çıkma kriterleri anot malzemesinin genel oksijen, oluşum, aşırı gerilimi olarak sıralanabilir (Barrera-Diaz ve ark., 2014).

Elektrooksidasyonla yürütülen atık su etkinliği, adsorpsiyon, membran filtrasyon, biyolojik artıma, pıhtılaştırma, UV-görünür ışınlama ilaveleri ile artırılabilir. Bir UV ışık kaynağı veya kararlı bir iletken anot ile donatılmış katalizör kaynağı ile elektrokimyasal hücrenin foto-elektrokataliz olarak da elektrooksidasyon yöntemlerinde gerçekleştirilebilir (Mais ve ark., 2019).

Elektrofenton, hidroksil ve Fe iyonlarının elektrokimyasal olarak üretilmesi ile gerçekleşir. Klasik fenton işlemlerine benzer bir şekilde fakat, elektrokimyasal olarak gerçekleştirilen fenton uygulamalarının verimliliği sono-elektro-fenton ya da foto-elektro-fenton gibi uygulamalarla genişletilerek çeşitlendirilebilir.

1.3.5. Diğer ileri oksidasyon yöntemleri ve yardımcı faktörler

İyonlaştırıcı radyasyon süreçleri, elektron demeti radyasyonu veya gama radyasyonu ile su radyolizinden dolayı hidroksil radikalleri, hidrojen atomları ve hidratlanmış elektronlar gibi indirgeyici türler üretir. Yeterince verilen dozlarda kirleticileri tamamen ayrışmasına yol açabilir fakat tam mineralizasyonun sağlanabilmesi

için verilmesi gereken radyasyon dozlar çok fazla olabilir. Bu süreç ekonomik kılmayabilir. Bu nedenle kirliliklerin biyolojik olarak bozunabilirliğini desteklemek adına diğer ileri oksidasyon işlemleri ile kullanılabilir.

Kavitasyon, sıvılardaki gaz ve kabarcık oluşumunun büyütülerek ani çökmesi ile son derece yüksek sıcaklık ve basınca sahip aktif kızgın etkin noktanın oluşmasına dayanır. Bu durum suyun ayrışmasını ve reaktif oksitleyici oluşumunu destekler ve diğer ileri oksidasyon prosesleriyle birlikte kullanımına alternatif oluşturur. Atık su iyileştirmesine titreşimli kavitasyon (ultra veya işitsel ses dalgaları), hidrodinamik kavitasyon gibi yöntemleri beraberinde doğurur.

Ultrasonik ışınlama (US), fotoliz, yarı iletkenler ile kataliz gibi durumlarda birleştirilebilir. Heterojen kataliz ile US, katalizörde pozitif delikler ve serbest radikalleri üretilmesi için enerji kaynağı görevini görür. İkinci kavitasyon etkisi sonolüminesans etkisine yol açar, hidroksil radikallerini üretmek için uyarılan katalizör geniş bir dalga boyunda ışıma yapar. Aynı zamanda ultrosonik dalgalarla birlikte kullanılan katalizörün temas yüzeyi devamlı temiz kalacağından bir dahaki kullanıma işlem gerektirmez reaksiyonlar için yüzey hazır kalır. Ayrıca US, katalizörün ayrışmasını yol açarak yüzey alanının artmasına ve devamında çözelti fazı ve katalizör arasında kütle transferinin hızlanması ile katalitik performansın büyümesine yol açar.

Hidrodinamik kavitasyon, etkinliği süperoksit ve ozon fenton süreçleri gibi beraber kullanıldığında etkinlik artışı gözlemlenebilen, endüstride ultrosonik ışınlama yöntemine kullanım kolaylığı sebebiyle bir alternatif olarak gösterilebilmektedir. Çünkü bu tür prosesler benzer bozunma mekanizmasına (yani kirletici molekül üzerinde OH radikallerinin üretilmesi ve takip eden reaksiyonlara) sahiptir.

1.4. Nanoteknoloji, Nanomateryaller ve Üretim Yöntemleri

Nanoteknoloji, gelişmiş işlevsel özelliklere sahip nanoboyutta etkin malzemelerin geliştirilmesi ve uygulanması konusıyla bilimsel, endüstriyel ve ticari zorluklara çözümler sunan ve iyileştiren bir teknolojidir. Kimyasal bileşenlerine göre nanomateryaller inorganik (metal, metal oksitler) ve organik (karbonlu polimerik yapılar)

olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılırken, organiklerin işlevselliği ve inorganik maddelerin iyi stabiliteleri gibi avantajlı özelliklerinden dolayı hibrit yapılar da meydana getirilebilmektedir.

Ortaya çıkan yeni teknolojilerde olduğu gibi nanoteknoloji uygulamaları da insan sağlığını doğrudan ilgilendiren potansiyel sağlık uygulamalarının gelişimi, kullanımını kapsayan ve çevreyi tehdit eden tehlikelerin aleyhine olacak bir teknolojidir. Elektronik, gıda, tıp, çevre bilimleri, bilgi teknolojileri gibi birçok alanda uygulamalar içerir. Genişletilmiş olarak Çizelge 1.4'te nanoteknoloji ile sağlanan avantajların bütünü oluşturulan uygulama dalları gösterilmiştir.

Çizelge 1.4. Nanoteknoloji uygulama alanlarını barındıran çeşitli uygulama teknikleri (Chavali ve Nikolova, 2019)

Teknik	Genel Uygulama Alanları
Yaş Teknikler	• Biyo-materyaller ve dokularda nanoteknoloji • Biyo-görüntüleme, biyo-algılama, biyo-analitıklar • Nanoteşhis koyma • Nanoterapi • Farmasotikler • Kozmetik • Çevresel koruma ve iyileştirme
Kuru Teknikler	• Bilgi süreci aktarımı ve depolama • Elektronik optoelektronik, fotonik uygulamalar • Sensörler • Gıda paketleme • Pigmentler, koruyucu gözlükler, tekstil
Hesaba dayalı (Kompütasyonel) Teknikler	• Başlangıçtan itibaren veya yarı deneysel işlemler • Optimizasyon ve öngörülebilirlik uygulamaları

Nano materyallerin üretimi göz önüne alındığında genel olarak kabul edilen iki tür yaklaşım vardır. Bu yaklaşımlardan biri, 'bottom-up' olarak adlandırılan aşağıdan yukarıya olan atomik ve moleküler temel yapı birimlerini daha büyük kararlı yapılara birleştirmek amacı ile gerçekleşir. Bu yaklaşımla atom ve moleküler yapılar hiyerarşik bir nano kompleks içinde düzenlenir. Diğer bir yaklaşım ise 'top-down' olarak adlandırılan makroskobik yapılarla, oluşum sürecini dışardan kontrol ederek nano yapıların aşağıdan yukarıya oluşumu gerçekleştirilir (Gürmen ve Ebin, 2008).

Çizelge 1.5. Nano boyuta sahip malzemelerin, üretiminde kullanılan bazı yaklaşım teknikleri (Chavali ve Nikolova, 2019)

Yukarıdan Aşağıya yaklaşım	Aşağıdan yukarıya yaklaşım
Seri-nano İşleme	Fiziksel Yöntemler
	CVD, PVD, MBE, PLD, ALD, İyon-implansyon, sprey proliz
Parçalara Ayırma	Kimyasal Yöntemler
Nano öğütme, elektro erezyon ile işleme	Birlikte çöktürme, sol-jel, kimyasal indirgeme, sono ve fotokimyasal, elektrokimyasal, mikroemülsiyon, solvotermal, levha/kaplama
Litografi	Biyolojik Yöntemler
Optik, UV, x-ışınları, lazer vb.	Bitkiler, bakteriler, mantarlar, maya köpüğü, algler, biyomoleküller

Bilimsel çalışma alanlarında ve mühendislik uygulamalarında malzemelerin küçültülüp etkinliklerinin değiştirilmesi veya artırılması durumu, ayrıcalıklı ürünlerin ortaya konmasına yol açmıştır. Bu hususta farklı konfigürasyonlara sahip, atomik veya moleküllerin oluşturdukları malzemeler (genellikle 100 nm altı boyutlandırılmış malzemeler) barındırdıkları eşsiz fiziksel, kimyasal ve elektronik özelliklerin yönlendirilmesiyle verimli, gelişmiş birçok malzeme türlerini ortaya çıkartmıştır.

Sentez aşamalarının en büyük önemi, elde edilecek nano boyutlu malzemelerin, sentezinde performansını arttıran birçok seçenekler bütününe sahip olunması avantajıdır. Nanometrik malzemede boyutun azalması ile elektronik yapı oldukça değişiklik gösterebilir. Genellikle boyutları 100 nm üzerinde olan yığın yapıların, kuantum sınırı kabul edilen 100 nm boyutlarının altına düşüldükçe sahip oldukları ‘sürekli bant yapısı’ değişir, enerji seviyeleri ‘Bohr uyarma yarıçapının’ altına düştüğünde sahip oldukları enerji düzeyleri yeni bir anlam kazanır. Yani, boyut olarak küçülen yarı iletkenlerden örnek verecek olursak sahip oldukları boyutsal alan ile bant aralıklarının değişimi gerçekleşir. Bu da malzemenin yeniden tanımlanmasına olanak sağlar.

Sentez yöntemleri, en azından bir boyutta 100 nm’den küçük olan, 0D (nanotanecikler), 1D (nanotel nanoçubuk ve nanotüp), 2D (ince filmler), 3D nanokompozitler nano yapı dizilimlerinin oluşturulmasına olanak sağlar (Durmuşoğlu). Nanoyapıların morfolojik özellikleri ve büyüklüğü tamamıyla sentez stratejilerine bağlıdır. Bu nedenle arzu edilen malzemeye ulaşmak için uygun sentez metodunun ve

optimum koşullarının belirlenmesi çok önemlidir. Nanoboyutlandırılmış malzeme çeşidi sınıflandırmalarında karşımıza çıkan metal oksit yapılar ve bunlara dayanan kompozitler çok yönlü sentez seçenekleri kullanılarak farklı bağ ve farklı kristal yapılar oluşturulabilir. Bunlara dayanan termal kimyasal reaktifte, manyetik, optoelektronik ve katalitik niteliklerinin üzerinde farklı uygulama alanlarına yönelik değişiklikler gerçekleştirilebilir.

Metal oksit nano yapıların sentezinde kullanılan bazı kimyasal sentez türleri şunlardır; Birlikte çöktürme, sol-gel, fiziksel veya kimyasal buhar biriktirme yöntemleri, hidrotermal, mikroemülsiyon, sprey piroliz (Gürmen ve Ebin, 2008).

1.4.1. Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal sentez, yüksek buhar basıncı ve yüksek sıcaklıktaki çözeltiden nano ve mikro boyutlarda, kaliteli kristal partiküllerin üretimine dayanır. Tekniğin özü, uygun reaktiflerin, sulu veya susuz çözeltilerde, içi teflon kaplı dışı çelikten oluşan otoklav adı verilen özel kaplarda, kaynama noktasının üzerinde bir sıcaklığa 10 dk. ve 48 sa. arasında değişiklik gösteren bir süre boyunca ısıtılmasına dayanır (Dontsova ve ark., 2019).

Sentezde inorganik veya organik metal oksit tuzlarının, su veya değişken bir çözücüde içerisinde çözeltileri, öncül olarak kullanılabilir. Ana işlem parametrelerinin kontrolü (sıcaklık, basınç ve süre) metal oksit nanoparçacıklarının özelliklerinin kontrolü için geniş bir olanak tanır.

Parametrelerin değişkenliğine bağlı olarak metal oksit parçacıklarının nanotel, nano iğne, nanorodlar gibi değişik morfolojilerde üretimine imkân sağlar. Yüksek derece monodispersli partikül üretme olanağı ile metal oksitlerin yanı sıra kompleks oksitler, katı çözeltiler ve kompozit oluşturmak için basit ve verimli bir olanak sunar (Malwal ve Packirisamy, 2018).

Tekniğin başlangıç materyallerindeki avantajlarından biri oda veya düşük sıcaklıklarda çözünmesi zor olan öncüllerin kullanılmasıdır. Erime noktalarında stabilite göstermeyen kristal yapılar veya kaynama noktalarına yakın yüksek buhar basıncına sahip malzemelerin nanoyapılarının oluşturma imkânı sunar.

Ayrıca reaksiyonlar kapalı bir sistemde gerçekleştirildiğinden, reaksiyon ortamı olarak çevre dostudur. Fakat hidrotermal sentezde kullanılan otoklavların yüksek basınç, sıcaklıklara ve geniş pH değerlerine dayanıklı malzemelerden üretilmesi gerekmektedir.

Enerji sarfiyatının da yüksek olması göz önünde bulundurulması gereken faktörlerden biridir (Kulkarni, 2015).

1.4.2. Kimyasal çöktürme sentez yöntemi

Bilinen en eski sentez yöntemlerinden kimyasal çöktürme yöntemi, makro ve nano boyutlarda metal oksitlerin elde edilmesi için kullanılabilecek basit ve ticari olarak ölçeklendirilmesi kolay olan bir yöntemdir.

Belirli bir reaksiyon rota stratejisi altında sentezlenen türler, genellikle doymuş koşullar altında çözünmeyen türlerdir. Yöntem, arzu edilen katyonu içeren çözeltiye, bir çöktürme ajanının (anyon ya da ligant) ilave edilmesi işlemi ile başlar. Eğer çöktürücü ajanın çözeltide sentezlenmesi durumu olursa yöntem homojen kimyasal çöktürme adını alır.

Çözeltide tek katyon bulunması durumunda direkt çöktürme gerçekleştirilirken çoklu katyon durumlarında birlikte çöktürme gerçekleştirilebilir. Çöktürme ajanının ilave edilmesi aynı anda çekirdeklenme, büyüme, irileşme ve yığılma işlemleri sıralı olarak beraberinde getirir. Oluşan çökeltiler süzme, kurutma ve fırınlama işlemlerine tabii tutulur (Guo ve ark., 2017).

Katyon olarak bir metal tuzu çözeltisi kullanılabilirken, anyon ve ligant sağlayıcı olarak KOH, NaOH, üre vb. kullanılabilir (Gawande ve ark., 2011). Çekirdeklenme ve büyüme sürecinde çok sayıda oluşan küçük parçacıkların boyut ve morfolojik özelliklerini belirleyen çok önemli aşamalardır.

Sentez hızlı hazırlığı, verimli ve düşük enerji sarfiyatı nedeni ile ekonomiktir. Parçacık boyutu ve kompozisyonlarının kolay kontrolü avantaj sağlar. Fakat aynı üretimin tekrar edilebilirliği güç, nanoyapıların tekdüzeliğinin zorlu kontrolü ve ürünün kolay safsızlık barındırabilme handikabı ile farklı çökelme hızlarına sahip reaktanlarının kullanımı bu yöntem için uygun olmayabilir (Malwal ve Packirisamy, 2018).

1.4.3. Sol-jel sentez yöntemi

Sol-jel sentez metodu başlıca metal oksit, metal oksit camları ve yüksek kaliteli seramik malzemelerin fiber, film ve partikül gibi formların nanometrik düzeyde ve yüksek saflıkta elde edildiği evrensel bir sentez yöntemidir.

Sentez, sol ve jel adı verilen iki bileşen oluşumu üzerine kurulu reaksiyon dizilerini barındırır. Sol jel işleminde koloidal süspansiyonda sol; sıvıdaki katı parçacıkları, jeller ise gözenekleri sıvı (ya da sıvı içeren polimerler) ile dolu parçacık ağını oluşturur (Dontsova ve ark., 2019).

Sentezlenecek malzemelerin eğilimlerine göre seçilen bir kimyasal ön başlatıcının su ile karıştırılarak hızla hidrolizi gerçekleştirilir. Hidroksillenmiş monomerler, tam polimerizasyon ve büyüme ile devamında yoğunlaşma işlemi sıvı sol fazının, üç boyutlu ıslak jel fazına dönüşmesi ile sonuçlanır. Elde edilen jeller genellikle kısa süreli bir aşamasına tabi tutulur. Kurutma moduna bağlı olarak kserojel veya aerojele dönüştürülür (Kulkarni, 2015).

Başlangıç kimyasalları alkaloidler ve metal tuzları seçilebilir. Prosesin yürütüldüğü pH değerleri, ön başlatıcının konsantrasyonu, türü ve çeşidi katkıların kimyasal bileşimleri, viskoziteleri, oranları, reaksiyon süreleri, kurutma türü ve sıcaklığı gibi faktörler sistematik çalışmada elde edilen ürünün homojenliği, güçlü ağ yapısı, yüzey tanecik morfolojisini, gözenek yoğunluğunu jelin mekanik özelliklerini geçirgenlikleri gibi birçok özelliği kontrol etme imkânı sunar.

1.4.4. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, kolay buharlaşabilen malzemelerin öncül olarak kullanıldığı, gaz fazlarının bir reaksiyon oda ortamına nakledilerek bir tür uyarma işlemiyle parçalanması sağlanır.

Sistem içerisinde kullanılan ısıtılmış bir substrat yüzeyinde veya yakınında meydana gelen bir dizi reaksiyon işleminin sonucunda ortaya çıkan çözünmeyen genelde oksit, nitrür, karbür nanoparçacıklarının sentezinde kullanılıp aynı zamanda kristal veya amorf yapıdaki malzemelerin ince film, toz, tel gibi formlarda oluşturulduğu veya monolitik parçaların makro ölçek ve mikro boyutlarda elde edildiği bir prosestir.

Çok yönlü ve geniş boyut skalasında malzeme üretimi CVD sisteminin tasarımını pek çok yönden etkilemektedir. Sistem genel olarak gaz kaynağı ve dağıtma kontrol ünitesi, geometrisi işletim şartlarına göre değişen biriktirme reaksiyonlarının gerçekleştirildiği bir reaksiyon haznesi, biriktirme sıcaklığı kontrol ünitesi, toplam akış ve gaz basıncı kontrol ünitesi, vakum pompası, reaktant geri dönüşüm ve toplama haznesi veya gaz yıkayıcı gibi bazı temel ekipmanlara sahiptir (Carlsson ve Martin, 2010).

CVD sisteminde öncül olarak kullanılan malzemelerin tiplerine göre metal-organik CVD, aerosol destekli, direkt sıvı biçimde (sıvı veya katı uygun bir çözücünde çözündürülür) veya hem öncü gazın ayrışmasını hem de katı bir kaynağın buharlaşmasını içeren kimyasal buhar biriktirme gibi yöntemleri mevcuttur. İşlem, zorlanmış konveksiyon yoluyla reaksiyon bölgelerine biriktirme reaktantların taşınması ile başlar. Burada taşıyıcı inert gazlar olabilir. Bileşiklerin indirgenmesi için uyarıcı gazlar da taşıyıcı gazlar ile kullanılabilir (Benelmekki ve Erbe, 2019).

Proses içerisinde gerçekleşen reaksiyonları başlatmak veya hızlandırmak için CVD yöntemlerini niteleyen çok farklı enerji kaynakları kullanılır. Bu enerji kaynakları yüksek frekanslar, sıcak filamanlar, lazer indükleme veya ısıtma lambalarını kullanarak hızlı bir şekilde ısıtma, lazer ya da mikrodalga plazma destekli olarak gerçekleştirilebilir. Genellikle proses koşullarında yüksek sıcaklıklar kullanılmaktadır. Sistem basıncı ise atmosferik, yüksek vakumlu veya düşük basınçlarda gerçekleşebilir (Hamedani ve ark., 2016).

Reaktantların difüzyon yoluyla substrata taşınması, yüzeye adsorpsiyonu kimyasal birikimi, yüzey göçü, yerleşme ve son olarak yan ürünlerin substrat yakınından uzaklaştırılması gibi sıralı aşamaları kapsar. Substrat malzemesi, substrat sıcaklığı, gaz difüzyon sabitleri, büyüme sıcaklığı gibi faktörleri göz önüne alınarak karmaşık substratlarda bile ince filmlerin tam kristal birikimini en avantajlı şekilde kontrol etme imkânı sunar.

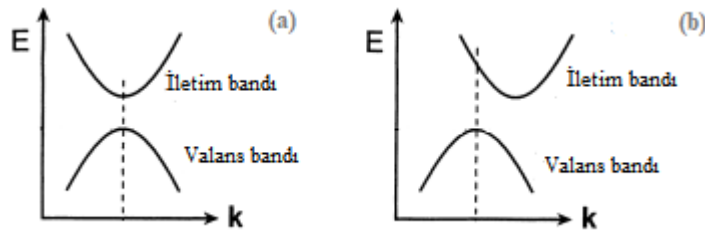
1.5. Yarı İletken Metal Oksitlerin Elektronik Yapıları ve Fotokatalitik Mekanizması

Yarı iletkenler, hizalanmış atomlarının üç boyutlu olarak dizilmesiyle oluşmuş kristalin yapılardır. Bir malzemenin elektronik yapısı kuantum mekanik özellikleriyle desteklenen tekli atomlarının kombinasyonlarının belirlediği bir durumdur. Kristalin yarı iletkenler atomlardaki enerji seviyeleri, birbirinden farklı ve belirli olarak yasaklı enerji (bant boşluğu) ile ayrılmış, geniş bantlı enerji durumları ile karakterize edilir. Sahip oldukları yasaklı bölge aralığının aşağısında bulunan elektronlar ile dolu bant valans (değerlik) bandı ve yasaklı bölge aralığının üst durumunda bulunan tamamen boş

durumunda olan bant ise iletim bandı olarak adlandırılır. İletim ve değerlik bandı arasındaki enerji farkı aralığı, bant boşluğu olarak nitelendirilir (Alharbi ve ark., 2015).

Yarı iletken materyallerin sahip oldukları özellikleri anlamak için bu materyallerde mevcut kimyasal bağ yapılarının oluşumunu ve bant boşluğu yapısını anlamak gerekir. Bağlanma, kristal yapıda yer alan atomik orbitallerin birbirinin üstüne binmesi ile oluşur. Bu süreç kristal yapıda gruplanan birkaç moleküler orbitalle sonuçlanır. Eğer valans bandı tümüyle elektronlarla tamamlanmış ise bant boşluğu oluşmaz ve materyal, metal adını alır. Bir metalde iletim ve valans bantları üst üste gelmiş durumda bulunur. Eğer valans bandı tamamı ile elektronlarla kaplanmış, bant boşluğu değeri 0 ve 5 eV arasınca uzanan bir boşluğa sahip ise materyal yarı iletken olarak adlandırılır. Genellikle 5 eV'tan daha büyük bir bant boşluğuna sahip yapılar ise yalıtkan olarak adlandırılır (Alharbi ve ark., 2015).

Yarı iletkenler bant konumlarına göre indirekt ya da direkt olarak sınıflandırılabilir. Şekil 1.4'te görülen dalga vektörüne (k) karşı enerji (E) grafiğinde yarı iletkendeki valans bandın maksimum noktası ve iletim bandının minimum noktası aynı doğrultuda bulunması direkt bant boşluğuna sahip yarı iletkenleri doğurur. Bu noktalar aynı doğrultuda bulunmadığı durumlarda yarı iletken indirekt bant boşluğuna sahip olmuş olur. Sahip oldukları bu bant boşluğu tipleri yarı iletkenlerin sahip oldukları optik özellikleri oldukça etkiler (Sparavigna, 2014).



Şekil 1.4. Yarı iletkenler elektronik bant yapıları; (a) direkt bant aralığına sahip yarı iletken bir katı, (b) indirekt bant aralığına sahip yarı iletken bir katı

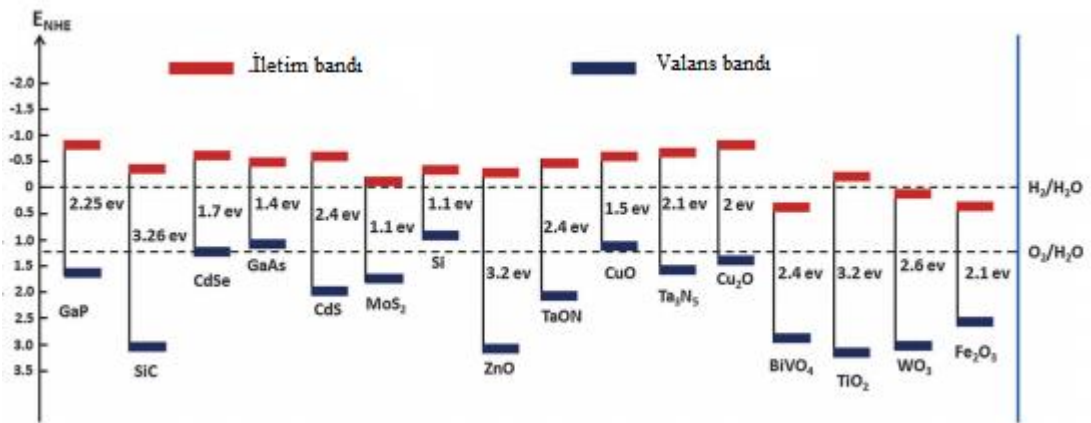
Metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanların bant aralığını açıklayarak su ayırıştırıcı özellikler için yarı iletkenlerin kullanımını açıkça görmek mümkündür. Sadece bantların mevcudiyeti ile iletim mümkün olmayabilir. İletimi mümkün kılan bantların kısmen de olsa doldurulmuş hali ile gerçekleştirilebilir.

Organik kirleticilerin parçalaması için malzeme girdisi olarak yüksek aktiviteli yarı iletken metal oksitler, güneş enerjisinin verimli kullanılması hususunda gelecek

sürdürülebilir enerjide eşsiz özelliklerini bir araç olarak kılar. Metal oksitlerin yüksek kuantum verimliliği, yüksek stabilite özellikleri, uygun bant dizilim özellikleri, biyouyumlulukları, ışık enerjisi ile uyarıldıklarında yük taşıyıcıları üretebilme kapasiteleri, yarı iletken metal oksitlerin fotokatalitik uygulamaları için kapsamlı bir incelemeye gidilmesine sebep olmuştur (Chang ve ark., 2018).

Fotokatalitik işlemlerde istenilen en önemli özellikler; efektif kullanışlı bir bant aralığı, uygun morfoloji, yüksek yüzey alanı, stabilite ve tekrar kullanılabilirliktir. Bu özelliklere sahip vanadyum, krom, çinko, nikel, kalay, titanyum, seryum gibi metallerin oksitleri organik substratları oksitleyebilen, pozitif deliklerin oluşumu ile bir yük ayırma işlemini başlatan ışık Emilimi özellikleri ile birincil fotokatalitik süreçlerin gerçekleştirilmesine olanak sağlar.

Bu heyecan verici süreçler için literatürde bildirilen birçok fotokatalizör vardır. TiO_2 , ZnO , WO_3 ve SnO_2 , Fe_2O_3 , NiO gibi metal oksitlerin sahip oldukları elektronik yapılar ile kirleticilerin biyolojik olarak bozulabilir bileşiklere ayrıştırılması ve sonuçta bunların CO_2 ve H_2O gibi zararsız veya daha az zararlı uçucu bileşenlere minareelize etme yetenekleri kanıtlanmıştır (Hamrouni ve ark., 2013). Çeşitli yarı iletken fotokatalizörlerin NHE ile ilişkili bant eşiği boşluk değerleri Şekil 1.5'te gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Bazı yarı iletkenlerin pH 0 değerinde ortalama bant boşluğu enerjileri (Gedamu ve ark., 2016)

Bir yarı iletken fotokatalizörün, bant boşluğundan daha büyük veya eşit enerjiye sahip foton ile uyarılırsa valans bandındaki elektronlar, iletim bandına uyarılarak arkalarında pozitif yüklü holler oluşturur. Bu olay, sonuç olarak elektron-hol çiftlerinin üretilmesini sağlar. Elektron-hol çiftlerinin bir kısmı ısı ya da radyasyon yayılımı ile serbest kalır veya yeniden birleşebilirken az sayıda taşıyıcı reaksiyon bölgesine göç eder.

Fotokatalizörlerin foton enerjisi uyarımı ile gerçekleşen bir dizi redoks reaksiyonları yarı iletken fotokatalizörlerin bant eşiklerine doğrudan bir ilişki ile bağlıdır. Örneğin substratın etkili ayrışmasının gerçekleşebilmesi için iletim bandının daha yüksek bir negatif potansiyelde konumlanmış olması gerekir. Aynı şekilde valans bandı, O_2/H_2O oksidasyon potansiyelinden daha yüksek pozitif bir potansiyelde konumlanmış olması gerekir (Kong ve ark., 2018).

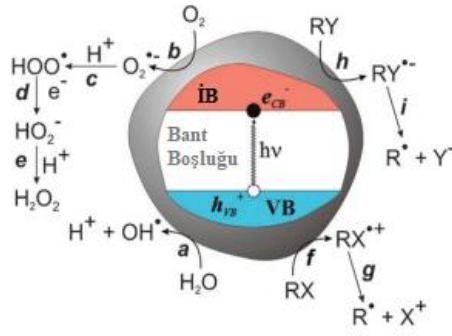
Göç eden elektronların ardında kalan pozitif yüklü holler, yarı iletken fotokatalizöre absorplanmış su moleküllerini oksitler ve en reaktif oksijen türü OH radikalleri üretilir. Kirlilikler için gerekli parçalanmayı sağlayacak hidroksil radikalleri ortamda serbest radikaller oluşturur. Bu radikaller bir dizi reaksiyon gerçekleştirir. Ve organik kirliliklerin parçalanması sağlanır. Aynı zamanda ortamdaki elektronlar, süper oksit anyonlarını oluşturmak için ortamdaki oksijeni indirgeyebilirken oluşan anyonlar ile oksidatif reaksiyonlarda oluşan ara ürünlerle reaksiyona girer. Güçlü yükseltgenlerde ortamdaki elektronlarla indirgenerek reaktif radikallerin oluşumunu sağlar (Rueda-Marquez ve ark., 2020).

1.6. Fotokataliz

Fotokatalitik bir sistemde tipik kataliz sisteminde kullanılan katalizörün, burada ışık ile aktifleşebilen, fotoaktif bir madde olma özelliğine sahip katalizör olması fotokataliz süreçlerine ismini verir.

Fotokatalizör, ışığı absorplayabilen reaksiyon katılımcıların kimyasal dönüşümlerini sağlayan, elektron-delik çifti üretebilen ve bu etkileşimlerin her döngüsünün ardında kimyasal bileşimini yeniden üretebilen malzemeler olarak tanımlanır.

Fotokataliz uygulamaları reaksiyon ortamına göre, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılabilir. Homojen fotokataliz reaksiyonları, fotokatalizör ve reaktantın tek fazda bulunması durumuyla gerçekleştirilen reaksiyonlarla sınırlandırılır. Heterojen fotokataliz sistemleri, fotokatalizörün yüzey ve ara yüzeyinde katı/sıvı, katı/gaz, gaz faz, saf organik sıvı faz veya sulu çözeltilerin bulunduğu ortamlarda gerçekleşen reaksiyonların oluşturduğu sistemler olarak tanımlanabilir (Ameta ve ark., 2018).



Şekil 1.6. Uyarılan fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşebilecek reaksiyonlar

Başlık 1.4'te yarı iletkenlerin elektronik yapılarının bahsedilmesi doğrultusunda bir foton tarafından uyarılmış elektron çiftleri, ortamda bulunan su ve oksijenin etkisiyle ana reaksiyonları gerçekleştirirler. Fotobozunma işleminde en aktif olan OH radikalleri (Şekil 1.6 (a) yolu); suyun, pozitif holler tarafından parçalanması sonucu elde edilir. Diğer yandan ortamdaki moleküler oksijenin uyarılmış elektronlar tarafından indirgenmesi süper oksit anyonlarını oluşturur (Şekil 1.6 (b) yolu). Bu hidrojen peroksit kaynağıdır. Sudan gelen hidrojenin, süper oksit anyonlarını protonlaması sonucu perhidroksit radikalleri (Şekil 1.6 (c) yolu) oluşur ve daha fazla indirgenerek hidrojen peroksit daha da düşürülen anyon hali meydana gelir (Şekil 1.6 (d) yolu). Bir hidrojenin daha katılması ile sonunda hidrojen peroksit (Şekil 1.6 (e) yolu) elde edilir. Katalizör yüzeyinde adsorbe edilmiş kirleticilerin parçalanması ise oksidasyon ve redoks potansiyellerine göre ya radikal katyonun oluşturulması (Şekil 1.6 (f) yolu) ya da radikal anyona indirgenmesi (Şekil 1.6 (h) yolu) gerçekleşebilir ve devamında parçalama işlemleri Şekil 1.6 g ile i yollarında görüldüğü üzere anyonik, katyonik ve radikal türlerin ayrışması ile devam etmektedir (Ravelli ve ark., 2008).

Bu sayede heterojen katalizörlerin yüzey ve yüzey yakındaki gerçekleşen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları ile suların veya değişik yüzeylerin temizlenmesi, gaz kirliliklerinin ve kötü kokuların katalitik giderilmesi, yüzeylerde bakteri ve mantar gibi oluşumların engellenmesi gibi birçok alanda farklı amaçlara yönelik hizmetlerde kullanım olanağı sunmuştur.

Fotokatalitik sistemlerde heterojen fotokatalizörlerin gerçekleştirdiği bu denli uygulamalar çevresel iyileştirme çalışmalarında doğrudan umut verici seçenekler olarak görülmektedir. Etkili bir fotokatalitik süreç için fotokatalizör seçimi çok önemlidir.

Sürece uygun fotokatalizör kullanımı süreci en iyi şekilde sonlandırmaya itecektir. İdeal bir fotokatalizörün sahip olması gereken özellikler şunlardır (Neatu ve ark., 2014).;

- Yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi için düşük partikül boyutu ve yüksek yüzey alanına sahip olmalı
- Homojen durumda tekli yapı ve kristalin materyal olmalı,
- Yüksek etkinlik için geniş dalga boylarında ışık absorpsiyonu ve bu hususta kontrol edilebilir, etkili bir bant boşluğuna sahip olması,
- Düşük rekombinasyon olasılıklarıyla etkili yük ayrımı gerçekleştirebilmesi,
- Kimyasal reaksiyonları mümkün kılabilmek adına yük ayrımı işlemleri için uzun bir yarılanma ömrüne sahip olması,
- Etkili bir fotokatalitik süreç için istenilen substrat ile uygun kimyası ve seçilimli davranışı
- Ucuz, kolay sentezlenebilir ve toksin özelliğe sahip olmamalıdır.

1.6.1. Fotokatalitik aktiviteye etki eden faktörler

Bir fotokatalitik sistemin en etkin şekilde yürütülmesini sağlayan optimum koşulların belirlenmesinde etkili başlıca parametreler fotokatalizör miktarı, katalizörün kristalin yapısı, katalizör boyutu ve yüzey özellikleri, fotokatalizör katkıları veya çeşitli malzemelerle birlikte kullanımları, ışık yoğunluğu, ısınlanma süresi, başlangıç pH ve sıcaklık değerleri, çözeltide çözünmüş oksijen miktarı, kirliliklerin doğası ve konsantrasyonları şeklinde sıralanabilir (Gnanaprakasam ve ark., 2015).

Sabit diğer parametreler dışında fotokatalizör miktarının artmasıyla reaksiyonda yer alacak yüzey alanının çokluğu ve aktif bölgelerin artışı ile akabinde üretilen reaktif radikallerin sayesinde fotokatalitik reaksiyon hızlandırabilir. Fakat optimum koşulların üzerinde bir fotokatalizör artışı kirlilik ortamında kümeleşme oluşturabileceğinden dolayı, ışığın çözelti üzerindeki nüfus derinliğinin azalması ve etkinliğini düşürmesi fotokatalitik bozunma hızında düşüşe yol açabilir. Fotokatalizör miktarının yetersiz geldiği durumlarda ise bozunma hızı azalır. Katalizör partikül boyutu ve yüzey

morfolojisi gelen fotonun yüzeye çarpma oranını etkileyeceğinden fotokatalitik reaksiyon hızında değişime sebep olabilir (Reza ve ark., 2017)

Fotokatalizörlerin substrat adsorpsiyonunu miktarı, ara yüzey yük aktarım hızı ve ışık absorplama kapasitelerinin geliştirilmesi gibi istekler üzerine fotokatalizörlerin ametaller, organik bileşikler veya yarı iletkenlerle birlikte kullanılması veya katkılanması arayışına gidilmiştir. Fotokatalizörlerin etkinliğini arttırmak için uyarılmış elektron-hol çiftlerinin rekombinasyonunu engelleyerek düşük enerjili fotonların katalizör üzerinde etkinliğini arttırmak için bant aralığı modifikasyonları da bu sayede gerçekleştirilebilir.

Başlangıç pH değerleri veya pH değişimleri, fotokatalizör yüzey yükü adsorpsiyon davranışını etkiler. Substrat ve fotokatalizör arasındaki uyumlu elektrostatik çekim kuvveti, substratın fotokatalizöre kuvvetli olarak nüfus etmesini sağlar. Bu nedenle katalizör yüzey yükü, kirleticilerin ve bunların farklı pH değerlerine sahip reaksiyon aktiviteleri, birbirleri ile ilişkili olarak göz önünde bulundurulması gereken bir konudur (Azeez ve ark., 2018).

Fotokatalizörlerin doğası gereği foton kaynakları ile olan ilişkisi çok önemlidir. Maruz kaldıkları ışınlanma süresi ve uygulanan ışık yoğunluğunun etkisi birçok açıdan ele alınabilir. Düşük ışık yoğunluğu fotokatalizör için sınırlayıcı bir etkidir. Işık yoğunluğu arttıkça uyarılan katalizör yüzeyi reaktif radikallerin oluşumunu teşvik eder. Fakat birim alana etki eden mW optimum değeri aşıp arttırılmaya devam ettirildiğinde istenmeyen elektron-hole rekombinasyonları artabileceğinden fotokatalitik süreci olumsuz etkileyecektir. Işınlama süresi içerisinde geçen devamlı sürede, oluşacak ara ürünlerin, substrat ile bozunma rekabeti içerisinde girmesine ve fotokatalizör yüzeyin deaktivasyonu göz önünde bulundurulmalıdır. Hızlı bir cevap, düşen kinetik ile devam edebilir. Dolayısıyla ışınlama süresi ile reaksiyon hızı yavaşlayabilir. Işık yoğunluğunun aşırı olduğu durumlarda ortam sıcaklığının artışı gözlemlenebilmektedir. Genellikle fotobozunma reaksiyonları 20-80 °C aralığında gözlemlenirken sıcaklığın gerekenden fazla olması yük taşıyıcıların rekombinasyonunu artıracaktır (Saravanan ve ark., 2017).

Belirli kirleticilerin fotokatalitik bozunma hızı, sahip oldukları niteliğe, konsantrasyonuna ve su matrisindeki diğer kirleticilere bağlıdır. İçerdikleri kimyasal yapı ve konsantrasyon bozulma performansını etkiler. Ayrıca kirliliklerin fotokatalizör yüzeyine etkili bir şekilde yapışması çözeltilerden kirleticilerin uzaklaştırılması için daha etkili olacaktır. Kirleticinin içerdiği gruplar fotokatalizör arasında elektron çeken nitelikte olması fotokatalitik aktiviteyi daha olumlu etkileyecektir. Atık suda bulunan istenmeyen inorganik iyonlar da fotodeaktivasyona sebep olabilir. Zn, Mg, Fe, Cl, Cu, SO₄, CHO₃

gibi iyonlar fotokatalizör yüzeyine emilebilir ve fotokatalizör yüzeyinin kirlenmesine sebep olurlar (Kumar ve Pandey, 2017).

Fotokatalitik süreçte fotokatalizör miktarına oranla kirletici konsantrasyonunun düşük olması katalizör yüzeyinde adsorbe edildiği miktarı etkiler. Sabit katalizör miktarı durumunda artan kirlilik ise reaktif radikallerin belirli bir süre sonra sabitliği ve substrat molekülleri arasında düşük çarpışma daha az molekülün serbest radikalle reaksiyona girmesine sebep olur. Substrat miktarı katalizör üzerinde aktif ilgili bölgelerin sayısı ile optimize edilmelidir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Araştırmacılar, endüstriyel üretimlerin sonucu hayatımızın bir parçası olan endüstriyel atık sulardaki kirliliklerin gideriminin en etkili şekilde gerçekleştirilebilmesi için ve çeşitli çevresel problemlerin çözülmesi üzerine sayısız araştırma ve geliştirme yürütmüşlerdir.

Atık sularda bulunan boyar madde kirliliklerinin gideriminde kullanılacak çağdaş bir yaklaşım olan fotokatalitik çalışmalar, bugünkü temellerini (1972)'de Fujishima ve Honda'nın TiO_2 fotokatalizörleri kullanılarak suyun fotokatalitik ayrıştırılması işlemlerini gerçekleştirmesi ile almıştır. Zaman ilerledikçe fotokatalitik süreçler, sahip olduğu avantajların görülmesi ve nano teknolojik öncüllerin potansiyeli ile birleşmesi geleneksel atık su yöntemlerinin sınırlandırmalarını bertaraf ederek bu alanda kullanılacak umut vaat edici ve etkili bir yöntem halinde gelmiştir.

Fotokatalizör olarak kullanılan yarı iletken metal oksit yapılar elektronik yapıları, ışık emme özellikleri ve yük taşıma yetenekleri ile fotokatalitik çalışmalarda ön plandadır. Metal oksit fotokatalizörler arasında NiO yapıları, olağanüstü manyetik

geçirgenlik, yüksek elektrik iletkenliği ve 3,6-4,0 eV gibi sahip olabildiği geniş bant boşluklarına ek olarak termal dayanıklılığı ve mekanik direnci ile göze çarpmaktadır (Adler ve Feinleib, 1970).

NiO yapıların fotokatalitik etkinliğinin yanı sıra, manyetik materyaller (Silva ve ark., 2018), gaz sensörleri (Kuang ve ark., 2018), elektrokromik aletler (Saadeddin ve ark., 2019), elektrokimyasal süper kapasitörler (Zheng ve ark., 2019), yakıt hücreleri (Jiang ve ark., 2020), sağlık uygulamaları (Ahamed ve ark., 2013) gibi birçok alanda nano ve mikro boyutlarda kullanımı etkin bir şekilde gerçekleştirilmektedir.

NiO yapıların çeşitli alanlarda kullanım olanağı bulmasındaki arka planı destekleyen en büyük faktörlerden biri de optik, elektronik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrol edilebildiği sentez yöntemleridir. NiO yapıları oluşturulurken hidrotermal sentez (Kong ve ark., 2018), sol-jel sentez metodu (Abbas ve ark., 2019), elektro eğirme (Hosseini ve ark., 2017), elektro biriktirme (Rodzi ve Mohd, 2012) yöntemleri gibi bir çok metal oksit sentez yöntemi kullanılabilir.

Bunların arasından kimyasal çöktürme metodu karışık prosedür, karmaşık ekipmanlar, düşük verim ve yüksek maliyetlerden uzak kaliteli NiO yapılarının sentezinde etkili bir kullanım tercihidir. NiO yapıların çok çeşitli öncül kaynaklar kullanılarak elde edilmesi zenginliği literatürde karşımıza çıkmaktadır. Zhao ve ark (2015)'nın NiCl_2 moleküllerini kullanarak, Sun ve Bao (2013)'nün gerçekleştirdiği çalışmada $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ kullanarak, Kannan ve ark. (2020)'nin çalışmasında $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ana materyali kullanarak ve Moghaddam ve ark. (2013)'da NiSO_4 içeren bir ön çözeltiden NiO yapılarını sentezlemeyi başarmışlardır.

Zhao ve arkadaşları atık suların içerisinde bulunabilecek organik boyalar ve ağır metal kirliliklerinin gideriminde potansiyel bir uygulama olabilecek NiO nano tabakalarının adsorpsiyon kapasitesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Kolay çöktürme yöntemini kullanarak elde edilen yüksek yüzey alanına sahip ve gözenekli NiO yapıları bu özellikleri sayesinde, çalışmada kirlilik ortamından Cr (VI) (48,98 mg/g, 170,1 m²/g, 30 dk) ve kongo kırmızısı boyar maddesini (167,73 mg/g, 170,1 m²/g, 240 dk) gidermeyi başarmışlardır. NiO nanotabakalarının ve gözenekli yapılarının metal iyonları ve organik boya kirlilikleri üzerinde bir adsorbent olarak kullanılabileceği kanıtlanmıştır (Zhao ve ark., 2015).

NiO nanopartiküllerinin optoelektronik, fotokatalitik ve farmasötik uygulamalarda kullanılabileceğini kanıtlayan bir çalışmada Kannan ve arkadaşları $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve içerisinde yüksek indirgeyici ajan olarak görev yapacak karbonhidrat

ve laktik asit barındıran ‘Citrus’ meyve suyunun sulu çözeltisini karıştırarak elde ettikleri çözeltiyi ev tipi bir mikrodalga fırınında (2,45 GHz, 850 W) 15 dk ısınlamaya tabii tutmuşlardır. Ardından 600 °C 4 sa. kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmesi sonucunda küresel şekilli NiO nanopartiküllerini elde etmişlerdir. Bant boşluğu 3,41 eV olarak ölçülen, NiO nanopartiküllerin (100 µm/mL) E. Coli, S. Aureus, P. Aeruginosa ve K. Pneumonia patojen organizmaları üzerinde sırasıyla ± 17 averaj aralığı ile inhibisyon bölgeleri 15,37 mm, 14,67 mm, 13,67 mm, 13,80 mm üzerinde anti bakteriyel performansını kanıtlamışlardır. Evans mavisi boyar maddesi üzerine yapılan fotokatalitik çalışmalarda fotokatalizör etkinliği güneş ışığı ile sağlanıp 150 dk sonunda %91 oranında etkinlik gösterdiğini kanıtlamışlardır (Kannan ve ark., 2020).

Mart 2020’de yapılan bir diğer çalışmada Sabouri ve arkadaşları birlikte çöktürme metodu kullanarak sentezledikleri NiO nanosetlerinin sitotoksosite özelliklerini ve boyar madde giderimi etkinliği üzerinde çalışmışlardır. Başlangıç çözeltisi olan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile çöktürme ajanı olarak NH_4OH kullanmışlardır. Aynı zamanda Anadolu’da da bulunabilen ve ‘Kitre’ olarak adlandırılan bir zambak türünü hem dengeleyici hem de indirgeyici ajan niteliğinde çalışmalarına dahil etmişlerdir. Elde edilen kübik yapıli kitre ile dengelenmiş NiO nanosetlerin, agresif bir kanser tipi olarak bilinen beyin ve spiral kortta bulunabilen ‘Glioblastoma’ kanser hücreleri üzerinde MTT testi deney yolu ile üzerindeki etkileri araştırılmış ve 125 µm/mL konsantrasyonunda kültür ortamında yaklaşık %50 oranında hücre canlılığına kadar düşürmeyi başarmışlardır. U87MG hücre çizgileri üzerinde en yüksek sitotoksositeye neden olduğu belirlenmiştir. UV ışık altında metil oranj (%82, 210 dk.) ve metilen mavisi (%60, 300 dk.) boyar maddeleri gideriminde ($K_{\text{obs}}=28 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$) adsorbent kapasitelerinin olduğunu belirtmişlerdir (Sabouri ve ark., 2020).

Nanoboyutlandırılmış NiO partiküllerinin sentezi için solvotermal metod ile kombine edilmiş bir dizi kalsinasyon süreci kullanan Kaewwmuang ve arkadaşları, kalsinasyon sıcaklık değişimlerinin partikül boyutu üzerine etkilerini araştırmıştır. 500 °C’den 700 °C’ye değişiklik gösteren kalsinasyon sıcaklıkları ile oluşturulmuş NiO parçacıklarının ksenon lamba ışığı altında kongo kırmızı boyar maddesinin fotokatalitik giderimi üzerinde etkinliği tartışılmıştır. 500 °C’de kalsine ile oluşmuş NiO nanopartiküllerinin 600 °C ve 700 °C’de oluşturulanlara göre fotokatalitik aktiviteleri daha iyi sonuçlanmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında artan sıcaklıklarla parçacıkların yüzey enerjilerinin artma eğiliminden dolayı topaklanmanın gerçekleşmesi ve dolayısıyla daha yüksek partikül boyutunun gözlemlendiğini bildirmişlerdir. Sıcaklık

700 °C'den 500 °C'e düşmesi ile spesifik yüzey alanı artış göstermekle beraber UV-görünür bölge absorpsiyon yeteneklerindeki artış, fotokatalitik aktivitelerin yükselmesini açıklamıştır (Kaewmuang ve ark., 2018).

Kimyasal çöktürme sentez metodunun tamamlanmasında kullanılacak farklı kompleks ve çökeltme yöntemlerinin NiO nanopartikülleri üzerinde kristalite ve partikül boyutunun etkilerini gözlemleyen bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ana maddesi ve beraberinde eklenen NH_3 çözeltisinden reaksiyon ara ürünün $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ayrıştırılmasıyla $\text{Ni}(\text{OH})_x$ taneciklerini, elde edilme yöntemleri olarak 3 farklı yaklaşım izlenmiştir. Kurutma sıcaklıkları ve kalsinasyon süreci her biri için aynı olup; ligant ayrışması için NaOH ekleme, sıcaklığı artırarak amonyanın çözeltiden uzaklaştırılması veya distile su ile seyreltme yöntemleri üzerinde karşılaştırma yapılmıştır. Üç yöntem arasında yapılan kıyaslamalarda NaOH kullanılarak elde edilen NiO partikülleri küresel nano şekilleri ile kristal kalitesi ve büyüklüğüne dayanan en iyi sonuçlar gözlemlenmiş, çevresel iyileştirme ve fotokatalizör uygulamaları için önerilen yaklaşım olduğu bildirilmiştir (Moghaddam ve Hashemi, 2013).

NiO nanopartiküllerinin biyomedikal, çevresel ve fotokatalitik dezenfeksiyon uygulama alanlarında kullanımının etkinliği kanıtlanmış bir makalede Ezhilarasi arkadaşları 'Phoneix Daxtylife ekstraktı' (yakıt ve indirgeyici ajan) kullanarak NiO nanorodlarının biyo-sentezini gerçekleştirmişlerdir. Reaktif oksijen türleri ile yüksek antibakteriyel performans ve A549 hücrelerinin programlanmış hücre ölümü ve insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri bulunan 4-klorofenol üzerinde fotokatalitik bozunma etkinliği başarıyla bildirilmiştir (Vijaya ve ark., 2020).

Direkt güneş ışımından faydalanılarak NiO nanopartiküllerinin avantajlarından birini ortaya koyan fotokatalitik bozunma süreçlerine örnek olarak verilebilecek bir çalışmada Kaur ve arkadaşları katyonik setil trimetil amonyum bromür sürfaktantı yardımıyla birlikte-çöktürme metodunun kullanarak NiO nanopartiküllerinin sentezini başarmışlardır. Kristal boyutu 25,6 nm küresel formda 35 nm tanecik boyutu ile NiO kristal yapılarının endüstriyel boyar maddeler olan 'Reactive Blue 81' (%90,8 ; 160 dk) ve 'Comassie Brilliant Blue R-25' (%95,7 ; 140 dk) üzerinde güneş ışığında fotokatalitik bozunmalarını başarıyla gerçekleştirmişlerdir (Kaur ve ark., 2019).

NiO hiyerarşik mikro yapılarının oluşturulmasında solvotermal sentez metodu ve ardından kalsinasyon süreci kullanan bir araştırmada, $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve yardımcı üre, etanolde çözündürülerek yarım saat karıştırıldıktan sonra 12 saat 180 °C'de otoklav içerisinde ısıtılma işlemi görmüştür. Düzensiz hiyerarşik yapının başlangıç görüntüleri bu

aşamada gözlemlenmiştir. Devamında kurutulan ve 2 saat 500 °C’de kalsine edilmiş NiO mikro kürelerinin, hiyerarşik yapısını oluşturan ultra ince nanotabaka (10 nm ile 20 nm kalınlığında) ve minik nanopartiküller (çap:5-10 nm) ile gözenekli yapılarının sahip oldukları yüksek yüzey alanı avantajıyla fotokatalitik olarak incelenmesi gerçekleştirilmiştir. 20 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip metilen mavisi boyar maddesi üzerine yapılan bu çalışmada 0,1 g NiO katalizörlerinin 140 dk’da %99.43 verim aldıkları ve katalizör 3. kullanımında bu oranın %89.06 düştüğünü bildirilmiştir (Qing ve ark., 2015).

Çözelti yanma metal oksit üretme metodunu kullanarak gerçekleştirilen bir çalışmada iki farklı yakıcı olarak gliserin ve sitrik asit kullanılmasının NiO nanopartikülleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Başlangıç materyalin NiNO_3 suda çözündürülmüş ve yakıcı maddenin eklenmesiyle çözelti sıcaklığı 300 °C’ye çıkartılarak yanma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Şelat etkisi nedeniyle sitrik asitin daha kompleks yapıcı rolü, yanma sırasında daha fazla gaz açığa çıkarması ve sonuç olarak yanma entalpisi numunenin büyümesinden ve daha fazla kristal fazlı tam yanmanın gerekçesiyle UV ışınım altında Metil oranj üzerindeki fotokatalitik aktivite düzeyi gliserin yakıcı maddesinin kullanıldığı NiO’lerden daha yüksek olmuştur. Sitrik asit ve gliserin için ayrı ayrı oluşturulan NiO’lerin bant boşluğu sırasıyla 4 eV, 3,50 eV ve katalitik reaksiyon hızları sırasıyla 0,049 dk⁻¹, 0,021 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Christy ve Umadevi, 2013) .

Fotokatalitik reaksiyonlarda reaksiyon ortamında üretilen OH radikal miktarının kirliliklerin fotobozunması üzerine etkisi ortaya konan bir çalışmada yönlendirilmiş NiO ince filmleri yönelimleri değişiklik gösteren LaAlO_3 (100), (110), (111) substratları üzerine darbeli lazer biriktirme yöntemi kullanarak elde edilmiştir. 1cm² alanı ile ince film örneği, 1 mL çözelti içerisine 20 mM NaOH ve 6 mM TA (Tereftalikasit) bir kuvars tüpe kapatılarak bir saat boyunca Xe ark ışık kaynağı ile ışınlanmasından sonra fotoluminesans spektrum ölçümleri gerçekleştirilmiştir. TA ve OH radikallerinin reaksiyonunun sonucu yüksek floresans etki sayesinde ürün TAOH ‘nın pik yoğunluğu oluşturulan OH radikalleri miktarı ile orantılı olduğu bilinmektedir. Bu doğrultuda B110 ve C111 için OH üretim miktarının artan sıraları, RhB bozunma hızı ile uyumluluk göstermiştir. A100 örneği için fotokatalitik aktivite gözlemlenmemiş dolayısıyla fotokatalitik aktiviteleri 111>110>100 şeklinde sıralanmıştır (Wang ve ark., 2015).

NiO nanoparçacıklarına dayalı gaz sensörleri; Hidrojen (Garduno-Wilches ve Alonso, 2013), amonyak (Meilin ve Zhen, 2019), formaldehit (Dey ve ark., 2018), etanol

(Su ve ark., 2019), asetaldehit (Zang ve ark., 2020) gibi birçok zararlı gazın belirlenmesinde etkin olarak yerini almıştır.

NiO nanoparçacıklarına dayalı Cl_2 gaz sensörü oluşturmak için yapılan çalışmada, NiO partiküllerinin oluşturulması için 1 M $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0,5 M $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 100 mL etanol içerisinde çözündürülerek karıştırılmış santrifüj ile toplanan partiküller yıkanıp 400 °C’de 2 saat kalsine edilmiştir. Gaz sensörünün oluşturulmasında ürün deiyonize su ile bulamaç haline getirilip iki ucuna sinyal toplamak için platin yerleştirilen seramik boru üzerine kaplanmıştır. Sensör sıcaklığı seramik boru içerisine yerleştirilen oransal integral türev (PID) kontrollü Ni-Cr alaşımlı bir bobin tarafından yönetilmiştir. 2 ppm ile 200 ppm aralığındaki Cl_2 gazı üzerine yapılan çalışmalarda 200 °C sıcaklıkta 10 ppm Cl_2 gazı için hızlı yanıt süresi 12 s ve optimum geri dönüş süresi 27 s olarak belirlenmiştir. Bu nedenle NiO nanopartiküllerinin gaz sensör uygulamalarında basit sağlam ve uygun maliyetli yaklaşımı düşük gaz konsantrasyonlarında bile saptanmasının etkili bir araç olarak görülebilir (Arif ve ark., 2018).

NiO nanoparçacıkları düşük maliyetli hammaddeleri, yüksek renklendirme, iyi dayanıklılığı ve uzun çevrim ömürleri sebebiyle elektrokromik malzemeler alanında geniş çaplı uygulanmak üzere iyi bir aday olarak araştırma konularına dahil olmuştur (Sahu ve ark., 2020).

Elektrokromik malzemeler için NiO nanopartiküllerinin kullanım uygunluğunu araştıran Sun ve arkadaşların NiO sıcak enjeksiyon yöntemi ile sentezlenmiş NiO nanopartiküllerinin daldırarak kaplama metodu ile iletken ITO camı üzerine biriktirilmiş ve farklı sıcaklıklarda tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. 200 °C, 300 °C, 400 °C sıcaklıklarında tavllanmış NiO ince filmlerinin yapı, optik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Elektrokromik aletlerde performansı son derece etkileyecek optik geçirgenlik modülasyonu ΔT 500 nm’de NiO-200 %13,34, NiO-300 %38,9, NiO-400 %34,8 küçük boyutlu ve gözenekli yapılarının doğrultusunda olarak bulunmuştur. Ayrıca NiO filmlerine -1 V ve 1 V aralığında uygulanan adım geriliği filmlerin şeffaf durumundan renkli durumlarına geçmesi için gereken cevap süreleri NiO-200 °C: 0,9 s, NiO-300 °C: 1,2 s, NiO-400 °C: 1,5 s olarak belirlenmiştir (Sun ve ark., 2017).

Lityum iyon pillerinde anot malzemesi olarak kullanılabilecek NiO elektrotlarının sentezini termal oksidasyon ile gerçekleştiren bir çalışmada başlangıç materyali Nikel, 30 dk etanolde sonike edilerek ardından 3 saat 60 °C’de kurutulmuştur. Devamında gerçekleştirilecek kalsinasyon sürecinin süre ve sıcaklık değişimleri NiO elektrotlarının morfolojik ve elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla 400 °C (1

sa., 3 sa., ve 6 sa.) ve 1 saat (400 °C, 450 °C ve 500 °C) koşulları değiştirilerek uygulanmıştır. 20 nm ile 80 nm aralığında değişen boyutlarla elde edilen NiO'lerin elektrokimyasal karakterizasyonları için çalışma elektrotu olarak kullanıldığı elektrokimyasal hücrede, referans ve karşıt elektrot olarak Li folyo kullanılmıştır. Separatör membran olarak 'Celgand 2320' ve elektrolit olarak 1:1:1 etil metil karbonat, dimetil karbonat, etilen karbonat 1 M LiPF₄ içerisinde çözündürülmüştür. 0,02-3 V potansiyel çalışma aralığında, 0,2.C (C=718 mA/g) başlangıç akım yoğunluğunda galvonostatik sarj-desarj döngüsü eğrileri incelenmiştir. Kısa süreli termal oksidasyon süresi ve düşük sıcaklık, gözenekli NiO elektrotların spesifik kapasitans değerlerini arttırmıştır. Bu doğrultuda 67 sarj deşarj döngüsünden sonra 400 °C ve 1 saat kalsinasyon gören NiO yapılar 728 mAh/g en yüksek spesifik kapasite belirlenmiştir (Wang ve ark., 2017).

Metal oksit malzemeler, ışık absorpsiyon aralıklarını genişletecek ve yük taşıyıcı ayrılmasını destekleyen etkili elektron alıcıları olarak hizmet edebilen soy metaller, iyonlar ve elektron akseptörü olarak davranan malzemeler bile birlikte sentezlenebilir, katkılanabilir veya kompozit oluşturulabilir (Abbas ve ark., 2020; Ghazal ve ark., 2020; Hameeda ve ark., 2020; Prabhavathy ve Arivuoli, 2021).

NiO modifikasyonlarında, literatürde karşımıza çıkan Ag ve Ce iyonları ile NiO'e sitotoksik, antiakteriyal etki kazandırılması, (Rahman ve Radhakrishnan, 2019; Ghazal ve ark., 2020) başlıca band modikasyonlarında göze çarpan karbon, azot (Long ve ark., 2010), bor (H. Aydin ve ark., 2012) gibi ametallerin kullanımı, Fe (Rahimi ve ark., 2013), Cu (Ahmad ve ark., 2019), Mn (Anandan ve Rajendran, 2015), Cr (Pm ve ark., 2015) vb. metal katkılarları mevcuttur.

Ayrıca, soy metal ile metal oksitlerin birlikte kullanımı, elektron transer işlemlerini, çözünene katalize ederek ve böylece istenmeyen elektron/delik rekombinasyonuna önüne geçerek metaloksit bazlı fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesini açıkça arttırdığı gösterilmiştir. Yük taşıyıcıların parçacıklar arası transferi, değerlik ve iletim bantlarının enerjileri uygun şekilde eşleştirildiğinde, bağlı yarı iletkenlerin artan fotokatalitik verimliliğine katkıda bulunur (Ismail ve ark., 2010).

Nguyen ve ark. yaptıkları çalışmada sentezledikleri TiO₂ ve ticari P25 TiO₂ aksine Pd-TiO₂ kullanarak metil oranj ve metilen mavisinin fotokatalizinde önemli bir gelişme gösterilmiştir. Paladyuma dayalı bir bant aralığının azalması ve üretilen elektron-delik çiftlerinin ayrılmasının artması nedeniyle TiO₂'nin uygun miktarda Pd katkılı fotokatalitik aktivitesinin artması, bu katalizörlerin güneş veya görünür ışık ışınlaması altında saf

TiO₂'den daha etkili çalışabileceğini gösterir. En yüksek renk giderme ve mineralizasyon, tekli boyalar için kütlece %0,5 Pd katkılı TiO₂ ve boya karışımı durumunda kütlece %0,75 Pd katkılı TiO₂ ile maksimum verim elde edilmiştir (Nguyen ve ark., 2018).

Pd/ZnO fotokatalizörleri borhidrür indirgeme, foto indirgeme ve mikrodalga ışınlama yöntemi ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Pd'nin ZnO'nun fotoaktivitesi üzerindeki pozitif etkisi, daha aktif hidroksil radikalleri oluşturmak için foto-indüklenmiş elektronları ve delikleri yakalama yeteneği ile açıklanabilir. Ayrıca, Pd'nin varlığı, ZnO yüzeyinde ışıkla üretilen elektron-delik çiftlerinin rekombinasyonunu azaltır ve ardından ZnO'nun fotokatalitik verimini artırır. Kongo kırmızısının maksimum bozunma oranı, Pd/ZnO kullanılarak 60 dakikada %98,2 idi. Borhidrür indirgeme yöntemiyle hazırlanan Pd/ZnO, foto indirgeme ve mikrodalga ışınlama yöntemlerine kıyasla UV ışığı altında kongo kırmızısının foto degradasyonu için en iyi fotokatalitik aktiviteyi göstermiştir (Güy ve ark., 2016).

Şablon oluşturma yöntemini sol-jel yöntemiyle birleştirerek Pd katkılı SnO₂ filmleri üretilen bir çalışmada saf SnO₂ film ile karşılaştırıldığında katkılı filmler yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir. Aynı şartlar altında metilen mavisi üzerinde gerçekleştirilen UV bölgede ışıma ile fotokatalitik giderim 4 saat sonrasında %20'lik artışla sonuçlandığı bildirilmiştir. SnO₂ opal filmlerde Pd'nin katkısı, SnO₂ filminin fotokatalitik aktivitesini iyileştirmeye katkıda bulunduğu kanıtlanmıştır (Liu ve ark., 2012).

TiO₂'e Pt, katkılama konak sistemin absorpsiyon katsayısının zirvesi keskin bir şekilde azalır ve kırmızıya kayar. Rh veya Pt ile katkılama, bant aralığını azaltır ve düşük enerji bölgesindeki düşük dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı, dielektrik malzemeler olarak uygulamalar için daha elverişli getirir. Pt ve Rh'nin sayısız d yörünge elektronları nedeniyle, TiO₂'nin O p yörünge elektronları ile hibritleşirler ve sistemin elektrik iletkenliğini artıran farklı bir hibrit enerji derecesi oluştururlar. Bunlar, dopant d orbitalinden ve yığın atomların p orbitallerinden safsızlık enerji seviyeleri oluşturmak için faydalıdır, böylece sistemin bant aralığını azaltır. (Lu ve ark., 2018).

Saf Bi₂O₃ katalizörlerinin farklı molar (%1, %2 ve %3) oranlarla Rh katkılanması sol-jel yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. %2 oranında Rh katkılı numunenin en yüksek BET yüzey alanına, gözenek hacmine, en küçük gözenek boyutuna sahip olduğu bulunmuştur. Bu özellikleri ışığında Rh katkılı Bi₂O₃, görünür ışık bölgesinde katkısız Bi₂O₃'e nazaran daha fazla ışık absorpladığı ve metil oranj boyar maddesinin fotokatalitik gideriminde 60

dakikada %33,3 oranla katkılanmıştır. Ayrıca Bi_2O_3 kafesine Rh katkısı, Bi_2O_3 'ün foto-indüklenmiş yük ayırma oranını etkilediğini belirtmişlerdir (Li ve ark., 2013).

Nanosaniye lazer ışınımı nedeniyle lokalize ısıtma etkilerini modellemek ve doğrulamak için 64 hücreli bir NiO sisteminde stokiometrik olmayan nikel oksit üzerinde hesaplamalı bir çalışmada ayrıntılı olarak paladyum (Pd) ve platin (Pt) katkı maddeleri kullanılmıştır. Katkı maddelerinin stokiometrik NiO içindeki etkileri araştıran Itapu ve arkadaşları %0-25 Pd, Pt arasında değişen çeşitli katkı konsantrasyonlarında katkısız NiO için 3,8 eV'den Pd katkısı için 2,5 eV'ye ve Pt katkısı için 2 eV'ye bir bant aralığı düşüşü gözlemlenmiştir. Yerel kusurları fazla olan, stokiometrik olmayan NiO üzerinde bant boşluğu hesaplamaları yapılmış ve NiO'nun bant boşluğunda hafif bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Nikel bakımından zengin NiO için 3.68 eV'ye ve oksijenden zengin NiO için 3.95 eV'ye kadar bant aralığında hafif bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Deneysel lazer ışınlamasının, lazer sayısı olarak Ni^{2+} iyonlarının eşzamanlı azalmasına ve NiO'nun oksidasyonuna yol açtığı sonucuna varılmıştır (Itapu ve ark., 2018).

Bu yüksek lisans tezinde NiO, NiO/Pd, NiO/Rh toz nanopartikül yapıların basit kimyasal çöktürme metodu ile elde edilmesi ilk kez gerçekleştirilmiştir. Ve sentezlenen nanopartikül fotokatalizörlerin anyonik ve katyonik boyar maddeler üzerindeki fotokatalitik etkilerinin incelenmesi ilk defa gerçekleştirilmiştir. Elde edilen fotokatalizör partiküllerin yapısal ve morfolojik olarak özelliklerinin incelenmesi adına SEM, EDX, TEM, FT-IR, XRD, DSC, XPS analizleri yapılmıştır. Ayrıca NiO katalizörlerinin Pd ve Rh katkılamalarının görünür bölge ışığı altında fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasal Maddeler

NiO nanopartiküllerinin sentezinde nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Merck) ve sodyum borhidrür (NaBH_4 , Merck) bileşikleri kullanılmıştır. Fotoaktivite çalışmalarında kullanılan boyar maddeler ise metilen mavisi (MM, Merck), metil oranj (MO, Merck) çözeltilerini kapsamaktadır. Rodyum ve Paladyum katkılı NiO katalizörlerinde ise iyon kaynakları sırasıyla Rodyum (III) klorür hidrat ($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Merck) ve potasyum tetrakloropalladat ($\text{Cl}_4\text{K}_2\text{Pd}$, Merck) seçilmiştir. NiO nanopartiküllerinin kalsinasyon aşamasında kullanılan argon gazı, Ar Oksijen Sınai Tıbbi Gazlar Makine Gıda San. Tic. Ltd. Şti.'den temin edilmiştir.

3.2. Deneysel Malzemeler ve Cihazlar

Kimyasal çöktürme metodu ile sentezlenen katalizörler için hammadde çözeltisini oluşturmak, sentezlenen partiküllerin yıkanması ve diğer araç-gereçlerin temizliği için kullanılacak suyun arıtımı Direct Q Milipore ultra saf su cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen numunelerin fotokatalitik aktivite ölçümleri sırasında toz katalizörün, boyar madde içerisinden ayrılması işlemi için santrifüj cihazından yararlanılmıştır.

Sentez sürecinin içerdği kurutma ve kalsinasyon gibi ısı işlemlerin gerçekleştirilmesi için vakumlu etüv ve MagmaTherm marka tüp kalsinasyon fırını kullanılmıştır.

Fotokatalizörlerin boyarmaddeler üzerinde fotokatalitik etkinliğinin araştırılması halojen lambalarının kullanılmış olduğu özel tasarlanmış manyetik karıştırıcı destekli bir kabinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamlarının pH değerlerini ölçmek amacıyla, WTW-Inolab 720 pH metre cihazı kullanılmıştır.

Fotokatalizörlerinin boyar madde giderimindekini etkisini incelemek amacıyla numunelerin absorpsiyon, geçirgenlik-yansıtma yüzdelik değerlerini, renk ve derişim değışimlerinin belirlenmesi üzerine Oceans Optics HR-400 spektrofotometresi ile 1 cm'lik ışık geçirgen yüzeyleriyle cam kaplar kullanılmıştır.

Sentezlenen toz nanopartiküllerinin kimyasal bağ karakterizasyonu için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi Perkin Elmer-Spektrum 100 aracılığı ile gerçekleştirilmiştir.

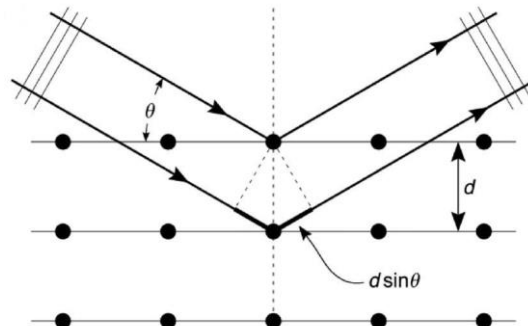
Metal oksit kristal fazının, kristal yapısını X ışını kırınım profilleri aracılığı ile incelemek amacıyla Rikagu Ultima-IV, X-ışını kırınım cihazı (XRD) kullanılmıştır.

Katalizörlerin termal analizi; diferansiyel kalorimetre cihazı ile incelenmiş Perkin Elmer 4000 markalı (DSC) cihazı kullanılmıştır.

3.3. Üretilen NiO Nanopartiküllerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

3.3.1. X-Işını kırınım spektroskopisi

XRD spektroskopisi malzemeleri karakterize etmek adına kristal fazın tanımlanması ve yapı özelliklerini incelemek amacı ile kullanılır. Kristal yapıya gönderilen atomlar arası mesafede dalga boyuna sahip (10-0,01 nm) X ışınları ile malzemenin taranması sonucu kristalin kendini tanımlayan kırınım desenlerinin elde

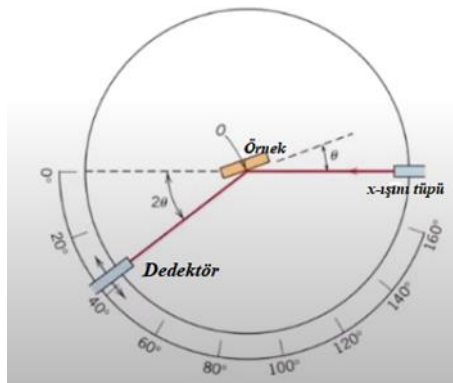


edilmesine dayanan bir tekniktir. Kristal malzemeye gönderilen x-ışınları, belirli dizilişlere sahip atomların oluşturduğu paralel düzlemlere yapıcı girişim göstererek kırınıma uğrar ve belirli doğrultuda yansıyan bu ışınlar bir dedektör tarafından toplanır, analiz edilir.

Şekil 3.1. Kristal düzlemler arası mesafede X ışını demetlerinin ilişkisi (Terzano ve ark., 2019)

X ışını dalga boyu, düzlemler arası mesafeyi ve kırınan ışının açısı ile ilişkilendiren denklem Bragg kanunu, belirli bir dalga boyu olan monokromatik X ışınlarının gönderildiği faza ‘ θ ’ açısıyla geldiğini varsayar ise yansıyan X ışınlarının yapıcı girişim oluşturması için aynı fazda ilerliyor ve tam sayıda bir dalga boyu ile ayrılıyor olması gereklidir. Şekil 3.1’de düzlemler arası mesafe d ve n kırınım mertebesi olmak üzere Bragg kanunu $n.\lambda=2d.\sin(\theta)$ denklemi ile ifade edilir (Ferrari ve Bocchi, 2008).

X ışını difraktometre cihazı şekilde görüldüğü üzere 3 temel parça; X-ray tüpü, numune alanı ve detektörden oluşur. Bir katot ışın tüpü olan X-ray tüpünde, elektron kaynağı flamanın (Wolfram, tungsten ve iridyum) voltaj uygulanarak çok yüksek sıcaklıklara ısıtılması ile elektronunu salması sağlanır, elektronlar anot ve bu katot malzemeler arasında yüksek voltaja tabii tutulur ve hızlandırılır. Hızlandırılmış elektronlar yeterli enerjiye ulaşarak, yüksek atom numaralı mevcut metal bir hedefe (Mg, Cu, Al gibi) çarptıklarında enerjilerini aktararak x ışınlarının oluşumu sağlanır.



Şekil 3.2. X ışını kırınım (XRD) cihazı şematik gösterimi

X-ray tüpünden yapay olarak üretilen x    nları filtrelenerek genellikle toz halinde    t len ve sıkıştırılan numuneye θ açısı ile yönlendirilmesi ile kristalde bulunan atomlara ulaşması sağlanır. Dedektör numune etrafında sabit bir hızla dönerken gelen    nın kırınım şiddetini hesaplayarak, gelen ve yansıyan    n arasındaki 2θ açısından bir kırınım deseni oluşturur, kırınım deseninin tanımlanması üzere kaydederek monitöre aktarılır. Kırınım desenlerinden elde edilen belirli pozisyonu, yoğunluğu ve genişliği olan piklerin oluşturdu grafik kristal yapının içeriği, miktarı, ardışık düzlemleri arasındaki mesafeler, kristal yönelimleri, her bir düzlemdeki atom sayısı ve pozisyonları dolayısı ile kafes parametreleri gibi yapı özellikleri hakkında bilgi verir (Eilbert, 2009).

3.3.2. Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC)

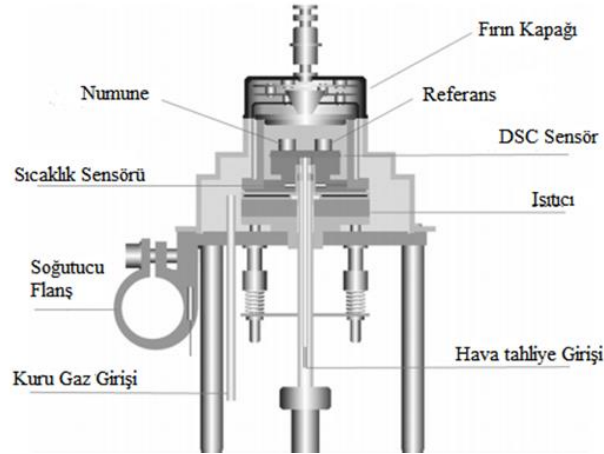
DSC, Genel olarak küçük ya da b   k molekül ağırlıklı moleküllerin ısıtılarak, soğutularak veya izotermal koşullarda tutularak çevreye yaydığı enerjinin, sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak incelendiği termal analiz tekniğidir. İnorganik-organik malzemenin sahip olabileceği kristalin veya amorf özelliklerine bağlı olarak DSC tarafından anlam kazandırılan karakteristik geçişlere sahip olabilir.

DSC cihazında anlam kazanan bu ge i lerle malzemede gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar, dönüşümler sırasında entalpi değişimleri yorumlanabilir veya kimyasal reaksiyonların ve hal de i imlerinin yokluğunda DSC eğrilerin b   kl    malzemelerin kendilerine özgü C_p kapasiteleri ile doğru orantılı olduğu için C_p değerleri belirlenebilir.

DSC ile materyale ait erime, kristalleşme, termal genleşme, camsı geçiş, oksidasyon ve bozunma sıcaklığı tanımlanırken termal kararlılıkları belirlenebilir.

Şekil 3.3'te görülen bir DSC cihazında ölçüm yapılırken termal iletkenliğe sahip boş olan bir referans pelet, analizi yapılacak olan numune peletine karşın fırın bölgesine yerleştirilir. Sensör ile optimum temasta olacak peletler alttan ısıtılır ve verilen ısı fırının alt bölgesinde olan bir ısıl çift ile kontrol edilir. Isıl çiftin oluşan enerji farklarıyla algıladığı iki pelet arası sıcaklık farkı, soğuk olanı diğeri ile aynı seviyeye getirecek kadar ısı vermesi ve eşit ısıda tutulmasını sa lar. De i en sıcaklıkla birlikte her iki pelete aktarılan ısı farkı DSC sensörü mV olarak algılayarak buradan numune krozesindeki numunenin aldığı-verdiği ısı kaydedilir. Sıcaklık farkları direkt olarak ölçülüp ısı akışı farklılığına çevirebilir bu doğrultuda dT/dt , ısı akışı farklılıklarında dH/dt dönüşümü DSC sensör sayesinde bilgisayara yansıtılır. Deney oda sıcaklığının altında gerçekleşecek ise

soğutma, fırın etrafına hava akışı yolu ya da bir ara soğutucu ile mümkün kılınabilir. Soğutma opsiyonu kullanılırsa cihazın içinde yoğuşma gerçekleşmesine karşın bir kuru gaz girişi de kullanılabilir. Kullanılan DSC sensörü, uygun yer aralığı, faz geçişlerindeki örtüşmeleri ayırmak için mükemmel netliğe, mikro geçişleri bile tespit etmesi için yüksek hassasiyete sahip olmalıdır (Koshy ve ark., 2017).



Şekil 3.3. Mettler Toledo tarafından üretilen ısı-akışlı DSC-1 fırın (Fortunato, 2013)

En çok tercih edilen DSC türleri, ısı akışlı (heat flux DSC) ve güç dengeleyici DSC (Power compensated DSC) olarak görülebilir fakat aşağıdaki gibi özel kullanımlar için modül ekipmanlarla desteklenerek kullanılan DSC türleri de mevcuttur.

DSC-mikroskopisi: Pota içerisindeki numunedeki etkileri görsel olarak gözlemlemek ve analiz verilerinin daha kolay yorumlanması amacı ile DSC-mikroskopisi kullanılır. Katı-katı geçişlerin daha kolay tanımlanmasına, bozulma veya erime gibi örtüşebilecek süreç alanlarının ayırımında, liflerin veya fiberlerin büzülme davranışlarını net olarak izlemeye dolayısıyla DSC eğrilerini sebeplerinin tanımlanmasında yardımcı olması amacı ile kullanılır.

DSC-fotokolorimetri: Işığa duyarlı malzemelerin ışık altındaki entalpi değişimlerini gözlemlemek amacıyla gerçekleştirilen bir çalışmadır. UV stabilizatörlerin etkisi, ışık yoğunluğunun malzeme stabilitesi üzerindeki etkisi, ışıkla aktive edilen küreme işlemlerinin incelenmesi gerçekleştirilebilir.

Yüksek basınçlı-DSC: Basıncın malzemeler üzerindeki kimyasal ve fiziksel etkilerini inceleyip daha kısa sürede malzemelerin incelenmesi olanağı sağlar. Toksin ve yanıcı gazların analizi yapılabilirken buharlaşmayı bastırılabilceği için örtüşmelerin ayırımı daha kolay yapılabilme imkânı sunar.

DSC-Kemilüminesans: Örneğin oksidatif bozunma işlemlerinden kaynaklanan kimyasal reaksiyonlar sırasında açığa çıkan ışığın tespitini sağlar Endüstride stabilizatörlerin kullanımının malzeme üzerine etkisini inceleme olanağı sunar (Fortunato, 2013).

3.3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

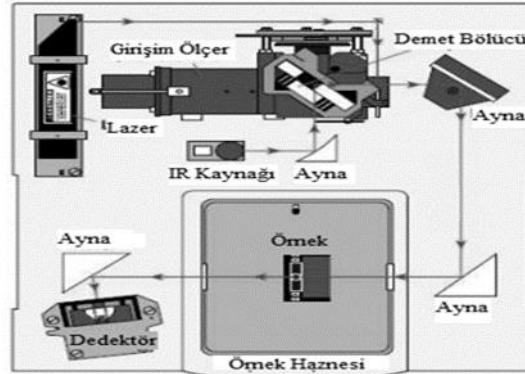
Kızılötesi dalgaları kullanılarak katı sıvı veya gaz fazdaki maddelerin yapılarının tanımlanmasında rol oynayan bir spektroskopi yöntemidir. Örneklerin titreşim ve dönme seviyelerinde kızılötesi ışını ile uyarılması ve absorplanması sonucunda örnekte dipol momentindeki değişme, molekül titreşmesi (Gerilmeler, düzlem içi ve dışı eğilmeler) üzerine absorpsiyon bantları elde edilebilir. Kızılötesi Işınlara (IR), bağa zarar vermezken molekülün atom kütleleri, molekül geometrisi ve bağ gücüne bağlı olarak titreşim genliklerini arttırabilir.

Kızılötesi ışınlar, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ışınları ve mikrodalga ışınları arasında 0,78-1000 μm dalga boyu aralığında ve 12800-10 cm^{-1} dalga sayılılarıyla yer alırlar. Üç bölgeye ayrılan kızılötesi ışınlar mikrodalga bölgesine en yakın olan kısmı uzak infrared (50 μm -1000 μm ve 200 cm^{-1} -10 cm^{-1}), orta infrared (2.5 μm -50 μm ve 4000 cm^{-1} -200 cm^{-1}) ve görünür bölgeye yakın olan kısmı yakın infrared (0.78 μm -2.5 μm ve 13000 cm^{-1} -4000 cm^{-1}) olarak adlandırılır. Spektroskopik ölçümde genelde orta infrared bölgeden yararlanılırken uzak IR ışınları inorganik bileşiklerde bulunabilecek ametallik-metal bağ yapısının aydınlatılmasında büyük önem taşır (Griffiths ve Haseth, 2006; Rouessac ve Rouessac, 2007).

Apolar bağlı yapılar haricinde fonksiyonel grupların tanımlanması teşhisi, grup analizleri, saflık tayini, kantitatif analiz FT-IR ile gerçekleştirilebilir. Yapının tamamıyla tanımlanmasına olanak sunmazken diğer analiz yöntemleri ile kullanıldığı zaman maddenin kalınlık, kristallik, polimerizasyon, faz değişimi gibi fiziksel özellikler için de etkili bir yöntem olacaktır. Geleneksel FT-IR ölçüm cihazlarının yanında azaltılmış toplam yansıtma ile anılan FTIR-ATR cihazı alanında absorpsiyon bantlarının dalga boyunu azaltarak daha az çaba ve numune kalınlığından bağımsız olarak absorptivitesi yüksek olabilen çok çeşitli spektrum analizleri gerçekleştirebilir (Jelle ve Hovde, 2012).

FT-IR spektrometre cihazında, başlıca infrared kaynağı olarak yüksek ısılarda çalışmaya uygun Nerst lambası, tungsten-flaman, cıva-ark lambası, global çubuk gibi

kaynaklar kullanılabilir. Girişim ölçer, ışın demeti ayırıcısı, hareketli ve hareketsiz aynalar bulunabilir. Işın yolları tek ve çift yönlü olarak gerçekleştirilebilir.



Şekil 3.4. FT-IR cihazı şematik gösterimi

Cihazda hareketli aynanın başlangıç pozisyonundan 45 derece ile ışın bölücü konumdadır. Hareketli ayna kalibrasyonu He-Ne lazer ile sağlanır. Işın bölücü aracılığı ile IR kaynağından çıkan paralel ışınlar aynalardan geçirilir. Yansıyan ışınlar aynalardan yansır ve tekrar demet bölücüde birleşir ardından numuneye yönlendirilip dedektör üzerine odak sağlanır. Dedektör olarak bir piezoelektrik alıcı kullanılır. Her titreşim infrared spektrumunda bir adsorpsiyon bandı verir. (Dutta, 2017).

Dipol momentte ne kadar değişiklik sağladıysa yani molekülün polarlığı artıkcça ışın soğurma bandı o kadar şiddetli karşımıza çıkar ve dedektöre gelen veriler monitörde karakterizasyona ait yorumlayabileceğimiz verilerin okunacağı geçirgenlik-dalga sayısı grafiğini oluşturur.

3.3.4. UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi

UV-görünür absorpsiyon spektroskopisi, UV-görünür bölge ışın kaynaklarının malzemeye temas etmesi ve malzemenin ışın absorpsiyon yeteneğine bağlı olarak ışığı absorbe etmesine dayanır.

Spektrofotometrelerde, elektromanyetik spektrumda gözlemlenen mor ötesi (Vahini ve ark.) ve görünür bölge, 200-780 nm dalga boyları arasında gerçekleştirilecek ışına farklı tipte lambalar ile sağlanır. İnorganik maddelerin ışığı absorplaması kristal alan teorisine göre açıklanırken inorganik maddelerin ışık ile uyarılması ile absorpsiyon spektrumlarının gözlemlenmesi moleküler orbital teorisi ile açıklanır.

Analitin moleküler bağ orbitallerinin (π , σ) anti bağ orbitallerine sıçraması (π^* , σ^*) ve absorpsiyondan sorumlu elektronların (n), anti bağ orbitallerine (π^* , σ^*) geçişleri ile farklı dalga boylarındaki ışınların absorplanmasını mümkün kılınır.

Bağ moleküler orbitallerinin enerjisi, anti bağ moleküler orbital enerjisine göre düşüktür. En düşük enerjili bağ orbitaline yerleşen elektronlar temel hal bağ moleküler orbitallerinde, molekül ışığın enerjisini soğurduğunda en düşük boş moleküler orbitalle daha yüksek enerji seviyesine geçer örneğin ($\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi). En güçlü şekilde soğurulan ışık, elektronun kat ettiği enerji farkına (titreşim ve dönme hareketleri göz önünde bulunurılmayarak) denk gelen belirli bir ışığın dalga boyu olarak yazılabilir. Ortaklanmamış elektron çifti söz konusu ise bağ yapmayan elektronlar, bağ yapmayan orbitalleri doldurur. Bunların enerjisi ise bağ moleküler orbitalinden daha yüksektir. Buna göre $n \rightarrow \pi^*$ geçişi, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin aksine daha düşük enerji farkının görülebileceği bu durumda, daha uzun dalga boylu bir ışının elektronu uyarılması için yeterli olacaktır. Orbitaller arasında enerji farkı azaldıkça soğurulan dalga boyunun uzunluğu artar (Picollo ve ark., 2019).

Ayrıca d ve f elektron geçişleri, lantanit ve aktinit iyonları f tipi elektron geçişleriyle ultraviyole ve görünür bölgede absorpsiyon gerçekleştirebilirler. Birinci ve ikinci geçiş metalleri sahip oldukları d orbitallerindeki elektronlar absorpsiyona uğrayabilir. Ek olarak moleküler bağlardaki uyarılmış elektronların haricinde genellikle inorganik maddeler elektron alıcı ve verici özellikte maddelerden oluşan bir kompleks için yük transferi absorpsiyon spektrumu gözlenir.

Tipik bir spektrofotometre cihazı, UV-görünür bölge dalga boyunu kapsayacak şekilde ışık üreten yanıp sönen bir ışık kaynağı kullanır. Işık kaynağından gelen polikromotik ışık bir filtre ya da monokromatörden geçer. Çalışmalar tek ışık yönlü veya çift ışık yönlü olarak gerçekleştirilebilir. Çift yönlü gerçekleştirilen ölçümlerde iki adet prizma bulunup referans ve analit üzerine ayrı ayrı ışın gönderilirken tek yollu da ise ilk önce referans numune ile absorbansın 0 veya %100 değerleri alınır. Işık, kompakt bir optik düzen ve yüksek ışık yoğunluklarını sağlayabilen cam optik fiber tarafından kuvars içerisindeki numune üzerine yönlendirilir. Numune üzerine düşen ışının belirli dalga boylarının absorpsiyonu sağlanır. Numuneyi aşan ışın huzmesi yine cam optik fiberlerle bir yarıktan spektrografa geçer. Izgaraya çarpan ışın yansıtılır ve sahip olduğu dalga boyu ile dedektör üzerinde ölçülür. Dedektör tarafından üretilen flaş sayısına bağlı olarak spektrum kaydedilir ve monitöre aktarılır (Kumar ve ark., 2019).

Absorpsiyonu etkileyen moleküler içi ve molekül dışı çevresel olmak üzere birçok faktör vardır. Molekülün kimyasal yapısından kaynaklanan veya sıcaklık, çözücü gibi etkenler analitin. konjuge etkisi, konformasyon, geometrik izomerlik, sterik engel, toplanabilirlik kuralı, rezonans etkisi ve sahip olduğu indüktif özelliklerini belirler.

Absorpsiyon değişimini etkileyen faktörler arasında önemli bir faktör de absorpsiyon yapan elektronu bulunduran kromofor grubunun yanında oluşan kromofor absorpsiyonunun dalga boyunu veya şiddetini değiştiren sübsitüentler bulunmasıdır. Bunlar yani oksokrom grupların absorpsiyonun, daha yüksek dalga boylarına doğru kaydırmasına dolayısıyla kırmızı bölgeye doğru kayma gerçekleşmesine sebep olur. Bu etki batokromik etki olarak adlandırılırken bazı oksokrom gruplar absorpsiyonun düşük dalga boyuna kaydırması sebebiyle mavi bölgeye doğru kayması ise hipsokromik etki olarak adlandırılır (Wanko ve ark., 2012).

Maddeye belirli bir açıdan gönderilen ışın (I_0), Lambert-Beer kanuna göre şiddeti absorplandıktan sonra gücünü kaybederek maddeden ayrılır. Atom ve molekülleri içeren çözelti konsantrasyonu ve ışının analit içerisinden geçerken aldığı yol (l) sabit tutulduğunda Lambert-Beer kanuna göre atom ve moleküllerin konsantrasyonu (c), absorptivite (A) ile doğrudan ilişkili hale gelir ve kantitatif analiz için yararlanılabilir (Akash ve Rehman, 2019). K absorpsiyon katsayısı, $\frac{l}{I_0}$ geçirgenliktir. Lambert-Beer denklemi aşağıdaki gibi belirtilebilir.

$$\log \frac{I_0}{I} = A(\text{absorbans}) = k.l.c \quad (3.1)$$

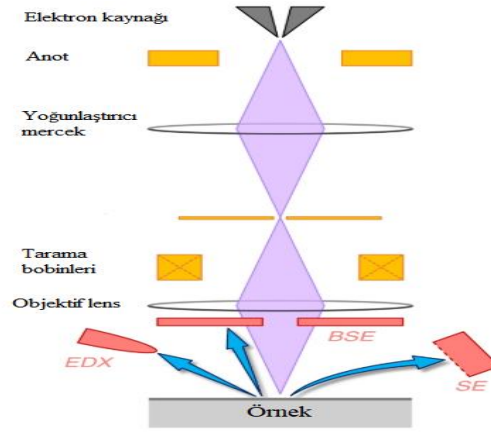
Absorptiviteyi çözücü, sıcaklık ve ışığın dalga boyundan bağımsız olarak ele alan bu denklemde analitin homojenlik durumu, kimyasal reaksiyon olasılığı, gelen ışığın monokromatik olmama durumu veya ışık sızıntısı gibi birçok olasılıkla kanundan sapmalar mümkün olabilir.

3.3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Geleneksel mikroskop cihazlarında malzemelerin incelenmesi bir ışık kaynağı vasıtasıyla gerçekleştirilirken taramalı elektron mikroskopundan elde edilen büyük ölçüde büyütülmüş görüntüler elektronlar vasıtasıyla malzemenin taranması sonucu oluşur.

Şekil 3.5'te gösterilen SEM cihazında elektronların kaynağı, cihazın en yüksek noktasında bulunan bir elektron tabancasıdır. Burada akımlar sayesinde ısıtılan çeşitli elektron kaynakları arasından sıklıkla kullanılan tungsten flamanın termiyonik emisyonu ile elektronlar üretilir.

Elektron tabancasından çıkan elektronlar bir anot ile karşılaştırılarak vakum altındaki kolonda hızlandırılır ve bir noktaya odaklayan manyetik yoğunlaştırıcı mercekten ilerler. Elektronlar, kolonun x ve y eksenindeki ışını saptıran bir çift tarama bobininden geçirilip elektron demetini numune üzerinde istenilen noktaya odaklayan bir objektif merceğe ilerler. Hızlandırılmış ve odaklanmış bu ışınlar sayesinde oluşturulacak görüntüdeki her piksel için, numune bölgelerinde tarama sürdürülür.



Şekil 3.5. Taramalı elektron mikroskop parçaları (Shah ve ark., 2019)

Numuneye gönderilen bu elektronların cevabı üç farklı şekilde incelenebilir. Numune içerisinden yüzeye yakın bir kısmından geri saçılan elektronlar elde edilebilir. Bunlar şekilde BSE olarak gösterilen bir dedektör tarafından algılanır. İkinci olarak geri yansıyan yüksek enerjili elektronlardan daha sıkı olarak girişim yapan yüzey topografisinin belirlenmesinde ve elde edilecek görüntünün başlıca kaynağı olan daha az enerjili ikincil elektronlar elde edilir. Bu yüzeyden kopan elektronlar pozitif yüklü bir faraday kafesine girdiğinde diğer bir dedektöre çarparlar. Üçüncü olarak maddenin kimyasal doğasını, uzay varyasyonunu yani elementel analizini de sağlayabilecek elektronlar numune içerisinde daha derine indiğinde numune çekirdek kabuğundan X ışınlarının oluşumunu sağlayabilir. Bu sayede dedektör vasıtası EDX ile maddenin elementel analizi de gerçekleştirilebilir (Webb ve Holgate, 2003).

Oluşacak görüntülerdeki piksellerin parlaklığı detektörden gelen sinyal gücüne bağlıdır. Numunelerin görüntülenmelerinin yapılabilmesi için iletken olmaları gerekir

aksi takdirde numune genellikle nanometrik boyutta olacak şekilde altın, krom, platin, iridyum gibi metaller ile kaplanıp elektronlarla olan ilişkilerinden görüntü alınmasına olanak sağlanır.

3.3.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

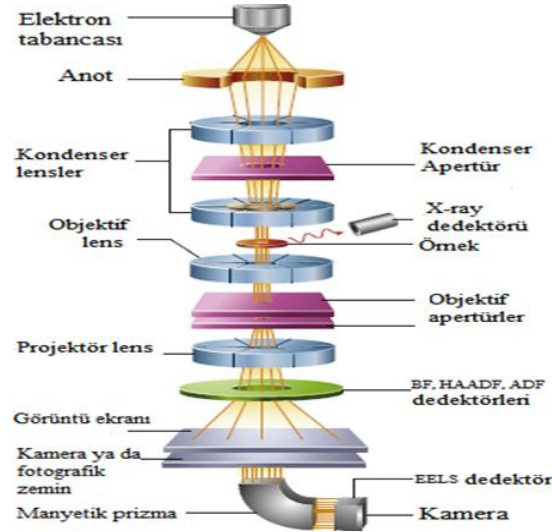
TEM cihazının temeli vakum yardımı ile elektron ışınının çok ince (max. 0,1 mikrometre) film, toz ve benzeri numuneden geçirilmesi sonucu büyütülmüş görüntülerinin oluşturulmasına dayanır. Burada da yüksek enerjili elektronlar, taramalı elektron mikroskobunda olduğu gibi cihazın en üstüne yerleştirilen bir elektron tabancası ile sağlanır. Elektron tabancaları, alan emisyon tabancası veya termiyonik filamanlara dayanan bir yapıda bulunabilir. TEM’de bu küçük dalga boyu ile hızlanmış elektronlar sayesinde yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilir. Orta seviyede bulunan numune konumunun üstünde ve altında bir dizi güçlü manyetik lens bulunur. Bunlar elektron ışınının numune ile etkileşimi sonucu farklı karakteristik sinyallerin dedektör floresans ekranının bir film plakasına ve kamerasına iletilmesinden sorumludur.

Kondenser lens anot ile hızlandırılan elektron demetini, numune üzerinde aydınlatılacak yerin boyutuna göre doğrudan numune üzerine veya altına odaklayabilir.

Cihazda bulunan kondenser apertür örneğe çarpmasına izin verilen ışın fraksiyonunu kontrol eder bu sayede aydınlatma yoğunluğu kontrol edilmiş ve oluşabilecek x-ray ışını sayısını sınırlamış olur. Görüntüde kontrast elde edilebilmesi için objektif lensin arka düzlemindeki demet güzargahına bir objektif apertür yerleştirilir. Saçılan elektronların görüntü üzerine gelmesini engeller dolayısıyla bu saçılan elektronların oluşturacağı bölgeler görüntü içinde karanlık gözükecektir.

Kırınım, TEM’de tüm görüntü oluşumunun temelidir. Kırınım desenleri ile kristal yönelme, kristalografi, ara yüzey analizi ve kristal kusurlar elde edilmiş olur. Direkt ışınların parlak alan ve karanlık alan görüntüsünü de kırınım demetleri oluşturur.

TEM’deki toplam büyütmenin asıl kaynağı objektif ve projektör lensin büyütme oranının kombinasyonudur. Oluşan görüntü objektif lens yardımı ile belirli bir noktaya odaklanır. Objektif lensler sayesinde görüntünün boyutu değiştirilebilirken lenslere uygulanan akımın değiştirilmesi odak uzaklarının, görüntünün büyütülüp küçültülmesine de olanak sağlar (Williams ve Carter, 2009).



Şekil 3.6. TEM cihazı şematik gösterimi (Inkson, 2016)

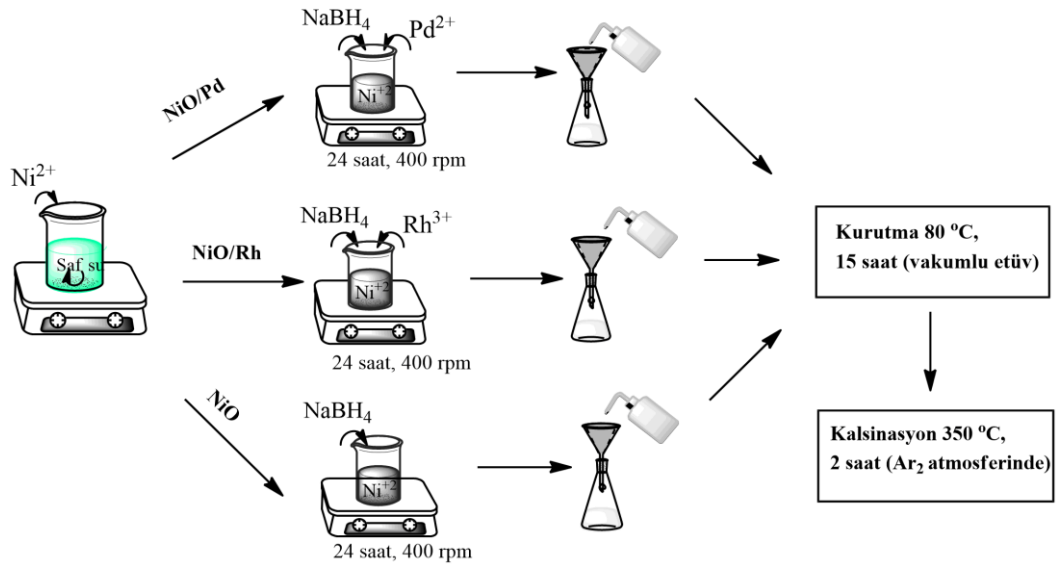
Tem örnekler için iki tür gözlem yöntemi sunar, Seçilen alan apertürlerini kullanarak ara lensleri aynı zamanda objektif lensin arka odak düzlemine odaklayarak kırınım desenleri oluşturmak kırınım modeli elde edilir. Ayrıca parlak-karanlık ve kafes görüntü faz kontrastlarına göre örnek alanın görüntüsü alınabilir. Görüntüleme üç tip yapılabilir. Örnekten saçılmanın tutarsız olduğu Z-kontrast görüntüleme ile kütle kalınlığı kontrastı, direkt veya kırınım ışınlarından birinin görüntü oluşturmak için seçildiği kırınım kontrastı, direkt ve kırınım demetlerinin faz kayması geçirmesi ile faz kontrast görüntüleri alınabilir (Fultz ve Howe, 2002).

Mevcut ara mercekler ışını görüntü oluşumu için görüntü düzlemine veya kırınım deseni oluşturmak için arka odak düzlemine odaklar. Odaklanmış elektron demetlerinden oluşan görüntü projeksiyon lensinin altındaki elektron bombardımanına tutulduğunda görünür ışın yayan floresan bir ekrana düşürülür. Bu görüntünün kayıt işlemi ise kamera aracılığı ile kaydedilmesi ile sağlanır. Bu sayede numunelerin topografik, morfolojik kompozisyon ve kristalite bilgileri sağlar ultra küçük yüzeylerin elementel analizi (EDX ve EELS) gerçekleştirilebilir.

3.3.7. NiO, NiO/Pd, NiO/Rh nanopartiküllerinin sentezi

Basit kimyasal çöktürme sentez metodu ile oluşturulacak NiO nanopartiküllerinin sentezi, Ni^{2+} kaynağı 0,03 M $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltisi manyetik karıştırıcıda karıştırılırken içerisine 0,088 M NaBH_4 çöktürücü ajanı hızlıca ilave edilmiştir. Metal

katkılandırılmış NiO nanopartiküllerinin sentezi için Pd ve Rh seçilmiş, iyonlar K_2PdCl_4 ve $RhCl_3$ tuzlarından sağlanmıştır. 0,015 M olacak şekilde hazırlanan metal katkı stok çözeltilerinden $Ni^{2+}:Pd^{2+}$ ve $Ni^{2+}:Rh^{3+}$ oranları molce %0,125 %0,250 ve %0,500 olacak şekilde, başlangıç Ni^{2+} çözeltilerine eklenmiştir. 24 saat manyetik karıştırıcıda karışmalarının ardından filtre kağıdı ile oluşan çökeltiler toplanmış ve safsızlıkların giderilmesi için saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan partiküller vakumlu etüvde 15 saat boyunca kurutulup, argon gazı atmosferinde 350 °C’de 2 saat kalsine edilmiştir.



Şekil 3.7. NiO, NiO/Rh ve NiO/Pd nanopartikül sentezlerinin şematik olarak gösterimi

3.3.8. NiO, NiO/Pd, NiO/Rh nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Üretilen katkısız NiO, Rh veya Pd katkılı NiO nanopartiküllerinin metil oranj ve metilen mavisi olmak üzere tekstil boyar maddeleri gideriminde gösterdiği fotokatalitik aktivite çalışmaları, görünür bölge ışık kaynağı olarak 6 halojen reflektör lamba (50W) içeren manyetik karıştırıcı destekli bir fotokatalitik reaktörde gerçekleştirilmiştir.

Boyar maddelerin fotokatalitik olarak etkin bir şekilde giderilmesinde pH etkisini ayrıntılı bir şekilde incelemek amacıyla reaksiyon ortamının pH değerlerinin belirlenmesinde pH_{pzc} yönteminden yararlanılmıştır. NiO nanopartiküllerinin adsorpsiyon özellikleri, toplam yüzey yükü ile çözelti pH'ına güçlü bir şekilde bağlı olduğundan, farklı pH değerlerinde katalizörlerin yüzey yükleri belirlenmiştir. Belirlenen

yük durumları ile ilişkili olarak metilen mavisi ve metil oranj boyar maddelerinde uygun pH değerleri seçilip fotokatalitik aktivite üzerine etkileri araştırılmıştır.

Sentezlenen NiO, NiO/Pd ve NiO/Rh nanopartiküllerinin görünür ışık altında fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi amacıyla metil oranj ve metilen mavisi boyar maddelerinin $1,0 \cdot 10^{-5}$ M derişiminde sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Fotokatalitik reaksiyonun gerçekleşeceği cam küvetler içerisine farklı katalizör yüklemeleri ile 3 mL boyar madde çözeltisi konulmuştur. Metilen mavisi Metil oranj boyar maddesinin katalizör ile etkileşimi sonucu hızla değişen başlangıç absorpsiyon spektrumları UV-vis spektrofotometresi ile kaydedilmiştir.

Fotokatalitik reaksiyonlar başlatılmadan önce, katalizörlerin boyar maddeler ile adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine ulaşmaları için 60 dk karanlık ortamda bırakılmıştır. Bu karanlık aşamada adsorpsiyon-desorpsiyon denge sürecini izlemek adına boyar maddelerin çözelti içerisindeki derişim farklılığından kaynaklanan adsorpsiyon değişimi 15 dk aralıklarla Uv-vis spektrofotometresinde izlenmiştir. Dengeye ulaştıktan sonra fotokatalitik reaksiyonların gerçekleşeceği ışık kabinine alınan cam küvetler, partiküllerin ışık ile temasının etkili bir şekilde gerçekleşmesi için manyetik balıklar ile sağlanan bir manyetik karıştırıcıdan destek alınmıştır. Fotokatalitik süreç izlemeleri 15 dk aralıklarla UV-vis bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilerek yapılmıştır. Boyar maddeler için % bozunma değerleri aşağıdaki formülü kullanarak hesaplanmıştır.

$$\text{Renk Giderim Verimi (\%)} = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada C_0 , A_0 boyanın başlangıç derişimi veya belirli dalga boyundaki absorpsiyon değeri, C_t , A_t ise ışıma belirlenen zaman aralıklarındaki geçen süre ile değişen t anındaki boyanın derişimi veya absorpsiyon değeridir.

Katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği adına gerçekleştirilen deneylerde karanlıkta adsorpsiyon-desorpsiyon ve halojen ışık altında fotokatalitik aktivite izleme süreci sabit olup, fotokatalitik süreç tamamlandıktan sonra, fotokatalizör deney ortamından toplanarak yıkanıp kurutulmuştur. Yinelenen boyar maddeler üzerindeki katalizör etkinliği 5 tekrar olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

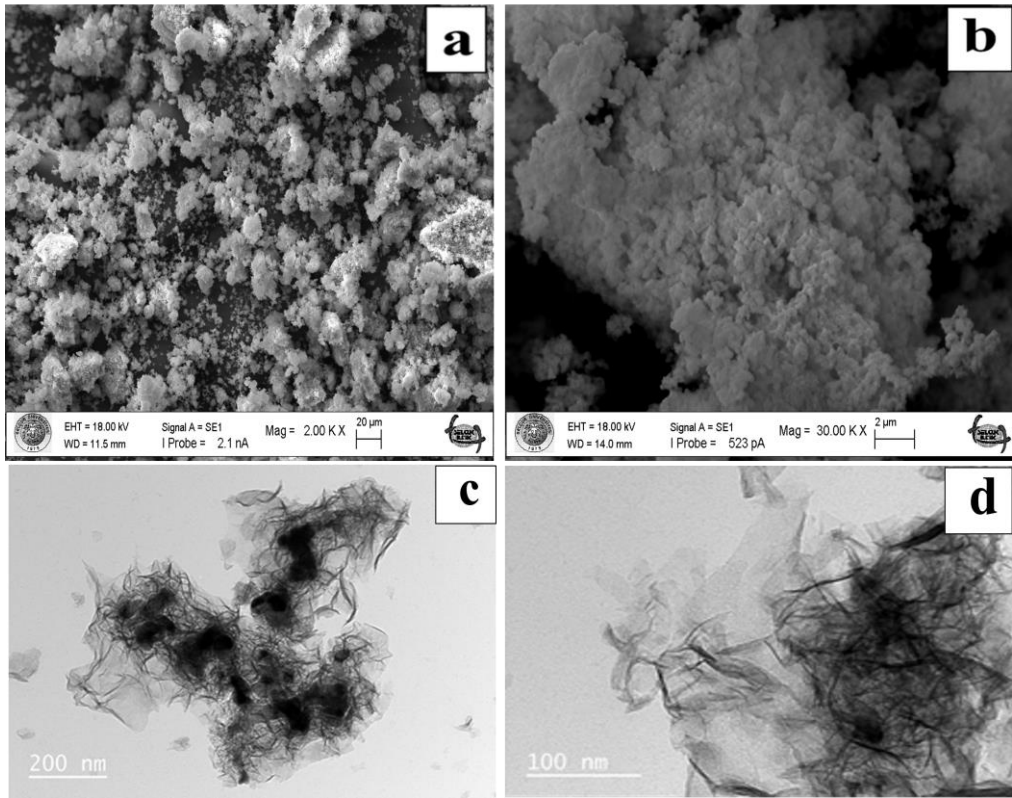
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. NiO, NiO/Pd, NiO/Rh Nanopartiküllerinin Karakterizasyonları

4.1.1. NiO, NiO/Pd, NiO/Rh Nanopartiküllerinin morfolojik yapısının incelenmesi, SEM, EDX ve elementel haritalama ve TEM görüntüleri

Farklı katkı oranlarına sahip NiO ve NiO/Rh, NiO/Pd nanopartikülleri morfolojik yapısı, elementel kompozisyonları ve homojen dağılımlarının belirlenmesi amacıyla SEM, TEM, elementel haritalama görüntüleri ve EDX spektrumları kaydedilmiştir.

Şekil 4.1’de saf NiO yapılarına ait SEM ve TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.1(a),(b)’de verilen SEM görüntülerinde NiO nanoyapılarının geneli küresel yapıda ve farklı büyüklüklerdeki partiküllerden oluştuğu, yer yer aglomerasyonların mevcut olduğu görülmektedir.

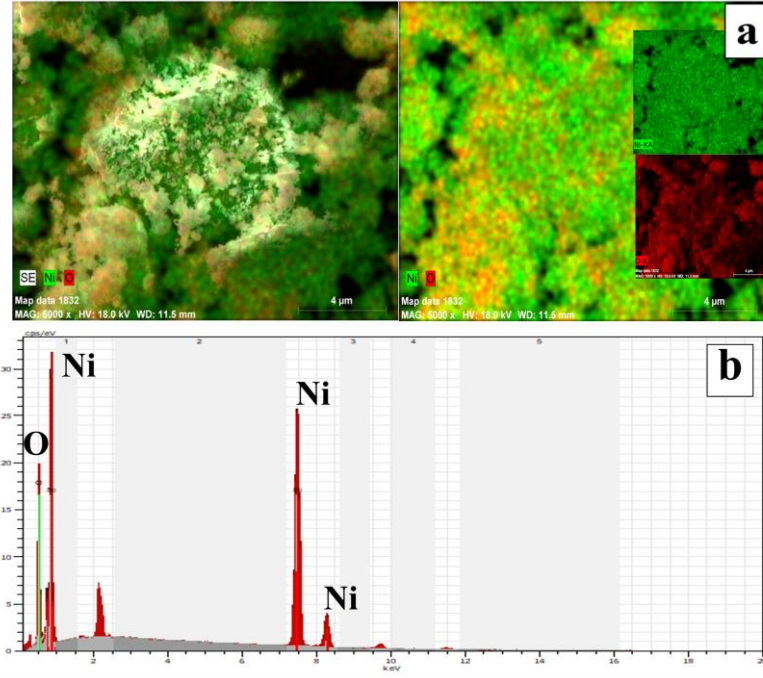


Şekil 4.1. Katkısız NiO nanopartiküllerinin (a), (b) SEM ve (c), (d) TEM görüntüleri

Katkısız NiO yapılarının TEM fotoğraflarında (Şekil 4.1.(c), (d)) partiküllerin küresel ve farklı boyutlardaki dağılımı ile aglomerasyon mevcut durumu ile SEM

görüntülerini destekler nitelikte görülmektedir. NiO taneciklerin sarılı olduğu tülümsü yapı TEM fotoğrafı ile daha açık şekilde ortaya konmuştur. NiO partiküllerinin sahip olduğu morfolojik yapı ve tül benzeri çevresel ince filmin literatür ile uyduğu görülmektedir (Khalil ve ark., 2016).

Şekil 4.2’de verilen saf NiO’e ait EDX görüntülerinde NiO yapılarını oluşturan yeşil renk ile belirtilmiş olan nikel elementi ve kırmızı renk ile verilen oksijen elementinin dağılımı verilmiştir. Şekil 4.2(b)’deki elementel haritalama çizelgesinde Ni ve O elementinden oluşan yapıda herhangi bir safsızlığın bulunmadığı kanıtlanmıştır.



Şekil 4.2. Katkısız NiO nanopartiküllerinin (a) elementel haritalama görüntüsü, (b) EDX analizi

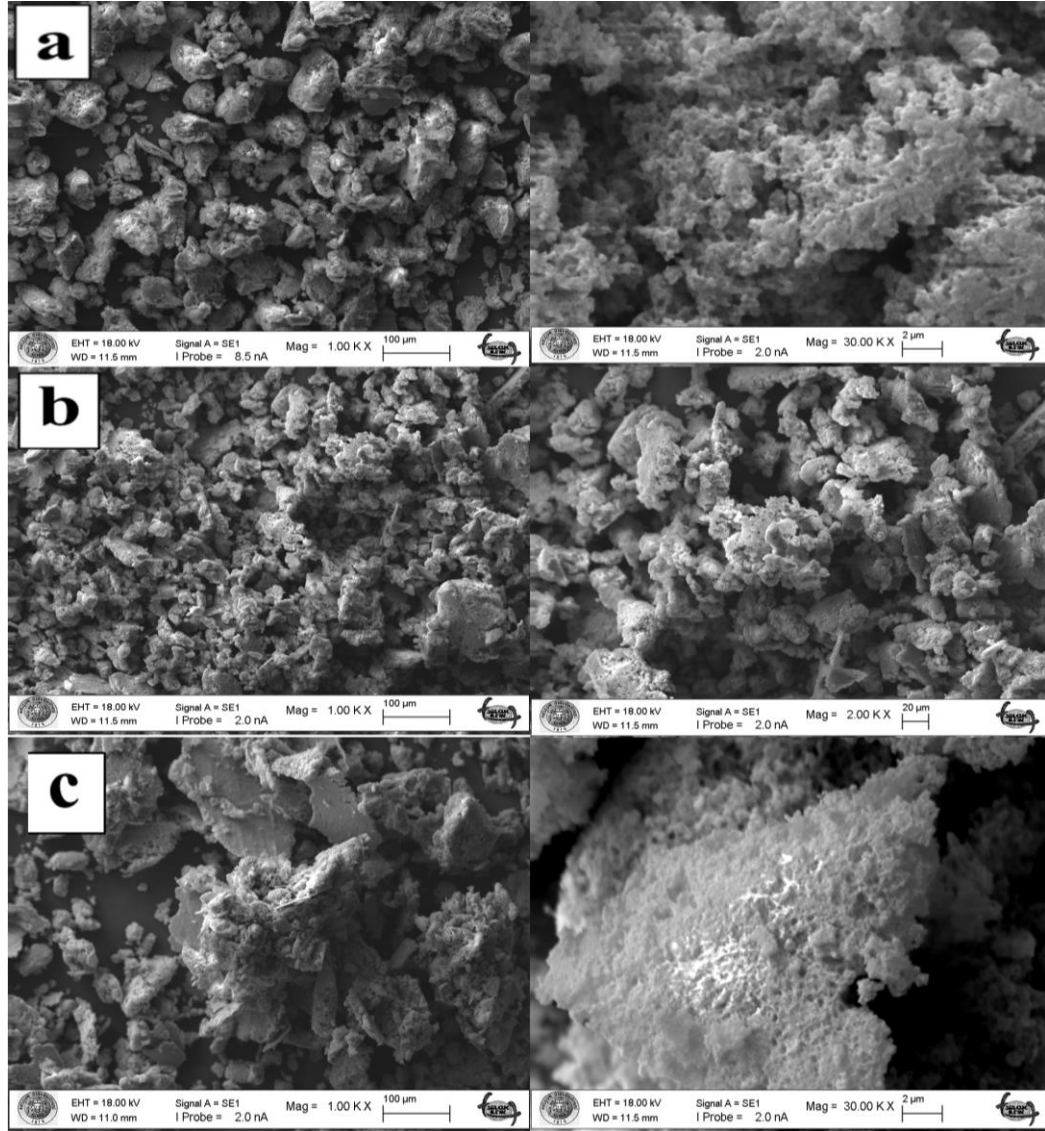
Saf NiO yapıların içerdiği elementel dağılım yüzdesi Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. NiO nanopartiküllerinin EDX sonuçları

Numune	Element	%w	%a
NiO	Ni	79,96	52,09
	O	20,04	47,91

Molce farklı oranlarda Pd katkısı ile oluşturulmuş NiO yapılarının SEM görüntüleri Şekil 4.3’te verilmiştir. NiO yapılarına Pd katkısı, derişimin artmasıyla desteklenen süngerimsi ve gözenekli bir yapı haline dönüşmesine yol açmıştır. NiO

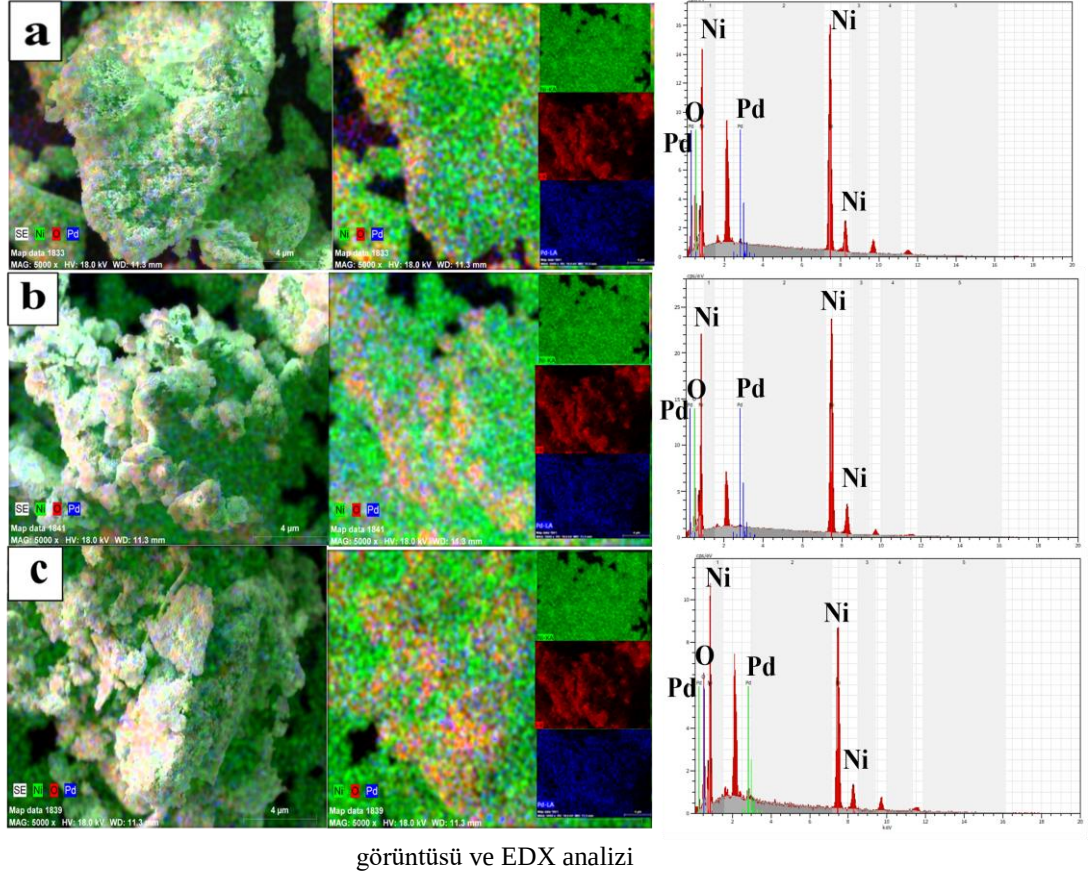
yapılarına katılan Pd miktarının artışı ile NiO/Pd (0,500)'ün yapısının daha düzensiz ve kompakt hale geldiği gözlemlenmiştir



Şekil 4.3. Farklı oranlarda Pd katkılı NiO nanopartiküllerinin (a) NiO/Pd (0,125%), (b) NiO/Pd (0,250%), (c) NiO/Pd (0,500%) SEM görüntüleri

Şekil 4.4'te molce farklı katkılama oranlarına sahip NiO/Pd nanopartiküllerinin EDX ve elementsel dağılım spekturumları verilmiştir NiO/Pd nanopartiküllerine ait EDX görüntülerinde nikel yeşil, oksijen kırmızı, paladyum ise mavi renklerle belirtilmiştir.

Şekil 4.4. NiO/Pd nanopartiküllerinin (a) %0,125, (b) %0,250, (c) %0,500 elementel haritalama



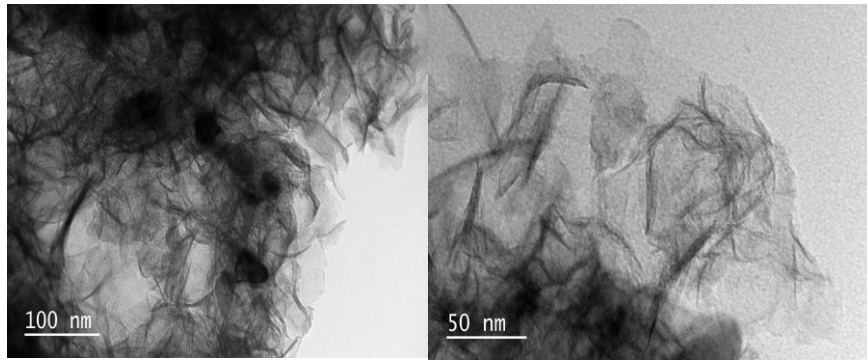
görüntüsü ve EDX analizi

Çizelge 4.2’de verilen elementel dağılım sonuçlarına göre NiO yapılarındaki Pd elementel oranının amaçlanan katkılama miktarlarına göre arttığını doğrular niteliktedir.

Çizelge 4.2. Farklı oranlarda Pd katkılı NiO nanopartiküllerinin EDX sonuçları

Numune	Element	%w	%a
NiO/Pd (0,125%)	Ni	79,86	53,08
	O	19,06	46,54
	Pd	1,05	0.39
NiO/Pd (0,250%)	Ni	80,25	53,94
	O	18,49	45,59
	Pd	1,26	0,47
NiO/Pd (0,500%)	Ni	74,98	51,81
	O	22,40	47,28
	Pd	2,62	0,91

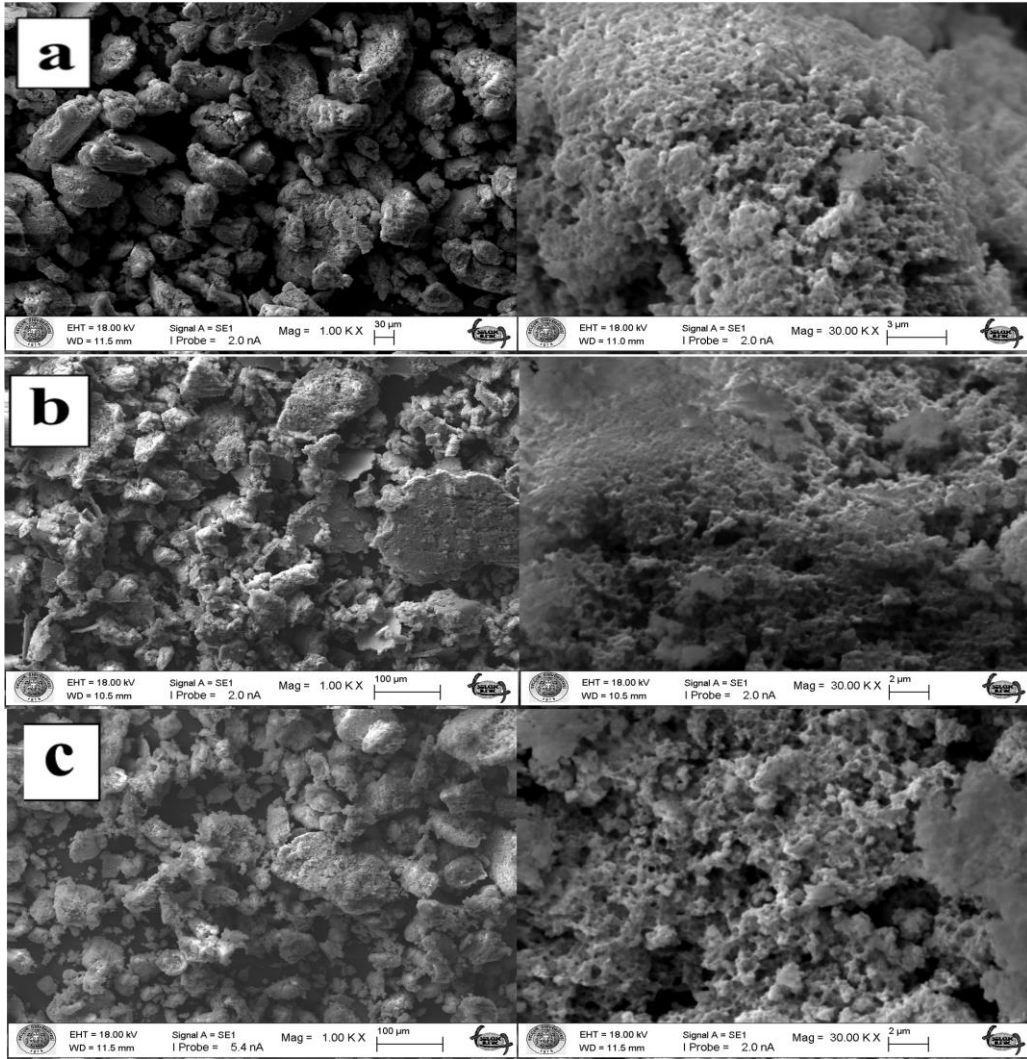
Şekil 4.5’te metilen ve metil oranj boyar maddeleri üzerinde yapılan fotokatalitik çalışmalara göre en yüksek aktivitenin gözlemlendiği molce katkı miktarı olan %0,250 Pd katkılı NiO partiküllerinin (NiO@Pd) TEM görüntüleri verilmiştir. Pd iyon katkısı saf NiO’e göre yapının yoğunlaşmasına ve partiküllerin çoğalmasına yol açmıştır. Bu durum NiO@Pd katalizörlerinin SEM görüntülerini doğrulamaktadır. Pd katkısı ile oluşturulmuş NiO partikülleri, saf NiO nanopartiküllerin sahip olduğu yuvarlak partiküler morfolojiyi, aglomeralasyon mevcut durumunu ve tülümsü ince ağ varlığını korumaktadır.



Şekil 4.5. NiO@Pd (0,250%) nanopartiküllerinin TEM görüntüleri

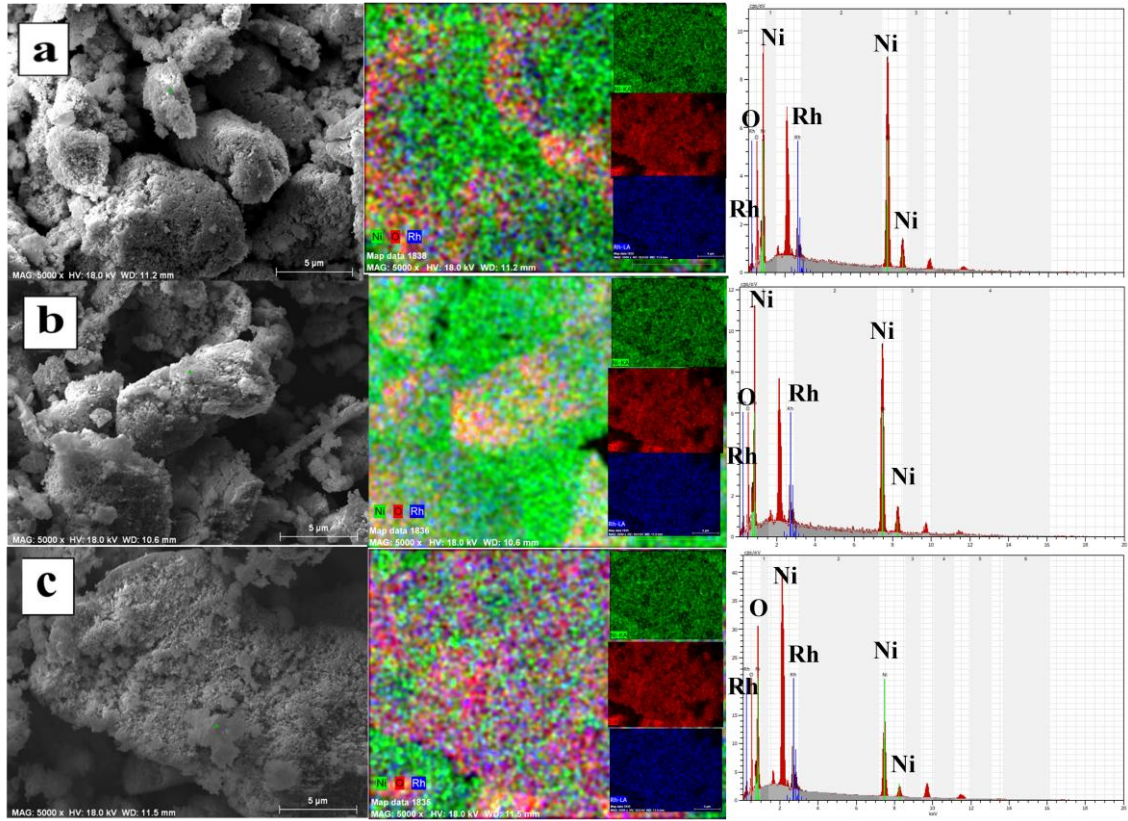
Farklı oranlarda Rh içeren NiO nanopartiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 4.6’da verilmiştir. Rh metal iyonu katkısının saf NiO yapılarına göre daha gözenekli bir yapının

oluşumunu teşvik ettiği gözlemlenmektedir. Rh katkı miktarı ile gözenek yapısının arttığı ortaya konulmuştur.



Şekil 4.6. Farklı oranlarda Rh katkılı NiO nanopartiküllerinin (a) NiO/Rh (0,125%), (b) NiO/Rh (0,250%), (c) NiO/Rh (0,500%) SEM görüntüleri

Rodyum katkılı NiO nanopartiküllerin EDX görüntüsünde mavi ile belirtilmiş Rh elementinin mevcut durumu kanıtlanmıştır. Ni ve O elementleri sırasıyla yeşil ve kırmızı renklerle belirtilmiştir. Yapıda farklı bir elemente rastlanmamıştır.



Şekil 4.7. NiO/Rh nanopartiküllerinin (a) %0,125, (b) %0,250 (c) %0,500 elemental haritalama görüntüsü ve EDX analizi

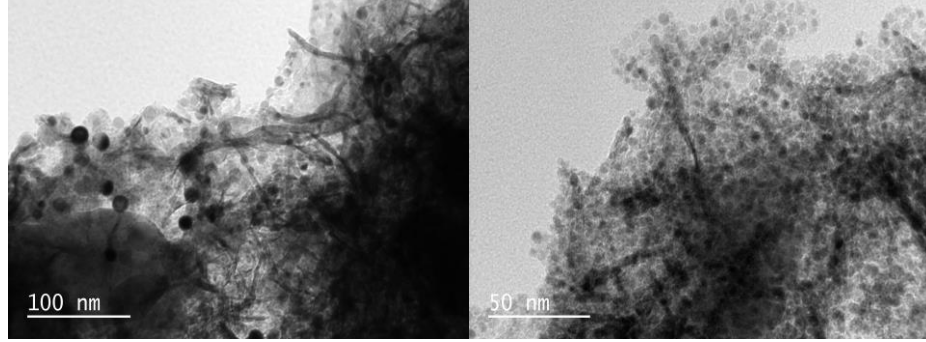
Rh katkı oranının artışı, EDX spektrumunda verilen elementel yüzde verileri ile uyumlu olduğu gözükmemektedir.

Çizelge 4.3. Farklı oranlarda Rh katkılı NiO nanopartiküllerinin EDX sonuçları

Numune	Element	%w	%a
NiO/Rh (0,125%)	Ni	74,86	47,52
	O	19,30	50,24
	Rh	5,84	2,23
NiO/Rh (0,250%)	Ni	74,29	45,65
	O	18,02	51,32
	Rh	7,69	3,03
NiO/Rh (0,500%)	Ni	43,86	20,47
	O	44,69	76,49
	Rh	11,45	3,05

Metilen mavisi boyar maddesi giderimi üzerine yapılan fotokatalitik çalışmalarda optimum fotokatalitik aktivitenin gözlemlendiği katkılama miktarına sahip 0,250% Rh

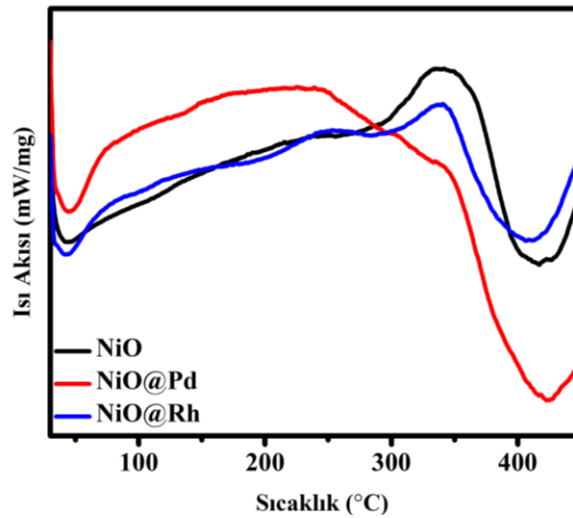
katkılı NiO nanopartiküllerinin (NiO@Rh) TEM görüntüleri Şekil 4.8’de verilmiştir. Saf NiO partiküllerinin TEM görüntülerine kıyasla yapıda yuvarlak morfolojiye ek rodyum olduğu düşünülen çubuksu yapılar da gözlemlenmiştir. Aynı zamanda daha homojen, yoğun bir durumda olduğu ve aglomerik yapıların azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.8. NiO@Rh nanopartiküllerinin TEM görüntüleri

4.1.2. NiO, NiO@Pd, NiO@Rh nanopartiküllerinin DSC yöntemi ile incelenmesi

Basit kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenen NiO, NiO@Pd, NiO@Rh nanopartiküllerinin termal davranışları diferansiyel taramalı kalorimetre cihazıyla incelenmiştir. Nanopartiküllerin termal özellikleri azot gazı ortamında 20 °C/dk ısıtma hızı ile 30-450 °C arasında çalışılmıştır.

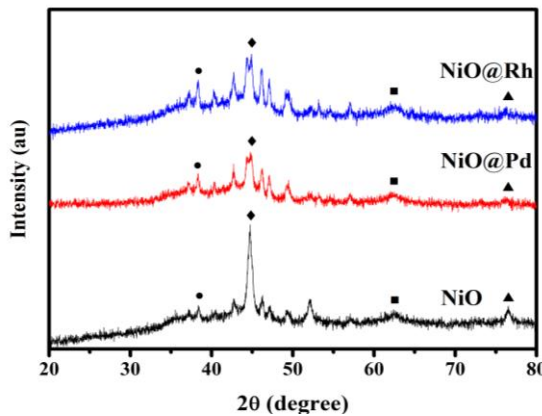


Şekil 4.9. Belirlenen optimum katkılama miktarını içeren Pd ve Rh iyonu katkılı ve katkısız NiO nanopartiküllerin termal davranış grafiği

Şekil 4.9’da optimum katkı miktarlarına sahip metal iyon katkılı NiO katalizörleri ve saf NiO katalizörlerine ait DSC grafiği verilmiştir. DSC grafiğine göre saf NiO katalizörlerine ait ısı eğrinin tepe noktası 350 °C gözlemlenip, 350 °C’den sonra termal kararlılığının zayıfladığı görülmektedir. NiO katalizörlerine Rh katkısı saf NiO katalizörlerinin termal davranışlarına benzer özellik gösterip, 350 °C’de görülen tepe noktasından sonra termal davranışının zayıfladığı gözlemlenmiştir. NiO yapısına Pd katkısının ise yapının termal kararlılığının 250 °C’den sonra düştüğü NiO yapısının termal davranış verilerine göre daha zayıf bir kararlılık gösterdiği izlenmiştir.

4.1.3. NiO, NiO@Pd ve NiO@Rh nanopartiküllerinin XRD spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi

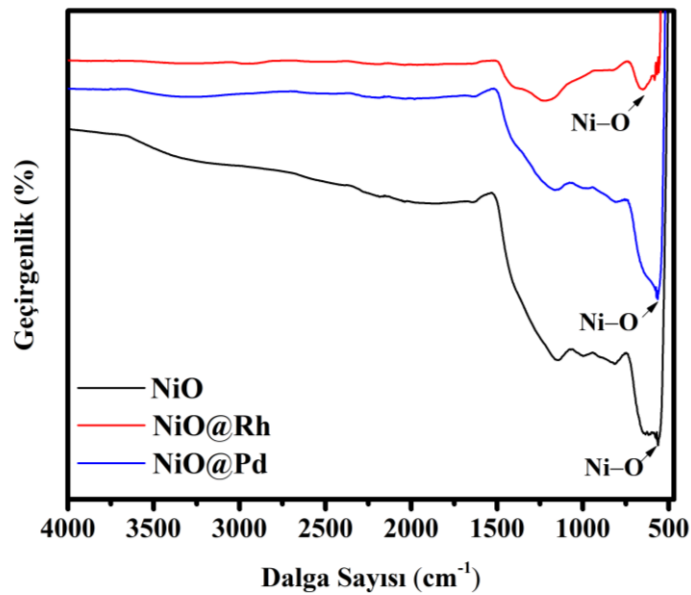
X-ışını kırınım verileri Şekil 4.10’da gösterildiği gibi NiO ve optimum katkılama oranında üretilen NiO@Pd, NiO@Rh toz katalizörleri için kaydedilmiştir. NiO toz nanopartikülleri için bu veriler, $2\theta^\circ$ derecesine sahip 38,49; 44,76; 62,63; 76,53 ve 79,10 noktalarında farklı kırınım desenleri oluşturmuştur. NiO yapısına ait kırınım desenlerine göre karşılık gelen düzlem koordinatları [111], [200], [220], [311] ile NiO yapılarının (JCPDS Card 47-1049) kübik fazının oluştuğunu ortaya koymaktadır (Srivastava ve Srivastava, 2011). Diğer piklerin herhangi bir kristal yapıya ilişkisi tespit edilemeyip sentez ortamından gelen safsızlık olduğu düşünülmektedir. Katkılanmış NiO nanopartiküllerine ait XRD spektrumlarında bazı farklılıklar gözlenmekle birlikte katkılanan metal iyonlarına ait pikleri belirgin bir şekilde gözlemlenememiştir. Rh ve Pd iyonlarının varlığının görülmemesinin sebebi, metal iyonlarının NiO yapılarına çok düşük miktarlarda katkılanmasından ileri gelmektedir (Luna ve ark., 2019).



Şekil 4.10. NiO, NiO@Pd, NiO@Rh nanopartiküllerinin X ışını kırınım desenleri

4.1.4. NiO, NiO@Rh, NiO@Pd nanopartiküllerinin FT-IR sonuçları

Katkısız NiO partikülleri ve optimum metal katkı oranlarında sentezlenmiş NiO@Rh, NiO@Pd nanopartiküllerinin FT-IR spektrumları 4000 ve 450 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. Şekil 4.11’de gösterilen FT-IR spektrumlarında 525 cm^{-1} ’de güçlü karakteristik titreşimlerin ortaya çıkışı, parmak izi bölgesindeki Ni-O bağlarını gösterir. (Moavi ve ark., 2021) 1636,20; 1144,45 ve 805,61 dalga sayılarında gözlemlenen pikler ise metal-oksit bantları olarak karşımıza çıkmaktadır (Adekunle ve ark., 2014).

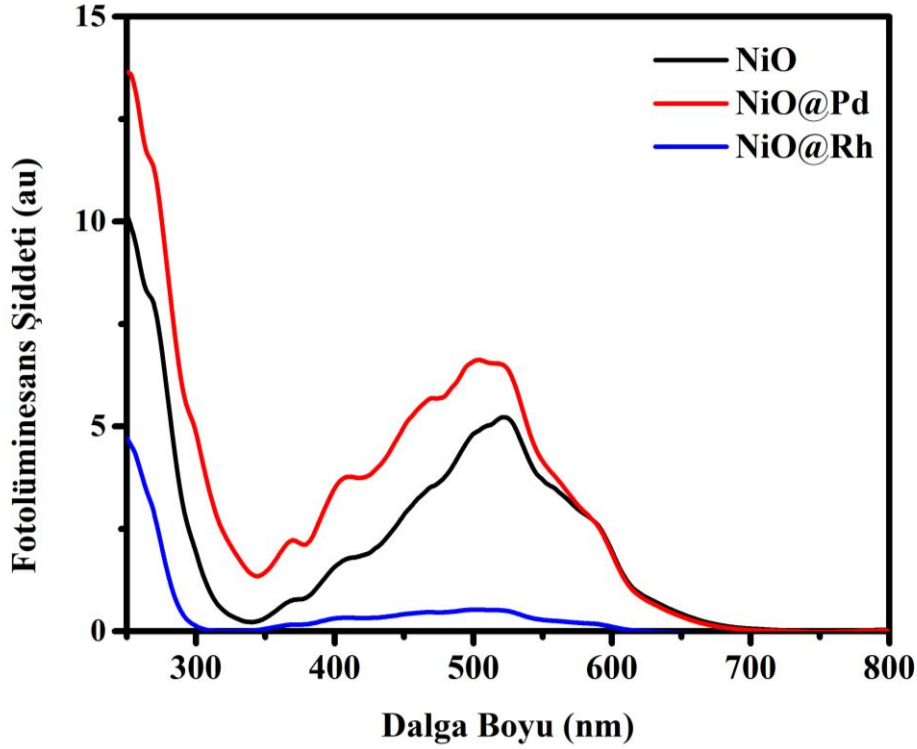


Şekil 4.11. NiO ve optimum miktarlarda Pd ve Rh katkılanmış NiO nanopartiküllerinin FT-IR spektrumları

4.1.5. NiO, NiO-Rh, NiO-Pd nanopartiküllerinin fotolüminesans spektroskopisi ile incelenmesi

Fotolüminesans, yarı iletken nanoparçacıkların bant yapılarına, fiziksel boyutlarına ve kimyasal yapılarına bağlı olarak belirli emisyon dalga boyları ile ilişkili optik özelliklerden biridir. Şekil 4.12’de NiO, NiO@Pd ve NiO@Rh nanopartiküllerine ait fotolüminesans spektrumları verilmiştir. NiO nanopartiküllerinde 337 nm’den başlayan 3 zayıf omuz ışık emisyonu ile 522,36 nm merkezli bir dalga boyunda emisyon zirvesine ulaştığı gözlemlenmiştir. Paladyum katkısı NiO katalizörlerinin emisyon bandı şiddetinin artışına yol açmış ve NiO@Pd katalizörlerine ait maksimum emisyon pikini 504,05 nm’lik bir dalga boyuna kaydırmıştır. Rh katkılanması ile emisyon bandının

yoğunluğu önemli bir ölçüde azalmıştır. Bu durum NiO@Rh nanopartiküllerinin daha iyi elektron iletkenliği kabiliyeti sayesinde fotokatalitik bir süreçte istenmeyen elektron-hole rekombinasyonunu önemli derecede azalttığını göstermektedir

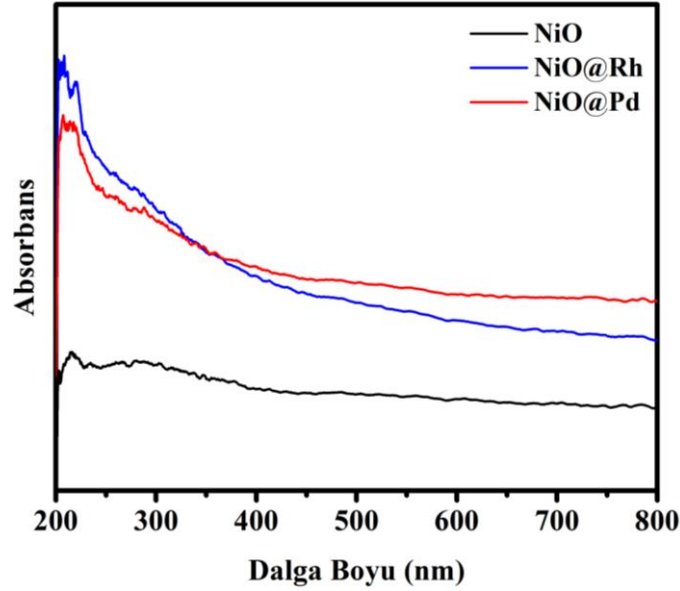


Şekil 4.12. NiO, NiO@Pd ve NiO@Rh nanopartiküllerinin fotoluminesans spektrumu

4.1.7. NiO, NiO@Rh, NiO@Pd nanopartiküllerinin UV-vis absorpsiyon spektrumları

Saf NiO, NiO@Pd ve NiO@Rh nanopartiküllerinin optik özelliklerini incelemek amacıyla katalizörlerin UV ve görünür bölge ışık dalga boyu aralığındaki absorpsiyon spektrumları UV-vis spektrofotometresi ile kaydedildi. NiO katalizörlerinin UV-vis absorpsiyon spektrumunda 217 nm dalga boyu pikine sahip uyarılmaya aynı zamanda 200 nm'den 400 nm'ye uzanan birçok omuz olduğu görülmektedir. NiO katalizörlerinin metal iyonlarının katkısı ile hem görünür bölgede hem de UV bölgede absorpsiyon şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Rh katkılı NiO katalizörlerinin 207 ve 222 nm bulunan absorpsiyon piki keskin bir şekilde gözlemlenmiştir. Pd katkılı NiO katalizörlerinin ise 207 nm'den başlayarak ardısıra 220 nm'ye kadar şiddetli bir absorpsiyon gözlemlenmiştir. 339 nm 'den sonra görünür bölge ışığı absorpsiyon yeteneği Rh katkılı katalizörlerine göre daha iyi sonuçlanmıştır. Bu sonuçlar katkılanmış NiO nanopartiküllerinin

katkılanmamış NiO'e göre fotokatalitik aktivitelerinin daha yüksek olması ile uyumludur. Katkılanmış NiO nanopartiküllerinin görünür bölge absorpsiyonlarının daha şiddetli olması absorplanan foton sayısının artması ile oluşan reaktif radikallerin sayısının artmasına ve fotokatalitik aktivitenin artmasına neden olmaktadır.

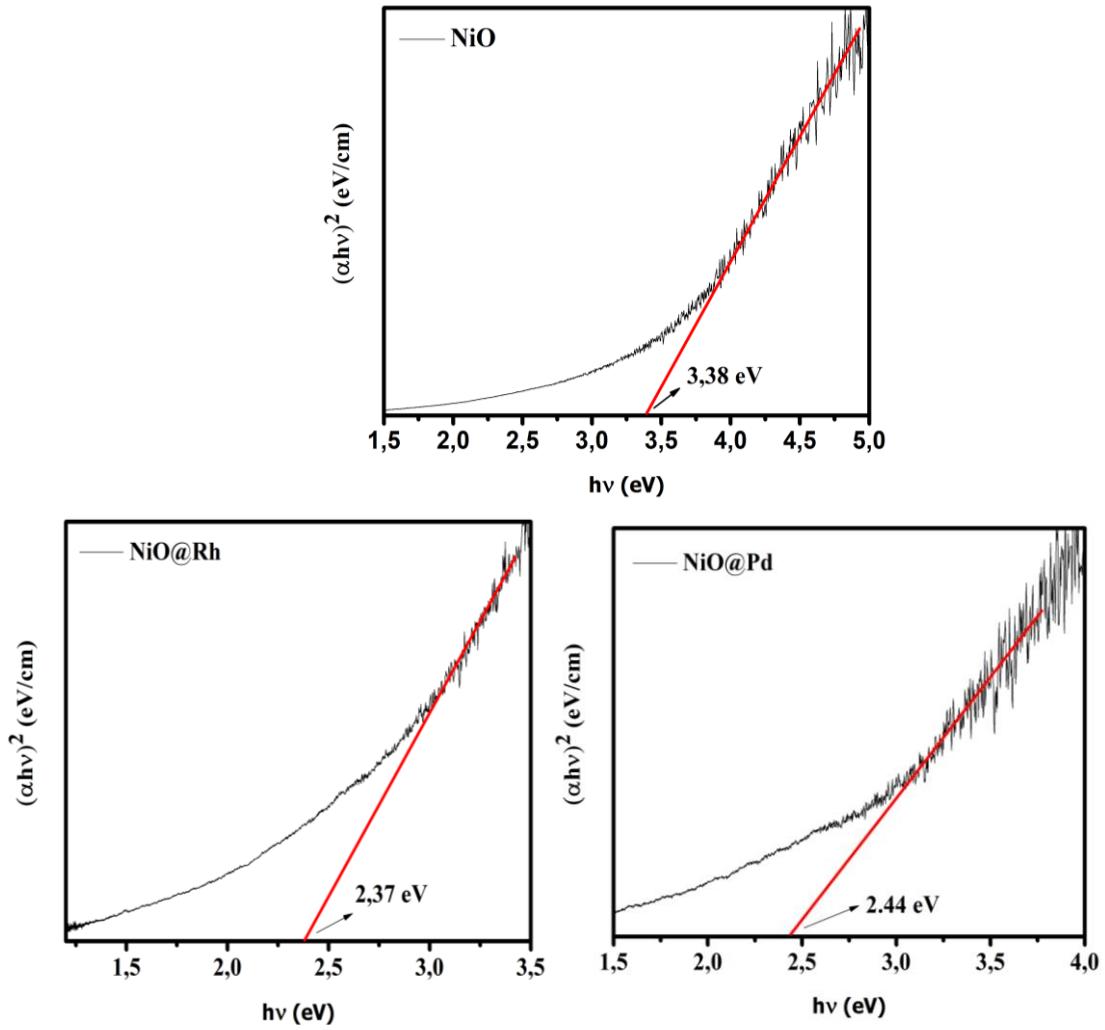


Şekil 4.13. NiO, NiO@Pd ve NiO@Rh nanopartiküllerinin UV-vis absorpsiyon spektrumu

Sentezlenen NiO, NiO@Pd ve NiO@Rh yapılarının optik bant boşluğu UV-vis absorpsiyon spektrum şiddetlerinden yararlanılarak Tauc-plot metoduna göre hesaplanmıştır. Bu hususta aşağıdaki denklem kullanılmıştır. Denklemde verilen α absorpsiyon katsayısı, h Plank sabiti, ν ışığın frekansı, A absorpsiyon şiddeti, E_g bant boşluğu, γ ise elektron geçişine bağlı olarak değişen bir faktördür. Bu durumda γ değeri, elektron geçişine bağlı olarak dolaylı elektron geçişleri için $\frac{1}{2}$, direkt elektron geçişleri için 2 değerini alır.

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^\gamma = A(h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

Buna göre $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2 - E$ grafiklerinden elde edilen direkt bant boşluğu değerleri Şekil 4.14'te verilmiştir.

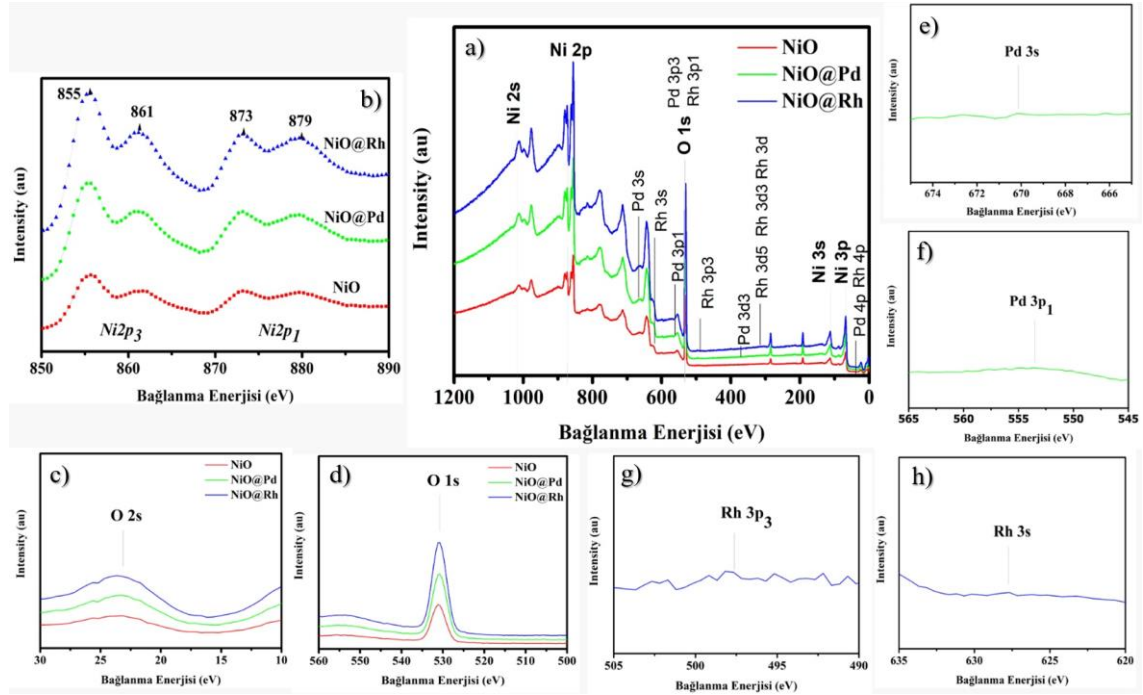


Şekil 4.14. Tauc-plot methodu kullanılarak hesaplanan optimum metal oksit nanopartiküllerine ait bant boşluğu enerjileri

Şekil 4.14'e göre NiO ve NiO@Pd ve NiO@Rh nanopartiküllerinin hesaplanan optik bant aralıkları sırasıyla 3,38 eV; 2,44 eV ve 2,37 eV 'dur. NiO nanopartikülleri için hesaplanan bant boşluğu değerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir (Vahini ve ark., 2016). NiO'e katılan metaller, NiO'in bant aralığı değerini düşürmüştür. Pd ve Rh katkılı NiO yapıları, saf NiO yapılarına göre daralmış bant aralıkları sayesinde saf NiO'e nazaran görünür bölgedeki ışığın absorpsiyonu açısından üstünlük sağlamaktadır.

4.1.8. NiO, NiO@Pd, NiO@Rh X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile incelenmesi

Şekil 4.15(a)'da NiO, Pd ve Rh katkılı NiO fotokatalizörlerin XPS taraması verilmektedir. Şekilde gösterildiği üzere Ni, O, Pd ve Rh elementleri; NiO, NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörlerin spektrumlarında bulunabilir.



Şekil 4.15. (a) NiO, NiO@Pd ve NiO@Rh geniş taramalı XPS spektrumu (b) Ni2p, (c) O2s (d) O1s, (e) Pd3s, 3s, (f) Pd3p, (g) Rh3p, (h) Rh3s çekirdek seviyesi XPS spektrumları

Şekil 4.15 (a)'da NiO için Ni ve O elementleri NiO@Pd ve NiO@Rh için içerdikleri metal katkılarının oluşturdukları kuvvetleri göstermektedir Ni2p çekirdek spektrumları ayrıştırılmış, 855-861 eV ve 873-879 katalizörlerin içerdği Ni2p çekirdek spektrumunun karakteristik tepeleri olarak belirtilmiştir (Ahuja ve ark., 2018). Yine Şekil 4.15 (a)'da Ni3s 114 eV ve Ni3p, 67 eV ve Şekil 4.15 (c-d)'de O1s, 23 eV, O2s 541 eV pik enerjileri ile literatüre, NiO yapısının karakteristik piklerine uyum sağlamaktadır (Mansour, 1994). Şekil 4.15(a) 'da görüldüğü üzere metal katkısı ile NiO katalizörlerinin bağlanma enerjisi şiddetlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bağlanma enerjisi arttığında, elektronegatiflikte bir iyileşme meydana gelir. Metal katkılı NiO ait XPS taramasında Rh elementinin 3s, 3p_{1/2} ve 3p_{3/2} seviye spektrumları sırasıyla 627 eV, 531 eV, 497 eV'da gözlenmiştir (Abe ve ark., 2001). NiO@Pd katalizörlerinde ise Pd 3p_{1/2} 553eV, Pd3s 670 eV karakteristik çekirdek enerji seviyeleri net bir şekilde görülmüştür (Militello ve Simko, 1994). Pd ve Rh elementlerinin Şekil 4.15 (a,e,f,g,h,) 'da açıkça verilen çekirdek

pikleri, metal iyonlarının az miktarda katkılanmasından dolayı pik şiddetlerinin düşük olduğu görülmektedir (Trzcinski ve ark., 2020).

4.2. NiO, NiO/Pd, NiO/Rh Nanopartikülleri için sentez ve İşletme Parametrelerinin Belirlenmesi

Sentez parametrelerine göre optimum fotokatalitik aktiviteye sahip NiO, NiO/Rh ve NiO/Pd nanopartiküllerini belirlemek için

- NiO kalsinasyon süresi,
- NiO kalsinasyon sıcaklığı,
- Kalsinasyon ortam koşulları
- Ni²⁺: Rh²⁺ oranı
- Ni²⁺: Pd²⁺ oranı

Devamında ise işletme parametreleri olarak;

- Fotokatalizör miktarı,
- Boya derişiminin etkisi,
- Boya pH düzeyi

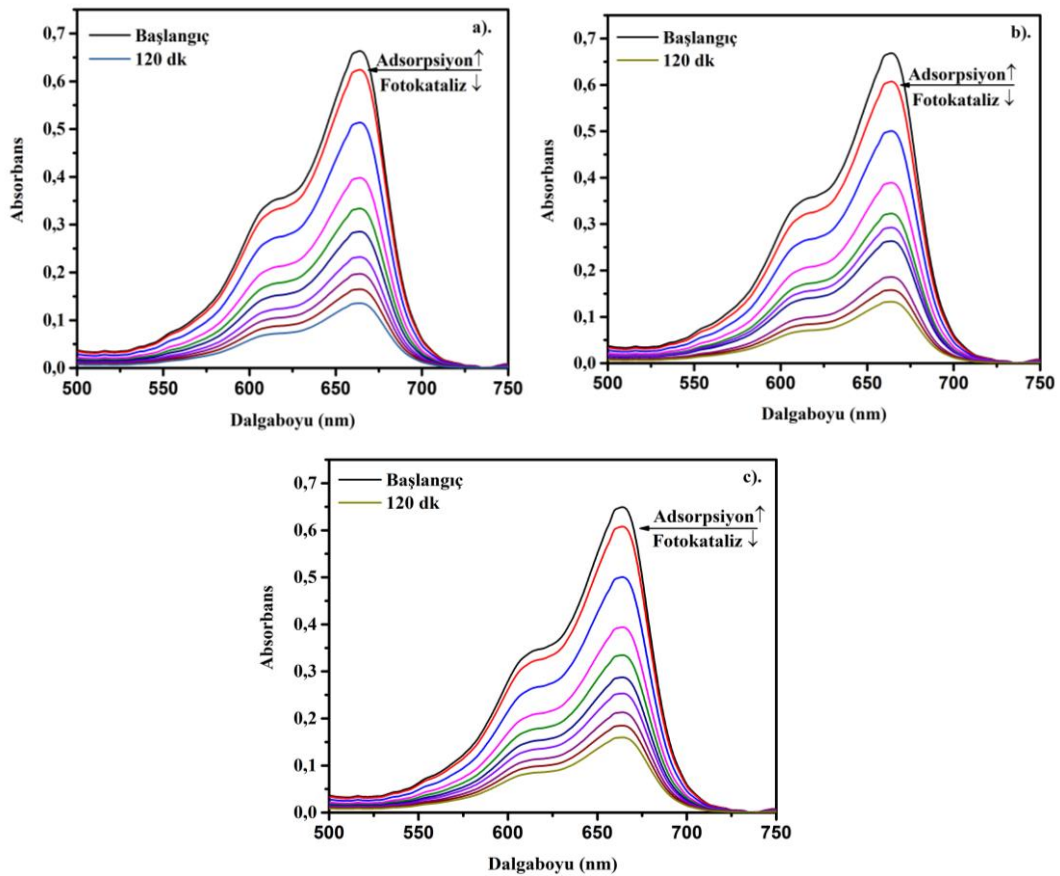
değerlerinin, fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. Temel fotokatalitik aktivite deneylerinde $1,0 \cdot 10^{-5}$ M metilen mavisi ve $1,0 \cdot 10^{-5}$ M metil oranj derişimi ile 0,6 mg/mL katalizör yüklemesi kullanılmıştır. Tüm çalışma bütünü katalizörlerin görünür ışık altındaki fotokatalitik aktivite çalışmalarını içermektedir. Bu çalışmalara göre optimum değerler belirlenmiş ve katalizörlerin tekrar kullanımı incelenmiştir.

4.2.1. NiO nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

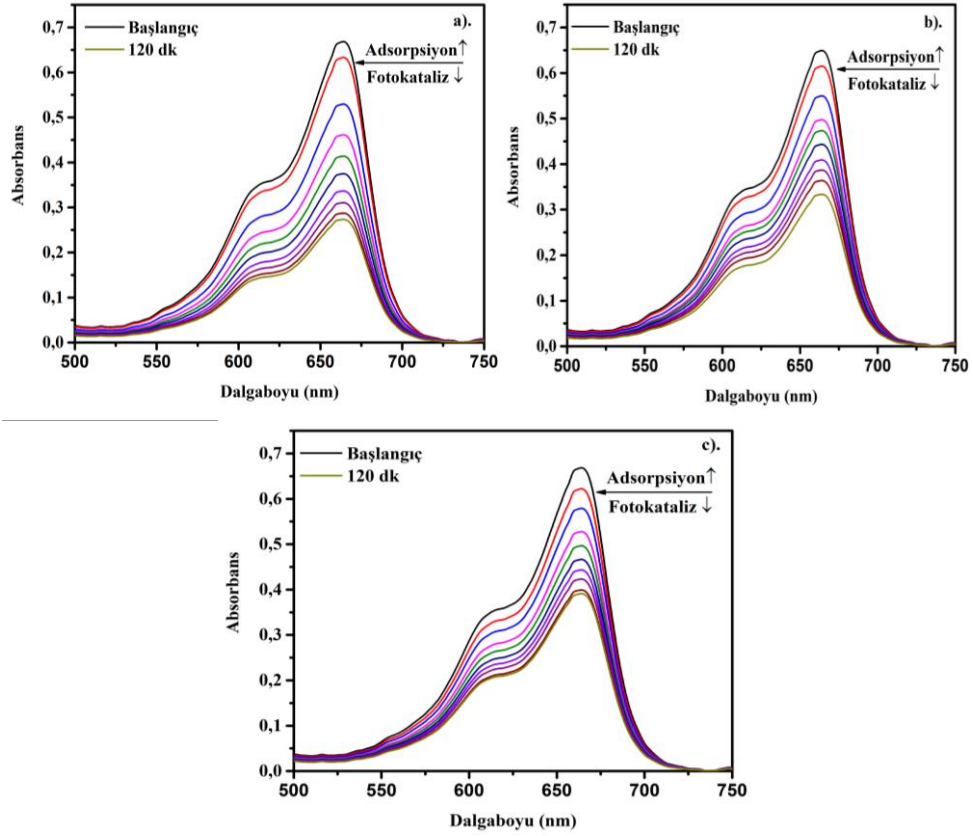
Sentezlenen katkısız NiO nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivite çalışmalarında model bileşik ortamı olarak metilen mavisi boyar maddesi kullanılmıştır. Çalışmaların başlangıcında, $1,0 \cdot 10^{-5}$ M'lık metilen mavisi çözeltileri kullanılmış olup halojen lamba altında 0,6 mg/mL katalizör yüklemeleri ile gerçekleştirilmiştir. Cam küvetlere alınan 3

mL metilen mavisinin başlangıç görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Katalizör ve boyar madde içeren küvetler 60 dk karanlık ortamda adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine ulaşması için bekletilmiştir. 60 dakikanın sonunda boyar maddenin fotokatalitik giderimi, manyetik karıştırıcı destekli halojen lambalı bir fotoreaktörde sağlanmış, 15 dk aralıklar ile UV-vis absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak absorbans değerleri izlenmiştir. Boyar maddenin fotokatalitik olarak giderilme yüzdeleri hesaplanmıştır.

Kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon sürelerinin fotokatalitik aktiviteye etkisini incelemek amacıyla 350 °C ve 450 °C olmak üzere iki farklı sıcaklık değeri ile 2, 3 ve 4 saatlik kalsinasyon süreci etkileri değerlendirilmiştir. Şekil 4.16 ve 4.17’de sırasıyla 350 °C ve 450 °C’de farklı süreler ile sentezlenmiş katkısız NiO nanopartiküllerinin metilen mavisi boyar maddesi giderimindeki UV-vis absorpsiyon spektral verileri verilmiştir.



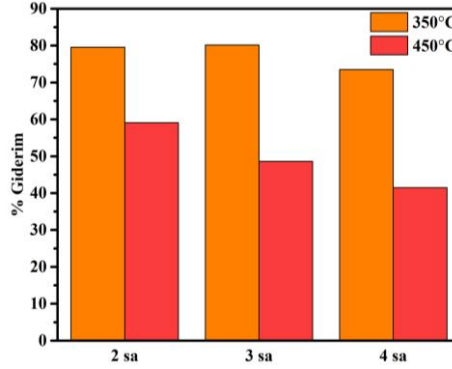
Şekil 4.16. 350 °C’de farklı tavlama (a) 2 saat, (b) 3 saat, (c) 4 saat süreleri ile tavlanan NiO nanopartiküllerinin görünür ışıktaki metilen mavisi gideriminde 15 dk aralıklar ile alınmış UV-vis absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.17. 450 °C’de farklı tavlama (a) 2 saat, (b) 3 saat, (c) 4 saat süreleri ile tavlanan NiO nanopartiküllerinin görünür ışıktaki metilen mavisi gideriminde 15 dk aralıklarla alınmış UV-vis absorpsiyon spektrumları

Katkısız NiO nanopartiküllerinin kalsinasyon süreci, başta partiküllerin kristal yapısını etkilemesiyle ilişkili olarak; iyi bir kristal yapının oluşması ve ortalama parçacık boyutunun etkilenmesi, fotokatalitik aktivitelerinde değişiklikler gözlemlenmesine sebep olmuştur. 350 °C ve 450 °C kalsinasyon sıcaklığı denenirken daha yüksek kalsinasyon sıcaklıklarına çıkılması durumlarında kristallerin büyümesi ile karşılaşılıp, bunun sonucu birim alan başına düşen yüzey alanının azalması, katalizörlerin optik aktivitelerinin düşmesi ile sonuçlanabilir (Derikvandi ve Nezamzadeh-Ejhi, 2017a). Kalsinasyon sıcaklığının optimum değer aralığından düşük tutulması kristaliteyi olumsuz etkileyip yapının amorf kalmasına yol açabilir. Bu, yüksek kristalli metal oksit yapıların amorf olana göre daha fazla fotokatalitik aktiviteye sahip olması ile sonuçlanır (Derikvandi ve Nezamzadeh-Ejhi, 2017b). Bu doğrultuda NiO nanopartiküllerin kalsinasyon sıcaklık parametreleri 350 °C ve 450 °C olmak üzere denenmiştir.

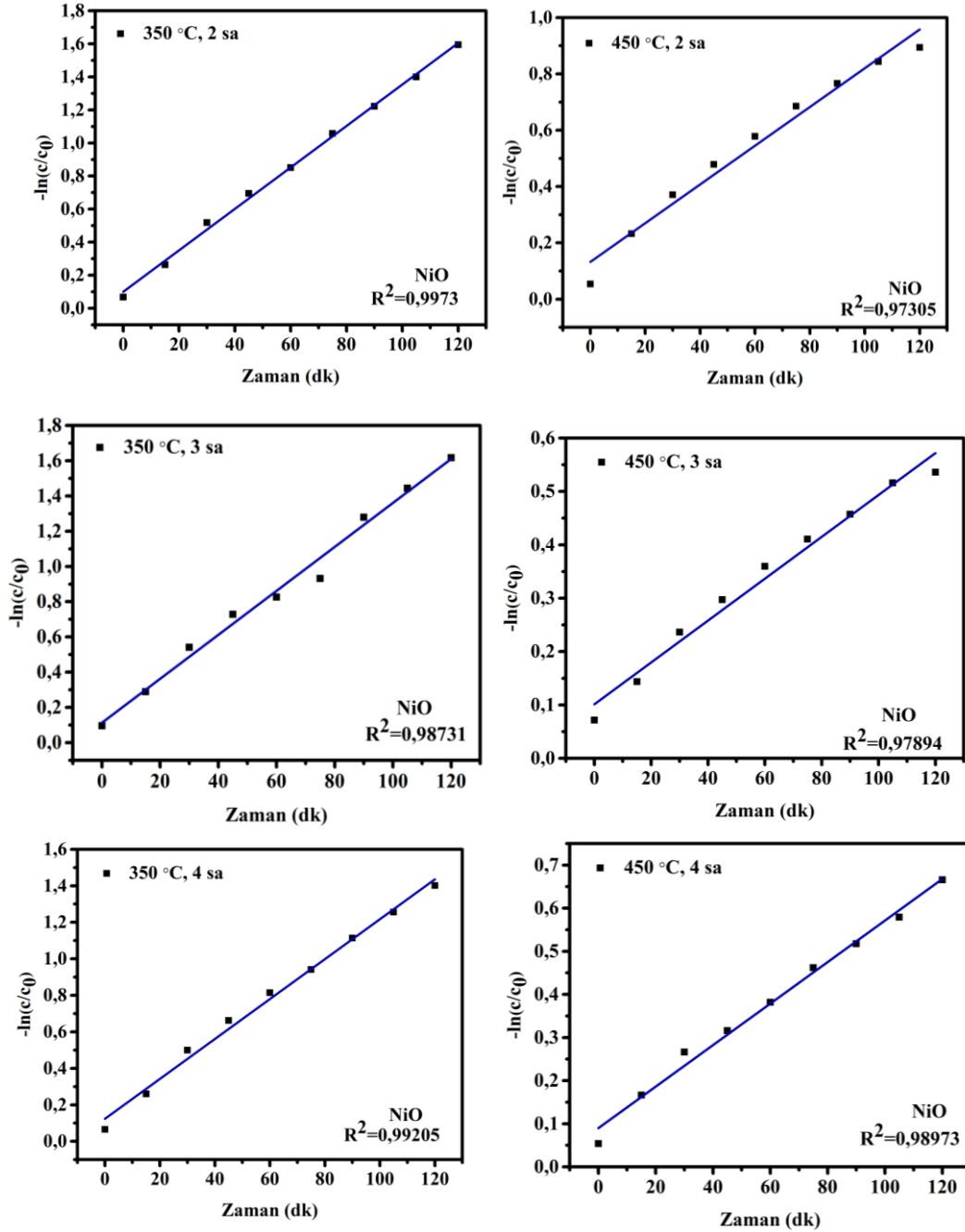
Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında ve farklı kalsinasyon süreleriyle ısıtılma işlemi tabii tutulmuş NiO nanopartiküllerinin halojen lamba altında 120 dk sonunda metilen mavisi giderimindeki yüzdelik verimleri Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.18. 350 °C ve 450 °C sıcaklıklarında kalsine edilen NiO nanopartiküllerinin 120 dk sonunda $1,0 \cdot 10^{-5}$ M metilen mavisi boyar maddesi üzerinde gösterdiği fotokatalitik verim yüzde giderim değerleri

450 °C’de kalsine edilen nanopartiküllerin 350 °C’de kalsine edilen NiO nanopartiküllerine göre MM boyar maddesi üzerinde fotokatalitik aktivitesi düşüş ile sonuçlanmıştır. 350 °C’de 2 saat, 3 saat ve 4 saat kalsinasyon işlemi ile oluşturulan NiO nanopartikülleri 120 dk sonunda MM boyar maddesi renk giderimi sırasıyla %79,54, %80,15, %73,15’tir. Kalsinasyon sıcaklığının 450 °C ve sürelerinin 2 saat, 3 saat ve 4 saat olması durumunda fotokatalitik aktivite yüzdeleri 120 dk sonunda sırasıyla %59,09 %48,60 %41,50’dır. Bu durumda yüksek sıcaklığın katalizör üzerinde morfolojik deformasyonlara sebep olduğu düşünülmektedir. Süre çalışmasına bakıldığında 4 saat boyunca gerçekleştirilen kalsinasyon süreci aktiviteyi olumsuz etkilerken, 350 °C’de 2 saat ve 3 saat, süre ile oluşturulan katalizörlerin fotokatalitik aktivitesi arasında çok düşük bir fark gözlemlenmiştir. Çalışmanın efektif yürütülebilmesi adına enerji sarfıyatı göz önünde bulundurularak, kalsinasyon süresi işletme parametresi için 2 saat uygun görülmüştür. 350 °C ve 450 °C’de 2, 3, 4 saat fark ile kalsine edilmiş NiO nanopartiküllerinin Metilen mavisi boyar maddesinin giderimindeki reaksiyon kinetikleri şekil 4.19’da verilmiştir. Reaksiyonların birinci derecen gerçekleştiği kabul edildiği durumda edinilen doğrusallık ile $-\ln(c_t/c_0)-t$ grafikleri elde edilen hız sabitleri (k) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = k \times t \quad (4.1)$$



Şekil 4.19. Farklı kalsinasyon sıcaklık ve süre değerleri ile oluşturulan NiO yapıların MM boyar maddesi giderimindeki reaksiyon kinetikleri

Fotokatalitik reaksiyonların kinetiğini etkileyen faktörlerden birisi de katalizörlerin kalsine edildiği sıcaklıklara bağlı olarak kristallik ve kristal kalitesi, parçacık boyutu ve yüzey alanı değişmesi ile farklı performans sergilemesidir.

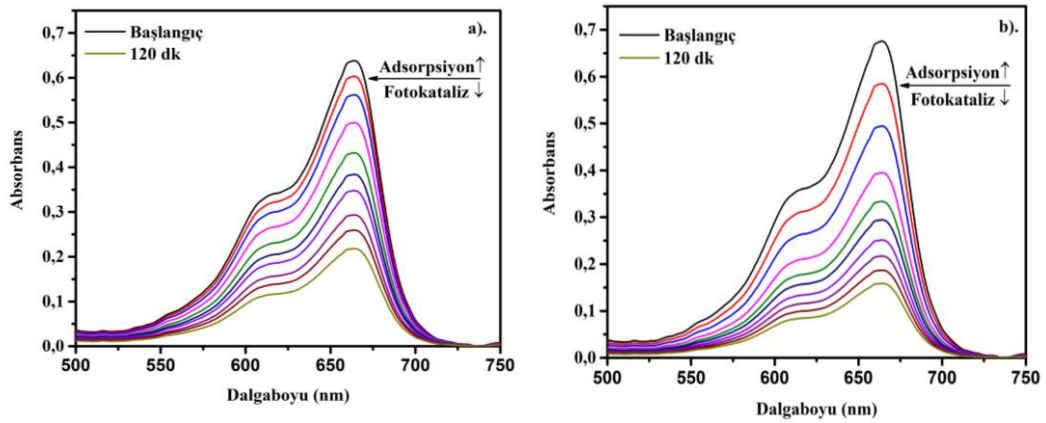
Şekil 4.19'den oluşturulan Çizelge 4.4'te Sıcaklığın 350 °C'den 450 °C'ye çıkması reaksiyon hız sabitlerinin azalması ile sonuçlanmıştır. 350 °C 'de farklı süreler ile tamamlanmış kalsinasyon süreçlerinde 2 saatte tamamlanan kalsinasyondan elde

edilen partiküllerin diğer sürelerle göre MM boyar maddesini halojen ışıktaki daha hızlı giderdiği görülmektedir. 450 °C’de reaksiyon hız sabitleri 350 °C ‘de oluşturulan katalizörlere göre zamanın artması ile istikrarlı bir düşme ile sonuçlanmıştır.

Çizelge 4.4. Farklı kalsinasyon sıcaklıkları ve süreleri ile sentezlenen yapıların reaksiyon hız sabitleri ve $\ln(c/c_0)$ -t grafiklerinden elde edilen regresyon sayıları

Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	Kalsinasyon süresi (saat)	R^2	k (dk ⁻¹)
350	2	0,9973	0,01254
	3	0,98731	0,01247
	4	0,99205	0,01093
450	2	0,97305	0,00688
	3	0,97894	0,00392
	4	0,98973	0,00284

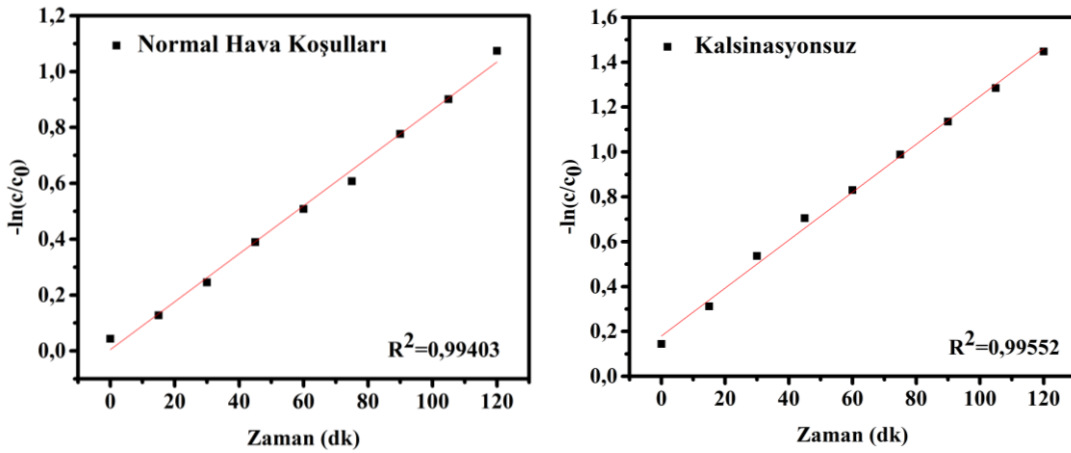
Kalsinasyon sürecinin partikül boyutu ve partiküllerin kristalite özelliklerinde büyük rol oynadığı bilinmektedir. Kristal yapının fotokatalitik aktiviteye etkisi araştırılırken katkısız NiO partiküllerin kalsine edilmeksizin metilen mavisi üzerinde fotokatalitik etkinliği araştırılmıştır. Aynı zamanda kalsinasyon sürecinde kullanılan argon gazı ile sağlanan kuru hava ortamındaki kalsinasyonun NiO yapılarına önemini belirtmek adına normal hava ortamında 350 °C 2 saat kalsine edilmiş NiO nanopartiküllerinin de aktivitesi ölçülmüştür. Şekil 4.20’de $1,0 \cdot 10^{-5}$ M metilen mavisi 0,6 mg/mL katalizör yüklemesi ile görünür ışıktaki gerçekleştirilen fotokatalitik aktivite deneylerinin UV-vis absorpsiyon spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.20. (a) Normas hava koşullarında 350 °C 2 saat kalsine edilmiş NiO partiküllerinin ve (b) kalsinasyon işlemine tabii tutulmamış NiO nanopartiküllerinin metilen mavisi üzerindeki fotokatalitik aktivitelerinin 15 dk aralıklarla alınmış absorpsiyon spektrumları

Argon gazı altında 350 °C'de 2 saat boyunca kalsine edilmiş NiO nanopartiküllerinin MM boyar madde fotokatalitik giderimi öncesi 60 dk'da karanlık ortamda adsorpsiyon desorpsiyon dengesine ulaştığı adsorpsiyon değeri %5,9'dur. Daha önce belirtildiği üzere bu numunenin fotokatalitik etkinliği 120 dk'da %79,54'tür. Şekil 4.20 (a)'da argon gazı olmaksızın hava ortamında gerçekleştirilen kalsinasyon sürecine sahip Ni_xO_y yapısı %4 adsorpsiyon değeri ile 120 dk'da %65,48'lik bir verime ulaştığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.20 (b)'de kalsine işlemi olmaksızın elde edilen NiO yapılarının adsorpsiyon değeri %13,39 ile fotokatalitik verimi 120 dk'da %76,48'e ulaşmıştır.

Kalsine edilmeksizin kullanılan amorf yapının yüzeyindeki adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi sürecindeki boya tutulumu UV-vis adsorpsiyon spektrumuna yansımıştır. Normal hava şartlarında kalsine edilerek oluşması beklenen non-stokriyometrik Ni_xO_y yapılarınca MM boyar maddesinin holajen ışıktaki 120 dk boyunca bozunma etkinliğinden elde edilen k sabiti $0,00858 \text{ dk}^{-1}$ iken amorf yapıda $0,01068 \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Amorf yapının yüzeyine adsorbe ettiği boyar madde miktarı normal hava şartlarında kalsine edilene göre daha fazla olduğu bilindiği üzere fotokatalitik aktivitenin daha hızlı gerçekleşmesi kanısını şüpheye düşürmektedir.



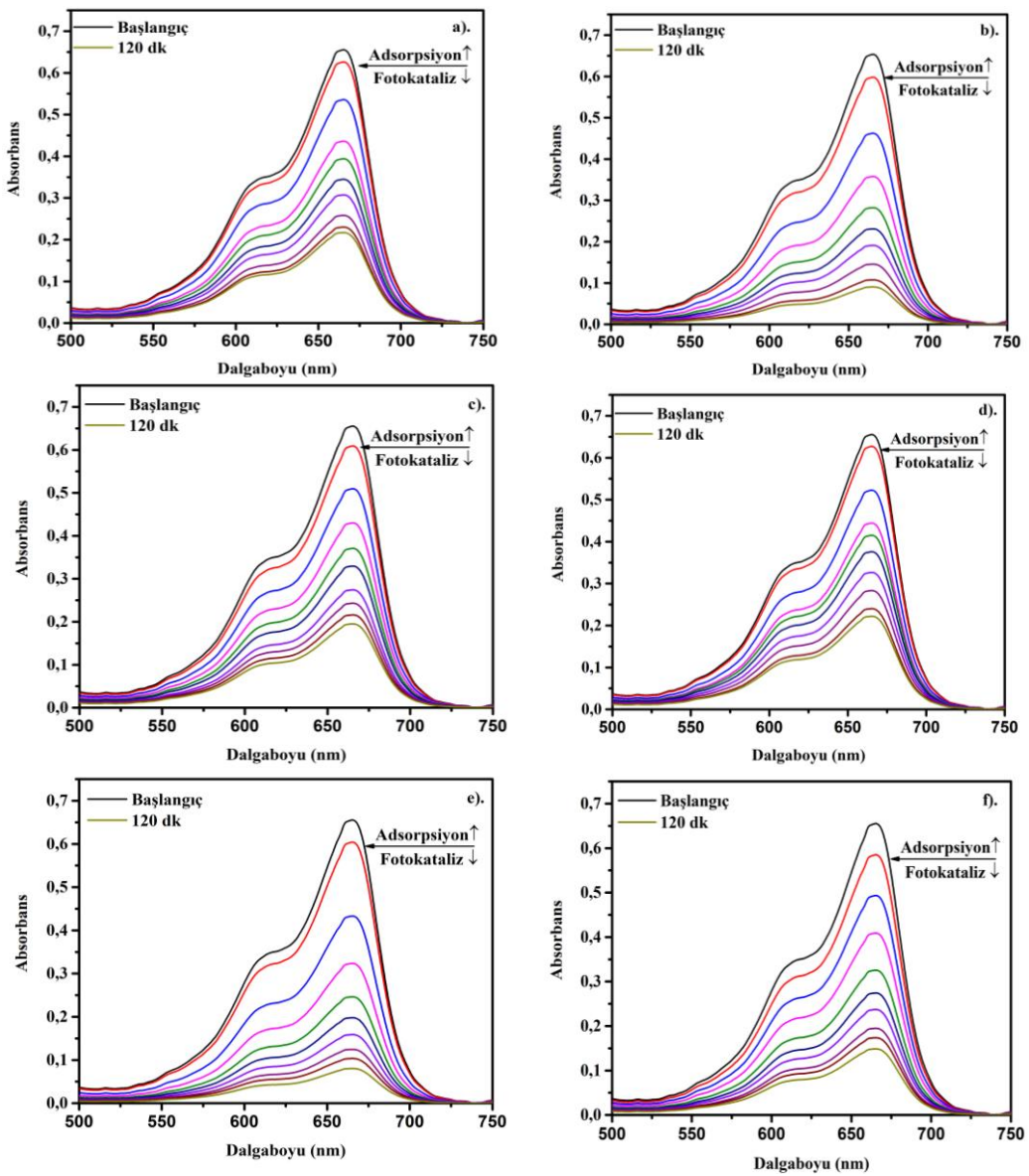
Şekil 4.21. Normal hava koşullarında 350 °C 2 saat kalsine edilmiş NiO partiküllerinin ve kalsinasyon işlemine tabii tutulmamış NiO nanopartiküllerinin metilen mavisi gideriminden elde edilen $\ln(c/c_0)$ -t grafikleri

4.2.2. NiO/Rh, NiO/Pd nanopartiküllerinde katkılama kullanılan Rh^{3+} , Pd^{2+} iyon derişimlerinin fotokatalitik aktiviteye etkisi belirlenmesi

Kalsinasyon süreci için uygun süre ve sıcaklıklar belirlendikten sonra sentez ortamında belirli oranlarda (Ni^{2+} iyonuna karşı molce %0,1250; %0,250; %0,500) Rh ve

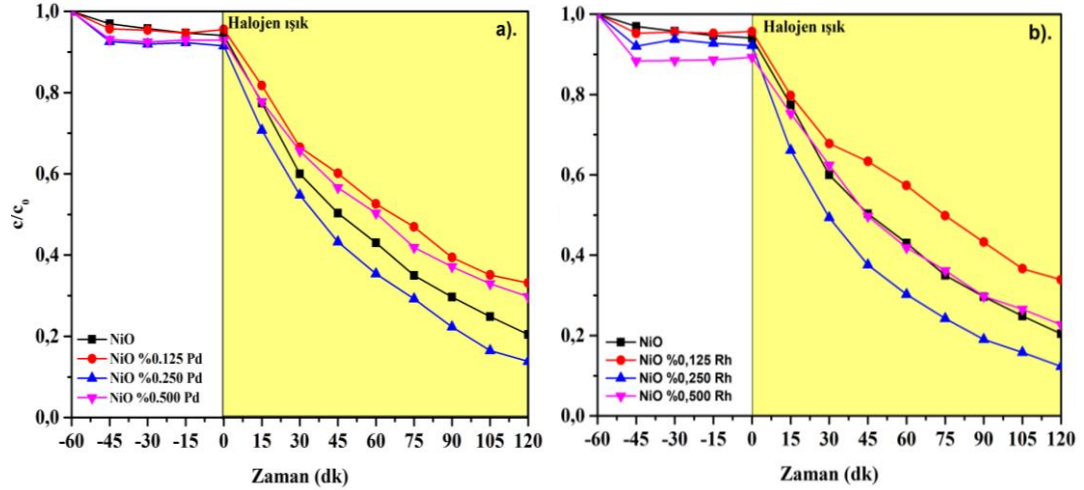
Pd iyonları katkılı NiO fotokatalizörleri üretilmiştir. Metal iyonu katkılanmış olan NiO nanopartiküllerinin üretiminde uygun Rh ve Pd iyonu oranı, metilen mavisi boyarmaddesinin fotokatalitik gideriminde en yüksek verimin alındığı katkı miktarı seçilmiştir.

Katkılanan farklı iyon derişimlerinde katkılanan NiO katalizörlerinin MM mavisi giderimindeki absorpsiyon şiddetleri Şekil 4.22’de verilmiştir. Çalışmalar $1,0 \cdot 10^{-5}$ M metilen mavisinin 0,6 mg/mL katalizör yüklemeleriyle halojen lambalar altında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi değeri 60 dk sonunda, halojen ışık maruziyetinde ise her 15 dk’da bir spektral veri kaydedilmiştir.



Şekil 4.22. Ni²⁺ iyonuna karşı molce (a) 0,125% Pd, (b) 0,250% Pd, (c) 0,500% Pd, (d) 0,125% Rh, (e) 0,250% Rh, (f) 0,500% Rh katkılı katalizörlerinin fotokatalitik aktivitelerinin incelendiği 15 dk aralıklarla alınmış metilen mavisi absorpsiyon spektrumları

Spektral veriler ışığında çizilen Şekil 4.23'te karşılaştırılmalı c/c_0 -zaman grafikleri aşağıdaki gibidir. Karanlık ve halojen ışık açıkken alınan veriler 15 dk aralıkları kapsamaktadır.



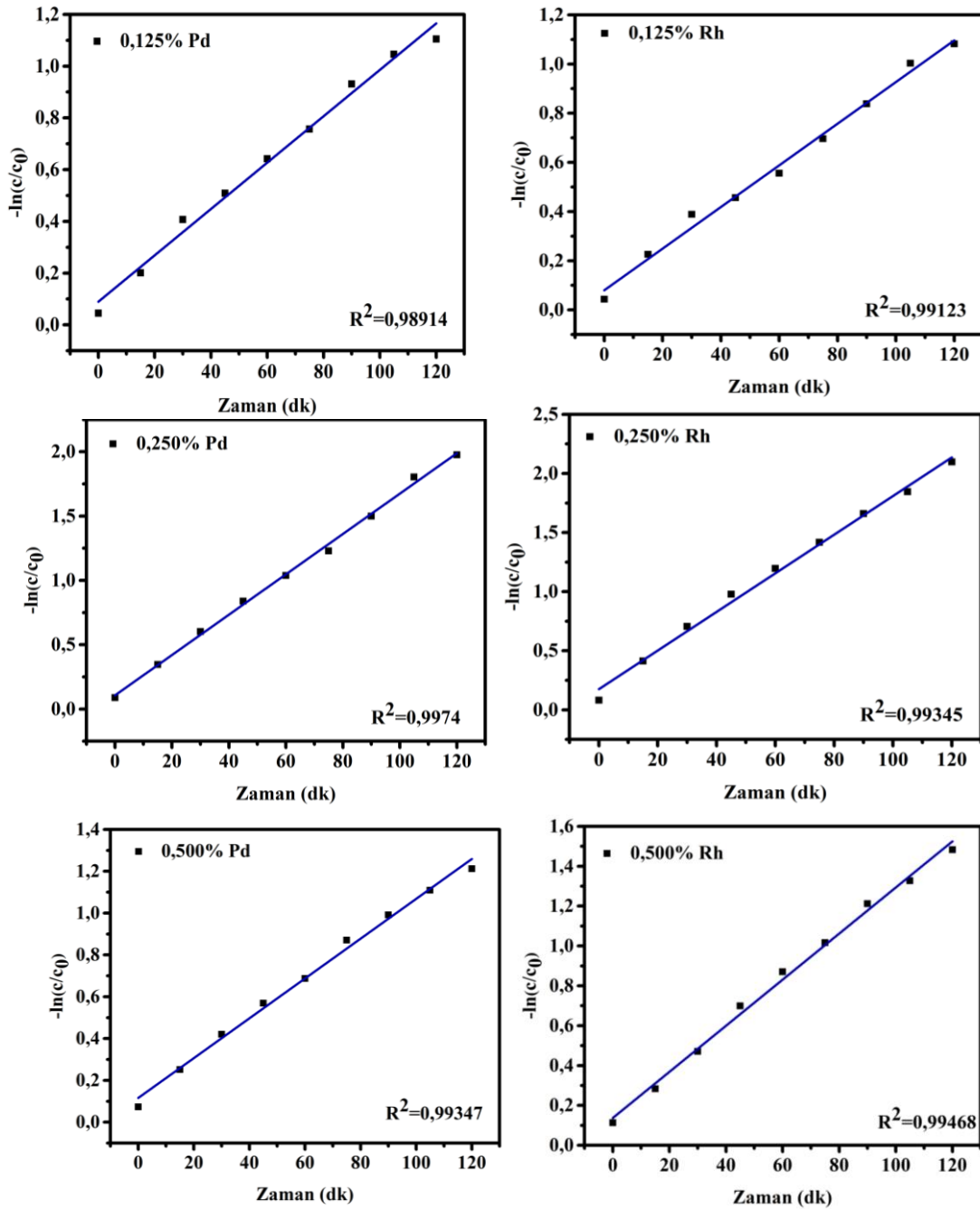
Şekil 4.23. Farklı metal iyon katkı oranlarında sentezlenen NiO katalizörlerinin $1,0 \cdot 10^{-5}$ M metilen mavisi boyar maddesi üzerinde karanlık ortamdaki adsorpsiyonu ve halojen ışık altında fotokatalitik etkinliklerinin kıyaslanması

%0,125 Pd metal katkılı NiO katalizörlerinin fotokatalitik aktivitesi incelendiğinde karanlık ortamda adsorpsiyon yüzdesi 60 dk'da %4 ve 120 dk sonunda fotokatalitik verimi %66,87 değerindedir. %0,500 Pd miktarı ile oluşturulan katkılı NiO katalizörler karanlık ortamda metilen mavisi adsorpsiyonu 60 dk'da %7,05 ve 120 dk sonrasında %70,24 olarak hesaplanmıştır. Optimum metal katkı miktarı olarak belirlenen %250 Pd miktarı karanlık adsorpsiyonu 60 dk'da %8 ve fotokatalitik verimi %86,15 olarak hesaplanmıştır. Rh metal katkılı NiO katalizörlerinin aynı koşullarda metilen mavisi giderimindeki davranışları katkılama miktarı olarak Pd iyonuna benzerlik göstermiştir. Katkılamada kullanılan metal iyonu Derişiminin artması ile karanlık adsorpsiyon yüzdelерinde artış gözlemlenmiştir. Rh metal katkılı NiO katalizörlerinde 0,125%Rh, 0,250%Rh 0,500%Rh sırasıyla fotokatalitik verimleri %66,10 %87,73 ve %77,30 olarak hesaplanmıştır. Rh iyonu için de katkılama miktarı molce %0,250 olarak belirlenmiştir.

İki metal iyonu için katkılama miktarları %0,250 olarak belirlenmiştir. %0,125 katkılama miktarının optimum değere göre yetersiz kaldığı, %0,500 katkı miktarının ise SEM fotoğraflarınca desteklendiği üzere NiO yapılarında aglomera ve tabakalaşmayı

teşvik etmiş, dolayısıyla fotokatalitik reaksiyonların gerçekleştiği yüzey alanının küçülmesi sonucu fotokatalitik aktivitenin azalmasına sebep olmuştur.

Farklı oranlardaki Rh ve Pd katkılama miktarlarıyla oluşturulan NiO nanopartiküllerinin MM giderimi üzerinden çizilen $\ln(c/c_0)$ -t grafikleri Şekil 4.24'te verilmiştir. Reaksiyon derecesinin yine 1 olarak kabul edilip uygulanan kinetik hesaplamaları sonucu ulaşılan reaksiyon hız sabitleri ve $\ln c/c_0$ -t regresyon değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.



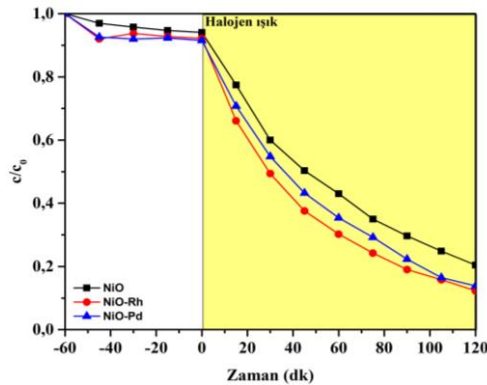
Şekil 4.24. Farklı oranlardaki metal iyonu katkısı ile oluşturulan NiO nanopartiküllerinin metilen mavisi gideriminden elde edilen $\ln(c/c_0)$ -t grafikleri

En düşük Pd ve R katkı oranı olarak belirlenen molce 0,125% oranı optimum katkılama miktarına (0,250%) kıyasla metilen mavisi giderimi için incelenen reaksiyon kinetiklerinde zamana bağlı derişim oranında reaksiyon hız sabiti k değerin yarısına ulaşmaktadır. Düşük katkı miktarı NiO yapıları için yetersiz kalmaktadır. 0,500% katkılama miktarları en düşük katkılama oranına göre daha hızlı gerçekleşse de optimum katkı miktarından elde edilen hız sabitlerine göre yaklaşık 1,5 kat düşüş gözlenmiştir. Rh ve Pd katkılama oranları MM giderimi reaksiyon hızları üzerindeki etkisi benzer davranışlarla sonuçlanmıştır.

Çizelge 4.5. Farklı katkılama oranları ile sentezlenen yapıların MM giderimindeki reaksiyon hız sabitleri ve $\ln(c/c_0)$ -t grafiklerinden elde edilen regresyon sayıları

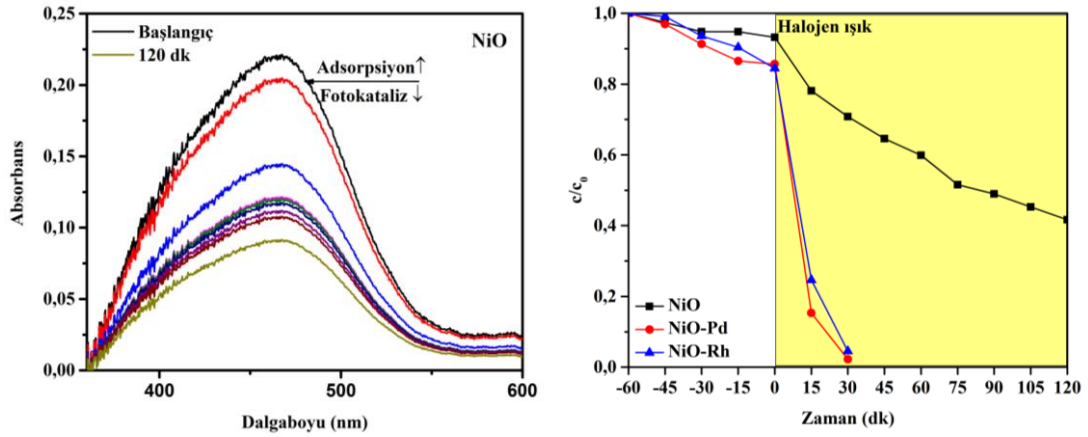
<i>İyon katkısı</i> (% molce)	R^2	k (dk^{-1})
%0,125 Pd	0,98914	0,00896
%0,250 Pd	0,9974	0,01569
%0,500 Pd	0,99347	0,00952
%0,125 Rh	0,99123	0,00847
%0,250 Rh	0,99345	0,01634
%0,500 Rh	0,99468	0,01156

Şekil 4.25'te görülen grafikte optimum metal katkılama miktarları ile sentezlenmiş ve katkısız ve katkılı NiO katalizörlerinin metilen mavisi üzerindeki fotokatalitik etkinliği gösterilmiştir.



Şekil 4.25. Optimum metal katkı oranında sentezlenen NiO ve NiO katalizörlerinin $1,0 \cdot 10^{-5}$ M MM boyar maddesi üzerinde karanlık ortamdaki adsorpsiyonu ve halojen ışık altında fotokatalitik etkinliklerinin kıyaslanması

Katkısız NiO nanopartikülleri metilen mavisi boyar maddesi üzerinde yapılan çalışmalarda %5,9 karanlık adsorpsiyon yüzdesi ve %79,54 fotokatalitik aktivite sergilemişti. NiO'e Pd ve Rh iyonlarının ayrı ayrı katkılanması NiO nanopartiküllerin etkinliğini aynı çalışma koşullarında Pd ve Rh katkısı ile sırasıyla karanlık adsorpsiyonu %7,05 ve %7,8 ile değişiklik göstermiş fotokatalitik etkinlikleri ise Pd ve Rh iyonlarında yine sırasıyla 120 dk'da verimi %86,15 %87,73 e çıkarmıştır.

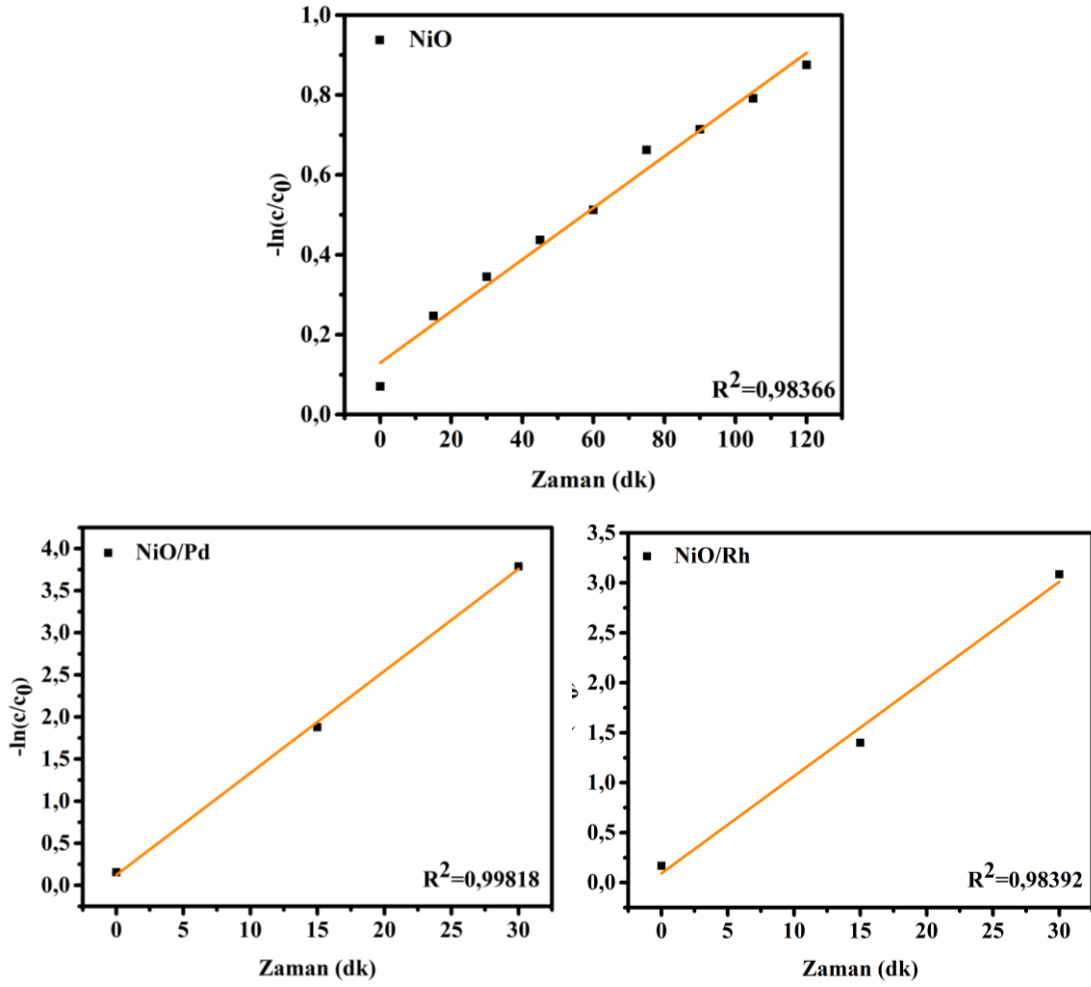


Şekil 4.26. Katkısız NiO katalizörlerinin MO boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik etkinliğinin incelenmesi üzerine alınan UV-vis absorpsiyon spektral verileri ve optimum metal katkı oranlarında sentezlenen NiO katalizörlerinin MO boyar maddesi üzerinde karanlık ortamdaki adsorpsiyonu ve halojen ışık altında fotokatalitik etkinliklerinin kıyaslanması

NiO katalizörlerinin $1,0 \cdot 10^{-5}$ M MO gideriminde 60 dk sonrasında karanlıkta adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi %25 değerinde iken 120 dk halojen ışık maruziyetinde %65,21'lik bir fotokatalitik verim göstermiştir.

Metal katkılı katalizörlerin ve NiO katalizörlerinin 0,6 mL/mg katalizör yüklemeleri ile $1,0 \cdot 10^{-5}$ M derişimindeki metil oranj boyar maddesi gideriminde reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır

Metal katkılı NiO katalizörleri için metil oranj giderimi 30 dk sonra sonlandırılırken, katkısız NiO nanopartikülleri için son ölçüm 120 dk sonunda alınmıştır. Şekil 4.27'de katalizörlerin $\ln(c/c_0)$ -t grafiklerinden elde edilen doğrusal eğri reaksiyonun 1. dereceden gerçekleştiği varsayımını doğrulamaktadır. Doğrunun eğiminden hesaplanan k değerleri ve regresyon değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.27. Metal katkılı ve katkısız NiO nanopartiküllerinin 0,6 mg/mL katalizör yüklemeleri ile $1,0 \cdot 10^{-5}$ metil oranj boyar maddesi gideriminden elde edilen reaksiyon kinetiği grafikleri

NiO, NiO/Pd ve NiO/Rh katalizörlerinin 0,6 mg/mL katalizör yüklemeleri ile halojen ışık altında $1,0 \cdot 10^{-5}$ M metil oranj boyar maddesi giderimi NiO/Pd ve NiO/Rh katalizörlerince NiO katalizörlerine göre reaksiyon hız sabitleri sırasıyla 18,78 ve 15,03 katıdır.

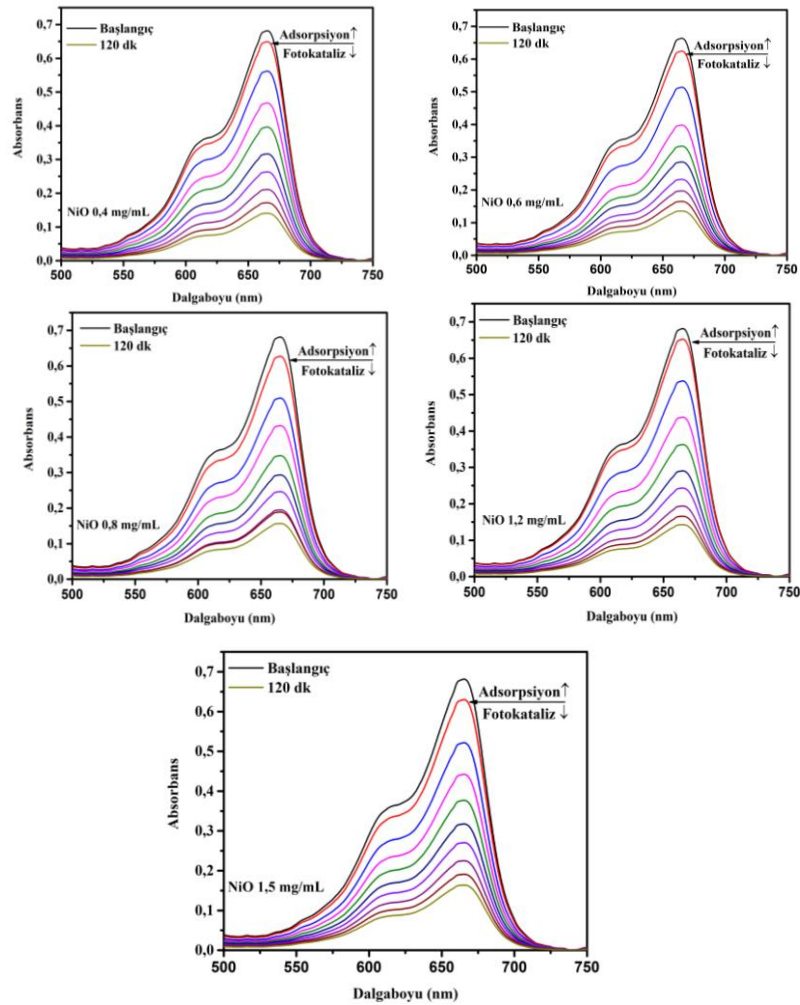
Çizelge 4.6. NiO, NiO/Pd ve NiO/Rh katalizörlerinin 0,6 mg/mL katalizör yüklemeleri ile holajen ışık altında $1,0 \cdot 10^{-5}$ M metil oranj boyar maddesi giderimindeki reaksiyon hız sabitleri ve $\ln(c/c_0)$ -t grafiklerinden elde edilen regresyon sayıları

Katalizör	R^2	$k \text{ (dk)}^{-1}$
NiO	0,98366	0,00647
NiO/Pd	0,99818	0,12155
NiO/Rh	0,98392	0,09726

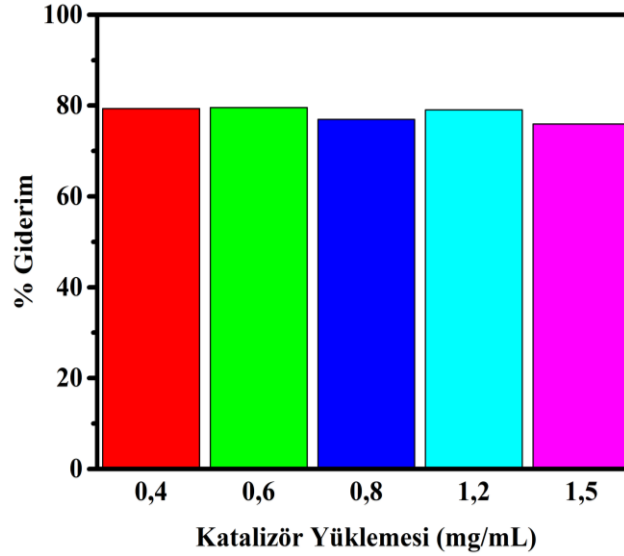
4.2.3. NiO, NiO@Rh, NiO@Pd nanopartiküllerinin fotokatalitik reaksiyon ortamındaki katalizör yüklemesinin belirlenmesi ve görünür ışıktaki fotokatalitik aktiviteye etkisinin incelenmesi

Metilen mavisi boyar maddesinin fotokatalitik gideriminde, NiO nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesinin araştırılması üzerine katalizörlerin kirletici ortamda mL başına bulunması gereken mg miktar çalışmaları yapılmıştır. Katalizör yüklemesi olarak adlandırılan bu miktar, 4 farklı parametre ile çalışılmış ve metal katkılı NiO katalizörleri ile kıyaslanmıştır. 0,4 mg/mL, 0,6 mg/mL, 0,8 mg/mL, 1,2 mg/mL ve 1,5 mg/mL olacak şekilde reaksiyonların gerçekleştirildiği cam küvete alınmıştır. $1,0 \times 10^{-5}$ M metilen mavisini görünür ışıktaki giderimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.28’de 120 dk boyunca 15 dk aralıklarla alınan metilen mavisi absorbans spektrumları verilmiştir.

Şekil 4.28. Katkısız NiO katalizörlerinin farklı katalizör yükleme miktarlarıyla metilen mavisi



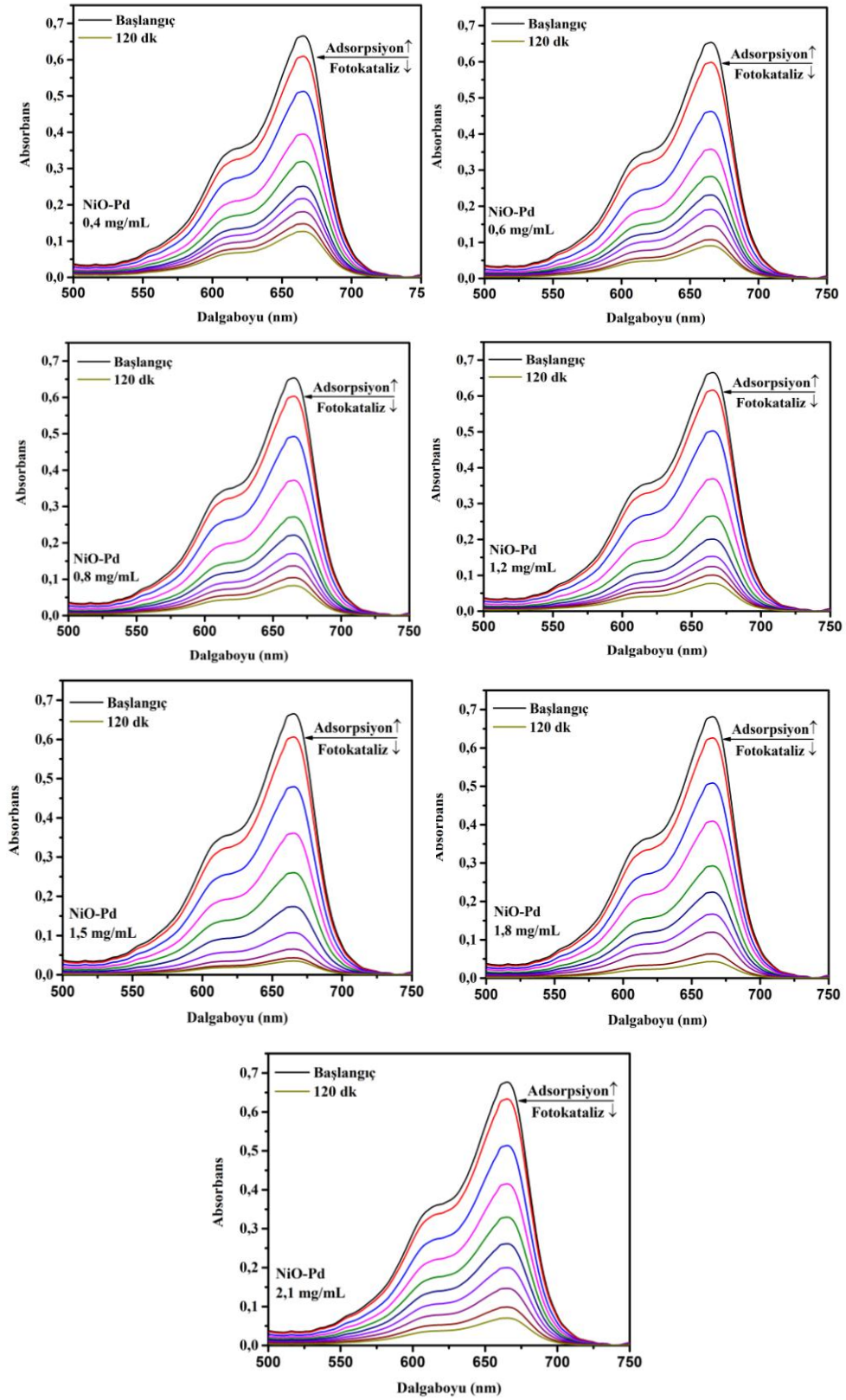
gideriminde elde edilen spektral verileri



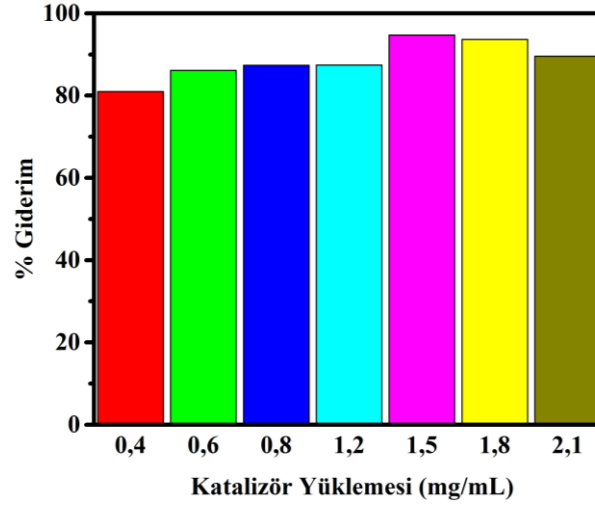
Şekil 4.29. Katkısız NiO katalizörlerinin farklı katalizör yükleme miktarlarıyla halojen ışık altında 120 dk sonunda metilen mavisi % giderim değerleri

Metilen mavisi gideriminde kullanılan NiO katalizör miktarları 0,4 mg/mL, 0,6 mg/mL, 0,8 mg/mL, 1,2 mg/mL ve 1,5 mg/mL'dir. 120 dk sonunda sırasıyla yüzde giderim değerleri Şekil 4.29'da verildiği üzere %79,35; %79,54; %76,99; %79,05; %75,95 olarak hesaplanmıştır. En düşük miktardaki katalizör yüklemesi değeri olan 0,4 mg/mL'de dahi aktivitenin oldukça diğer miktarlarla yakın olduğu görülmektedir. Katalizör miktarının azalmasının etkinlik yüzdesini yüksek miktarda düşürmemesi katalizörün aktif yüzey alanının yeterli olduğu düşündürmektedir. 1,5 mg/mL ile en yüksek katalizör yüklemesi reaksiyon ortamında aglomerasyonların oluşumu, reaksiyon ortamına ışık temasının azalması sebepleriyle az da olsa yüzde verimi düşürdüğü gözlemlenmiştir.

Paladyum katkılı NiO fotokatalizörlerinin reaksiyon ortamındaki yükleme miktarları 0,4 mg/mL, 0,6 mg/mL, 0,8 mg/mL, 1,2 mg/mL, 1,5 mg/mL, 1,8 mg/mL ve 2,1 mg/mL olmak üzere 7 farklı değer olarak denenmiştir. $1,0 \cdot 10^{-5}$ M metilen mavisinin halojen ışık altında fotokatalitik gideriminin spektral verileri Şekil 4.30'da verilmiştir.



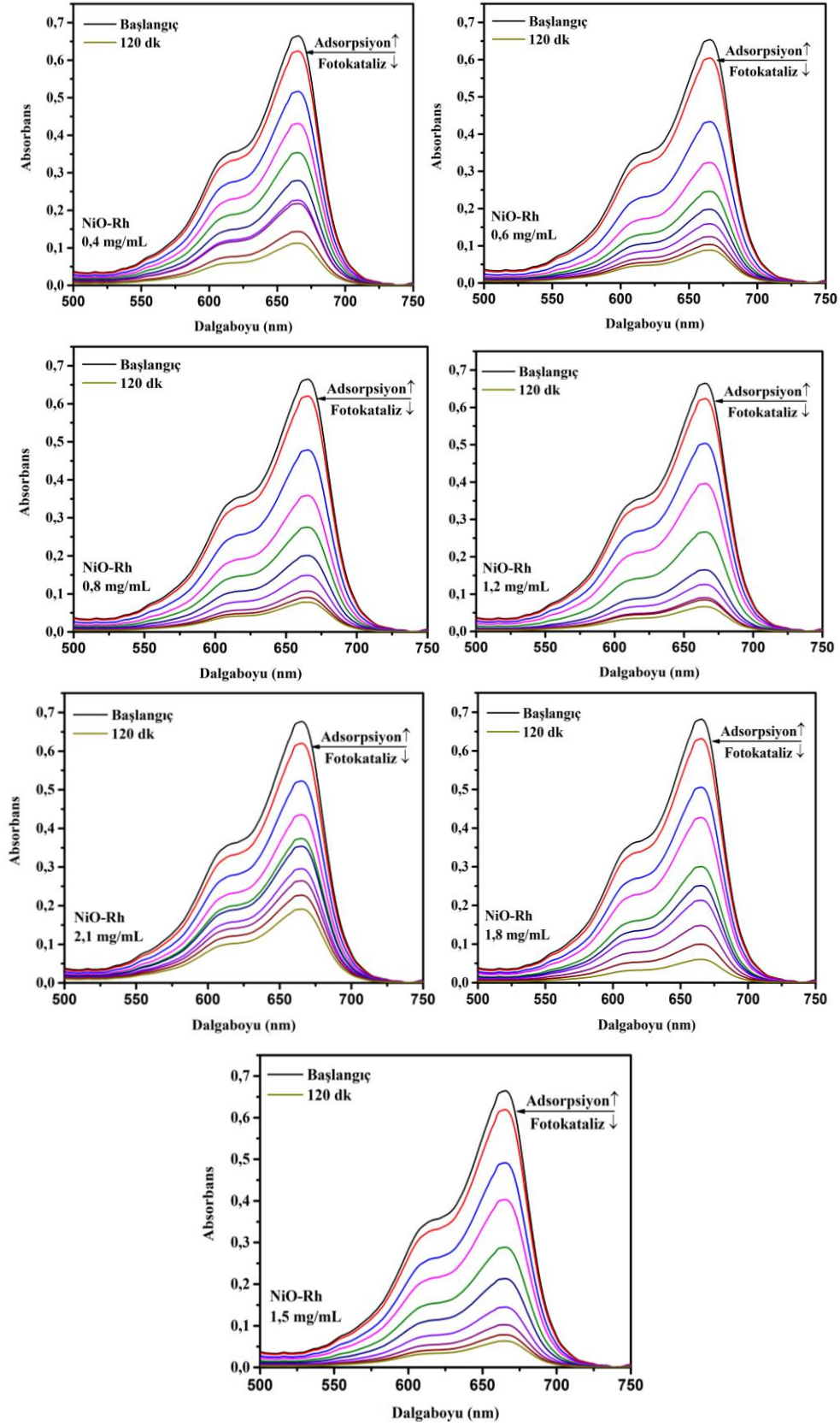
Şekil 4.30. NiO@Pd katalizörlerinin, farklı katalizör yükleme miktarlarıyla halojen ışık altında 15 dk aralıklar ile alınan metilen mavisi UV-vis absorpsiyon spektral verileri



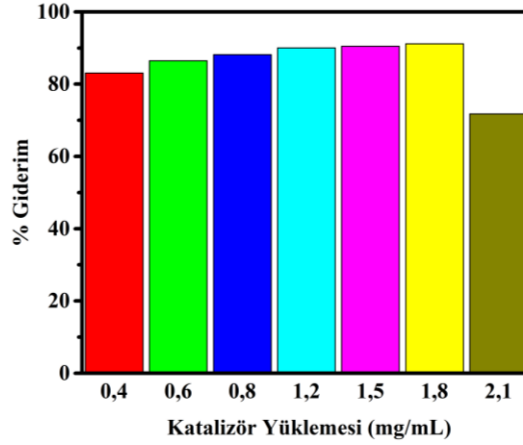
Şekil 4.31. NiO@Pd katalizörlerinin farklı katalizör yükleme miktarlarıyla halojen ışık altında 120 dk sonunda metilen mavisinin % giderim değerleri

NiO@Pd nanopartiküllerinin kullanıldığı fotokatalitik test sonuçları katalizör yüklemelerine göre 0,4 mg/mL, 0,6 mg/mL, 0,8 mg/mL, 1,2 mg/mL, 1,5 mg/mL, 1,8 mg/mL ve 2,1 mg/mL sırasıyla metilen mavisinde 120 dk sonrasında yüzdelik verimleri 80,96; 86,15; 87,38; 87,3; 94,71; 93,65; 89,59'dur. NiO@Pd katalizörlerinde fotokatalitik aktivite çalışmalarında uygun katalizör miktarı 1,5 mg/mL olarak belirlenmiştir.

Rh katkılı NiO nanopartikülleri için de reaksiyon ortamında en yüksek verimin alınabileceği uygun katalizör miktarları Pd katkılı NiO katalizörlerinde denendiği üzere aynı değerler ile 7 farklı parametre çalışılmıştır. $1,0 \times 10^{-5}$ M metilen mavisinin 120 dk boyunca halojen lamba altında 15 dk aralıklarla absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Bu UV-vis spektrumları Şekil 4.32'de verilmiştir.



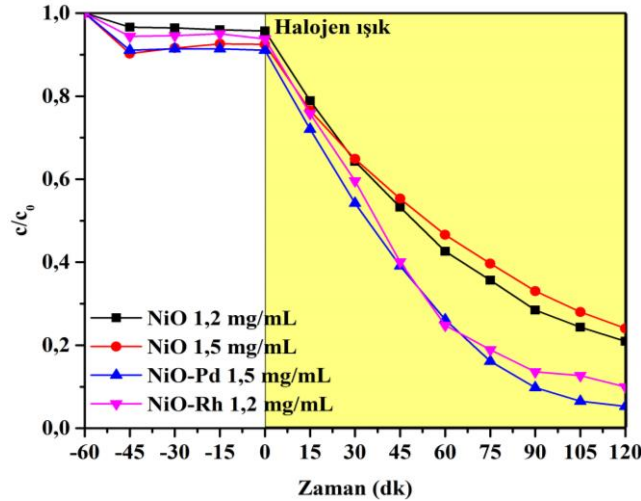
Şekil 4.32. NiO@Rh katalizörlerinin farklı katalizör yükleme miktarlarıyla halojen ışık altında 15 dk aralıklar ile alınan metilen mavisi UV-vis absorpsiyon spektral verileri



Şekil 4.33. NiO@Rh katalizörlerinin, farklı katalizör yükleme miktarlarıyla halojen ışık altında 120 dk sonunda metilen mavisi % giderim değerleri

NiO@Rh nanopartiküllerinin kullanıldığı fotokatalitik test sonuçları katalizör yüklemelerine göre 0,4 mg/mL, 0,6 mg/mL, 0,8 mg/mL, 1,2 mg/mL, 1,5 mg/mL, 1,8 mg/mL ve 2,1 mg/mL sırasıyla 120 dk sonrasında yüzdelik verimleri 83,05%, 86,46%, 88,19%, 90,01%, 90,46%, 91,15%, 71,76%'dır. NiO@Rh katalizörlerinde fotokatalitik aktivite çalışmalarında uygun katalizör miktarı 1,2 mg/mL olarak belirlenmiştir.

Metal katkılı NiO nanopartiküllerinin kirlilik ortamına verilirken katalizör yüklemelerinin fotokatalitik etkinliğe etkisi göz önünde bulundurularak seçilen NiO@Pd için 1,5 mg/mL, NiO@Rh için 1,2 mg/mL değerleri, katkısız NiO yüklemeleriyle kıyaslanmıştır. Bu değerler NiO için Şekil 4.29'da verildiği üzere 1,2 mg/mL, %79,05 ve 1,5 mg/mL için %75,95'tir. Şekil 4.31 ve Şekil 4.33'te açıkça gösterildiği üzere Pd katkılı NiO için 120 dk sonunda bu değer %94,71 iken Rh katkılı NiO için 120 dk sonunda %90,01'e ulaşmıştır. Şekil 4.34'te optimum katalizör yüklemelerini içeren metal katkılı NiO partikülleri ve eşdeğer katalizör yüklemesi ile katkısız NiO nanopartiküllerinin $1,0 \cdot 10^{-5}$ M metilen mavisi boyarmaddesi gideriminde (c/c₀)-t kıyas grafiği verilmiştir.



Şekil 4.34. NiO@Pd, NiO@Rh katalizörlerinin optimum katalizör yükleme miktarlarıyla 120 dk sonunda halojen ışık altında metilen mavisi gideriminde NiO ile karşılaştırması

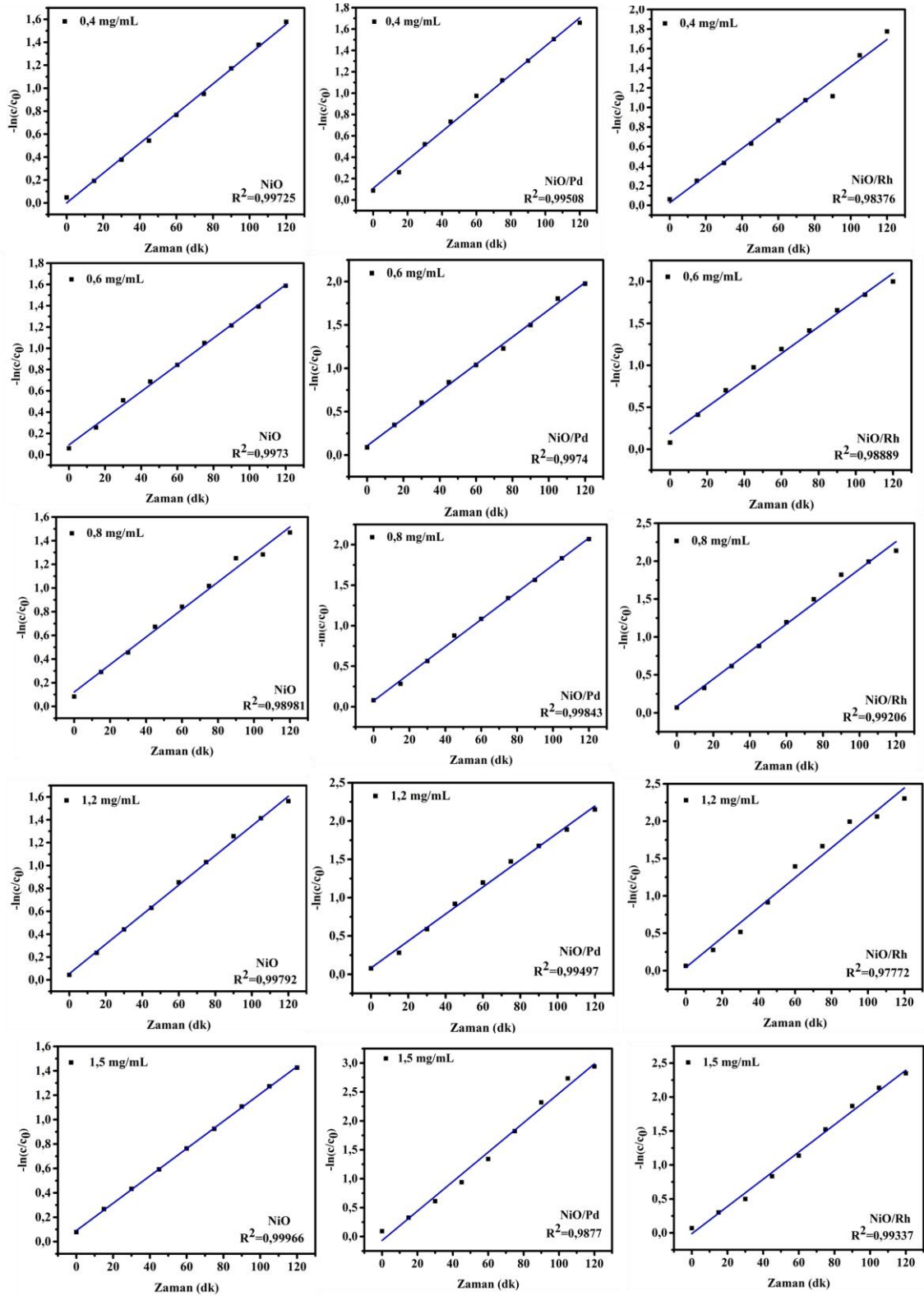
Metal katkılı NiO katalizörleri için bulunan metilen mavisi boyar maddesi ortam kirliliği için katalizör yüklemeleri ve aynı değerler ile kirlilik ortamına verilen NiO katalizörleri için reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. 1. dereceden reaksiyon kinetikleri için oluşturulan şekil 4.35'te doğrusal olduğu görülmektedir. Çizelge 4.7'de reaksiyon kinetiklerine dayanan regresyon değerleri ve reaksiyon sabitleri verilmiştir.

Reaksiyon hız sabitleri NiO/Rh için 1,2 mg/mL için k değeri NiO'e göre eşdeğer yükleme incelendiğinde NiO'e ait reaksiyon hız sabitinin 1,54 katı NiO/Pd'nin optimum katalizör yükleme miktarı ile NiO'e kıyasla 2,27 kat artış olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7. NiO, NiO/Pd ve NiO/Rh katalizörlerinin farklı katalizör yüklemeleri ile halojen ışık altında MM maddesi giderimindeki reaksiyon hız sabitleri ve $\ln(c/c_0)$ -t grafiklerinden elde edilen regresyon sayıları

Katalizör yüklemesi (mg/mL)	NiO		NiO/Pd		NiO/Rh	
	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)
0,4	0,99725	0,01296	0,99508	0,01329	0,98376	0,01388
0,6	0,9973	0,01254	0,9974	0,01569	0,98887	0,01592
0,8	0,98981	0,01162	0,99843	0,01675	0,99206	0,01811
1,2	0,99792	0,01293	0,99497	0,01761	0,97772	0,02002
1,5	0,99966	0,01121	0,9877	0,02545	0,99337	0,02006

Kirlilik ortamında fotokatalizör miktarının yetersiz geldiği durumlarda ise bozunma hızının azaldığı Çizelge 4.7'de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.35. Farklı katalizör yüklemeleri ile MM boyar maddesi ortamına verilen katkı ve katkısız NiO partiküllerinin reaksiyon kinetiği grafikleri

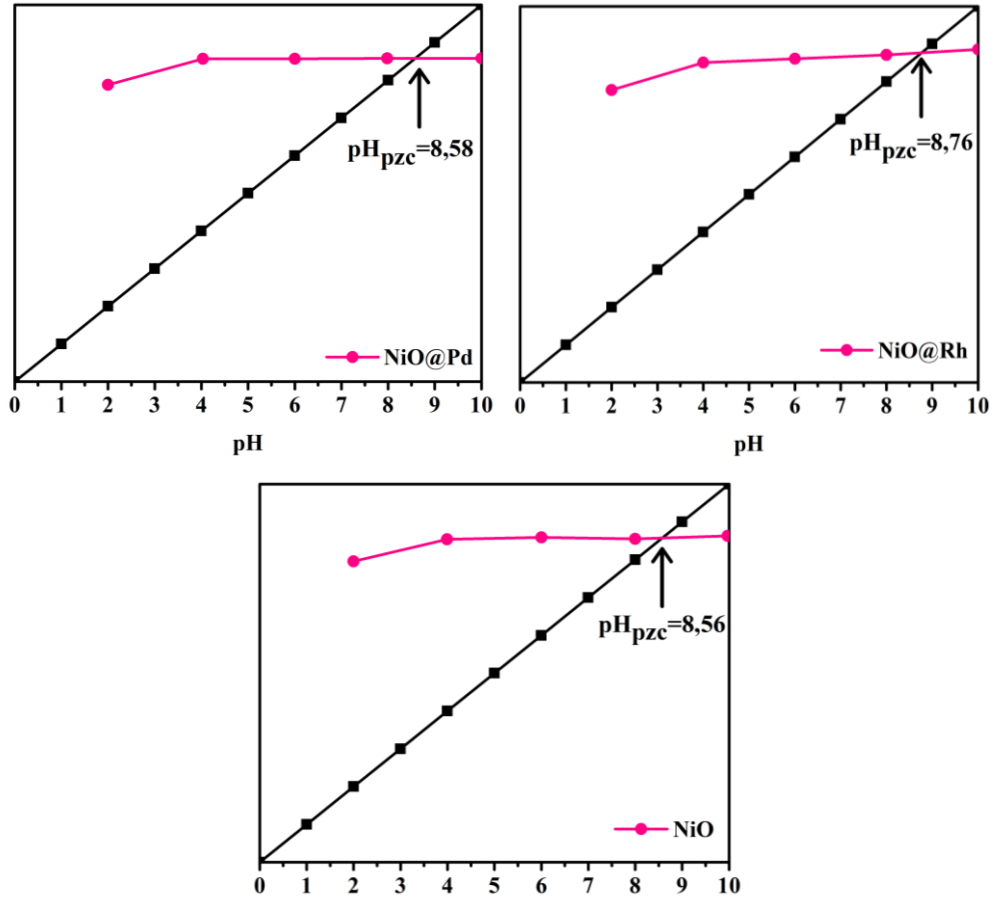
4.2.4. NiO, NiO@Rh, NiO@Pd pH_{pzc} ile yüzey yüklerinin belirlenmesi

pH_{pzc} , katalizör veya absorbentlerin yüzey net yükünün sıfıra eşit olduğu pH değeri olarak tanımlanır. Bu tez kapsamında pH_{pzc} belirlenmesinde kullanılan pH kayması (drift metod) uygun ve güvenilir bir yöntemdir. Yöntem, katalizörlerin içerisinde bulanacağı bir tuz çözeltisi (NaCl), ve pH değerlerini 2 ve 10 aralığındaki değerlerine ayarlamak için NaOH ve HCl kullanılmasını içerir. Çalışılacak 5 farklı pH değeri için 3 farklı NiO, NiO@Pd, NiO@Rh katalizör olmak üzere 15 farklı behere 0,01 M NaCl hazırlanmıştır. Sıfır yük noktası belirlenmek istenen katalizörlerin 0,2 g tartımı alınıp tuz çözeltilerine eklenmiştir. 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri yardımıyla başlangıç pH değerleri 2, 4, 6, 8 ve 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. Katalizörlerin etki edeceği pH değişimleri için 36 saat 200 rpm ile karıştırmaya bırakılmış ve son pH değerleri ölçülmüştür. Başlangıç pH ve 36 saat sonundaki pH değerleri 3 farklı katalizör için Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Katalizör yüzeyinin nötr olduğu pH noktasının belirlenmesindeki pH değişimleri

pH Başlangıç	pH Son		
	NiO	NiO@Pd	NiO@Rh
2	7,96	7,88	7,78
4	8,52	8,57	8,51
6	8,59	8,57	8,61
8	8,55	8,58	8,71
10	8,63	8,58	8,86

Katalizörler için pH_{pzc} belirlenirken Çizelge 4.8’deki pH değişimlerinden yararlanılır. Her bir katalizör için pH_{son} değerlerinin oluşturduğu noktalar doğrusunun, başlangıç pH değerlerini belirten $x=y$ doğrusunu kestiği nokta pH_{pzc} noktası olarak alınır. NiO, Ni@Pd, NiO@Rh katalizörlerinin belirlenen pH_{pzc} değerleri Şekil 4.36’da gösterilmiştir.



Şekil 4.36. NiO, NiO@Pd, NiO@Rh katalizörlerinin pH_{pzc} değerlerinin belirlenmesi

Katalizörlerin nötr bir tür olarak davrandığı pH değerleri NiO@Rh için 8,76 NiO@Pd partikülleri için 8,58 ve NiO nanopartikülleri için 8,56 olarak bulunmuştur. NiO partiküllerine metal iyon katkısı NiO partiküllerinin yüzey net yükünün 0 değerini aldığı pH değerini daha bazik bir pH değerine kaydırmıştır. Yüzey yüklerinin farklı pH değerlerinde aldığı yük durumları adsorbentlerin kirlilik ortamı ile ilişkisini doğrudan etkilemektedir. Kirlilik yükü ve adsorbent yüzeyinin zıt yüklü olması durumu kirlilikleri katalizör yüzeyine daha iyi nüfus etmesi bu bağlamda katalizör aktif yüzey alanının daha fazla değerlendirilmesine olanak sunar. Bu durum fotokatalitik etkinliğin artışı ile sonuçlanır. Ortam pH'nın katalizör pH_{pzc} değerinden daha yüksek olduğu durumlarda katalizör yüzeyi negatif, ortam pH'nın katalizör pH_{pzc} noktasından daha küçük bir pH değerine sahip olması durumunda yüzey pozitif yüklü duruma gelmektedir. Metil oranj boyar maddesi bir anyonik ve metilen mavisi boyar maddesinin bir katyonik boyar madde olduğu göz önünde bulundurulursa, katyonların absorpsiyonu pH_{pzc} 'den büyükken, anyonların absorpsiyonu ise pH, pH_{pzc} 'den küçükken tercih edilir.

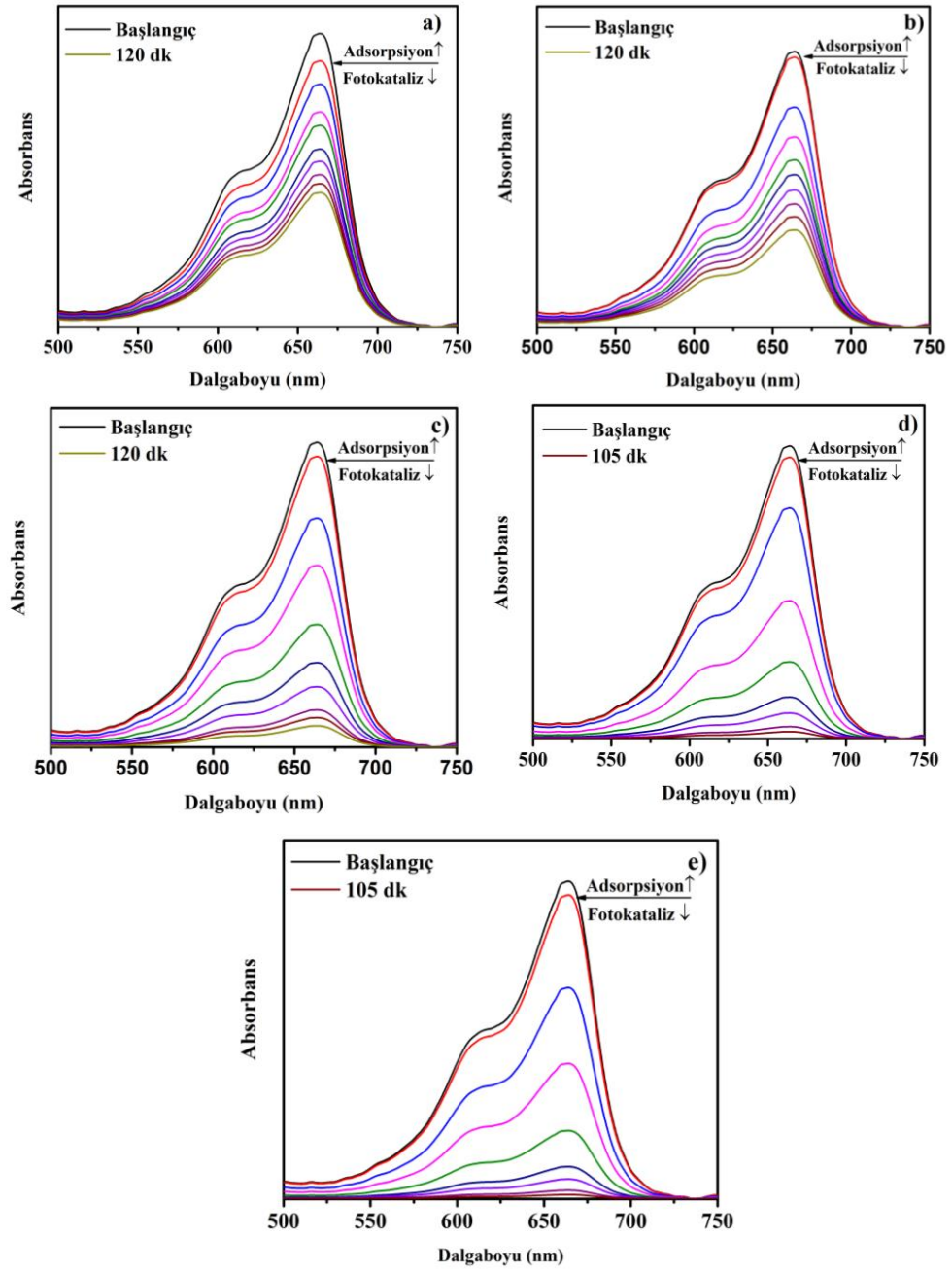
4.2.5. Fotokatalitik reaksiyon ortamındaki metilen mavisi ve metil oranj maddelerinin pH değerlerinin fotokatalitik aktiviteye etkisi

PH_{pzc} ile katalizörlerin yüzey yüklerinin 0 olduğu pH değerlerinin bulunmasının ardından, katalizörün kirlilik ortam yüküyle doğrudan ilişkisinin açıklanması ve bunların fotokatalitik aktiviteye etkisinin incelenmesi amacıyla boyar maddelerin için farklı pH değerleri çalışılmıştır.

Görünür bölge ışığı altında gerçekleştirilen fotokatalitik giderim çalışmaları metil oranj ve metilen mavisi boyar maddelerinin $1,0 \cdot 10^{-5}$ M derişiminde sulu çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik reaksiyon ortamında daha önce belirlenen NiO@Rh için 1,2 mg/mL ve NiO@Pd için ise 1,5 mg/mL katalizör yükleme değerleri kullanılmıştır. Fotokatalitik reaksiyonun gerçekleşeceği cam küvetler içlerine ise 3 mL boyar madde çözeltisi konulmuştur. Boyar maddelerin pH ayarlamalarında ise 1 M NaOH ve 1 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Boyar maddelerin pH düzenlemeleri belirtilen fotokatalitik aktivite ölçüm prosedürünün başında gerçekleştirilmiştir. Ve İstenilen pH değerine ayarlanan boyar maddelerin başlangıç UV-vis absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir.

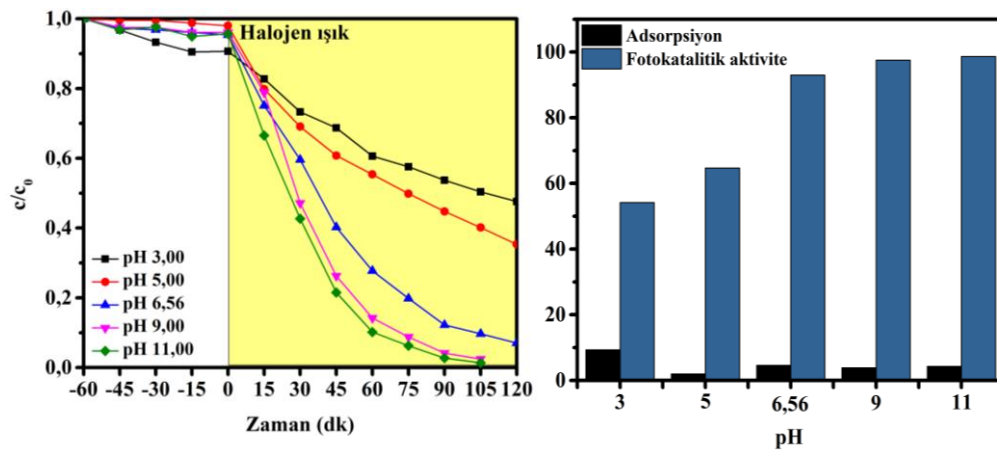
Yapılan fotokatalitik giderim çalışmalarında metilen mavisi için pH değerleri 3,0; 5,0; 6,56; 9,0 ve 11,0 çalışılmış olup aynı deneysel çalışma prosedürü metil oranj boyar maddesi ile de gerçekleştirilip metil oranj boyar maddesi için 3,0; 5,0; 7,63; 9,0 ve 11,0 pH değerleri çalışılmıştır.

Yukarıda metilen mavisi için pH çalışma değerleri verildiği üzere, NiO@Pd katalizörlerinin kirlilik ortamının pH'ına bağlı olarak görünür ışıktaki fotokatalitik etkinliği, metilen mavisi UV-vis absorpsiyon spektral verileri üzerinden incelenmiştir.



Şekil 4.37. NiO@Pd katalizörlerinin (a) pH 3,00 (b) pH 5,00 (c) pH 6,56 (d) pH 9,00 (e) pH 11,00 değerlerindeki metilen mavisi giderimindeki Uv-vis absorpsiyon spektrumları

Sıfır yük noktası 8,58 olarak belirlenen NiO@Pd katalizörleri için farklı pH ortamına sahip metilen mavisinin fotokatalitik giderimi spektral verilere göre incelendiğinde 0 yük noktasından yüksek değerlere sahip pH değerlerinde fotokatalitik aktivitenin hızlandığını ve aktivitenin arttığı gözlemlenmiştir. 0 yük noktası üzerinde katalizör yüzeyin ‘-’yük ile yüklenmesi, katyonik bir boyar madde olan metilen mavisi giderimini hızlandırmıştır. 0 yük noktasından asidik bölgeye uzandıkça yüzey pozitif yüklendiği tahmin edilip fotokatalitik aktivitenin düşmesine sebebiyet vermiştir.

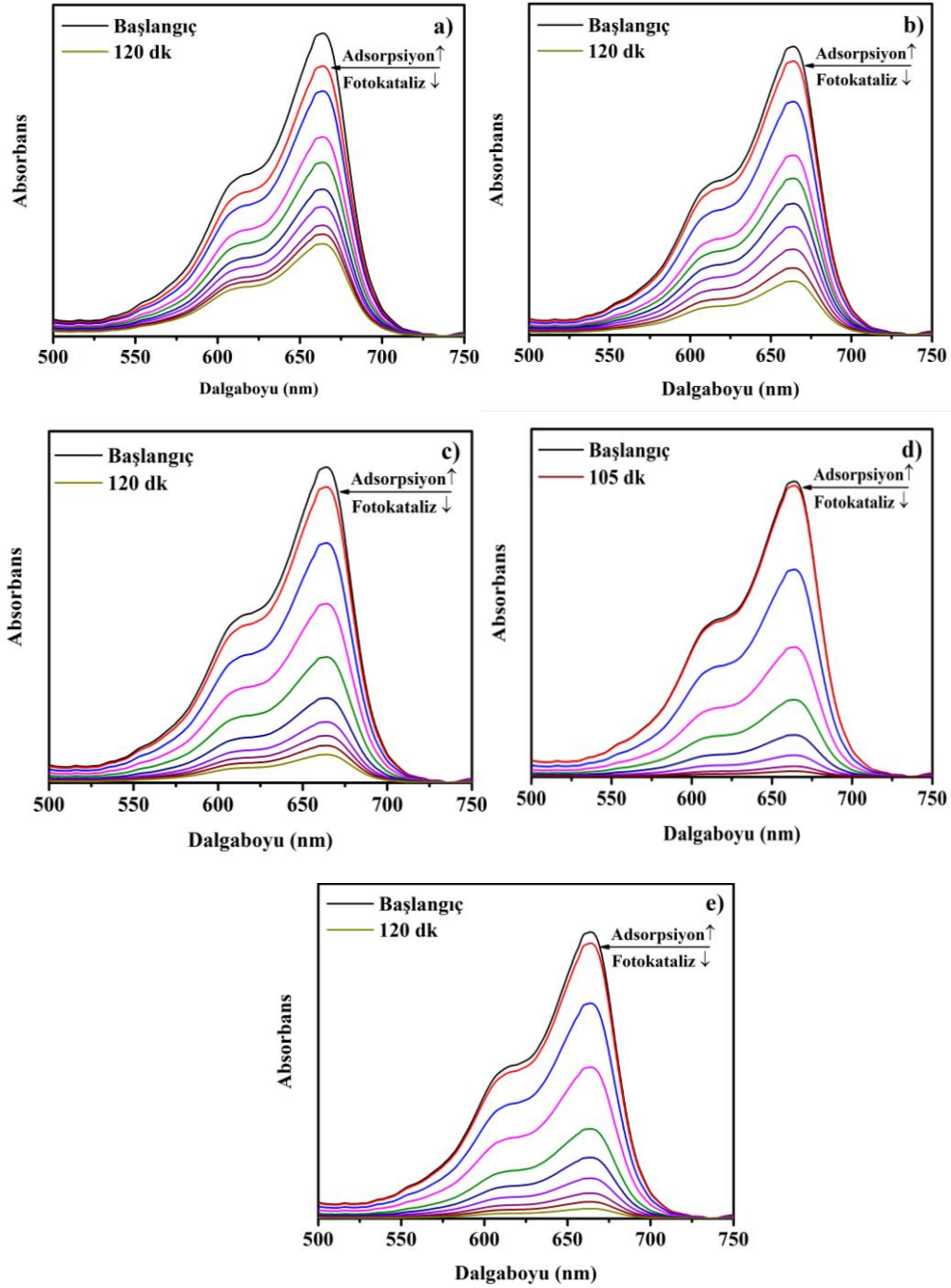


Şekil 4.38. Farklı pH değerlerine sahip metilen mavisi boyar madde giderimindeki NiO@Pd katalizörlerinin fotokatalitik verimliliği

Şekil 4.38’de karanlık adsorpsiyon değerleri ve metilen mavisinin görünür ışık altında NiO@Pd katalizörlerince giderimi zamana bağlı konsantrasyon cinsinden verilmiştir. Sıfır yük noktası 8,58 olan NiO@Rh katalizörleri boyar maddenin pH değerlerinin değiştirilmesiyle boyar madde katalizör ilişkisini açıkça ortaya koymuştur. Sıfır yük noktası üzerinde olan 9,00 ve 11,00 pH değerlerinin metilen mavisi giderimi sırasıyla 105 dk’da %97,52 ve %98,63 değerlerine ulaşmıştır. Herhangi bir pH ayarlaması olmayan metilen mavisi $1,0 \cdot 10^{-5}$ M çözeltisinin pH değeri 6,56 olarak ölçülmüştür. NiO@Pd katalizörleri metilen mavisinin olağan pH’ında 120 dk sonunda %92,99’luk bir giderme göstermiştir. pH değerlerinin düşmesi ile pH 5,00 ve 3,00 değerlerinde katalizör ve boyar madde elektrostatik yükü benzer olduğundan katalizörün aktif yüzey alanının boyar madde ile olan itici gücünden sırasıyla MM yüzde bozunma değerleri 120 dk sonunda %64,66 ve %54,19’a gerilemiştir.

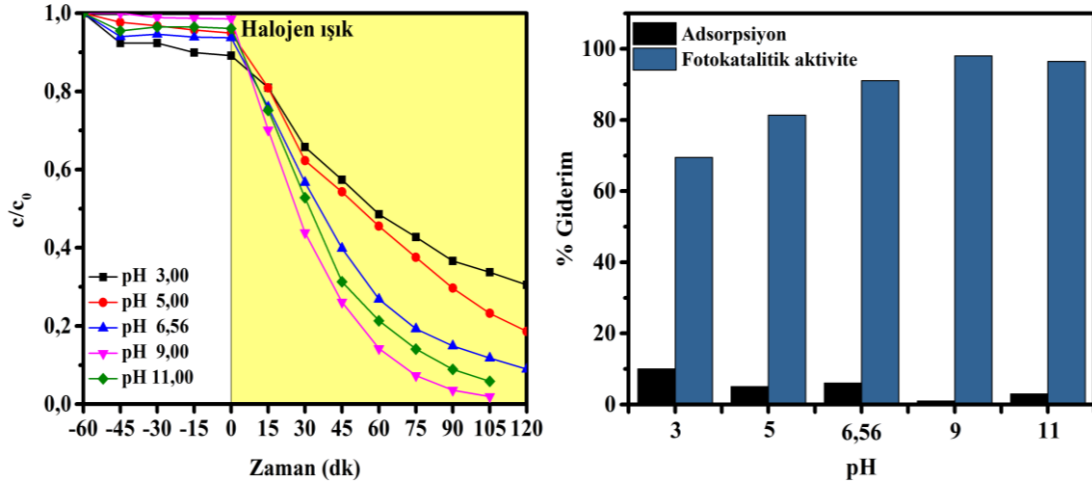
NiO@Rh katalizörleri için metilen mavisinin pH çalışmaları daha önce belirtilen standart aktivite ölçüm prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir. 0 net yük noktası 8,76 bulunan NiO@Rh katalizörleri için metilen mavisi pH ayarlamaları 3,00; 5,00; 6,56; 9,00;

11,00 olarak ayarlanmıştır. Optimum Rh katkı miktarı ile oluşturulan NiO@Rh katalizörleri deneysel ortama 1,2 mg/mL olarak verilmiştir. Metilen mavisi derişimi $1,0 \cdot 10^{-5}$ M olup halojen ışık altında giderimine bakılmıştır. Deneysel sürece ait karanlık adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin 60 dk sonrasına ve fotokatalitik sürecin 15 dk aralıklarla izlendiği metilen mavisi UV-vis spektral verileri Şekil 4.39’da verilmiştir.



Şekil 4.39. NiO@Rh katalizörlerinin (a) pH 3,00 (b) pH 5,00 (c) pH 6,56 (d) pH 9,00 (e) pH 11,00 değerlerindeki metilen mavisi giderimindeki UV-vis absorpsiyon spektrumları

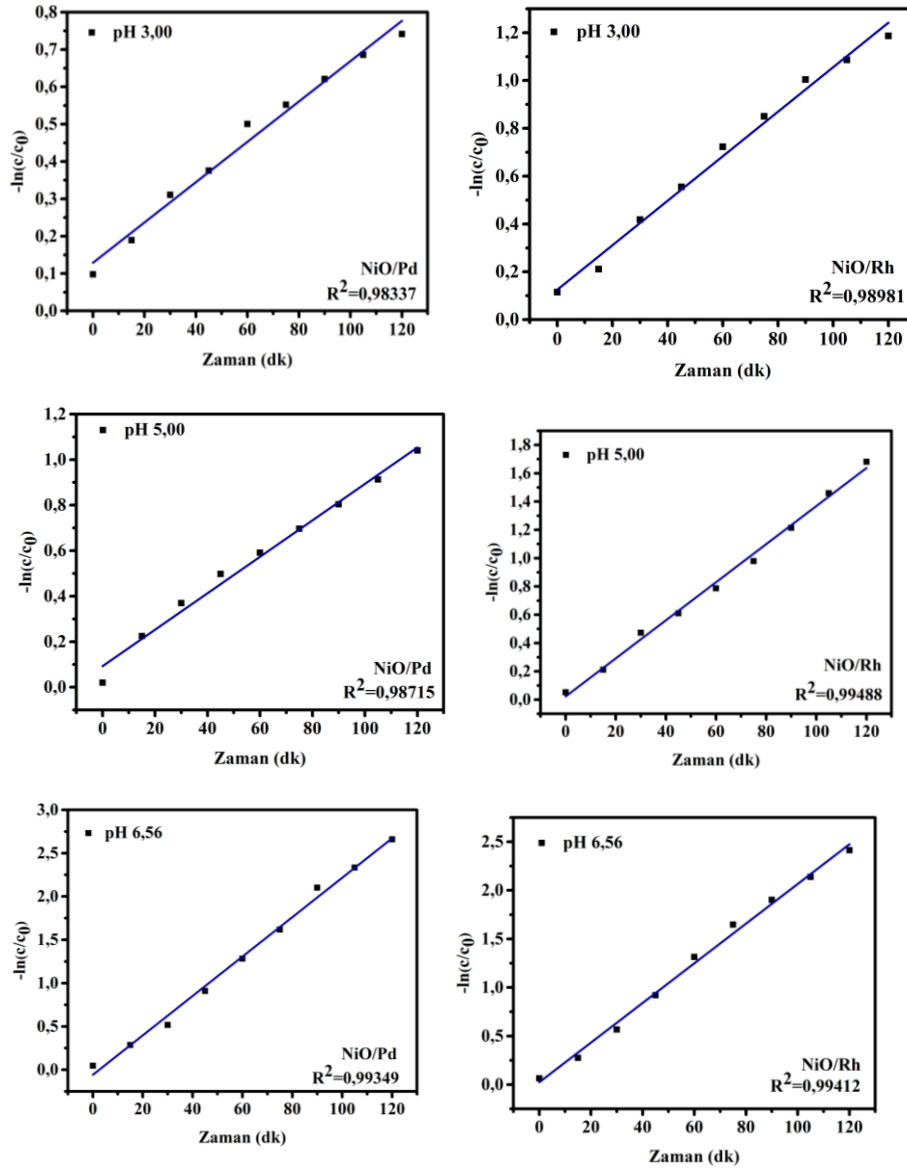
Sıfır yük noktası 8,76 olarak belirlenen NiO@Rh katalizörleri için farklı pH ortamına sahip metilen mavisinin fotokatalitik giderimi spektral verilere göre incelendiğinde katalizörün 0 yük noktasından yüksek değerlerdeki ortam pH değerlerinde fotokatalitik aktivitenin hızlandığı ve aktivitenin arttığı gözlemlenmiştir. 0 yük noktası üzerinde katalizör yüzeyin ‘-’ yük ile yüklenmesi, ortam ve katalizör yüzey yükünün zıt yükte bulunması fotokatalitik aktiviteyi olumlu yönde etkilemiştir.



Şekil 4.40. Farklı pH değerlerine sahip metilen mavisini boyar madde giderimindeki NiO@Rh katalizörlerinin fotokatalitik verimliliği

Şekil 4.40’ta verilen metilen mavisini pH değişimlerinin katalitik aktiviteye etkisi belirgin bir şekilde gözükmektedir. Katalizör ile boyar madde arasındaki elektrostatik etkileşimin pH sıfır yük noktasından aşağı bir değere uzaklaştıkça aktivite alçalmıştır. Bu pH 3,00 ve 5,00 değerleriyle açıkça görülmektedir 3,00 pH değeri ile ayarlanan metilen mavisinin fotokatalitik giderimi 120 dk sonunda %69,46’ya düşerken pH 5,00 değerinde bu değer 81,38’dir. Metilen mavisinin $1,0 \cdot 10^{-5}$ M doğal pH değeri ile alınan ölçümler 120 dk sonra %91,04 iken yüzeyin negatif yüklü olduğu düşünüldüğü pH 9,00 ve 11,00 pH değerlerine ait metilen mavisini gideriminde bu değerler 105 dk sonrasında sırasıyla %98,05 ve %96,51’ e ulaşmıştır.

Asidik ve $1,0 \cdot 10^{-5}$ M doğal pH değerine sahip metilen mavisi boyar maddesinin optimum sentez koşullarına sahip NiO@Rh, NiO@Pd katalizörünün görünür ışık altında katalitik cevabı verilmiştir. Metilen mavisinin bu şartlar altında bozulmasından elde edilen birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre regresyon ve reaksiyon hızı sabiti değerleri Grafik 4.41’de verilmiştir.

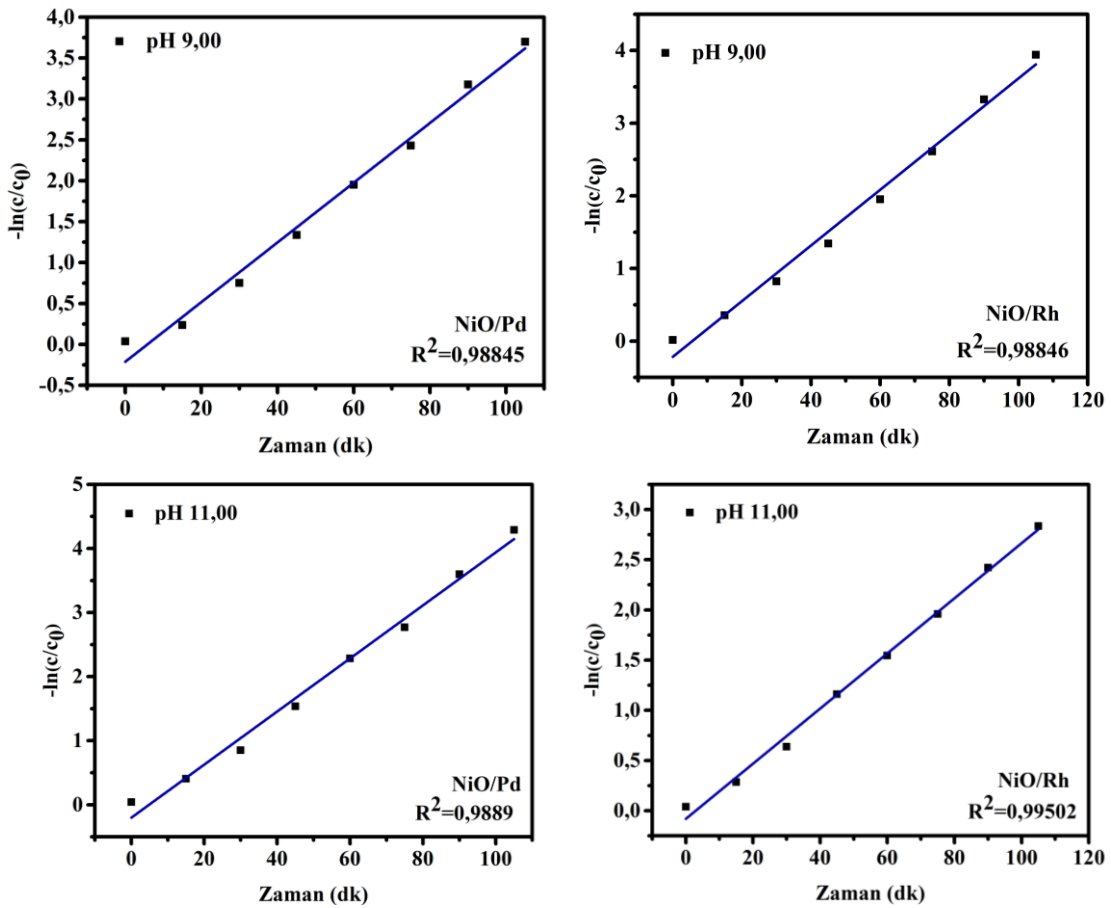


Şekil 4.41. Optimum sentez ve işletme koşullarına sahip olarak oluşturulan NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörlerinin asidik ve doğal pH değerlerine sahip MM boyar maddesi gideriminden elde edilen reaksiyon kinetiği grafiği

Asidik pH şartlarına ayarlanan ve doğal pH değerindeki MM, katalizörlerin pH_{pzc} noktalarına göre ele alındığında elektrostatik çekime bağlı olarak kirliliklerin yüzeye etkili bir şekilde tutulmamasının etkisiyle fotokatalitik performanslarında bazik

ortamlara göre düşüşle sonuçlandığı belirtilmiştir. Bu hususta katalizörlerin fotokatalitik performansları reaksiyon hız sabitleri göz önünde bulundurulduğunda kirlilik ortamının asiditesi arttıkça, kimyasal kinetiğini hız sabitlerine balı olarak düştüğü görülmüştür. NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörlerinin bazik ortamda çalışması kıyasında MM gideriminde asidite arttıkça NiO@Rh katalizörlerinin reaksiyon hız sabiti NiO@Pd katalizörlerine göre daha az kademeli olarak düşüşü söz konusudur.

Kirlilik ortamının pH değerleri 9 ve 11 bazik değerlerinde incelendiği reaksiyon kinetiği grafikleri Şekil 4.42’de verilmiştir. Reaksiyonun 1. dereceden lineer regresyon değerlerine göre saptanıp, Çizelge 4.9’da katalizörlerin reaksiyon hızı sabitleri verilmiştir. Asidik ortama göre k değerleri bazik ortamda artış ile sonuçlanmış NiO@Pd katalizörleri için çalışılan ortam pH’larında en yüksek k değeri pH 11’de NiO@Rh katalizörü için pH 9’da gözlemlenmiştir.



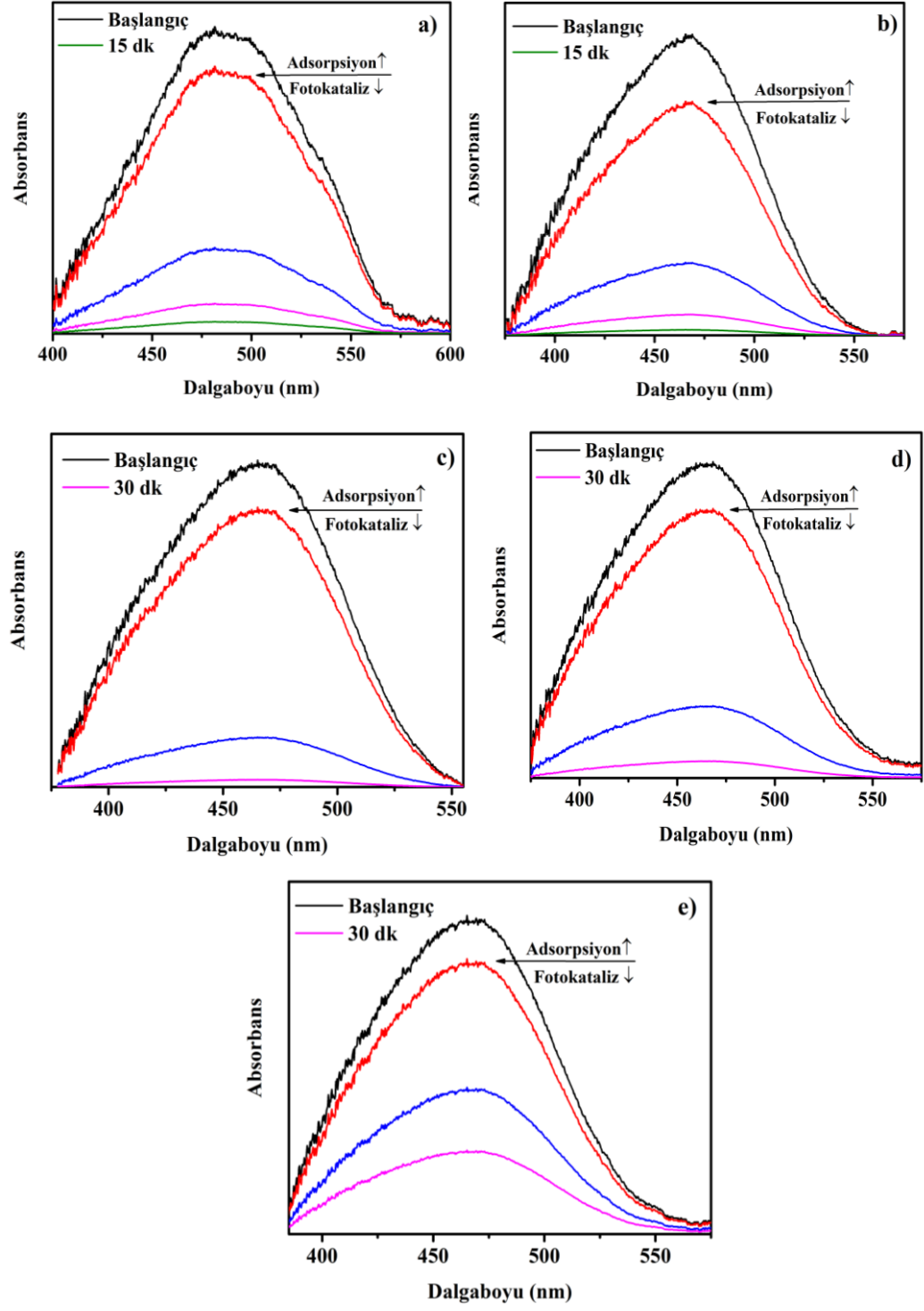
Şekil 4.42. Optimum sentez ve işletme koşullarına sahip olarak oluşturulan NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörlerinin bazik pH değerlerine sahip MM boyar maddesi gideriminden elde edilen reaksiyon kinetiği grafiği

Çizelge 4.9. Optimum sentez ve işletme koşullarına sahip olarak oluşturulan NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörlerinin farklı pH değerlerine sahip MM boyar maddesi giderimindeki reaksiyon hız sabitleri ve $\ln(c/c_0)$ -t grafiklerinden elde edilen regresyon sayıları

<i>MM pH</i>	<i>NiO/Pd</i>		<i>NiO/Rh</i>	
	R^2	$k \text{ (dk}^{-1}\text{)}$	R^2	$k \text{ (dk}^{-1}\text{)}$
3	0,98337	0,0054	0,98981	0,00931
5	0,98715	0,00801	0,99488	0,01346
6,56	0,99349	0,02274	0,99412	0,02042
9	0,98845	0,03648	0,98846	0,03835
11	0,9889	0,04141	0,99502	0,02745

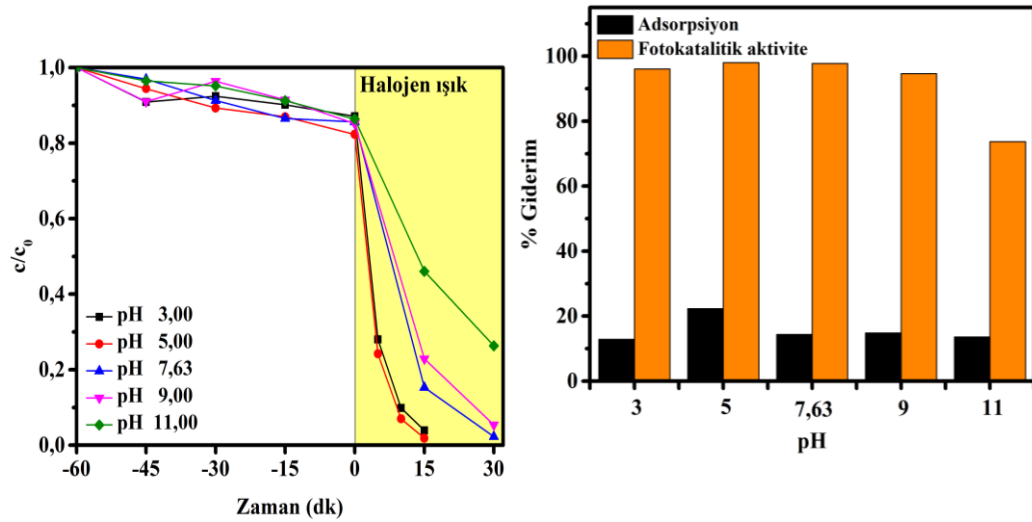
NiO@Pd katalizörlerinin metil oranj boyar maddesi giderimindeki etkisinin incelenmesi başlangıçta $1,0 \cdot 10^{-5}$ M olarak hazırlanan metil oranj boyar maddeleri üzerinde denenmiştir. Metilen mavisi giderimindeki optimum katalizör yükleme miktarları kullanılmış ve aktivite çalışmalarının tümü halojen ışık altında gerçekleştirilmiştir. Aktivite ölçüm prosedürü metilen mavisi prosedürü ile aynı olup NiO@Pd katalizörleri için ortama 1,5 mg/mL katalizör yüklemesi kullanılmıştır. $1,0 \cdot 10^{-5}$ M çözeltisi hazırlanan metil oranj boyar maddesi cam küvet içerisine alındıktan sonra belirlenen katalizör miktarı ilave edilmiştir. 60 dk katalizör boyar madde adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine gelmesi beklenmiştir. Daha sonra halojen lambaların bulunduğu fotokatalitik reaktöre alınmıştır ve belirli aralıklarla boyar maddenin UV-vis absorbans değerleri izlenmiştir. pH çalışmasına başlamadan önce küvete alınan boyar maddelerin pH değerleri 5 farklı 3,00; 5,00; 7,63; 9,00; 11,00; değere 1 M HCl ve 1 M NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır.

Metil oranj boyar maddesinin bir pH indikatörü olduğu göz önüne alındığında farklı pH değerlerindeki maksimum absorbans pikleri farklı dalga boylarında elde edilebilir. NiO@Pd katalizörlerince giderimi gerçekleştirilen metil oranj boyar maddesine ait spektral veriler Şekil 4.43'te verilmiştir. pH 7,63'ten daha asidik şartlardaki pH değerlerinde boyar madde giderim hızının yükseleceği tahmin edilerek fotokatalitik izleme süreçleri 15 dk yerine 5 dk aralıklar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.43. NiO@Pd katalizörlerinin (a) pH 3,00 (b) pH 5,00 (c) pH 7,63 (d) pH 9,00 (e) pH 11,00 değerlerindeki metil oranj giderimindeki Uv-vis absorpsiyon spektrumları

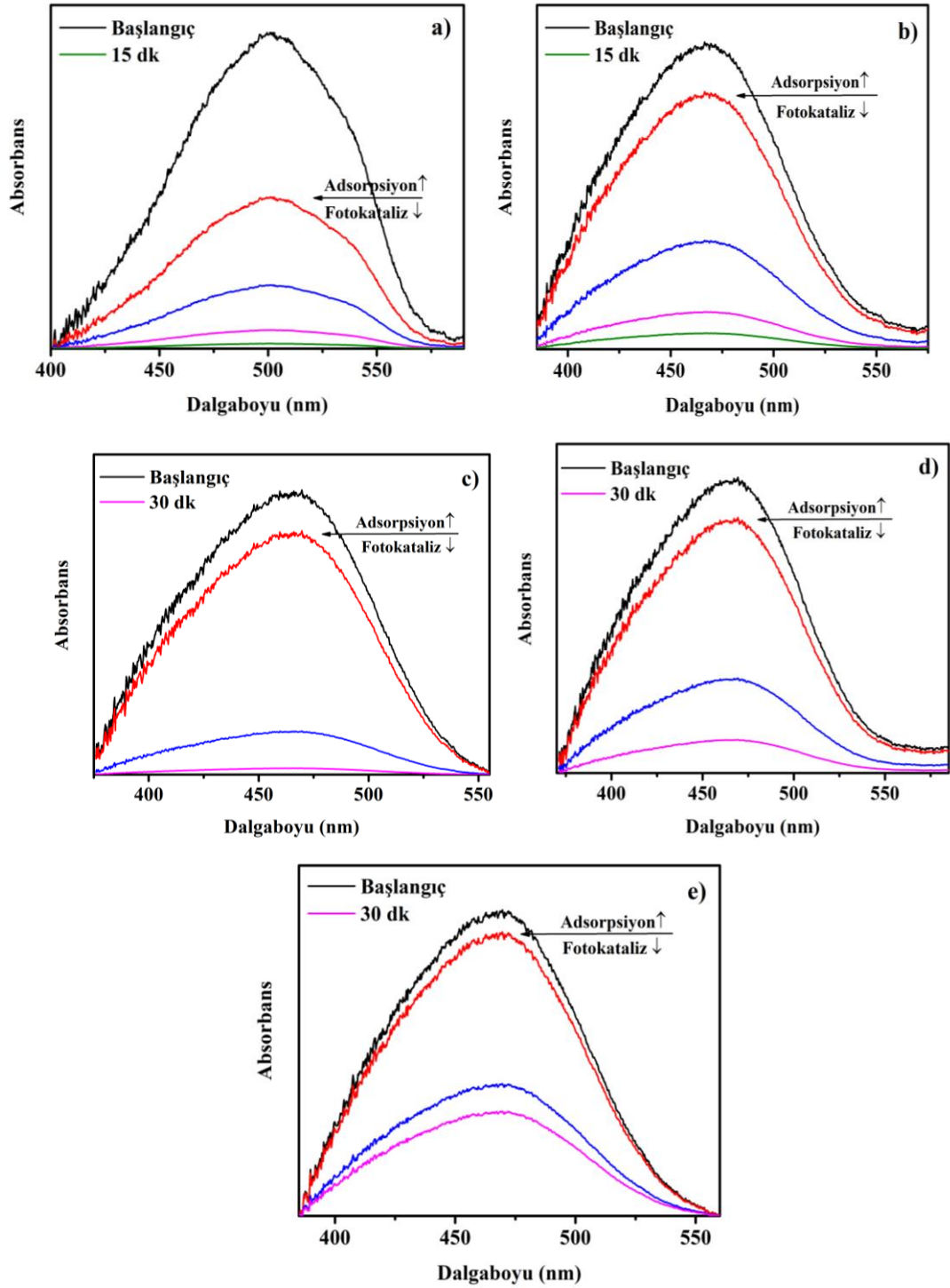
NiO@Pd katalizörlerinin 0 yük noktasının 8,76 olduğu dikkate alındığında bu değerden düşük pH değerlerinde katalizör yüzeyinin pozitif yükleneceği belirtilmişti. Dolayısıyla anyonik bir boyar maddesi olan metil oranj gideriminde katalizör yüzey yükünün pozitif durumda olması tercih edilir. 0 yük noktası 8,76'yı aşan pH değerlerinde katalizör yüzeyi negatif durumda olup fotokatalitik aktivitede düşme gözlemlenmiştir. pH'ın 11,07 ve 9,39 durumu 15 dk aralıklarla alınan spektral verilerde 30 dk sonunda katalitik aktiviteyi %73,68 ve %94,61 ile sınırlamıştır. $1,0 \cdot 10^{-5}$ M metil oranj boyar maddesinin doğal pH değeri 7,63 olarak ölçülmüş ve bu değerde 30 dk sonrasında NiO@Pd katalizörlerin aktivitesi %97,73 olarak hesaplanmıştır. Negatif yük durumunun mevcut olduğu pH 3,01 ve 5,00 pH değerleri için spektral veriler 5 dk aralıklar ile kaydedilmiş ve 15 dk sonrasında sırasıyla %96,06 ve %98,02 değerine ulaşılmıştır



Şekil 4.44. Farklı pH değerlerine sahip metil oranj boyar madde giderimindeki NiO@Pd katalizörlerinin fotokatalitik verimliliği

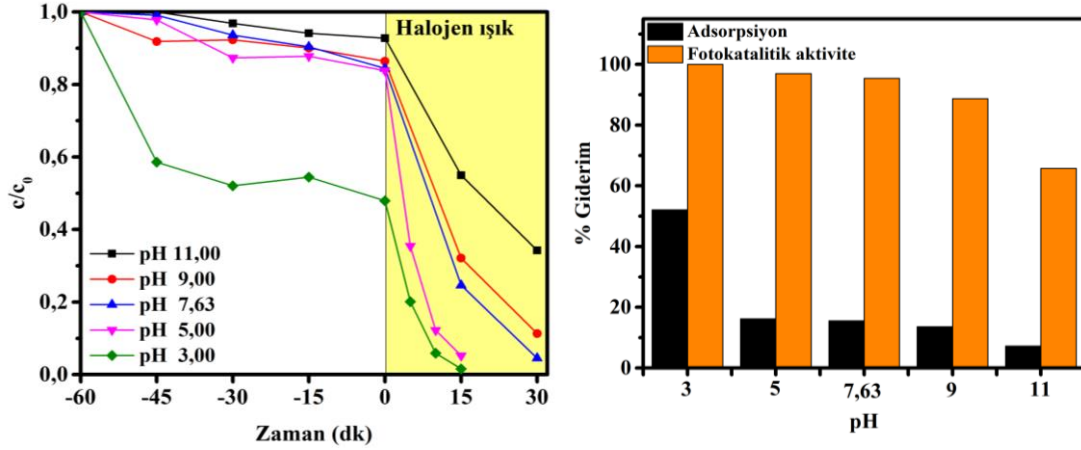
NiO@Rh katalizörlerinin. 0 yük noktası pH 8,76'yı aşan pH değerlerinde metil oranj boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivitede düşme gözlemlenmiştir. 15 dk aralıklarla alınan spektral verilerde 30 dk sonunda pH'ın 11,00 ve 9,00 durumu katalitik aktivitenin %65,76 ve %88,68 ile sınırlamıştır. $1,0 \cdot 10^{-5}$ M metil oranj boyar maddesinin doğal pH'ı 7,63 olarak ölçülmüş ve bu değerde 30 dk sonrasında aktivite %95,43 olarak hesaplanmıştır. Negatif yük durumunun mevcut olduğu pH 3,00 ve 5,00 değerleri için spektral veriler 5 dk aralıklar ile kaydedilmiş ve 15 dk sonrasında sırasıyla %97,27 ve %94,54 değerine ulaşılmıştır. Karanlıkta alınan adsorpsiyon yüzde hesaplamaları ise pH

3,02 için %52,07 iken pH 5,2’de %16,15’tir. Spektral veriler Şekil 4.45’te fotokatalitik verim grafikleri ise Şekil 4.46’da sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.45. NiO@Rh katalizörlerinin (a) pH 3,00 (b) pH 5,00 (c) pH 7,63 (d) pH 9,00 (e) pH 11,00 değerlerindeki metil oranj giderimindeki Uv-vis absorpsiyon spektrumları

Optimum parametreler ile sentezlenmiş NiO@Rh katalizörlerinin farklı pH değerlerindeki metil oranj boyar maddesi gideriminde derişime bağı zaman karşılaştırılmalı grafiğı Şekil 4.46’da verilmiştir.



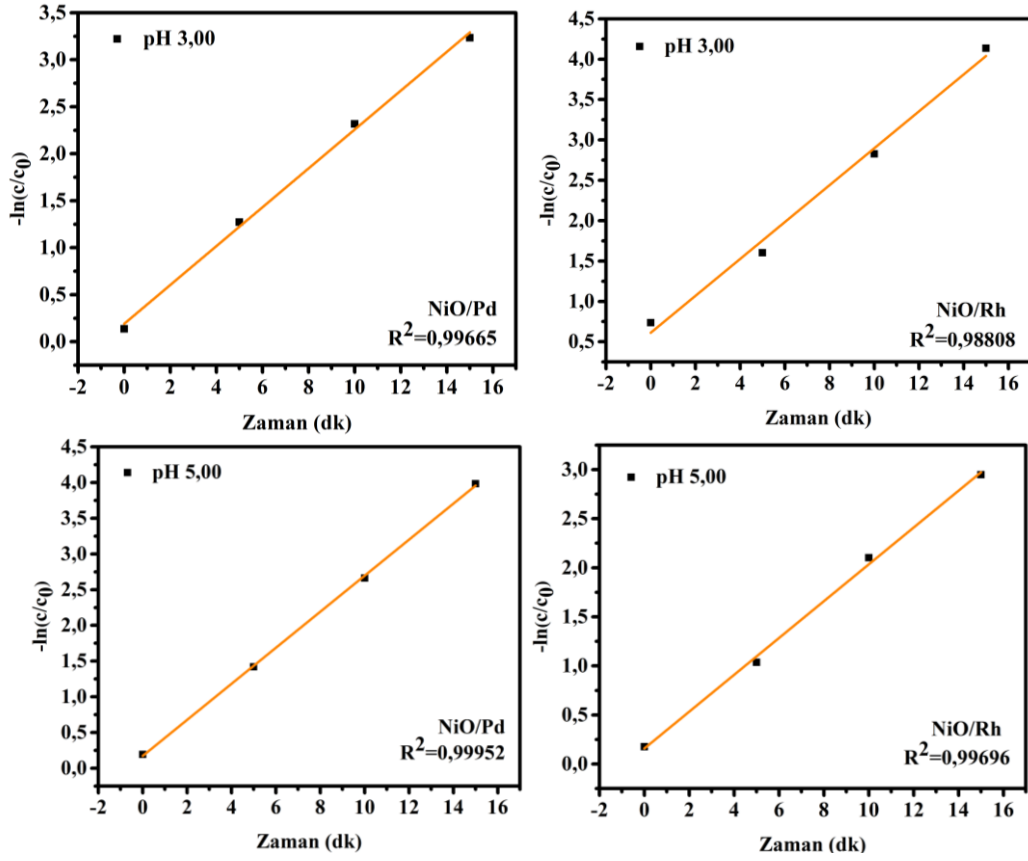
Şekil 4.46. Farklı pH değerlerine sahip metil oranj boyar madde giderimindeki NiO@Rh katalizörlerinin fotokatalitik verimliliğı

Optimum deneysel ve işletme koşullarındaki metal katkılı NiO katalizörlerinin $1,0 \cdot 10^{-5}$ M MO boyar maddeleri üzerindeki görünür ışıktaki fotokatalitik giderim etkinliğı için kimyasal kinetik hesaplamaları yapılmıştır.

Farklı değerindeki metil oranj boyar maddesinin NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörleri ile gideriminden elde edilen reaksiyon kinetiğı grafiğı Şekil 4.47 ve Şekil 4.48’deki gibidir. Reaksiyonun birinci dereceden gerçekleştiğı var sayılarak oluşturulan kinetik grafikleri lineer olduğı görülmüştür.

Daha önce bahsedildiğı üzere anyonik bir boyar madde olan MO boyar maddesi için katalizörlerin pH_{pzc} değerlerine göre asidik şartların daha uygun olduğı kanıtlanmıştır. Şekil 4.47’de asidik şartlara sahip MO boyar maddesinin gideriminden elde edilen reaksiyon kinetiğı grafikleri verilmiştir. Bazik olarak ayarlanmış kirlilik ortamına göre asidik değerlerde hem NiO@Pd hem de NiO@Rh katalizörlerinin fotokatalitik performansının arttığı görülmüştür. Çizelge 4.10’da NiO@Pd katalizörlerinin reaksiyon hızı sabitine göre en iyi performansı gösterdiğı MO pH’ı 5 olarak görülmektedir. NiO@Rh katalizörlerinde ise yine en büyük reaksiyon hızı sabiti pH 3 değerinde olsa da katalizörün boyar madde ile denge haline gelmesi için bekletilen karanlık ortamda katalizörün yüzeye fazla boyar madde absorplaması fotokatalitik etkinliğın absorpsiyon tarafından elimine edilmesi durumunu doğura bilmektedir. Bu nedenle NiO@Rh katalizörlerinin fotokatalitik performansı göz önüne alınacak olursa adsorpsiyon

değerinin pH 3'e göre makul bir seviyede bulunmasından dolayı pH 5 değerindeki MO ortamındaki performansı daha iyi görülmektedir.



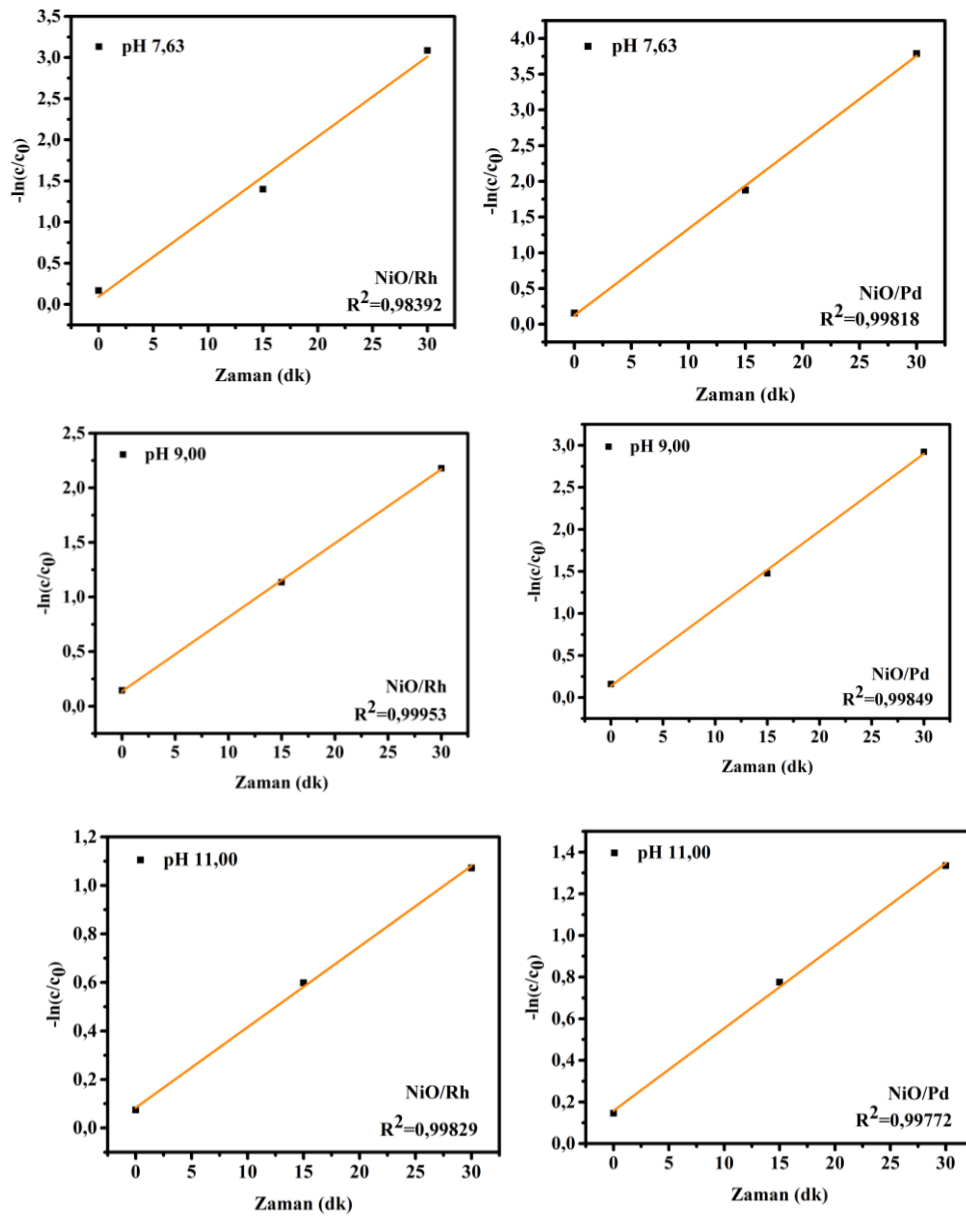
Şekil 4.47. Optimum sentez ve işletme koşullarına sahip olarak oluşturulan NiO@Rh ve NiO@Pd katalizörlerinin asidik değerlerine sahip MO boyar maddesi gideriminden elde edilen reaksiyon kinetiği grafikleri

Şekil 4.48’de bazık ve doğal pH değerlerindeki MO kirlilik ortamının giderimindeki metal katkılı katalizörlerin kimyasal kinetik grafikleri verilmiştir.

Çizelge 4.10. Optimum şartlardaki NiO@Rh ve NiO@Pd katalizörlerinin farklı pH değerlerindeki MO boyar maddesi gideriminde sunduğu birinci dereceden reaksiyon hızı sabiti ve reaksiyon kinetiği grafiklerinin regresyon değerleri

MO pH	NiO/Pd		NiO/Rh	
	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)
3,00	0,99665	0,2067	0,98808	0,22855
5,00	0,99952	0,25226	0,99696	0,18765
7,63	0,99818	0,12115	0,98392	0,09726
9,00	0,99772	0,09207	0,99953	0,06778
11,00	0,99849	0,03963	0,99829	0,03324

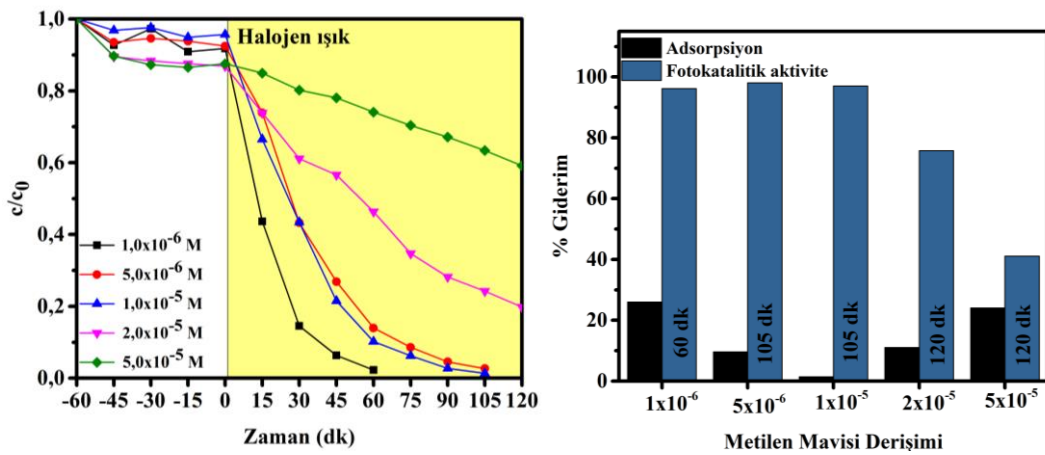
Bazık MO ortamı katalizörlerin yüzey yükleri ile zayıf elektrostatik çekiminden kaynaklanan boyar madde tutulumu fotokatalitik performansları olumsuz etkilemiş ve diğer asidik ortamda edinilen reaksiyon sabiti hızlarına göre daha düşük değerler ile sonuçlanmıştır. NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörlerinin pH_{pzc} noktalarının yakın olması ile aynı kirlilik ortamı pH değerlerinde benzer giderme hızları ortaya koydukları belirlenmiştir.



Şekil 4.48. Optimum sentez ve işletme koşullarına sahip olarak oluşturulan NiO@Rh ve NiO@Pd katalizörlerinin bazık ve doğal pH değerlerine sahip MO boyar maddesi gideriminden elde edilen reaksiyon kinetiği grafikleri

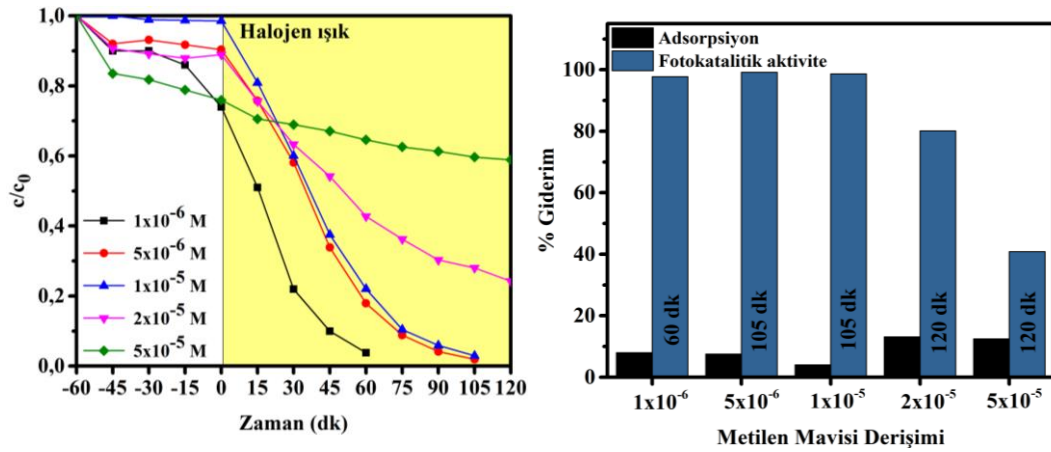
4.2.6. Fotokatalitik reaksiyon ortamındaki metilen mavisi ve metil oranj maddelerinin derişimlerinin fotokatalitik aktiviteye etkisi

Metal katkılı NiO nanopartiküllerinin farklı derişimlerdeki metilen mavisi boyar maddesi üzerinde fotokatalitik etkinliğini araştırmak üzere farklı konsantrasyonlarda metilen mavisi çözeltileri hazırlanmıştır. Şimdiye kadar gerçekleştirilen deneylerde model derişim olarak alınan $1,0 \times 10^{-5}$ M metilen mavisine ek olarak $1,0 \times 10^{-6}$ M, $5,0 \times 10^{-6}$ M, $2,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M derişimlerindeki metilen mavisi boyar maddesi giderimi incelenmiştir. Fotokatalitik aktivite deneyleri gerçekleştirilirken, cam küvete alınan boyar madde ve katalizörlerin 60 dk boyunca adsorpsiyon- desorpsiyon dengesine gelmesi beklenmiş ve UV-vis absorpsiyon spektral verileri kaydedilmiştir. Daha sonra manyetik karıştırıcılı halojen lambalar ile donatılmış bir foto reaktöre alınan küvetler, katalizörlerin fotokatalitik etkinliğinin gözlemlenmesi için MM'sinin 15 dk aralıklarla UV-vis absorpsiyon verileri kaydedilmiştir. NiO@Pd katalizörleri için katalizör yüklemesi 1,5 mg/mL kullanılmıştır. 1 saat karanlık bölge sonunda alınan spektral verilerden hesaplanan adsorpsiyon yüzdeleri olarak $1,0 \times 10^{-6}$ M, $5,0 \times 10^{-6}$ M, $2,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M metilen mavisi boyar maddesi için sırasıyla %8 %7,52 %13,10 %12,45'tir. NiO@Pd katalizörlerinin $1,0 \times 10^{-6}$ M derişimdeki metilen mavisi giderimi 60 dk sonunda %97,72 değerine ulaşmıştır. $5,0 \times 10^{-6}$ M metilen mavisinde son olarak alınan 105 dk spektral veriye göre verim %99,19'dur. Model derişim değeri $1,0 \times 10^{-5}$ üstündeki $2,0 \times 10^{-5}$ M ve $5,0 \times 10^{-5}$ M boyar madde derişimlerinde ise 120 dk sonunda sırasıyla yüzde verim %80,15 ve %40,83 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.49. Farklı derişimlerdeki metil mavisi boyar madde gideriminde NiO@Pd katalizörlerinin fotokatalitik verimliliği

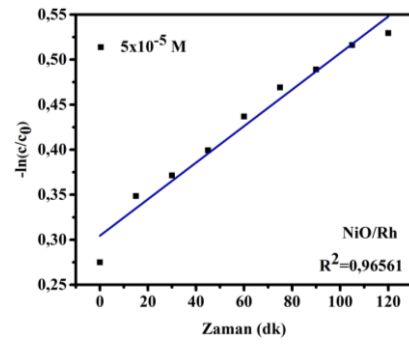
NiO@Rh katalizörlerinin farklı derişimlerdeki metilen mavisi boyar maddesi giderimi üzerine yürüten fotokatalitik alışmalar, NiO@Pd için belirtilen prosedür ile aynı olup katalizör yuklemesi 1,2 mg/mL olarak değiştirilmiştir. şekil 4.50’de verilen yüzde verim verilere göre $1,0 \cdot 10^{-6}$ M derişiminde karanlık bölge adsorpsiyonu 60 dk sonunda % 26 iken foto reaktörden 15 dk aralıklar ile alınan ölçümlerde 60 dk sonrasında fotokatalitik verim %96,2’dir. $5,0 \cdot 10^{-6}$ M metilen mavisi için gerçekleştirilen deneylerde 60 dk karanlık bölge sonrası %9,6 adsorpsiyon değerinde ve halojen ışık altında 105 dk sonrasında %98,07’lik bir giderim elde edilmiştir. $2,0 \cdot 10^{-5}$ M ve $5,0 \cdot 10^{-5}$ M’de 60 dk sonrası karanlık bölge adsorpsiyonları sırasıyla %11,06 ve %24,04’tür. Halojen ışık altındaki 120 dk sonrasında yine sırasıyla fotokatalitik verimler %75,75 ve %41,10 değerlerine ulaşmıştır.

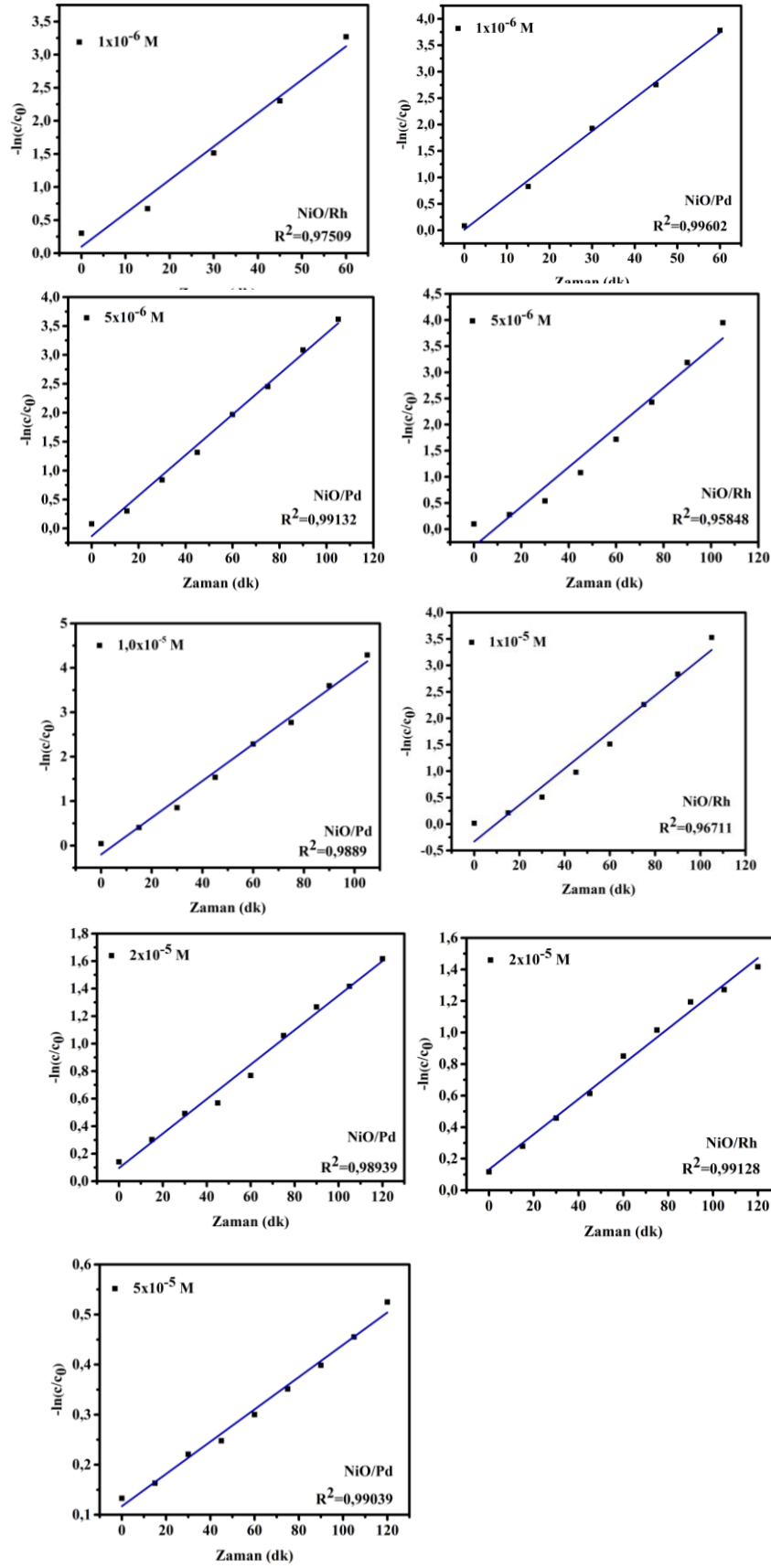


şekil 4.50. Farklı derişimlerde metil mavisi boyar madde giderimindeki NiO@Rh katalizörlerinin fotokatalitik verimliliği

Optimum deneysel ve işletme koşullarındaki metal katkılı NiO katalizörlerinin Farklı derişimlere sahip metilen mavisi boyar maddeleri üzerindeki görünür ışıktaki fotokatalitik giderim etkinliği için kimyasal kinetik hesaplamaları yapılmıştır. Optimum katalizör miktarları ile gerçekleştirilmiş şekil 4.49 ve şekil 4.50’deki verilerin ışığında çizilen reaksiyon kinetikleri grafikleri şekil 4.51’de verilmiştir.

Fotokatalitik süreçte fotokatalizör miktarına oranla MM konsantrasyonunun yüksek veya düşük olması katalizör yüzeyinde adsorbe edildiği miktarı etkiler. Kirletici ortama katalizör miktarının sabit bırakılması ile artan konsantrasyonlu kirletici ortamında oluşacak reaktif radikallerin sınırlı durumu aktivite düşüşü ile sonuçlanır.





Şekil 4.51. NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörlerinin farklı derişimlere sahip MM boyar maddesi gideriminden elde edilen reaksiyon kinetiğı grafiğı

Çizelge 4.11’de gösterilen farklı boyar madde giderimlerine ait katalizörlerin reaksiyon hızları, boyar madde derişimi artması ile reaksiyon hızı sabitinin paralel olarak düşüşü ile sonuçlanmıştır. $1,0 \cdot 10^{-5}$ M’den daha yüksek konsantrasyonlardaki MM boyar maddesi ile katalizör arasında düşük çarpışma daha az molekülün serbest radikalle reaksiyona girmesine sebep olur. Derişimin artması veya azalması ile karanlık bölgede ve ışıklı bölgede katalizör yüzeyine adsorbe edilen miktarın, fotokatalitik aktivitenin incelendiği ışıklı bölgede birinci dereceden reaksiyon kinetiklerine göre sapmaya uğrattığı açıktır. NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörlerinde MM mavisi derişiminin $1,0 \cdot 10^{-5}$ M’den 2 katına $2,0 \cdot 10^{-5}$ çıkarılması reaksiyon hızının sırasıyla 3,3 ve 3,0 kat düşmesine, 5 katına çıkarılması k sabitinin sırasıyla 12 ve 17 kat düşmesine yol açmıştır.

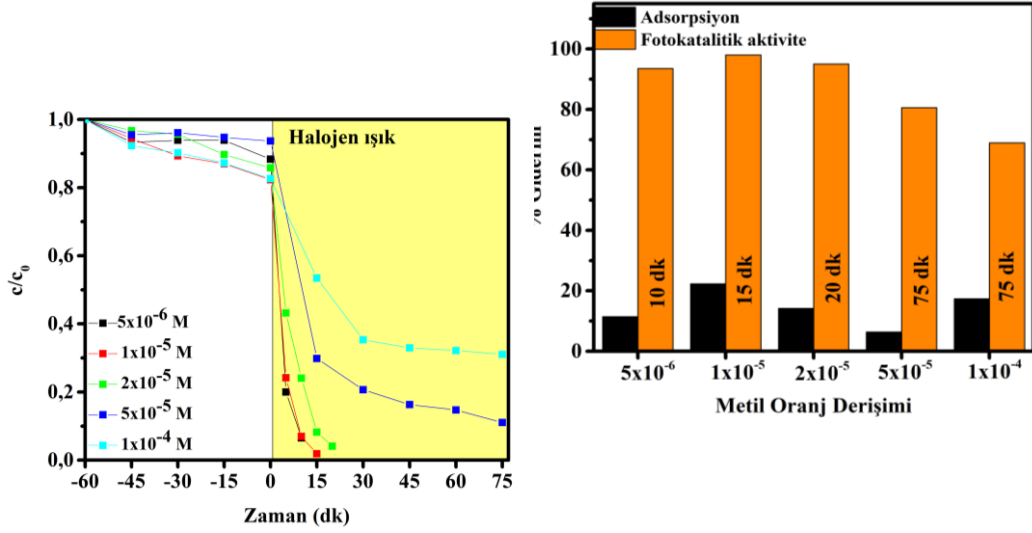
Çizelge 4.11. Optimum şartlardaki NiO@Rh ve NiO@Pd katalizörlerinin farklı derişimlerdeki MM boyar maddesi gideriminde sunduğu birinci dereceden reaksiyon hızı sabiti ve reaksiyon kinetiği grafiklerinin regresyon değerleri

MM M	NiO/Pd		NiO/Rh	
	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)
$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,99602	0,06215	0,97509	0,05045
$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,99132	0,03507	0,95848	0,03791
$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,98841	0,04146	0,96711	0,03451
$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,98939	0,01254	0,99128	0,01117
$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,99039	0,00323	0,96561	0,00203

Ortamdaki boyar madde kirliliğinin derişimi $1,0 \cdot 10^{-5}$ M MM derişiminin altında düştükçe katalizörlerinin boyar madde giderim hızı paralel olarak artmıştır. NiO/Pd katalizörlerinin $5,0 \cdot 10^{-6}$ M MM boyar maddesi gideriminde deneysel bir hata söz konusu olup, davranışın NiO/Rh katalizöründe aynı şartlarda görüldüğü gibi k sabitinin artması beklenmektedir.

NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörlerinin metil oranj boyar maddesi giderimindeki, boyar madde derişiminin aktiviteye etkisi incelenmiştir. Reaksiyon ortamında NiO@Pd katalizörleri için 1,5 mg/mL NiO@Rh katalizörleri için 1,2 mg/mL katalizör yüklemesi değerleri kullanılmıştır. Metil oranj boyar madde derişimleri için $1,0 \cdot 10^{-5}$ M standart derişime ek $5,0 \cdot 10^{-6}$ M; $2,0 \cdot 10^{-5}$ M; $5,0 \cdot 10^{-5}$ M ve $1,0 \cdot 10^{-4}$ M derişimlerinin giderimi gerçekleştirilmiştir. Katalizör, reaksiyon ortamına konulduktan sonra başlangıç spektrumları alınmış ve karanlık bölge 60 dk sonrasında denge spektrumları kaydedilmiştir. Fotokatalitik reaksiyonların gerçekleştirileceği reaktör olarak yine

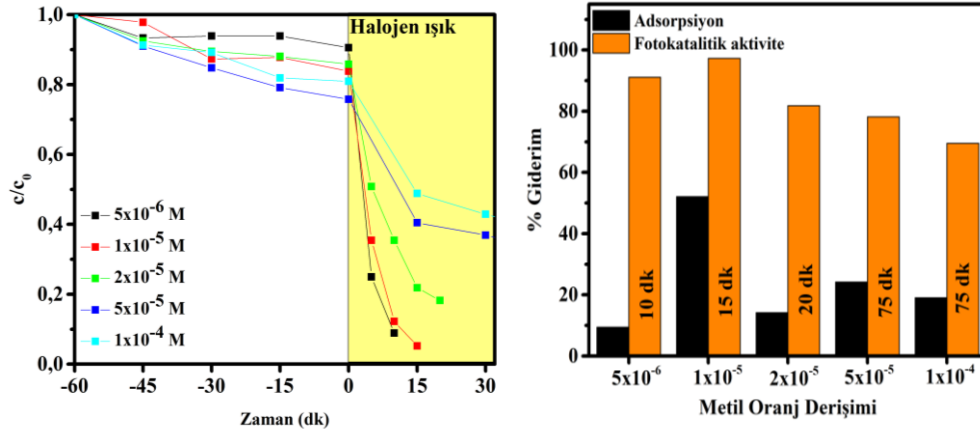
halojen lamba içeren foto-kabin kullanılmıştır. NiO@Pd katalizörleri ve NiO@Rh katalizörlerinin farklı derişimlerdeki metil oranj boyar maddesinin görünür ışıktaki giderim verileri Şekil 4.52 ve Şekil 4.53’de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.52. Farklı derişimlerde metil oranj boyar madde giderimindeki NiO@Pd katalizörlerinin fotokatalitik verimliliği

NiO@Pd katalizörleri için metil oranj boyar madde giderimi karanlık bölge adsorpsiyonları boyar madde derişimlerine göre artan sırasıyla 60 dk sonrası %11,4 %14,19 %6,34 %17,36’dır. $5,0 \times 10^{-6}$ M derişimi 10 dk halojen ışık maruziyetinin sonunda %93,52, $2,0 \times 10^{-5}$ M derişimi 20 dk sonra %95, $5,0 \times 10^{-5}$ M derişimi 75 dk sonrasında %80,58, $1,0 \times 10^{-4}$ M’da ise 75 dk sonunda %68,94’lük bir verime ulaşmıştır.

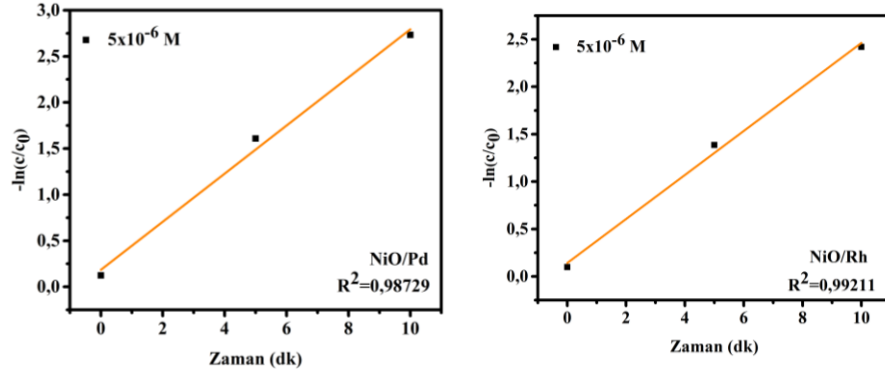
Şekil 4.42’de NiO@Rh katalizörleri için farklı derişimlerdeki MO boyar madde giderimleri karanlık bölge adsorpsiyon değerleri artan derişime göre sırasıyla %9,4 %14,17 %24,18 %19,06’dır. $5,0 \times 10^{-6}$ M 10 dk’lık halojen ışık maruziyetinin sonunda %91,1 $2,0 \times 10^{-5}$ M 20 dk sonra %81,78 $5,0 \times 10^{-5}$ M MO için 75 dk sonrasında %78,18, $1,0 \times 10^{-4}$ M’da ise 75 dk sonunda %69,52’lük bir verim elde edilmiştir.



Şekil 4.53. Farklı derişimlerde metil oranj boyar madde giderimindeki NiO@Rh katalizörlerinin fotokatalitik verimliliği

Optimum deneysel ve işletme koşullarındaki metal katkılı NiO katalizörlerinin Şekil 4.52 ve 53'ten yararlanarak oluşturulan reaksiyon kinetiği grafikleri Şekil 4.54'te verilmiştir. Reaksiyon mertebesi 1. dereceden kabul edilmesi üzerine karanlık bölgede katalizörlerin gösterdiği adsorpsiyon yüzdesi farklılıkları ve kirlilik derişim farklılıklarından kaynaklanan adsorpsiyon yüzdelерinin değişimi metilen mavisi boyar maddesinde olduğu gibi metil oranjda da fotokatalitik kinetik grafiklerindeki regresyon sayılarına bir miktar saptırmıştır.

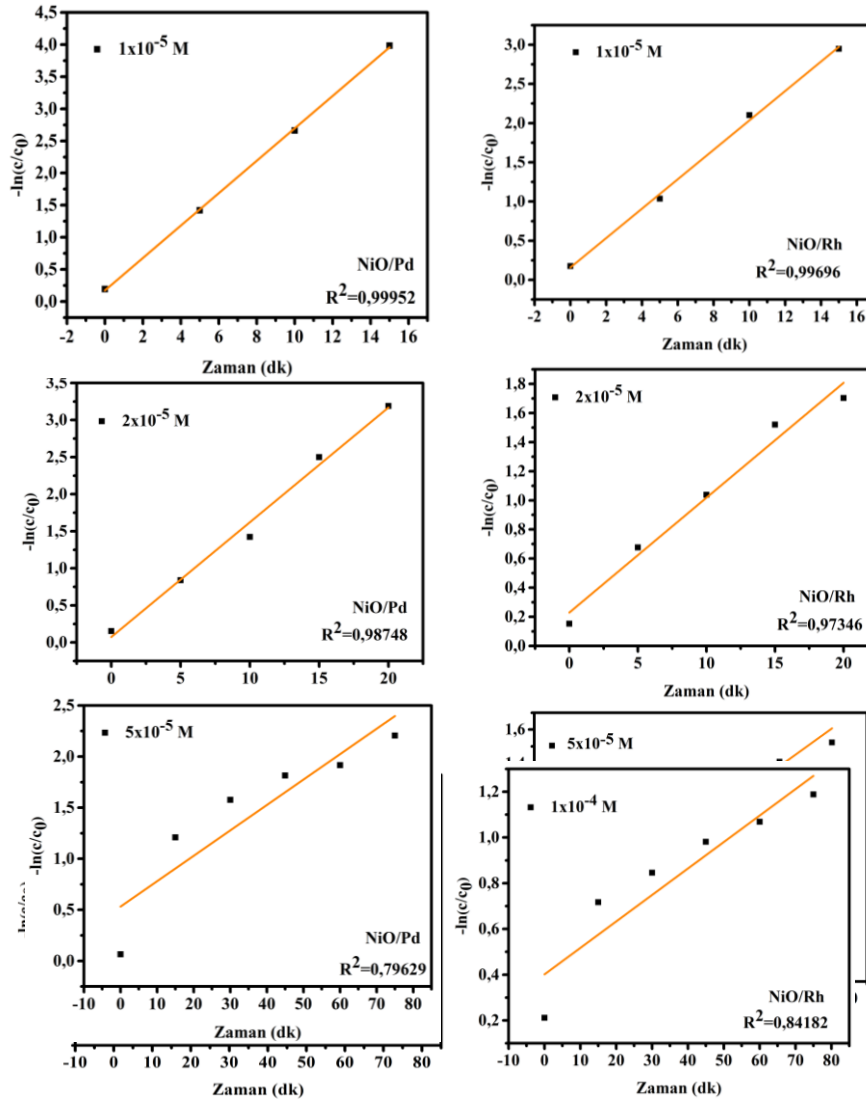
Kirlilik miktarı katalizör üzerinde aktif ilgili bölgelerin sayısı ile optimize edilmelidir. Çünkü kirlilik derişiminin artması ortamda bulunan katalizör aktif yüzey sayısının yeterli gelmemesinden dolayı reaksiyon hız sabitlerinin düşmesine yol açmaktadır. Çizelge 4.12'de verilen kinetik grafiklerine ait regresyon katsayıları ve hız sabitleri incelendiğinde her iki katalizör için kirlilik derişiminin artması k sabitlerinin düşüşü ile sonuçlanmıştır. Pd ve Rh katkılı NiO katalizörlerinde $1,0 \times 10^{-5}$ M MO derişimine göre 2 katı derişimde $2,0 \times 10^{-5}$ M MO'nın gideriminde k sabiti sırasıyla 1,6 ve 1,04 kat, 5 katı derişimde 10,14 ve 12,47 kat 10 katı derişimdeki MO'nın gideriminde ise yine sırasıyla 20,42 ve 16,21 kat düşüş ile sonuçlanmıştır. $5,0 \times 10^{-6}$ M derişimdeki MO boyar maddesinde model derişim $1,0 \times 10^{-5}$ M MO'a göre NiO@Pd 1,03 kat ve NiO@Rh 1,23 kat daha yüksek reaksiyon hız sabitine sahip olarak giderim gerçekleştirilmiştir. NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörleri eşdeğer derişimdeki MO boyarmaddelerinin halojen ışıpta gideriminde benzer fotokatalitik performans gösterdikleri izlenmiştir. NiO@Rh için optimum katalizör yüklemesi 1,2 mg/mL, NiO@Pd için ise 1,5 mg/mL olduğu göz ardı edilmemelidir.



Şekil 4.54. NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörlerinin farklı derişimlere sahip MO boyar maddesi gideriminden elde edilen reaksiyon kinetiği grafiği

Çizelge 4.12. Optimum şartlardaki NiO@Rh ve NiO@Pd katalizörlerinin farklı derişimlerdeki MO boyar maddesi gideriminde sunduğu birinci dereceden reaksiyon hızı sabiti ve reaksiyon kinetiği grafiklerinin regresyon değerleri

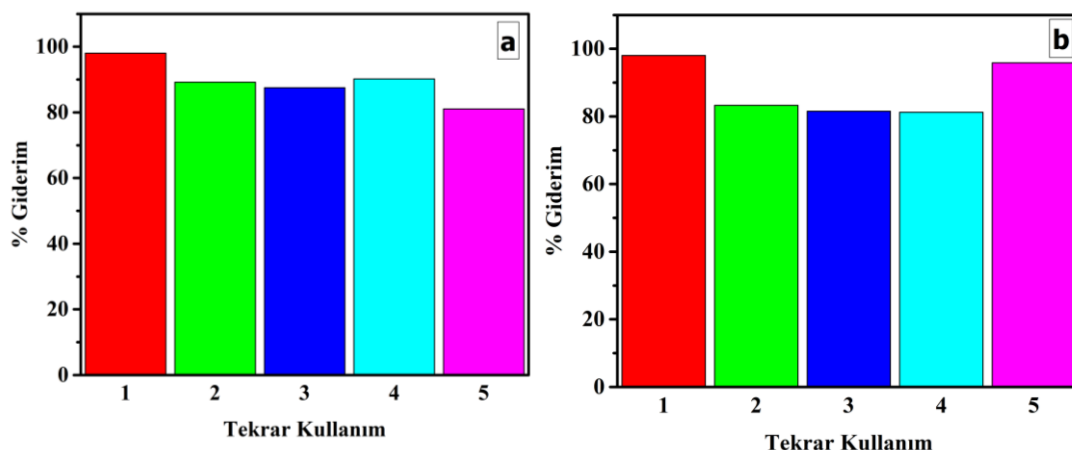
MO M	NiO/Pd		NiO/Rh	
	R ²	k (dk ⁻¹)	R ²	k (dk ⁻¹)
5,0*10 ⁻⁶	0,98729	0,26093	0,99221	0,23212



$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,99952	0,25226	0,99798	0,18765
$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,98748	0,15471	0,97346	0,17886
$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,79629	0,02487	0,88158	0,01504
$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,73021	0,01235	0,84182	0,01157

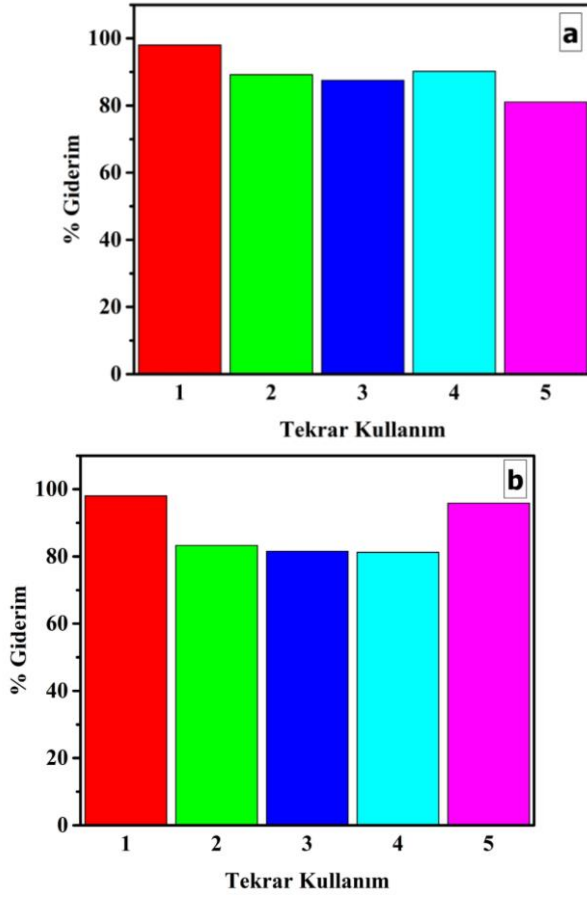
4.2.7. Fotokatalizörlerin tekrar kullanımı

Tekrar kullanım deneyleri NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörleri için 5'er kez gerçekleştirilmiştir. Her fotokatalitik aktivite deney seti sonrası fotokatalizörler yüzeyde adsorbe kalan kirliliklerin giderimi için saf su ile yıkanmıştır. Saf su ile yıkanan katalizörler santrifüj yardımı ile toplanmış ve kurutulmuştur. Şekil 4.55'te $1,0 \cdot 10^{-5}$ M metilen mavisi boyar maddesi için NiO@Pd ve NiO@Rh katalizörlerinin tekrar kullanımlarından elde edilen yüzdelik verimler verilmiştir.



Şekil 4.55. NiO@Pd (a) ve NiO@Rh (b) katalizörlerinin MM boyar maddesi üzerinde tekrar kullanımı

Metilen mavisinde tekrar kullanılmak üzere denenen NiO@Pd katalizörleri 105 dk'lık giderim setleri sırasıyla %97,52; %95,32; %92,41; %87,83; %74,77 değerlerinde sonuçlanmıştır. NiO@Rh katalizörleri için ise 105 dk'lık ışık maruziyeti setlerinde sırasıyla %98,05; %83,29; %81,57; %81,22; %95,84 verimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.56. NiO@Pd (a) ve NiO@Rh (b) katalizörlerinin MO boyar maddesi üzerinde tekrar kullanımı

Metil oranj boyar maddesi gideriminde katalizörlerin tekrar kullanımının fotokatalitik verime etkisi katalizörlere 105 dk'lık bir ışık maruziyeti ile $1,0 \cdot 10^{-5}$ M MO ile gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla. NiO@Pd katalizörleri için %97,52; %95,32; %92,41; %87,83; %74,77'lik verimler elde edilip, NiO@Rh için bu değerler sırasıyla %98,02; %89,2; %87,5; %90,2; %81,3'tür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında NiO nanopartikülleri; verimli ve ekonomik bir sentez yöntemi olan basit kimyasal çöktürme metodu kullanılarak sentezlenmiştir. NiO geniş bant aralığı ile görünür ışık absorplamasında yetersiz kalırken metal iyonlarının yapısındaki varlığı görünür ışığın absorplaması için gerekli olanakları sunar. Bu hususta NiO yapılarına rodyum ve paladyum elementleri yine basit kimyasal çöktürme metodu kullanılarak NiO nanopartiküllerine katılanmıştır. Sentezlenen NiO, NiO/Pd ve NiO/Rh nanopartikülleri tekstil atık sularının fotokatalitik olarak arıtılması ve iyileştirilmesi üzerine tekstil atık sularında bulunan anyonik metil oranj ve katyonik metilen mavisi boyar maddelerinin giderimi için kullanılmıştır. Sentezlenen NiO/Pd ve NiO/Rh nanopartiküllerinin morfolojik ve yapısal karakterizasyonları XRD, TEM, SEM, EDX, FT-IR, PL, DSC, XPS, UV-vis absorpsiyon cihazları aracılığı ile gerçekleştirilmiştir. Literatürü taradığımızda Rh ve Pd katkısı ile oluşturulan NiO nanopartiküllerinin fotokatalitik süreçler alanında yapılmış bir çalışma ile karşılaşılmamıştır.

Saf NiO nanopartiküllerinin görünür bölge fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi adına NiO nanopartikülleri için uygun kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin belirlenmesi için bir dizi çalışma gerçekleştirilmiştir. Literatüre uygun olarak gerçekleştirilen kalsinasyon sıcaklıkları 350 °C ve 450 °C olmak üzere 2, 3 ve 4 saat süreleri ile uygulanmıştır. 450 °C tavlanmış NiO partiküllerinin görünür bölge fotokatalitik aktivitesi 350 °C’de tavlanmış partiküllere göre düşüş ile sonuçlanmıştır. Yapının kalsinasyon sıcaklığı arttıkça aglomerasyonun artışı, parçacık boyunun artması ile aktif yüzey alanının düşmesi sebeplerinden fotokatalitik aktivitede düşüş gözlemlendiği tahmin edilmektedir. 120 dk görünür ışığın etkisinin sonrasında model bileşik ortamı MM boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik gideriminde, 3 saat ve 2 saat kalsinasyon sürelerinde kalsine edilmiş NiO yapılarının benzer aktiviteler gözlemlenip enerji sarfiyatı göz önüne alındığında NiO nanopartiküllerinin kalsinasyon sıcaklığı ve

süresi, 350 °C; 2 saat olarak belirlenmiştir. Kalsinasyonun fotokatalitik etkinlik üzerine etkisi ve kalsinasyon sürecindeki Ar gazı kullanımının fotokatalitik aktiviteye etkisini ortaya koymak için kalsinasyonsuz partiküllerin ve normal hava koşullarındaki kalsine edilmiş partiküllerin fotokatalitik etkinliğine MM boyar maddesi üzerinde bakılmıştır. Kalsinasyon olmaksızın yapının amorf kalması ve fotokatalitik aktivitenin etkin bir şekilde gözlemlenebilmesi için gerekli olan iyi bir kristal yapının oluşmaması durumu 350 °C, 2 saat kalsine edilmiş partiküllere göre aktivitesi düşüş ile sonuçlanmıştır. Normal hava ortamında kalsine edilmiş Ni_xO_x yapıya O bağlanması NiO partiküllerinin stokriyometrisini etkileyeceğinden düzenli bir kristal yapının oluşmaması etkinliği düşürmüştür.

Literatüre bakıldığında metal katkılı metal oksit yapıları bant boşluğu modifikasyonları ile göze çarpmaktadır. Bu hususta belirlenen paladyum ve rodyum metal katkı oranı çok düşük miktarlarda ($\leq 1\%$) olsa bile yapının optik, morfolojik yapısal özelliklerinin değiştirmektedir. İki metal katkı miktarları içinde $Ni: Pd^{+2}$, $Ni: Rh^{+3}$ molce %0,125; %0,250 ve %0.500 miktarları denenmiştir. %0,125 katkı miktarının NiO yapısına yeterli düzeyde etkisinin gözlemlenememesi ve %0,500 metal iyon katkılamaının aglomerik yapı teşviki ve tabakalaşma gözlemlenmesi ile MM giderimindeki fotokatalitik verimde %0,250 miktarı ile katkılanan NiO yapıları kadar etkinliğine ulaşamamıştır. %0,250 metal katkılı NiO partiküllerinin, katkısız NiO yapısına göre görünür bölgedeki ışığın absorpsiyon şiddetinin arttırmıştır. Ayrıca katkılı NiO yapıdaki istenen kusurların çoğalması ve rekombinasyon hızının düşmesi, daha düzgün tutarlı homojen dağılımlı partiküllerden oluşması, gözenekli yapısı ile aktif yüzey alanının artışı ile NiO nanopartiküllerine göre MM ve MO fotokatalitik gideriminde daha etkin bir çerçeve çizmiştir.

Fotokatalitik aktivite deneysel süreçlerinde kirlilik ortamına yüklenecek katalizör miktarı çalışmaları yapılmıştır. 0,4; 0,6; 0,8; 1,2; 1,5; 1,8; 2,1 mg/mL deneysel parametreleri belirlenmiştir. NiO nanopartikülleri için bu değer 1,5 mg/mL bulunmuş iken NiO/Rh nanopartikülleri için 1,2 mg/mL ile sonuçlanmıştır. Aynı katalizör yüklemeleri, katkısız NiO yapıları ile çalışılıp kıyaslandığında metal katkılı NiO yapıların fotokatalitik aktivitesi üstünlükle sonuçlanmıştır. Reaksiyon ortamındaki düşük fotokatalizör miktarında bile fotokatalitik giderim veriminin, fotokatalitik aktivitenin oldukça yüksek optimum katalizör yüklemesi değerlerine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Fakat deneysel ortamdaki katalizör miktarının azlığı, aktif yüzey alanının azalması ile fotokatalitik giderim veriminde düşüş ile sonuçlanmıştır. Optimum değerler üzerindeki

katalizör yüklemelerinde ise katalizörlerin gelen ışığın yüzeye nüfusunun engellemesi, miktarın fazlalığı ile topaklaşma oluşması fotokatalitik aktiviteyi olumsuz etkilemiştir. Optimum verimin alındığı katalizör yüklemelerinde beklenen durum, ışığın katalizör yüzeyine eşit dağılması, doğru miktarda nüfus etmesi ve toz partiküllerin birbiri ile aglomer yapı oluşturmaması ile ışığa izin vermesine dayanır.

Kirlilik ortamının pH'ından kaynaklanan fotokatalitik giderim etkinliğinin değişmesi hususunda, kullanılan katalizörlerin yüzey yüklerinin nötr olduğu pH değerinin tayini pH_{pzc} (drift metot) ile belirlenmiştir. Kirlilik ortamının pH değeri ile katalizör yüzey yükünün uyumlu bir elektrostatik çekim kuvveti içerisinde olması istenir. Fotokatalitik reaksiyonların katalizör yüzeyinde gerçekleştiği göz önünde alındığında kirliliğin katalizör yüzeyine güçlü bir şekilde adsorbe olması gereklidir. Kuvvetli bir çekim için katalizör yüzey yükünün pH değişimlerine göre hangi yükte bulunduğu bilinmesi gereklidir. Bunun için NiO, NiO/Pd ve NiO/Rh katalizörlerin yüzey yükleri belirlenmiş ve yüzeyin nötr olduğu pH değeri bulunmuştur. Çalışılan boyar maddelerden metil oranj boyar maddesi anyonik ve metilen mavisini boyar maddesinin katyonik özellikte bir boyar madde olduğu göz önünde bulundurulduğunda katalizörün metil oranja göre yüzeyinin '+' yüklü olması, metilen mavisinde ise yüzeyin '-' yüklü olduğu pH aralıklarında çalışması gözlemlenmelidir. MO boyar maddesi giderim çalışmalarında asidik şartlarda, pH 3 ve pH 5 değerlerinde fotokatalitik aktivitenin yükseldiği MM boyar maddesinde ise bazik şartlarda pH 9 ve pH 11 değerlerinde fotokatalitik aktivitenin diğer pH değerlerine göre arttığı kanıtlanmıştır. Her iki boyar madde için denenen uç pH noktaları (pH 3, pH 11) yüzey adsorpsiyonu ile karanlık bölgede poroz yapıya boyanın absorpsiyonu ile sonuçlanmıştır. Fotokatalitik reaksiyonların anlamlı bir değer taşıması açısından kirlilik pH değerleri metilen mavisini için NiO@Pd pH 11, NiO@Rh pH 9 ve metil oranj için farklı katalizör için de pH 5 seçilmiştir.

Üretilen metal katkılı NiO nanopartiküllerin endüstriyel ölçekte düşünüldüğünde sentezinin kimyasal çöktürme metodu ile basit bir şekilde sağlanmasının yanı sıra atık sulara yüksek derişimli boyar madde kirliliklerinin olabileceği olağan bir durumdur. Metilen mavisini boyar maddesi için $1,0 \cdot 10^{-6}$; $5,0 \cdot 10^{-6}$; $1,0 \cdot 10^{-5}$; $2,0 \cdot 10^{-5}$; $5,0 \cdot 10^{-5}$ M derişimleri denenmiş, yüksek derişimlerde kirliliğin giderimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Üretilen katalizörlerce metil oranj boyar maddesi, metilen mavisini boyar maddesine göre nispeten daha iyi bir fotokatalitik ayrışma gerçekleştirdiği için $5 \cdot 10^{-6}$; $1,0 \cdot 10^{-5}$; $2,0 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-5}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$ M derişimlerinde denenmiş diğerlerine göre

daha yüksek olan konsatrasyonlarda da fotokatalitik verimim iyi düzeyde olduğu saptanmıştır.

Endüstriyel ölçekte fotokatalizörlerin uygulanılabilir hususunda fotokatalizörler tekrar kullanım için metil oranj ve metilen mavisi üzerinde 5 kez olacak şekilde çalıştırılmıştır. Fotokatalizörün kararlı stabilizasyon durumunun yanı sıra tekrar kullanımda çalışmış katalizörün yüzeyinin boyar maddeden arındırılması önemli bir husus olduğu görölmüştür.

KAYNAKLAR

- Abbas, H., Nadeem, K., Hafeez, A., Hassan, A., Saeed, N. ve Krenn, H., 2019, A comparative study of magnetic, photocatalytic and dielectric properties of NiO nanoparticles synthesized by sol-gel and composite hydroxide mediated method, *Ceramics International*, 45 (14), 17289-17297.
- Abbas, H., Nadeem, K., Hassan, A., Rahman, S. ve Krenn, H., 2020, Enhanced photocatalytic Activity of Ferromagnetic Fe-doped NiO nanoparticles, *Optik*, 202.
- Abe, Y., Kato, K., Kawamura, M. ve Sasaki, K., 2001, Rhodium and Rhodium Oxide Thin Films Characterized by XPS, *Surface Science Spectra*, 8 (2), 117-125.
- Adekunle, A. S., Oyekunle, J. A. O., Oluwafemi, O. S., Joshua, A. O., Makinde, W. O., Ogundfowokan, A. O., Eleruja, M. A. ve Ebenso, E. E., 2014, Comparative Catalytic Properties of Ni(OH)₂ and NiO Nanoparticles Towards the Degradation of Nitrite (NO₂⁻) and Nitric Oxide (NO), *Electrochemical Science of The Total Environment*, 2014 (9), 3008-3021.
- Adler, D. ve Feinleib, J., 1970, Electrical and Optical Properties of Narrow-Band Materials, *Physical Review B*, 2 (8), 3112–3134.
- Ahamed, M., Ali, D., Alhadlaq, H. A. ve Akhtar, M. J., 2013, Nickel oxide nanoparticles exert cytotoxicity via oxidative stress and induce apoptotic response in human liver cells (HepG₂), *Chemosphere*, 93 (10), 2514-2522.
- Ahmad, Z., Afzal, A. M., Khan, M. F., Manzoor, A., Khalil, H. M. W. ve Aftab, S., 2019, Copper-Doped Nickel-Oxide Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Erichrome Black-T and Methylene Blue and Its Solar Cell Applications, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 14 (9), 1304-1312.
- Ahuja, P., Ujjain, S. K., Arora, I. ve Samim, M., 2018, Hierarchically Grown NiO-Decorated Polyaniline-Reduced Graphene Oxide Composite for Ultrafast Sunlight-Driven Photocatalysis, *ACS Omega*, 3 (7), 7846–7855.
- Akash, M. S. H. ve Rehman, K., 2019, Essentials of Pharmaceutical Analysis, *Singapore*, Springer, p. 29-56.
- Alharbi, A., Alarifi, I., Khan, W. S. ve Asmatulu, R., 2015, Advances in Materials Science Research, *USA*, Nova Science Publishers, p. 133-156.
- Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S. ve Ameta, S. C., 2018, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment, *United States*, Elsevier p. 135–175.
- Anandan, K. ve Rajendran, V., 2015, Effects of Mn on the magnetic and optical properties and photocatalytic activities of NiO nanoparticles synthesized via the simple precipitation process, *Materials Science and Engineering. B, Solid-State Materials for Advanced Technology*, 199, 48-56.
- Anonim, 2013, Boyar Madde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı, *Ankara*, Tübitak, p. 1-303.

- Arif, M., Sanger, A. ve Singh, A., 2018, Highly Sensitive NiO Nanoparticle based Chlorine Gas Sensor, *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, 47, 3451–3458.
- Azeez, F., Al-Hetlani, E., Arafa, M., Abdelmonem, Y., Nazeer, A. A., Amin, M. O. ve Madkour, M., 2018, The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles, *Scientific Reports*, 8 (1).
- Babu, D. S., Srivastava, V., Nidheesh, P. V. ve Kumar, M. S., 2019, Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes, *Science of The Total Environment*, 696, 13391.
- Barrera-Diaz, C. E., Canizares, P., Morales, F. J. F., Natividad, R. ve Rodrigo, M. A., 2014, Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents, *Journal of the Mexican Chemical Society*, 58, 256-275.
- Benelmekki, M. ve Erbe, A., 2019, Nanostructured Thin Films, Elsevier, p. 1-34.
- Can, Y., 2014, Tekstil Sektöründe Su Kullanımı ve Atık Su Yönetimi. 2. Uluslararası Çevre ve Ahlak Sempozyumu. Adıyaman: 820-826.
- Carlsson, J. O. ve Martin, P. M., 2010, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Boston, William Andrew Publishing, p. 314-363.
- Chang, V., Harrison, N. M. ve Noakes, T. C. Q., 2018, Work function and quantum efficiency study of metal oxide thin films on Ag(100), *Physical Review B*, 97 (15), 155436.
- Chavali, M. S. ve Nikolova, M. P., 2019, Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology, *SN Applied Sciences*, 1 (5), 2523-3971.
- Christy, J. A. ve Umadevi, M., 2013, Novel combustion method to prepare octahedral NiO nanoparticles and its photocatalytic activity, *Materials Research Bulletin*, 48 (10), 4248-4254.
- ÇŞB, 2008, Su, Ankara, 1-19.
- Deng, Y. ve Zhao, R., 2015, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Current Pollution Reports*, 1, 167–176.
- Derikvandi, H. ve Nezamzadeh-Ejhi, A., 2017a, Increased photocatalytic activity of NiO and ZnO in photodegradation of a model drug aqueous solution: Effect of coupling, supporting, particles size and calcination temperature, *Journal of Hazardous Materials*, 321, 629-638.
- Derikvandi, H. ve Nezamzadeh-Ejhi, A., 2017b, Synergistic effect of p-n heterojunction, supporting and zeolite nanoparticles in enhanced photocatalytic activity of NiO and SnO₂, *Journal of Colloid and Interface Science*, 490, 314-327.
- Dey, S., Santra, S., Sen, S., Burman, D., Ray, S. K. ve Guha, P. K., 2018, Photon-Assisted Ultra-Selective Formaldehyde Sensing by Defect Induced NiO-Based Resistive Sensor, *IEEE Sensors Journal*, 18 (14), 5656-5661.
- Dontsova, T. A., Nahirniak, S. V. ve Astrelin, I. M., 2019, Metaloxide Nanomaterials and Nanocomposites of Ecological Purpose, *Journal of Nanomaterials*, 2019 (4), 1-31.
- Durmuşoğlu, E. G., 2012, Kuantum Nokta, https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi160/d160_3134.pdf: [05.05.2020].
- Dutta, A., 2017, Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization, Amsterdam, Elsevier, p. 73-93.
- E. Brillas, C. A. M.-H., 2015, Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volumes 166-167, 603-643.

- Eilbert, R. F., 2009, Aspects of Explosives Detection, *Amsterdam*, Elsevier Science, p. 89-130.
- Ferrari, C. ve Bocchi, C., 2008, Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures, *Fontanini-Parma, Italy*, Elsevier, p. 93-132.
- Fortunato, A., 2013, Drug–Biomembrane interaction studies, *Italy*, Woodhead Publishing p. 169-212.
- Fujishima, A. ve Honda, K., 1972, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238, 37–38.
- Fultz, B. ve Howe, J. M., 2002, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, 35, *Verlag Berlin Heidelberg*, Springer p.
- Garduno-Wilches, I. ve Alonso, J. C., 2013, Hydrogen sensors fabricated with sprayed NiO, NiO:Li and NiO:Li,Pt thin films, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (10), 4213-4219.
- Gawande, M. B., Branco, P. S., Parghi, K., Shrikhande, J. J., Pandey, R. K., Ghumman, C. A. A., Teodoro, O. M. N. D. ve Jayaram, R. V., 2011, Synthesis and characterization of versatile MgO–ZrO₂ mixed metal oxide nanoparticles and their applications, *Catalysis Science & Technology*, 1 (9), 1653-1664.
- Gedamu, A., Rick, J., Aregahegn, A. ve su, w.-n., 2016, Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges, *Nanoscale Horizons*, 1, 243-267.
- Gerrard, S., 1980, Methylene blue is dangerous, *British Medical Journal*, 281, 1426-1427.
- Ghazal, S., Akbari, A., Hosseini, H. A., Sabouri, Z., Forouzanfar, F., Khatami, M. ve Darroudi, M., 2020, Biosynthesis of silver-doped nickel oxide nanoparticles and evaluation of their photocatalytic and cytotoxicity properties, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 126 (6), 480.
- Gnanaprakasam, A., Sivakumar, V. M. ve Thirumarimurugan, M., 2015, Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review, *Indian Journal of Materials Science*, 2015, 1-16.
- Griffiths, P. R. ve Haseth, J. A. d., 2006, Fourier Transform Infrared Spectrometry, *New York, ABD*, Wiley, p. 75-95.
- Guo, J. K., Li, J. ve Kou, H. M., 2017, Modern Inorganic Synthetic Chemistry, *Shanghai, China*, Elsevier, p. 463-492.
- Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P. ve Khatri, O. P., 2019, Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 272, 2-18.
- Gürmen, S. ve Ebin, B., 2008, Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri - 1, *Metalurji*, 150, 31-38.
- Güy, N., Çakar, S. ve Özacar, M., 2016, Comparison of palladium/zinc oxide photocatalysts prepared by different palladium doping methods for congo red degradation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 466, 128-137.
- H. Aydin, Sh. A. Mansour, C. Aydin, Ahmed A. Al-Ghamdi, Omar A. Al-Hartomy, El-Tantawy, F. ve Yakuphanoglu, F., 2012, Optical properties of nanostructure boron doped NiO thin films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 64, 728–733.
- Hamedani, Y., Macha, P., Bunning, T. J., Naik, R. R. ve Vasudev, M., 2016, Chemical Vapor Deposition - Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices, *U.K.*, IntechOpen, p. 248-269.

- Hameeda, B., Mushtaq, A., Saeed, M., Munir, A., Jabeen, U. ve Waseem, A., 2020, Development of Cu-doped NiO nanoscale material as efficient photocatalyst for visible light dye degradation, *Toxin Reviews*.
- Hamrouni, A., Lachheb, H. ve Houas, A., 2013, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO-SnO₂ nanocomposites, *Materials Science and Engineering: B*, 178 (20), 1371-1379.
- Hosseini, S. R., Ghasemi, S., Rousta, M. K. ve Nabavi, S. R., 2017, Preparation of NiO nanofibers by electrospinning and their application for electro-catalytic oxidation of ethylene glycol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2), 906-913.
- İlter, M., 2015, Tekstilde Kimyasal Madde Kullanımı ve Yardımcı Kimyasallar, *İzmir, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası*, p. 39-45.
- Inkson, B. J., 2016, Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods, *Cambridge, United Kingdom*, p.
- Iqhrammullah, M., Marlina, M. ve Nur, S., 2020, Adsorption Behaviour of Hazardous Dye (Methyl Orange) on Cellulose-Acetate Polyurethane Sheets. IOP Conference Series Materials Science and Engineering. 845:012035.
- Ismail, A. A., Robben, D. W. B. L., Yarovy, V. ve Wark, M., 2010, Palladium Doped Porous Titania Photocatalysts: Impact of Mesoporous Order and Crystallinity, *Chemistry of Materials*, 22, 108-116.
- Itapu, S., Borra, V. ve Mossayebi, F., 2018, A Computational Study on the Variation of Bandgap Due to Native Defects in Non-Stoichiometric NiO and Pd, Pt Doping in Stoichiometric NiO, *Condensed Matter*, 3 (4), 46.
- Jelle, B. P. ve Hovde, P. J., 2012, Fourier Transform Infrared Radiation Spectroscopy Applied for Wood Rot Decay and Mould Fungi Growth Detection, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012, 6.
- Jiang, C., Cui, C., Ma, J. ve Irvine, J. T. S., 2020, Insight into graphite oxidation in a NiO-based hybrid direct carbon fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (17), 10559-10568.
- Jing, H.-P., Wang, C.-C., Zhang, Y.-W., Wang, P. ve Lia, R., 2014, Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8, *RSC Advances*, 4, 54454–54462.
- Kaewmuang, P., Thongtem, T., Thongtem, S., Kittiwachana, S. ve Kaowphong, S., 2018, Influence of Calcination Temperature on Particle Size and Photocatalytic Activity of Nanosized NiO Powder, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 92, 1777-1781.
- Kannan, K., Radhika, D., Nikolova, M. P., Sadasivuni, K. K., Mahdizadeh, H. ve Verma, U., 2020, Structural studies of bio-mediated NiO nanoparticles for photocatalytic and antibacterial activities, *Inorganic Chemistry Communications*, 113.
- Kaur, N., Singh, J., Kaur, G., Kumar, S., Kukkar, D. ve Rawat, M., 2019, CTAB assisted co-precipitation synthesis of NiO nanoparticles and their efficient, *Micro & Nano Letters*, 14 (8), 856-859.
- Khalil, A., Lalia, B. S. ve Hashaikeh, R., 2016, Nickel oxide nanocrystals as a lithium-ion battery anode: structure-performance relationship, *Journal of Materials Science*, 51 (14), 6624-6638.
- Kong, D., Zheng, Y., Kobielski, M., Wang, Y., Bai, Z., Wojciech, M., Wang, X. ve Tang, J., 2018, Recent advances in visible light-driven water oxidation and reduction in suspension systems, *Materials Today*, 21 (8), 897-924.

- Koshy, O., Subramanian, L. ve Thomas, S., 2017, Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization, *Amsterdam, Netherlands*, Elsevier, p. 190-122.
- Kuang, C., Zeng, W., Ye, H. ve Li, Y., 2018, A novel approach for fabricating NiO hollow spheres for gas sensors, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 97, 314-316.
- Kulkarni, S. K., 2015, Nanotechnology: Principles and Practices, *Cham*, Springer, p. 77-109.
- Kumar, A. ve Pandey, G., 2017, A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials, *Material Science & Engineering International Journal*, 1 (3), 106-114.
- Kumar, P. S., Pavithra, K. G. ve Naushad, M., 2019, Nanomaterials for Solar Cell Applications, *United States*, Elsevier, p. 97-124.
- Lai, C. W., Hamid, S. B. A., Tan, T. L. ve Lee, W. H., 2015, Rapid Formation of 1D Titanate Nanotubes Using Alkaline Hydrotherapy Treatment and Its Photocatalytic Performance, *Nanomaterials for Green Science and Environmental Applications*, Article ID 145360 (Special Issue).
- Li, J. Z., Zhong, J. B., Huang, S. T., Zeng, J. ve He, X. Y., 2013, Fabrication of Rh-doped Bi₂O₃ with Enhanced Photocatalytic Performance by Sol-gel Method, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 16 (1).
- Liu, Y., Li, B., Yao, Y., Gao, J., Liu, Z. ve Zhou, J., 2012, Photocatalytic Activity of Pd doped Tin Dioxide Inverse Opal Films, *Advanced Materials Research*, 534, 135-140.
- Long, R., English, N. ve Mooney, D. A., 2010, Electronic structures of N- and C-doped NiO from first-principles calculations, *Physics Letters A*, 374 (9), 1184-1187.
- Lu, X., Zhao, T., Gao, X., Ren, J., Yan, X. ve La, P., 2018, Investigation of Mo-, Pt-, and Rh-doped rutile TiO₂ based on first-principles calculations, *AIP Advances*, 8 (7), 075014.
- Luna, U. Z., Medina, J. Z., Hernández, A. Y. G. ve Romero, R., 2019, Effect of temperature, pressure and power in obtaining TiO₂ and TiO₂-Fe via microwaves and evaluation of photocatalytic activity with synthesis time, *Acta universitaria*, 29, 1-13.
- Mais, L., Vacca, A., Mascia, M., Usai, E. M., Tronci, S. ve Palmas, S., 2019, Experimental study on the optimisation of azo-dyes removal by photo-electrochemical oxidation with TiO₂ nanotubes, *Chemosphere*, 248, 125938.
- Malwal, D. ve Packirisamy, G., 2018, Recent Advances in the Synthesis of Metal Oxide, In: *Synthesis of Inorganic Nanomaterials: Advances and Key Technologies*, Eds: Bhagyaraj, S. M., Oluwafemi, O. S., Kalarikkal, N. ve Thomas, S., *India*: Elsevier, p. 255-281.
- Mansour, A. N., 1994, Characterization of NiO by XPS, *Surface Science Spectra*, 3 (3), 231-238.
- Meilin, Y. ve Zhen, Z., 2019, Mesoporous NiO as an ultra-highly sensitive and selective gas sensor for sensing of trace ammonia at room temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 789, 941-947.
- Militello, M. C. ve Simko, S. J., 1994, Elemental Palladium by XPS, *Surface Science Spectra*, 3 (4), 387-394.
- Moavi, J., Buazar, F. ve Sayahi, M. H., 2021, Algal magnetic nickel oxide nanocatalyst in accelerated synthesis of pyridopyrimidine derivatives, *Scientific Reports*, 11, 6296.

- Moghaddam, J. ve Hashemi, E., 2013, Fabrication and characterization of NiO nanoparticles by precipitation, *Korean J. Chem. Eng.*, 31 (3), 503-508.
- Mohammed, S. ve Fansabi, P. A., 2016, Removal of Dicofol from Waste-Water Using Advanced Oxidation Process, *Procedia Technology*, 24, 645-653.
- Naprednih, K., Postopkov, O., Klemencic, A. K., Krzyk, M., Drev, D. ve Balabanic, D., 2012, Recycling of textile wastewaters treated with various combinations of advanced oxidation processes (AOP), *Acta Hydrotech*, 42, 31-39.
- Neatu, S., Macia-Agullo, J. A. ve Garcia, H., 2014, Solar Light Photocatalytic CO₂ Reduction: General Considerations and Selected Bench-Mark Photocatalysts, *International Journal of Molecular Sciences*, 15 (4), 5246-5262.
- Nguyen, C. H., Fu, C.-C. ve Juang, R.-S., 2018, Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways, *Journal of Cleaner Production*, 202, 413-427.
- Olcay, T., 1996, Endüstriyel kirlenme kontrolü, *İstanbul, İTÜ İnşaat Fakültesi* p.
- Pazdzior, K., Bilinska, L. ve Ledakowicz, S., 2019, A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 367, 14-25.
- Periyasamy, A. P., Ramamoorthy, S. K., Rwawiire, S. ve Zhao, Y., 2018, Sustainable Wastewater Treatment Methods for Textile Industry, *Singapore, Springer*, p.
- Piaskowski, K., Świdorska-Dąbrowska, R. ve Zarzycki, P. K., 2018, Dye Removal from Water and Wastewater Using Various Physical, Chemical, and Biological Processes, *J AOAC Int.*, 1;101 (5), 1371-1384.
- Piccolo, M., Aceto, M. ve Vitorino, T., 2019, UV-Vis spectroscopy, *Physical Sciences Reviews*, 4 (4).
- Pm, P., Agilan, S. ve Muthukumarasamy, N., 2015, A Simple Route Synthesis of Cr-doped NiO Nanoparticles and Their Characterisation Studies, *Int. J. Chem. Sci.*, 13 (2), 683-692.
- Poyatos, J. M., Munio, M. M., Almecija, M. C., Hontoria, E. ve Osorio, F., 2010, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art, *Water, Air, and Soil Pollution*, 205, 187-204.
- Prabhavathy, S. ve Arivuoli, D., 2021, Enhanced photocatalytic activity on Vanadium-doped NiO nanostructures in natural sunlight, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 32 (1), 1105-1120.
- Qing, Z., Haixia, L., Huali, L., Yu, L., Huayong, Z. ve Tianduo, L., 2015, Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of NiO ultrathin nanosheets with porous structure, *Applied Surface Science*, 328, 525-530.
- Rahimi, R., Bozorgpour, M. ve Rabbani, M., 2013, Synthesis of Fe-doped Nickel oxide nanostructures via a simple mechanochemical route and its application for photocatalytic removing of MB. 17th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry. Department of Chemistry, I. U. o. S. a. T. Tehran, Iran: 16846-13114.
- Rahman, M. A. ve Radhakrishnan, R., 2019, Microstructural properties and antibacterial activity of Ce doped NiO through chemical method, *Springer Nature Applied Sciences*, 1:221.
- Rahmani, A., Asgari, G., Leili, M. ve Gilan, R. A., 2017, Degradation of methylene blue dye using fenton/photofenton-peracetic acid (UV/Fe³⁺-CH₃COOH-H₂O₂) processes from aqueous solutions, *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 27 (153), 95-111.

- Ravelli, D., Dondi, D., Fagnonia, M. ve Albini, A., 2008, Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry, *Chemical Society Reviews*, 38 (7), 1999-2011.
- Reza, K. M., Kurny, A. ve Gulshan, F., 2017, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review, *Applied Water Science*, 7, 1569-1578.
- Rodzi, S. Z. F. ve Mohd, Y., 2012, The influence of deposition temperature on the electrodeposition of NiO films on ITO-glass substrate. 2012 IEEE Symposium on Humanities, Science and Engineering Research. Kuala Lumpur,: 513-535.
- Rouessac, F. ve Rouessac, A., 2007, Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques, *Chichester*, Wiley, p.
- Rueda-Marquez, J. J., Levchuk, I., Ibanez, P. F. ve MikaSillanpaa, 2020, A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters, *Journal of Cleaner Production*, 258, 120694.
- Saadeddin, I., Suleiman, M., Salman, H., Zrikem, K., Rougier, A. ve Song, G., 2019, Optimization of low value electrodeposition parameters of nano-structured NiO electrochromic thin films, *Solid State Ionics*, 343, 115129- (115110p).
- Sabouri, Z., Akbari, A., Hosseini, H. A., Khatami, M. ve Darroudi, M., 2020, Tragacanth-mediate synthesis of NiO nanosheets for cytotoxicity and photocatalytic degradation of organic dyes, *Bioprocess and Biosystems Engineering volume*, 43, 1209-1218.
- Sahu, D. R., Lee, Y.-H., Wu, T.-J., Wang, S.-C. ve Huang, J.-L., 2020, Synthesis and electrochromic property improvement of NiO films for device applications, *Thin Solid Films*, 707, 138097.
- Santos, A. B. d., Cervantes, F. J. ve Lier, J. B. v., 2007, Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresource Technology*, 98 (12), 2369-2385.
- Saravanan, R., Gracia, F. ve Stephen, A., 2017, Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis, *US*, Springer p.
- Satake, M. ve Mido, Y., 1995, Chemistry of Colour, *New Delhi*, Discovery publishing house, p. 92-126.
- Shah, F. A., Ruscsak, K. ve Palmquist, A., 2019, 50 years of scanning electron microscopy of bone—a comprehensive overview of the important discoveries made and insights gained into bone material properties in health, disease, and taphonomy, *Bone Research*, 7 (1).
- Silva, R. M., Raimundo, R. A., Fernandes, W. V., Torres, S. M., Silva, V. D., Grilo, J. P. F., Morales, M. A. ve Macedo, D. A., 2018, Proteic sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of Ni/NiO core-shell powders, *Ceramics International*, 44 (6), 6152-6156.
- Sparavigna, A. C., 2014, Light-emitting diodes in the solid-state lighting systems, *International Journal of Sciences*, 3 (11), 9-17.
- Srivastava, N. ve Srivastava, P. C., 2011, Realizing NiO nanocrystals from a simple chemical method, *Bulletin of Materials Science*, 2010 (33), 653-656.
- Su, C., Lu, Z., Han, Y., Ren, C., Chen, X., Hu, J., Zeng, M., Hu, N., Su, Y., Zhou, Z. ve Yang, Z., 2019, Controllable synthesis of crescent-shaped porous NiO nanoplates for conductometric ethanol gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 296, 126642.
- Sun, D.-L., Zhao, B.-W., Liu, J.-B., Wang, H. ve Yan, H., 2017, Application of nickel oxide nanoparticles in electrochromic materials, *Ionics*, 23, 1509–1515.

- Sun, Q. ve Bao, S., 2013, Effects of Reaction Temperature on Microstructure and Advanced Pseudocapacitor Properties of NiO Prepared via Simple Precipitation Method, *Nano-Micro Letters*, 5 (4), 289-295
- Başbakanlık Basımevi, 31.12.2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. Ankara p.
- Taylan, Z. S. ve Böke Özkoç, H., 2007, Potansiyel ağır metal kirliliğinin belirlenmesinde akuatik organizmaların biokullanılabilirliği, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9 (2), 17-33.
- Terzano, R., Denecke, M. A., Falkenberg, G., Miller, B., Paterson, D. ve Janssens, K., 2019, Recent advances in analysis of trace elements in environmental samples by X-ray based techniques (IUPAC Technical Report) *Pure and Applied Chemistry*, 91 (6), 1029-1063.
- Trzcinski, M., Balcerowska-Czerniak, G. ve Bukaluk, A., 2020, XPS Studies of the Initial Oxidation of Polycrystalline Rh Surface, *Catalysts*, 10 (6), 617.
- Uyanık, S. ve Çelikel, D. C., 2019, Türk Tekstil Endüstrisi Genel Durumu, *Journal of Technical Sciences*, 9 (1), 32-41.
- Vahini, R., Kumar, P. S. ve Karuthapandian, S., 2016, Bandgap-tailored NiO nanospheres: an efficient photocatalyst for the degradation of crystal violet dye solution, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 122 (744).
- Vijaya, J. J., Ezhilarasi, A. A., Kennedy, J. L. ve Kaviyarasu, K., 2020, Green mediated NiO nano-rods using Phoenix dactylifera (Dates) extract for biomedical and environmental applications, *Materials Chemistry and Physics*, 241, 122419.
- Wang, X., Leimeng, S., Xiaolei, S., Li, X. ve He, D., 2017, Size-controllable porous NiO electrodes for high-performance lithium ion battery anodes, *Materials Research Bulletin*, 96 (4), 533-537.
- Wang, Y., Zhang, F., Wei, L., Li, G. ve Zhang, W., 2015, Facet-dependent photocatalytic performance of NiO oriented thin films prepared by pulsed laser deposition, *Physica B: Condensed Matter*, 457, 194-197.
- Wanko, M., Houmoller, J., Stochkel, K., Kirketerp, M.-B. S., Petersen, M. A., Nielsen, M. B., Nielsen, S. B. ve Rubio, A., 2012, Substitution effects on the absorption spectra of nitrophenolate isomers, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (37), 12905-12911.
- Webb, J. ve Holgate, J. H., 2003, Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition, *Cambridge, Massachusetts*, Academic Press, p. 3922-3928.
- Williams, D. B. ve Carter, B. C., 2009, Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science, *California, US*, Springer, p. 91-114.
- Zang, R.-K., Wang, D., Wu, Y.-J., Hu, Y.-H., Chen, J.-Y., He, J.-C. ve Wang, J.-X., 2020, A Cataluminescence Sensor Based on NiO Nanoparticles for Sensitive Detection of Acetaldehyde, *Molecules*, 25 (5), 1097.
- Zhang, F., Wang, X., Liu, H., Liu, C., Wan, Y., Long, Y. ve Cai, Z., 2019, Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology, *Applied Sciences*, 9 (12), 2489.
- Zhao, J., Tan, Y., Kang, S., Zhao, J., Yang, C., Sang, L., Lu, H. ve Chen, J., 2015, A facile homogeneous precipitation synthesis of NiO nanosheets and their applications in water treatment, *Applied Surface Science*, 337, 111-117.
- Zheng, H., Li, L., Yu, S., Lu, T., Zheng, S., Chen, S. ve Wu, M., 2019, Low voltage driven NiO thin film capacitors for tunable applications, *Thin Solid Films*, 669, 151-156.

