



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**PEROVSKİT KATALİZÖRLERİNİN POLİSTİREN ESASLI GÖZENEKLİ
POLİMERLERE HİDROTERMAL YÖNTEM İLE KAPLANMASI İLERİ
OKSİDASYON PROSESLERİ İLE TETRASİKLİN ANTİBİYOTİĞİNİN
HETEROJEN OKSİDASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Aslı ALPAY
195107002

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Esra Bilgin ŞİMŞEK

ARALIK 2021



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

**PEROVSKİT KATALİZÖRLERİNİN POLİSTİREN ESASLI GÖZENEKLİ
POLİMERLERE HİDROTHERMAL YÖNTEM İLE KAPLANMASI İLERİ
OKSİDASYON PROSESLERİ İLE TETRASİKLİN ANTİBİYOTİĞİNİN
HETEROJEN OKSİDASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Aşlı ALPAY
195107002**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Esra Bilgin ŞİMŞEK

ARALIK 2021

ÖNSÖZ

Bütün üniversite eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesini büyük bir sabır ve hoşgörüyle benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan, karşılaştığım her türlü zorlukla yakından ilgilenerek başa çıkmamı sağlayan, güler yüzünü ve samimiyetini benden asla esirgemeyen ve mesleki hayatım da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm, tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Doç. Dr. Esra BİLGİN ŞİMŞEK'e sonsuz saygı ve sevgi ile teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda ki konu, kaynak ve yöntem açısından bana sürekli yardımda bulunarak yol gösteren kıymetli Dr. Özlem TUNA' ya ve değerli Zeynep BALTA'ya;

İş ve okul hayatındaki yoğunluğuna rağmen her türlü zorlukla başa çıkmamda önemli rol oynayan, desteğini ve güleryüzünü hiçbir zaman eksik etmeyen arkadaşım İsmet KIRGIL'a;

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini hissettiğim, ilgi ve sevgisini benden esirgemeyen her şeyden çok sevdiğim annem Arzu PALANCI' ya, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2021

Aslı Alpay
Kimya ve Süreç Mühendisi



İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
KISALTMALAR.....	viii
SEMBOLLER.....	x
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. PEROVSKİT FOTOKATALİZÖRLER.....	3
2.1.Perovskit Yapısı ve ABO_3 Tip Perovskitler	3
2.2 Katmanlı Perovskitler	6
2.3 Perovskit Katalizörlerinin Modifikasyonu	9
2.3.1 Metal ve Metal Olmayan Yükleme	9
2.3.2. ABO_3 Perovskitte A Bölgesi ve B Bölgesi Yer Değiştirmesi	10
2.4 Perovskitlerin Fotokatalitik Reaksiyon Mekanizmaları	11
2.4.1. Fotokatalitik H_2 Üretimi	11
2.4.2. Fotokatalitik Bozunum Mekanizması.....	13
3. LİTERATÜR ÖZETİ.....	16
3.1 Gözenekli CeO_2 Destekli $LaFeO_3$ Katalizörleri	16
3.2 Zeolit ve Kil Destekli $LaFeO_3$ Katalizörleri.....	18
3.3. Monolit Destekli $LaFeO_3$ Katalizörleri	18
3.4. Silika Destekli $LaFeO_3$ Katalizörleri	19
3.5 Alümina Destekli $LaFeO_3$ Katalizörleri	19
3.6. Grafen Esaslı $LaFeO_3$ Katalizörleri.....	20
3.7.Karbon Nitrür Esaslı $LaFeO_3$ Katalizörleri	21
4. MATERYAL VE METHOD.....	25
4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler	25
4.2. DeneySEL Yöntem	25
4.2.1. Reçine Destekli $LaFeO_3$ Katalizörlerinin Sentezi	25
4.2.2. Karakterizasyon	26
4.2.3. Fotokatalitik Aktivite Testleri	26
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	28
5.1. Karakterizasyon.....	28
5.1.1 SEM-EDS Analizi	28



5.1.2 XRD Analizi.....	29
5.1.3 FTIR Analizi	29
5.1.4 UV-DRS Analizi	30
5.2. Foto-Fenton Katalitik Aktivite Çalışmaları.....	31
5.2.1. pH'ın TC Degradasyonu Üzerindeki Etkisi.....	35
5.2.2. Olası TC Bozunma Mekanizması	37
5.2.3. Farklı Su Ortamlarının Etkisi	39
5.2.4. Tekrar Kullanım Testleri.....	40
5.2.5. LFO-HP21 Katalizör Sisteminde TC'nin Bozunma Yolu	40
5.3. Farklı Kirleticiler için LFO-HP21 Katalizörünün Uygulanması.....	42
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	47
KAYNAKÇA	49
ÖZGEÇMİŞ.....	63



KISALTMALAR

BQ	: Benzokinon
DRS	: UV-Vis Difüz Yansıma Spektrumları
EDTA	: Etilendiamin Tetraasetik Asit Disodyum Tuzu
EIS	: Elektronik Görüntü Sabitleme
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Fourier Transform Infra Red)
GS	: Gaz Kromatografisi
IPA	: İzopropil Alkol
LaFeO₃	: Lantanyum Demir Oksit
MB	: Metilen Mavisi
MS	: Kütle Spektrometresi
OCP	: Open Closed Principle
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TC	: Tetrasiklin Hidrokloridin
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV	: Ultraviyole
XRD	: X-Işını Difraktometresi



SEMBOLLER

α	: Soğurma Katsayısını
C	: Kirleticinin t Zaman Sonraki Konsantrasyonu
C_0	: Kirleticinin Başlangıç Konsantrasyonu
e^-	: Elektron
h^+	: Boşluk
$h\nu$	: Soğurulan Işık Enerjisini
k_{aap}	: Yalancı Birinci Derece Hız Sabiti
T	: Sıcaklık





Çizelge 2.1 : Çeşitli katmanlar perovskit yapıları ve fotokatalitik degradasyon verimleri [13].....	8
Çizelge 3.1 : Organik kirletici maddelerin bozulmasında perovskitlerle birleşen farklı destekler [61].....	17
Çizelge 3.2 : Literatürde karbon destekli LaFeO ₃ katalizörleri ve fotokatalitik aktiviteleri.....	24
Çizelge 5.1 : Hedef kirleticilerin moleküler yapısı ve uzaklaştırma etkinlikleri	43





Şekil 1.1 : İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri [1].	2
Şekil 2.1 : ABO_3 perovskit tipi oksitlerin yapısı [13].	4
Şekil 2.2 : Perovskit fotokatalizörlerinin bant aralığı değeri, CB ve VB potansiyeli [15].	5
Şekil 2.3 : Kübik perovskit ve katmanlı perovskitlerin kristal yapıları [34].	7
Şekil 2.4 : Fotokatalitik hidrojen üretimi süreci [61].	13
Şekil 2.5 : Perovskit fotokatalizörleri ile ROS üretimi ve kirletici bozunma mekanizması [61].	14
Şekil 3.1: $LaFeO_3/Al_2O_3$ fotokatalitik mekanizma [84].	20
Şekil 3.2 : GLFO nanokompozit oluşumunun şematik gösterimi [16].	21
Şekil 3.3 : $g-C_3N_4/LaFeO_3$ kompozit için foto-Fenton mekanizmasının şematik gösterimi [98].	22
Şekil 3.4 : Görünür ışın altında $LaFeO_3/g-C_3N_4$ kompozitinin fotokatalitik mekanizması [99].	23
Şekil 5.1 : (a) SEM görüntüsü, (b) EDX spektrumu, (c-e) LFO-HP21 (3) katalizörünün elementel haritalaması.	28
Şekil 5.2 : LFO ve LFO-HP21 katalizörlerinin XRD spektrumları.	29
Şekil 5.3 : LFO ve LFO-HP21 katalizörlerinin FTIR spektrumları	30
Şekil 5.4 : (a) UV-vis DRS spektrumları ve (b) LFO ve LFO-HP21 (3) katalizörlerinin Kubelka Munk fonksiyonu.	31
Şekil 5.5 : (a) Adsorpsiyon verimleri (Inset, katalizör yokluğunda TC'nin fotolizi gösterir), (b) fotokatalitik performanslar (c) Fotokatalitik TC bozunma ve TOC giderme yüzdelерinin karşılaştırılması (d) Fenton ve (e) Photo-Fenton TC'nin görünür ışık ışınması altında katalitik olarak uzaklaştırılması, (f) TC adsorpsiyon miktarı ve toplam uzaklaştırma miktarının foto-Fenton katalizi ile karşılaştırılması ve farklı zaman aralıklarında LFO-HP21 (3) katalizörünün değeri karşılaştırılması.	34
Şekil 5.6 : (a) Fotokatalitik ve (b) foto-Fenton katalitik sistemlerdeki TC için UV-absorbans ölçümleri.	35
Şekil 5.7 : Çözelti pH'sinin (a) LFO HP21 (3) sistemindeki TC bozunması ve (b) Diaion-HP21 reçinesi ile TC adsorpsiyon performansı üzerindeki etkisi.	37
Şekil 5.8 : (a) Kirleticilerin bozunma verimliliği üzerindeki etkisi ve (b) ilgili $-\ln(C/C_0)$ eğrileri.	38
Şekil 5.9 : Farklı su matrislerinin TC degradasyonu üzerindeki etkisi [$C_0 = 10 \text{ mg / L}$, Katalizör dozu = 0.2 g/L].	39
Şekil 5.10 : LFO-HP21 (3) numunesine ait tekrar kullanım testleri (iç grafik: Taze ve kullanılan katalizörlerin XRD analizi)	40
Şekil 5.11 : LFO-HP21 (3) tarafından TC bozunum yolları.	42
Şekil 5.12 : Farklı kirleticilerin LFO-HP21 (3) katalizörü ile foto-Fenton katalitik olarak uzaklaştırılması ve ham Diaion-HP21 reçinesinin adsorpsiyon verimi	44
Şekil 5.13 : Farklı kirleticilerin LFO-HP21 (3) katalizörü ile foto-Fenton katalitik olarak uzaklaştırılması ve ham Diaion-HP21 reçinesinin adsorpsiyon verimi	45



PEROVSKİT KATALİZÖRLERİNİN POLİSTİREN ESASLI GÖZENEKLİ POLİMERLERE HİDROTERMAL YÖNTEM İLE KAPLANMASI İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE TETRASİKLİN ANTİBİYOTİĞİNİN HETEROJEN OKSİDASYONU

ÖZET

Nano boyuttaki fotokatalizörlerin toz halinde uygulanması; büyük ölçekli işlemlerde topaklaşma ve ortamdaki ayırmada zorluk yaşanması gibi bazı dezavantajlara neden olmaktadır. Bu tez çalışmasında, ticari polistiren esaslı reçine, katalizör partiküllerinin desteklenmesi için yeni bir taşıyıcı malzeme olarak sunulmuştur. Perovskit LaFeO_3 partikülleri, hidrotermal yöntemle Diaion™ HP21 reçinesi üzerine farklı oranlarda kaplanmıştır. Elde edilen bu heteroyapılı katalizörün, tetrasiklin antibiyotiğine karşı görünür ışın altında; fotokatalitik, fenton ve foto-Fenton katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Katalitik aktiviteye çözelti pH'sı ve farklı su ortamlarının etkisi araştırılmış; tetrasiklinin bozunum ara ürünlerinin analizi yapılmıştır. Ayrıca katalitik bozunma mekanizması, reaktif radikal kirleticilerle testleri ile incelenmiştir; katalizörün stabilitesi döngü testleri ile araştırılmıştır. Tetrasiklin molekülünün yanı sıra, farklı boyar madde ve antibiyotik bileşenlerine göre heteroyapılı katalizörün foto-Fenton katalitik performansları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; reçine yüzeyine kaplanan perovskit miktarı arttıkça foto-Fenton aktivitesinde önemli oranda artmıştır. pH etkisi deneylerinde; tetrasiklin molekülü ile pozitif yüklü katalizör yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olduğu pH 3.5–5.7 arasında maksimum degradasyon verimi gözlenmiştir. Radikal iyon etkisi deney sonuçlarında, elektronların ve boşlukların katalitik aktivitede baskın türler olduğu belirlenmiştir. Bu tez çalışması ile fotokataliz alanında polimerik reçinelerin başarılı bir şekilde kullanılabilirliği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotokataliz, LaFeO_3 , Perovskit, Reçine, Tetrasiklin



DEPOSITION OF PEROVSKITE CATALYSTS OVER POLYSTYRENE BASED POROUS POLYMERS VIA HYDROTHERMAL METHOD AND HETEROGENEOUS OXIDATION OF TETRACYCLINE ANTIBIOTIC WITH ADVANCED OXIDATION PROCESSES

ABSTRACT

Application of nano-sized photocatalysts in powder form causes some disadvantages, such as agglomeration and difficulty in separating them from the environment in large-scale processes. In this thesis study, commercial polystyrene based resin was presented as a new carrier material for supporting catalyst particles. Perovskite LaFeO_3 particles are coated in different proportions on DiaionTM HP21 Resin by hydrothermal method. Photocatalytic, Fenton and photo-Fenton catalytic activities of this heterostructured catalyst towards tetracycline antibiotic were studied under visible light irradiation. Solution pH and effect of different water environments on catalytic activity were investigated and the intermediates of tetracycline were analyzed. In addition, the mechanism of catalytic degradation was studied by reactive radical pollutant tests; the stability of the catalyst was studied by recycle experiments. In addition to tetracycline molecule, photo-Fenton catalytic performances of heterostructured catalyst towards different dye and antibiotic components were studied. According to the results obtained; as the amount of perovskite coated on the resin surface increased, the photo-Fenton activity increased significantly. In pH effect experiments, maximum degradation efficiency between pH 3.5–5.7 was observed in which electrostatic attraction forces were effective between tetracycline molecule and positively charged catalyst surface. In the results of radical ion effect experiments, it was determined that electrons and holes were the dominant species in catalytic activity. With this thesis, the successful availability of polymeric resins was presented in the field of photocatalysis.

Keywords: Photocatalysis, LaFeO_3 , Perovskite, Resin, Tetracycline



1. GİRİŞ

Kataliz tanımı ilk defa 1835 yılında Berzelius tarafından kullanılmış; 1895 yılında Ostwald tarafından “reaksiyon hızını değiştiren fakat dengesini değiştirmeyen ve bu sırada kendisi harcanmadan kalan maddeler” olarak tanımı yapılmıştır. Günümüzde katalizörlerin, bir veya daha çok reaktant ile tepkimeye girerek kimyasal bağlar oluşturduğu ve bu şekilde ürünlere dönüşümünü kolaylaştırdığı bilinmektedir [1]. Katalizörler, gaz, sıvı veya katı halde olabilir. Teknolojide kullanılan katalizörlerin çoğu ya sıvıdır veya katıların yüzeylerindedir. Kataliz reaksiyonu bir tek gaz veya sıvı faz içerisinde oluşuyorsa ve katalizör içinde bulunduğu fazla aynı haldeyse bu katalizörlere homojen katalizör (moleküler katalizör) denir. Kataliz eğer gaz-katı gibi çoklu faz karışımları içerisinde oluşuyorsa heterojen katalizörler (yüzey katalizörler) olarak adlandırılır. Biyolojik katalizörler genelde proteinler veya enzimler olarak adlandırılırlar [2].

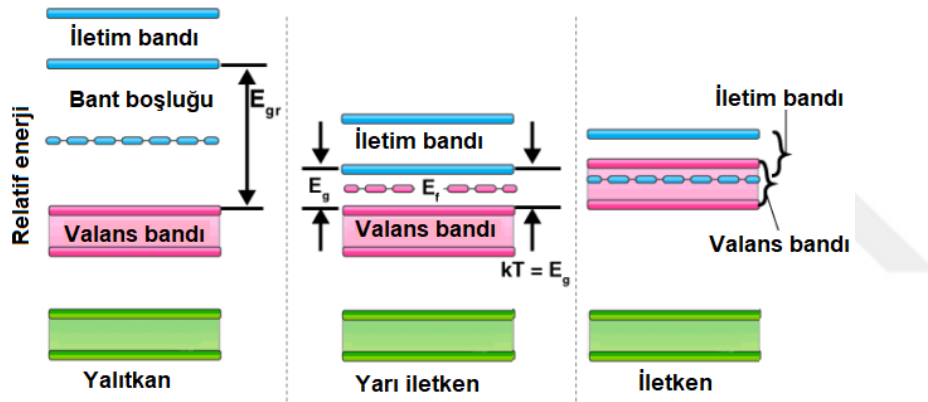
Fotokataliz; katalizör varlığında bir fotoreaksiyonun meydana geldiği için ışığın kullanıldığı bir prosestir. Diğer bir deyişle; ışığa duyarlı bir katalizör tarafından ışığın absorbe edilmesiyle fotokimyasal değişikliklerin olduğu bir işlemdir [3]. *Fotokatalizörler* ise; ışık ile etkileşerek aktive olan, güçlü indirgen ve/veya yükseltgen yüzeyler meydana getiren yarı iletkenler malzemelerdir. Etkin bir fotokatalizörün aşağıdaki özellikleri sahip olması gerekmektedir:

- Kimyasallardan etkilenmeyerek stabil olmalı
- Ekonomik açıdan uygun olması için görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktive edilebilmeli
- Kolay sentezlenebilmeli ve ucuz olmalı
- Zehirli olmamalı
- Yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olmalı
- Yüksek yüzey alanı, düzgün kristal yapısına sahip olmalı [4].

Reaksiyon ortamına göre fotokataliz prosesi, heterojen ve homojen olarak sınıflandırılır. Homojen proseslerde; reaksiyon ortamında tek faz bulunurken; heterojen reaksiyonlar fotokatalizör yüzey/ara yüzeyinde meydana gelir. Heterojen fotokataliz süreçleri; sudaki kirleticilerin degradasyonu, hidrojen üretimi, dehidrojenasyon, gazların temizlenmesi, mikrobiyal dezenfeksiyon gibi birçok farklı

reaksiyonlarda kullanılabilirler. İleri oksidasyon prosesleri olarak adlandırılan bu proseslerde birçok farklı yarı iletken metal oksitler etkin şekilde kullanılmaktadır [5].

Yarı iletken katalizörler, “bant teorisi” ile isimlendirilen elektronik enerji seviyelerinin bir göstergesi olarak karakterize edilirler [5]. Bantlar arasındaki enerji seviyeleri her katalizöre göre değişkenlik gösterir. İletken malzemelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik iken; yalıtkan malzemelerde bantlar arasında büyük bir enerji boşluğu vardır. Yarı iletkenler malzemelerde ise bant boşluk seviyesi orta seviyededir. Bir yarı iletken malzemede; termal, elektriksel veya ışın gibi bir dış enerji ile uyarılan elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçerek; reaksiyonun ilerlemesi sağlanır. Eğer bantlar arası transfer edilen elektronların uyarılması ışın ile gerçekleşmişse, bu tür maddeler ‘fotokatalizör’ olarak adlandırılır [5].



Şekil 1.1 : İletken, yalıtkan ve yarı iletken bant enerji seviyeleri [1].

Bant teorisine göre, değerlik bandı elektronlarla dolu iken; iletkenlik bandı elektronların uyarılıp taşınmasıyla boşluklardan oluşan enerji seviyesini temsil eder. Şekil 1.1’de bant boşluk değeri, değerlik ve iletkenlik bantlarının ortasındaki enerji seviyesidir ve bu değerin küçültülmesi fotokatalizörlerin kristal yapısına, ilave edilen katkı maddesinin türü ve oranına veya birlikte sentezlenen diğer katalizörün cinsine göre değişmektedir. Fotokatalizörlerin türlerine ve sentez yöntemlerine göre malzemeler p-tipi veya n-tipi özelliği kazanabilmektedirler [5].

2. PEROVSKİT FOTOKATALİZÖRLER

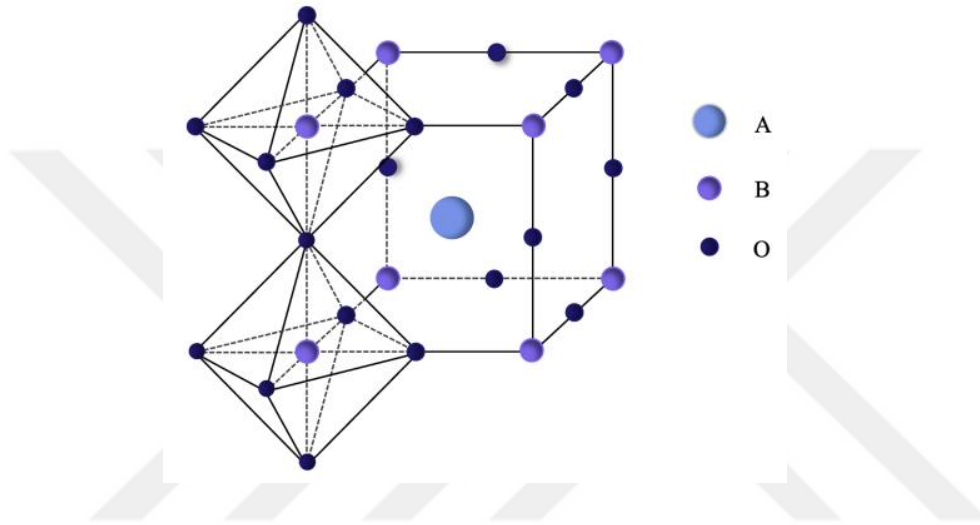
İlk kez 1830 yılında jeolog Gustov Rose tarafından tanımlanmış; daha sonra Rus bilim adamı Count Aleksevich von Perovski tarafından isimlendirilmiştir. Perovskitlerin katalizör olarak kullanıldığı ilk çalışma 1952 ve 1953'te Parravano tarafından yürütülmüştür. 1970 yılından beri ise araştırmalar hızlanmış olup pek çok alanda uygulama alanı bulunmaktadır. 1972'de Voorhoeve ve arkadaşları perovskit-tipi katalizörlerin otomobil eksozunda platine yakın katalitik aktivite gösterdiğini bulmuştur [6].

Tanımlanan ilk perovskit CaTiO_3 olduğundan, bu yapıya benzeyen tüm $\text{ABO}_{3\pm\delta}$ yapıları perovskit olarak adlandırılmaktadır. Perovskitlerin genel yapıları ABX_3 'tür fakat X olarak genelde oksijen yer aldığından dolayı ABO_3 olarak bilinirler [7]. A daha büyük katyon (genellikle bir Lantan iyonu) ve B bir geçiş metali iyonudur. X ise bir anyondur (genellikle Oksijen iyonu). Perovskit yapısındaki A katyonu daha büyük iyonik yarıçapa sahip olup oksijenle 12 bağ yapmaktadır. B pozisyonundaki atom ise daha küçük yarıçaptadır ve oksijenle 6 bağ yaparak A atomu ile oksijen bir küp meydana getirmektedir. B iyonu ise bu kapalı küp içindeki oktahedral boşluklara yerleşir [8]. Perovskit oksit yapısı (ABO_3), nanometre boyutunda küçük ve oldukça iyi yayılmış metalik partikülleri içermektedir. Bu özelliğinden dolayı indirgenme proseslerinde stabiliteyi ve aktiviteyi arttırmakta ve kok oluşumunu önlemektedir. Perovskit yapının bir diğer avantajı, mevcut katyonlarının tam ya da kısmi eklenmesi oksidasyon durumunu, oksijen latislerinin hareketliliğini, katalitik aktivitesini ve dayanıklılığını modifiye etmektedir. Bu açıdan perovskitler, diğer metal oksitlere göre incelenmeye değer görülmüştür [9]. Çeşitli metal-oksitler (tekli metaloksitler, katkılı metal-oksitler, perovskitler, spineller (AB_2X_4 genel formüllü kompleks metal oksitler), hekzaalüminatlar ve diğer metal-oksit karışımları) arasında perovskit-tipi metal oksitler literatürde en fazla incelenen malzemelerdir.

2.1.Perovskit Yapısı ve ABO_3 Tip Perovskitler

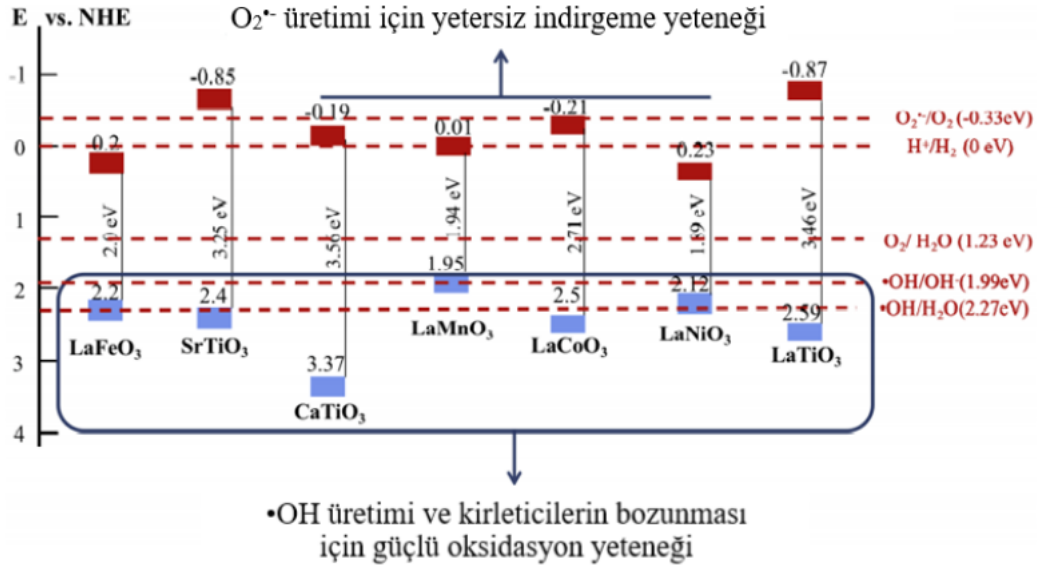
Perovskitlerin yapısında bulunan değişken değerlikteki valans metal iyonları ve yüksek oksijen boşlukları ile etkin yüzey özellikleri fotokatalitik reaksiyonlarda bu malzemeleri avantajlı kılmaktadır [10,11]. İdeal perovskit yapısı kübiktir (Şekil 2.1). Perovskit yapılarının tolerans faktörünü sağlamasına ek olarak yapıda A ve B

iyonlarının elektron sayılarının oksijenle denkleşmesi gerekmektedir. ABO_3 perovskitinin sınıflandırılması valans değerine göre $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ ve $A^{3+}B^{3+}O_3$ türleri olarak sentezlenebilmekte ve fotokatalitik reaksiyonlarda değişen oranlarda kullanılabilir. Yapıya eklenen ikinci A ve B elementleri ile perovskit yapısı idealden sapar. Bu durumda ortorombik, rombohedral, tetragonal, monoklinik ve triklinik yapılar meydana gelir. Bunlar arasında genellikle rombohedral ve tetragonal yapılar oluşmakta; oda sıcaklığında kübik yapı bozulsa bile yüksek sıcaklıklarda tekrar kübik yapı kazanılabilmektedir [12].



Şekil 2.1 : ABO_3 perovskit tipi oksitlerin yapısı [13].

Çeşitli perovskit oksitler arasında, $LaAO_3$ tipi ($A=Fe, Mn, Ni, Co, Cu$, vb.), yaklaşık 1.89-2.71 eV'luk dar bant aralıkları, elektronik ve manyetik özellikleri nedeniyle iyi bilinmektedir [14]. UV veya görünür ışık altında atık su arıtımı için $LaFeO_3$ (LFO), $LaMnO_3$ (LMO), $LaCoO_3$ (LCO), $SrTiO_3$ (STO), $CaTiO_3$ (CTO) ve $BaTiO_3$ (BTO) gibi saf ve modifiye perovskit fotokatalizörleri birçok fotokatalitik bozunma ve hidrojen üretim reaksiyonlarında etkin şekilde performans göstermektedir. Bu katalizörlerin yapılarındaki elementlerin türüne göre değerlik ve iletken bant seviyeleri değişmekte ve bant boşluk enerji değerleri çeşitlilik göstermektedir (Şekil 2.2).



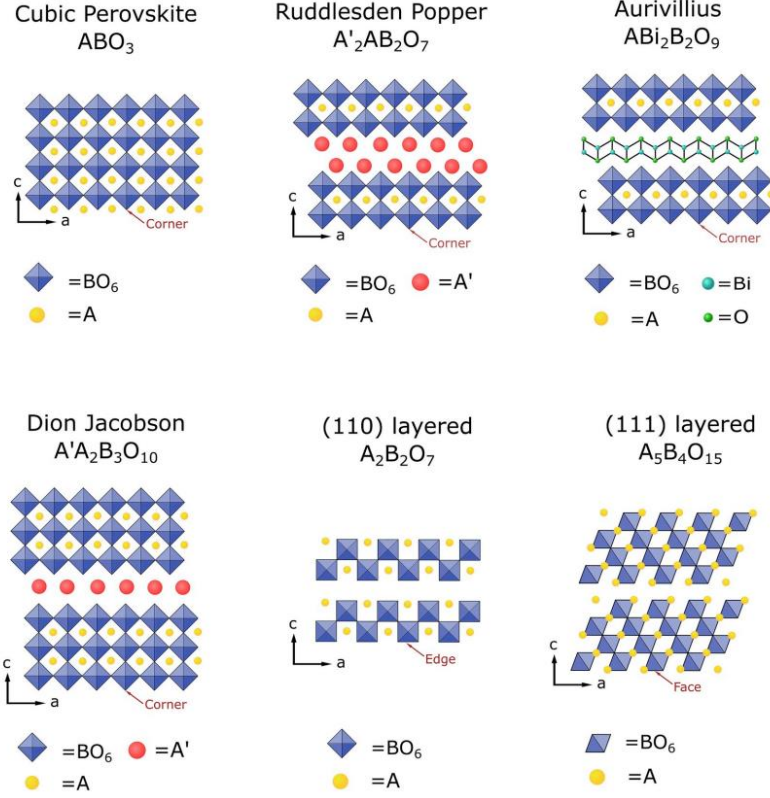
Şekil 2.2 : Perovskit fotokatalizörlerinin bant aralığı değeri, CB ve VB potansiyeli [15].

Ferrit tipi perovskitlerin diğer perovskit türleri arasında daha etkin fotokatalitik aktivite gösterdiği bilinmektedir [16]. Örneğin, LaFeO₃ (LFO) 2.07 eV'lik dar bir bant aralığına sahip bir fotokatalizör olarak bilinmekte ve böylelikle görünür ışık altında etkin performans göstermektedir. Toksik olmaması ve oldukça kararlı olmasının yanı sıra optoelektronik özelliklere sahiptir [17]. LaFeO₃'ün fotokatalitik H₂ üretimine karşı yüksek görünür ışın aktivitesi gösterdiği bildirilmiştir. LFO'nun Ca, Cu, Mg gibi yabancı iyonlarla katkılanması sonucunda elektronik, yapısal ve manyetik özelliklerini iyileştirmesi mümkündür [18]. Diğer yanda; 2.2 eV bant aralığına sahip BiFeO₃'ün görünür ışın altında fotokatalitik aktivitesi birçok çalışmada incelenmiş; etkin yük transferi ve ayrımı ile yüksek fotoaktivite gösterdiği belirtilmiştir. BiFeO₃'ün indirgeme potansiyeli 0.3 eV'tur ve bu, suyun ayrıştırılmasında etkin pozitif değere sahiptir [19]. Iervolino vd. [20] ve Yang vd. [21], sırasıyla LaFeO₃ ve BiFeO₃ katalizörlerini fotokatalitik H₂ üretiminde yüksek performans sergilediklerini bildirmişlerdir. PrFeO₃ bir praseodim ferrit olarak kabul edilmekte ve iyi ferromanyetik ve ferroelektrik özelliklerinden dolayı etanol-su karışımından elde edilen yardımcı katalizörle H₂ üretimi için kullanılmıştır [22]. Diğer yandan; GaFeO₃, zamanla deaktivasyonu nedeniyle yaklaşık 2 µmol g⁻¹ h⁻¹ verim ile görünür ışın altında etkin bir ferrit tipi perovskit olarak gözlenmiştir. YFeO₃ (2.43 eV) ve AlFeO₃ de ferrit perovskitler olarak kabul edilmekte ve sadece organik kirleticilerin fotokatalitik bozunmasında kullanımları rapor edilmiştir [23].

Titanat perovskitleri $ATiO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba, vb.$) etkin elektronik, optik, manyetik ve fotokatalitik özelliklere sahip geniş bant aralıklı yarı iletken malzemelerdir [24]. $CaTiO_3$ (CTO), düşük maliyet, üretim kolaylığı ve yüksek kimyasal stabilite avantajları ile en iyi bilinen geniş aralıklı (yaklaşık 3.6 eV) perovskitlerden biridir [25]. CTO'nun UV ışığı altında yoğun $\bullet OH$ radikallerinin üretimi ile organik kirleticilerin bozunması için belirgin fotokatalitik aktivite sergilediği bulunmuştur [26,27]. Bununla birlikte, CTO'nun ışık absorplama kapasitesi UV aralığı içinde sınırlandırılmaktadır. Zhang vd. [28] %2 mol Cu katkısının CTO yapısında görünür ışın absorpsiyonunu arttırdığı; elektronik yapısını da değiştirdiğini gözlemlemişlerdir. Bakırın perovskit yapısındaki değerlik bandına yakın yeni bir elektron alıcı seviyesinin oluşumunu indüklediğini, bu da iletim bandına yük transferini kolaylaştırarak görünür ışın aktivitesini arttırdığını bulmuşlardır. Yeni bir optik absorpsiyon alanı oluşturularak ve ışıkla indüklenen e^-/h^+ rekombinasyon oranını geciktirilerek $SrTiO_3$ (STO)'un F, Au, Mn, Pd, Pt ve Ir iyonları ile katkılanmasıyla da benzer sonuçlar elde edilmiştir [29]. Niobatlar ($ANbO_3$, $A^{1/4} Na, K, Ag, Cu$) ve Tantalatlar ($ATaO_3$, $A^{1/4} Na, K, Ag, Li$) ABO_3 perovskitin $A^{+1}B^{+5}O_3$ alt grubuna dahildir. Ayrıca vanadyum esaslı perovskitleri de içermektedir. Tantalatlar, Ta 5 d orbitallerine göre uygun bir bant aralığı oluşturur. Ayrıca, etkin taşıyıcı delokalizasyon özelliği ile TaO_6 bağlantıları yapı bozulmasıyla ortaya çıkmakta ve yüksek fotokatalitik aktivite sağlamaktadır [30,31]. Örneğin, tantalat perovskitlere ait $NaTaO_3$ ve $KTaO_3$, kolay bulunabilmeleri, daha az toksisite gibi etkili özelliklere sahiptirler ve H^+/H_2 potansiyelinden daha negatif iletkenlik band sınırını oluşturmaktadır [32]. Bununla birlikte, $NaTaO_3$ değerlik bandında O 2p orbitalleri içerdiğinden yük rekombinasyonuna ek olarak yalnızca UV ışığı altında aktive edilmekte ve geniş bir bant boşluğu (4.0 eV) oluşturmaktadır [33].

2.2 Katmanlı Perovskitler

ABO_3 perovskitlerin mükemmel fotokatalitik özellikler oluşturmalarına rağmen, katmanlı perovskitlerin esnek yapıları nedeniyle daha etkin olduğu bildirilmektedir. Katmanlı perovskitler, ilginç optoelektronik ve elektronik özellikler ve aynı zamanda verimli yük taşıma sergilemektedir [34]. Bu tür perovskitler, yapıya göre Aurivillius fazı, Ruddlesden fazı ve Dion-Jacobsen fazı olarak sınıflandırılmaktadır.



Şekil 2.3 : Kübik perovskit ve katmanlı perovskitlerin kristal yapıları [34].

Aurivillius yapıları $(Bi_2O_2) + (A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$, Ruddlesden yapıları $(A_{n-1}A'_2B_nX_{3n+1})$ olarak gösterilen katmanlı perovskit alt gruplarıdır. Dion-Jacobsen aşaması, A (K, Rb, Cs, Ag ve Ln=La, Pr, Nd, Sm ve n=2 ve 3 formülünde A $(Ln_{n-1}Ta_nO_{3n-1})$ formülüne sahiptir. Dion-Jacobsen Faz katmanlı perovskitler belirgin iyon değişimi, elektron iletkenliği, dielektrik özellikler ve fotoluminesans gösterirler [35] (Şekil 2.3). Katmanlı yapıları katkı maddesinin daha iyi dağılımına izin verdiği için bu malzemeler kolayca değiştirilebilmektedir [38] (Çizelge 2.1). Bu katmanlı yapılar gelişmiş fotokatalitik aktivite gösterirken yük taşıyıcıların rekombinasyonu [36] ve düşük görünür ışın absorplama özellikleri nedeniyle bu yapıların iyileştirilmesi gerekmektedir [37].

Çizelge 2.1 : Çeşitli katmanlar perovskit yapıları ve fotokatalitik degradasyon verimleri [13].

Perovskit oksitler	Dopanlar (A / B konumu)	Katkılı perovskit	Hedef kirletici (konsantrasyon ve reaksiyon hacmi)	Verim	Kaynak
LaFeO ₃	Ca (A konumu)	La _{0.9} Ca _{0.1} FeO ₃	Metilen mavisi (C ₀ = 10 mg / L; V = 100 mL)	60 dak. radyasyonda saf LFO'nun % 48.9'una kıyasla 60 dak. % 77.5 giderim	[39]
LaFeO ₃	Li (A konumu)	La _{0.97} Li _{0.03} FeO ₃	Metilen mavisi (C ₀ = 78,54 mg / L; V = 50 mL)	30 dak. LFO için % 35.1'e kıyasla % 3 Li katkılı LFO'nun % 45.7 oranında giderilmesi	[40]
LaFeO ₃	Bi(A konumu)	La _{0.93} Bi _{0.07} FeO ₃	2,4-diklorofenol (C ₀ = 10 mg / L; V = 80 mL)	120 dak. saf PLFO'nun % 28'ine kıyasla Bi-katkılı PLFO'nun % 61 oranında giderilmesi	[41]
LaFeO ₃	Ti(A konumu)	La _{0.97} Ti _{0.03} FeO ₃	4-Cl-Fenol (25 mg / L; V = 100 mL)	% 3,2 oranında Ti katkılı LFO, en yüksek mineralizasyon oranını ve tam arındırmayı sergiledi	[42]

2.3 Perovskit Katalizörlerinin Modifikasyonu

Perovskit katalizörlerin katalitik performanslarının geliştirilmesi için modifikasyon yöntemleri aşağıda verilmektedir:

- ❖ B-konumu elementlerin seçimi,
- ❖ Değerlik ve boşluk kontrolleri,
- ❖ B konumu elementlerin sinerjik etkileri,
- ❖ Yapıya soy metallerin eklenmesi
- ❖ Küçük partikül oluşumuyla veya destek üzerine dağıtımıyla yüzey alanını geliştirmek [43].

Fotokatalitik işlem için görünür ışığın emilimini artırmak için kristal yapıda değişiklik, bant aralığı ayarı ve bant sınırlarında modifikasyonu kullanılabilir. Dahası, perovskitlerdeki yük taşıyıcının rekombinasyonun düşürülmesi, kafes yapısındaki bozulma ve oksijen boşlukları artırılarak geliştirilebilir [43]. Ayrıca, perovskitlere metal veya metal olmayanlar yabancı elementlerle katılandırılma yapılarak fotokatalitik aktivitelerin artırılabilir. Örneğin, Ag ve Cr gibi metallerin titanat SrTiO_3 'e katılanması, onu görünür ışın altında aktif hale getirebilmektedir [44]. Ek olarak, metallerin %90'ından fazlası, yapı ve morfolojiyi değiştirmeden perovskit kafesine etkili bir şekilde katılabilmektedir [45]. Benzer şekilde, metal olmayan elementlerle yükleme, ABO_3 perovskitin A veya B bölgesini değiştirme, katı çözelti oluşumu, azotun perovskit kafesine dahil edilmesi ve kompozitlerin oluşumu etkilemektedir. Perovskitin kristal kafesindeki bozulma, elektronik bant yapısını ve dipolünü değiştirdiği için tüm fotokatalitik aktiviteyi etkilemektedir. Elektronik bant yapısındaki bu değişiklikler, fotojenere yüklerin uyarılma, transfer ve redoks reaksiyonlarını etkilemektedir [46].

2.3.1 Metal ve Metal Olmayan Yükleme

Son yıllarda, Pd, Au, Ag, Al Cu, Fe, La, Zr ve Cr gibi metallerin perovskitlerin etkinliğini artırdığı bildirilmiştir. Perovskite metal katkısı, bir elektron tuzağı olarak hareket ederek elektron boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu bastırmak için bir yüzey modifikasyon yaklaşımıdır. Metaller, fotokatalitik H_2 üretim reaksiyonları için artırılmış aktif alanlar sağlayarak bir yardımcı katalizör olarak hareket etme eğilimine sahiptirler [47]. Benzer şekilde, yarı iletken ve metalin bant hizalanması sırasında, yarı

iletken-metal heterofonksiyonunda (Schottky bariyeri) elektronların metale transferini artıran ve bir elektron tuzağı görevi gören bir elektronik potansiyel bariyeri geliştirmektedir [48].

Perovskit yarı iletkenlerinin metallerle modifikasyonu, metallerin (Φ) çalışma fonksiyon değerine ve fermi seviyesinin enerjisine bağlıdır ve elektronların metallere verimli transferi için yarı iletken iletken bant potansiyelinden daha düşük olmalıdır [48]. Metallerin daha yüksek çalışma fonksiyonu, elektron boşluğu çiftlerinin verimli bir şekilde ayrılması ve elektronları kabul etme yeteneğinin iyileştirilmesi için önemli olabilmektedir. Ayrıca, perovskite yüklenen metal nanopartiküller, daha yüksek Schottky bariyerine yol açmakta ve bu da artan hidrojen üretimi için daha hızlı yük ayrımı ile sonuçlanmaktadır [49].

Örneğin Husin ve ark. [50], NaTiO₃'ün katkı maddesi olarak görev yapan ve fazladan elektron sağlayan La³⁺ ile yükleme yaparak yük rekombinasyonunda azalma olduğunu bildirmiştir. Benzer şekilde Yu ve ark. [51], azotun eklenmesi ile daha da azaltılmış olan Cr³⁺ katkılı SrTiO₃'ün bant aralık değişimlerini incelemişlerdir. Fotokatalitik H₂ üretim miktarının, Cr/N ortak katkılı SrTiO₃'e göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Benzer şekilde Cu katkılı SrZrO₃ üzerinde fotokatalitik H₂ üretimi arttırılmış; N-tipi SrZrO₃ ve p-tipi CuO yarı iletken arayüzünde elektron boşluk çiftlerinin daha iyi ayrıldığı gözlemlenmiş ve bu da önemli ölçüde iyileştirilmiş H₂ üretimi ile sonuçlanmıştır [52]. Başka bir çalışmada Meng ve ark. [53], BaZrO₃'ün geniş bant aralığının (4.96 eV) Fe³⁺ katkısı ile 2.84 eV'ye indirildiğini gözlemleyerek görünür ışın altında su ayrıştırma reaksiyon verimini arttırmıştır. Dahası, asil metallerin dahil edilmesi Yüzey Plazmon Rezonans özelliğini (SPR) etkilemektedir.

2.3.2. ABO₃ Perovskitte A Bölgesi ve B Bölgesi Yer Değiştirmesi

Perovskitlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri A/B bölgesi katkısı veya anyon katkısı ile değiştirilebilmektedir. Örneğin; A yerine geçmiş Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ve B bölgesi yerine geçmiş BaFe_{0.95}Ca_{0.05}O₃ perovskit kristal yapısını verilebilir. Anyonik alt kafesteki varyasyon, rastgele dağılmış oksijen boşluklarının ve iyi düzenlenmiş yeni yapıların oluşumuyla bağlantılıdır. O₂ boşlukları, düşük yüzey yükü rekombinasyonu ve gelişmiş yük aktarımı ile bağlantılıdır. İkoniklik açısından metal-iyon bağında değişikliklere neden olarak, perovskitlerin özelliklerinde farklı değişikliklere yol

açmaktadırlar. Bununla birlikte, elektron boşluğu sisteminin, tamamen katyon katkısından etkilenen fotokataliz için avantajlı olduğu kabul edilmektedir. Dahası, katyon yükleme tekniği, elektron yapısını uyarlamak ve görünür ışık aktivitesini arttırmak için daha uygun ve ekonomik olmasının yanı sıra avantajlıdır [54].

Genel olarak, katkılı katyonların boyutu ve yarıçapı, perovskitin özelliklerini etkileyen önemli parametrelerdir. ABO_3 'teki A iyonunun farklı değerlik durumu A iyonu ile yer değiştirmesi de B metal iyonunun değerlik durumunu değiştirmektedir. Bu yer değiştirme, optik ve foto katalitik aktiviteyi etkileyen yapıda kusurlar ve oksijen boşluklarına neden olmaktadır. Bu nedenle, yük dengesini göz önünde bulundurarak, ikili metal iyonlarının rasyonel bir şekilde kombinasyonu, yeni fotokatalist perovskitleri tasarlamak için etkili bir yaklaşımdır [54].

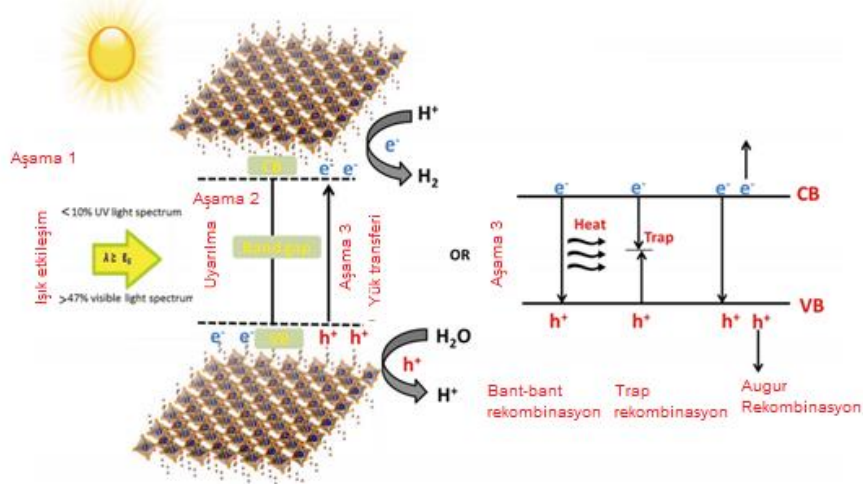
2.4 Perovskitlerin Fotokatalitik Reaksiyon Mekanizmaları

2.4.1. Fotokatalitik H_2 Üretimi

Fotokatalitik reaksiyonlarda güneş ışığı gibi ışınlarının varlığında fotokataliz ilkeleri kullanılarak hidrojen üretimi gerçekleştirilebilir [55]. Güneş ışığından gelen ışık enerjisi, H_2 üretimi için fotokataliz işlemi sırasında uygun bir fotokatalizör varlığında kimyasal enerjiye dönüştürülür [56]. Genel olarak, hidrojenin üretimi için fotokatalitik sistem reaktanlar, fotokatalizör, foto-reaktör ve ışık kaynağı gerekir. Saf su veya özgül bir reaktif ile karıştırılmış su, bir reaktan olarak kullanılabilir ve ışık kaynağı UV ışığı veya görünür ışık olabilir. [57]. Suyun ayrıştırılması sürecinde, elektronlar (e^-) ve boşluklar (h^+) redoks reaksiyonu ile üretilirken, fotokatalitik malzemede elektronlar ve boşluklar oksidasyondan sonra üretilir [58]. Elektronlar protonları (h^+) fotokatalizör yüzeyi üzerinde H_2 'ye dönüştürmede rol oynarlar [59]. Şekil 2.4, ışık ile etkileşim (aşama 1), yük uyarımı (aşama 2), yüklerin ayrılması ve aktarımı (aşama 3) ve yüzey katalitik reaksiyonları veya redoks reaksiyonu (aşama 4) dahil olmak üzere perovskit fotokatalizinde yer alan aşamaları göstermektedir. İlk olarak, fotokataliz, foto katalizörün bant aralığına eşit veya daha büyük dalga boyuna sahip ışık enerjisi perovskit yüzeyine çarptığında başlar. Yarı iletken perovskit, birbirlerinden bant aralığı enerjisi (E_{bg}) ile ayrılan değerlik bandı (VB) ve iletim bandından (CB) oluşur. İkinci olarak, ışık perovskite çarptığında, elektronik geçişler başlatılır ve elektron/boşluk oluşumuyla sonuçlanır. Üçüncüsü, elektronlar ve boşluklar,

elektronların VB'den CB'ye uyarılması nedeniyle ayrılır ve VB'de boşluklar bırakır. Son olarak, protonların indirgenmesinde elektronların yer aldığı redoks reaksiyonu gerçekleşir, boşluklar suyun oksidasyonunda rol oynar. Oksidasyon reaksiyonu sırasında, boşluklar suyu H^+ 'ya ayrıştırırken, protonlar (H^+) elektron kazandıktan sonra H_2 oluşumunu gösterir. Daha da önemlisi, redoks reaksiyonu perovskitin indirgeme potansiyeli CB'nin üzerinde ve oksidasyon potansiyeli fotokatalizörün VB'sinin altında olduğunda perovskit fotokatalistinin yüzeyinde meydana gelir [60]. Işıkla uyarılan boşluklar, alkoller gibi organik bileşikler oksitleyebilen büyük oksitleme özelliklerine sahiptir.

Fotokatalitik yolla suyun ayrıştırılması zorlu bir görevdir çünkü yük taşıyıcı üretiminden başlayarak H_2 üretmek için yüzey katalitik reaksiyonlarına kadar tüm süreç uygun dalga boyu, yoğunluk ve enerji gerektirir. Bununla birlikte, en zorlu görev, kısa ömür nedeniyle foto-uyarılmış yük taşıyıcılarının hızlı bir şekilde yeniden birleşmesi olarak adlandırılan 'rekombinasyon' durumudur. CB'de üretilen elektronlar, ısı olarak üretken olmayan enerji üretmek için, sırasıyla, hacim ve yüzey rekombinasyonu olarak bilinen yüzeydeki fotokatalizör hacmi içindeki boşluklarla yeniden birleşebilir [61]. Genel olarak, üç tip rekombinasyon mümkündür: Birincisi, bant-bant rekombinasyonu, çoğunlukla iletken banttaki elektronların boşluklara sahip değerlik bandına hareket ettiği doğrudan bant aralığı, yarı iletkenlerinde meydana gelen ışınlımsal bir geçiştir; ikincisi, bir elektronun yapısal kusur nedeniyle oluşan tuzak olarak bilinen bant aralığı içinde bir enerji seviyesine düştüğü tuzak destekli rekombinasyondur. Son olarak, tuzaktaki elektronlar değerlik bandına geçerek rekombinasyonlarına neden olur. Burgu rekombinasyonunda, elektronlar ve delikler banttaki bant aralığı içindeki boşluklara geçişte yeniden birleşme olasılığına sahiptir. Ancak bu durumda ortaya çıkan enerji başka bir elektron veya boşluğa verilir. Bu nedenle, suyun başarılı bir şekilde ayrılması için, fotokatalizördeki redoks reaksiyonu ve yüklerin ayrılması, foto-uyarılmış yük taşıyıcılarının ömrü boyunca devam etmelidir. [60]. Bu amaçla, güneş enerjisi altında işlevsel olan yüksek verimli ve seçici yarı iletken malzemeler, hidrojen üretim uygulaması için yüksek talep görmektedir.



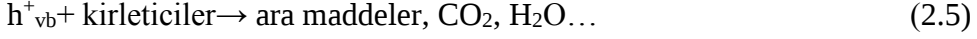
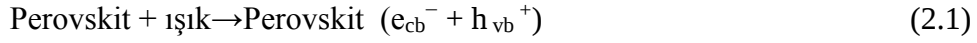
Şekil 2.4 : Fotokatalitik hidrojen üretimi süreci [61].

2.4.2. Fotokatalitik Bozunum Mekanizması

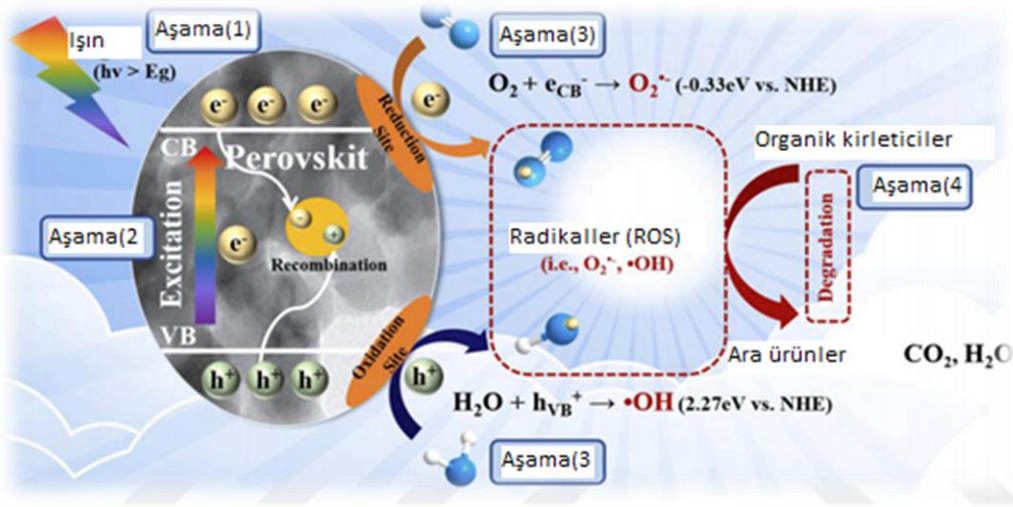
Organik kirleticilerin fotokatalitik bozunma ile sudan uzaklaştırılması genellikle birden çok adımı içerir:

- perovskit, e^-/h^+ çiftleri üretmek için uygun enerjiye sahip fotonları emmesi,
- arayüzeyde yük aktarımı,
- indirgeme veya oksidasyon işlemi yoluyla radikal oksijen türlerinin (ROS) oluşumu,
- organik kirletici moleküllerinin bozunumu,
- kirletici / ara maddelerin perovskit yüzeyinden desorpsiyonu [62,63].

Birçok araştırmacının, ana reaksiyon mekanizması olarak arayüzey yük transferini ve ROS oluşumunu temsil ettiğine dikkat çekilmelidir [64,65]. Gelen foton enerjisi perovskit bandı boşluk enerjisine eşit veya daha büyük olduğunda, elektronlar perovskitin değerlik bandından (VB) iletim bandına (CB) uyarılır, böylece e^- ve h^+ gibi fotoaktif türler oluşturur [66]. Fotojenere elektronlar, ya boşluklarla yeniden birleşir ya rasgele olarak yüzeye ya da fotokatalizörlerin yığına transfer olur, bu da O_2 tarafından yakalanarak $O_2^{\cdot-}$ ve daha fazla $\cdot OH$ oluşturabilir [65]. Fotojenere boşluklar, organik moleküllerin fotokatalitik oksidasyonunda doğrudan yer alabilir veya OH oluşturmak için H_2O tarafından yakalanabilir (Şekil 4) [67]. Fotokatalitik su arıtma işlemi sırasında, fotojenere yük taşıyıcılarının ömrünü uzatmak ve e^-/h^+ rekombinasyon oranını düşürmek çok önemlidir. Fotokatalitik su arıtma sırasındaki ana reaksiyon mekanizmaları aşağıdaki denklemlerle vurgulanmaktadır:



Perovskit yapısındaki bant pozisyonları ve bozunum mekanizması Şekil 2.5'te gösterilmektedir ve perovskit yarı iletkenlerinin çoğunun, kendi dar bant aralıklarına sahip olan görünür ışığa duyarlı malzemelerdir.



Şekil 2.5 : Perovskit fotokatalizörleri ile ROS üretimi ve kirletici bozunma mekanizması [61].

Genel olarak, fotokatalitik redoks reaksiyonunu fotoaktif türler e^- ve h^+ ile taklit etmek için perovskitlerin iletim ve değerlik bantlarının potansiyelleri çok önemlidir [68,69]. Denklem (2.2) 'nin $O_2^{\cdot-}$ oluşturmak üzere reaksiyonunu tetiklemek için, perovskitin iletim bandı potansiyeli (ECB) $O_2/O_2^{\cdot-}$ 'nin standart redoks potansiyelinden daha negatif olmalıdır (-0.33 eV'ye karşı NHE), böylece elektronlar O_2 ile reaksiyona girerek $O_2^{\cdot-}$ oluşturabilir [70]. Denklem (2.3) reaksiyonu için, perovskitin VB'si standart $\cdot OH/OH^-$ redoks potansiyelinden daha yüksek olmalıdır (+1.99 eV'ye karşı NHE), bu nedenle OH^- , ışıkla indüklenen boşluklar tarafından oksitlenebilir ve $\cdot OH$ oluşturabilir, bu kirleticilerle toksik olmayan formlara dönüşebilir veya tamamen CO_2 ve H_2O 'ya ayrışabilir. Şekil 5'teki perovskitlerin bant aralığı değerlerine göre, bozulmamış perovskitler genellikle $\cdot OH/OH^-$ redoks potansiyelinden daha yüksek VB pozisyonuna sahiptir, bu da fotokataliz sırasında $OH\cdot$ oluşumunu mümkün kılmaktadır. Ancak, $O_2/O_2^{\cdot-}$ 'den daha yüksek CB pozisyonları nedeniyle redoks

potansiyeli $O_2^{\bullet-}$ foto bozulma işlemi sırasında neredeyse hiç üretilmez [71]. Bu nedenle, verimli su arıtımı için fotokatalitik aktivitelerini iyileştirmek için perovskitlerin dezavantajlarını gidermek için stratejiler benimsenmelidir.



3. LİTERATÜR ÖZETİ

Ferrit oksit tipi perovskit olan lantanyum ferrit (LaFeO_3), uygun bant aralığı, kararlılığı, toksik olmaması ve düşük maliyetli özellikleri sayesinde güneş ışığı altında kirleticilerin bozunması için etkili bir fotokatalizördür. LaFeO_3 , Fe^{3+} ve Fe^{2+} redoks döngüsü yoluyla peroksitleri aktive eden mükemmel Fenton katalizörü olarak da kullanılabilmekte ve sinerjik etki yoluyla kirleticilerin ortadan kaldırılmasında iyileştirme sağlamaktadır. Fakat; fotokatalitik performans bazı problemler tarafından engellenebilmekte; katalizörün toz formunda oluşu, aglomerasyon eğilimiyle katalizörün geri kazanılmasında zorluklar meydana gelmekte ve büyük ölçekli işlemlerde performansı düşürmektedir. Öte yandan, LaFeO_3 'ün kullanım verimliliği, küçük yüzey alanı ve fotojenere yük türlerinin zayıf ömürleri nedeniyle sınırlanmaktadır. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, nano boyutlu LaFeO_3 katalizörlerin uygun bir substrat yüzeyine kaplanması fikri, son yıllarda fotokataliz alanında büyük ilgi görmüştür. Literatürde; LaFeO_3 katalizörleri seryum oksit, silika, zeolit, bentonit, graphene, karbon nitrür gibi farklı taşıyıcılar üzerinde sentezlenerek fotokatalitik performansları incelenmiştir (Çizelge 3.1).

3.1 Gözenekli CeO_2 Destekli LaFeO_3 Katalizörleri

Zheng ve ark. [72] üç boyutlu makro gözenekli CeO_2 yüzeyine LaFeO_3 nanopartiküllerini (2–3 nm) kaplayarak metanın kimyasal döngü reform (CLRM) reaksiyonunda kullanımını incelemişlerdir. Seryum destekli LaFeO_3 yapısının CRLM verimini önemli ölçüde artırdığını gözlemlemişlerdir. X-ray fotoelektron spektroskopisi analiz sonuçlarına göre; $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ redoks çiftinin atomik oranının katalizörün performansı ile doğrusal etki gösterdiği saptanmıştır.

Zhang vd. [73,74], 3DOM CeO_2 bazlı LaFeO_3 katalizörlerin performanslarını düzensiz mikro gözenekli olanlara göre daha yüksek bulmuşlar; ve bu da düzenli makro gözenekli yapı arasındaki gelişmiş temas verimliliğinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Öte yandan, 3DOM CeO_2 bazlı oksitler, gözeneksiz örneklerle kıyasla su ayırma reaksiyonu sırasında önemli ölçüde daha hızlı kinetik ve daha yüksek termal stabilite göstermiştir. Wei vd. [75,76], soy metallerin 3DOM LaFeO_3 ve $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ yapılarında homojen dağıtarak katalitik oksidasyon reaksiyonunda yüksek aktivite ve stabilite sergilediğini belirtmişlerdir.

Çizelge 3.1 : Organik kirletici maddelerin bozulmasında perovskitlerle birleşen farklı destekler [61].

Perovskit oksitler	Destekler	Hedef kirletici (konsantrasyon ve reaksiyon hacmi)	Fotokatalitik performans	Kaynak
LaFeO ₃	TiO ₂	2,4-Diklorofenol (C ₀ = 10 mg / L; V = 80 mL)	Saf LFO 9 T / P-LFO'ya kıyasla 2,4 Diklorofenolün parçalanması için 3 kez iyileştirme ve CO ₂ dönüşümü için 4 kez iyileştirme, % 50'den fazla en yüksek bozunmayı sergilemiştir.	[77]
LaFeO ₃	TiO ₂	Fenol (C ₀ = 10 mg / L; V = 80 mL)	9 T / P-LFO, % 50' den fazla en yüksek bozulmayı sergilemiştir.	[78]
(La,Sr) CoO ₃	ZnO	Metil turuncu, 4-klorofenol (C ₀ = 10 mg / L, 6 mg / L)	Metil oranjin parçalanma oranı 0.00318 dakika ± 1 ZnO / LSCO idi, saf ZnO ve LSCO'dan yaklaşık 3 kat daha yüksektir.	[79]
LaFeO ₃	ZnO	2,4-diklorofenol (C ₀ = 10 mg / L; V = 80 mL)	saf PLFO'nun % 28' ine kıyasla en yüksek % 77 oranında 5Zn/7Bi-PLFO giderimi.	[80]
LaFeO ₃	CuO	Rodamin B (30 mg / L; V = 100 mL)	CuO (% 50) / LFO için H ₂ O ₂ destekli 90 dakika görünür ışık ışıması içinde tamamen uzaklaştırılırken, saf LFO için daha düşüktür.	[81]
LaFeO ₃	Bentonit	Metilen mavisi (C ₀ = 40 mg / L; V = 250 mL)	60 dakika ışınlama içinde LFO / Bentonit için % 95, saf Bentonit ve LFO için % 72 ve % 80	[82]
LaFeO ₃	Zeolit	Rodamin B (RhB) (10 mg L ⁻¹ ; V = 100 mL)	RhB'nin % 98.3'ü, pH 6 koşullarında bozulmuştur. 1HNZ-30LFO'nun katalitik aktivitesi, 4 kez kullanım döngüsünden sonra büyük ölçüde korunmuştur.	[83]
LaFeO ₃	Silika	Organik boya (10 mg L ⁻¹ ; V = 100 mL)	LFO/MMS ile bozunma oranı, %95.6'dır. Bu, saf LFO ve MMS'ten sırasıyla % 7 ve % 19.8 daha fazla bulunmuştur.	[84]
LaFeO ₃	Monolit	Metilparaben (5 ppm(mg/L))	Metilparaben bozunması ve demir süzmesi, sırasıyla % 82.8 ve 0.06 ppm'dir. . Toksisite testleri tere tohumları ile gerçekleştirilmiş ve % 1.09 inhibisyon gözlenmiştir.	[85]
LaFeO ₃	Montmorillonit	Rodamin B (RhB) (100 mg L ⁻¹ ; V = 100 mL)	LaFeO ₃ /MMT'nin, Rhodamine B'nin (RhB) % 99.34'e varan uzaklaştırma oranıyla dikkate değer adsorpsiyon verimliliği ve mükemmel fotokatalitik aktivite sergilemiştir.	[86]

3.2 Zeolit ve Kil Destekli LaFeO₃ Katalizörleri

Zeolit, çeşitli endüstriyel uygulamalarda katalizör desteği olarak yaygın olarak kullanılan bir tür kristal alüminosilikattır. Kafesleri ve gözenekleri, adsorbe edilen maddenin daha kolay difüzyonunu ve fotokatalitik işlemler için muazzam aktif alanlar sağlar [87]. Ayrıca, zeolit $e^- h^+$ rekombinasyonunu azaltmak için yük transfer sürecini de kontrol edebilir. Perovskitlerin montmorillonit ve zeolit gibi uygun destekler üzerine yüklenmesiyle yüksek temas verimliliği ve aktivite sağlanabilmektedir. Çeşitli destekler arasında zeolitler, özel iyon değişim kapasitesi, geniş yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kabiliyeti, iyi termal stabilitesi ve çevre dostu malzemeleri nedeniyle bir fotokatalitik sistem için ümit verici olduğu bulunmuştur [88].

Phan ve ark. [89], LFO yüklemeyen önce doğal zeoliti HCl ile modifiye etmişlerdir. Asit muamelesi, amorf safsızlıkları gidermiş ve zeolitin daha geniş yüzey alanına LFO katılımı için daha fazla kullanılabilir gözenek hacmi sağlayabilmiştir. Böylece aktif alanların kirlenici maddelere maruz kalmasını arttırmakta ve rodamin B (RhB) boyar maddesinin verimli foto-fenton katalitik bozunmasını sağlamıştır.

Peng vd. [86], yüksek hidroksil gruplarına sahip kil minerallerinden biri olan montmorillonit yüzeyine LaFeO₃ ile modifiye ederek nanokompozit sentezlemiştir. Kil yapısındaki hidroksil gruplarından dolayı, LFO, Si O-Fe bağları aracılığıyla montmorillonit yüzeyine homojen olarak dağılabilmiş ve daha yüksek yüzey alanı sahip LFO/MMT kompozit yapılar elde edilmiş; daha iyi fotokatalitik aktiviteye sağlanmıştır. Bu özellikler göz önüne alındığında, LFO/MMT, adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunmanın sinerjik etkisi yoluyla yüksek RhB degradasyon verimi gözlemlenmiştir. Kang Peng ve ark. [86], fotokatalitik aktiviteyi arttırmak için ultrasonik yöntem kullanarak perovskit LFO; montmorillonit ve doğal klinoptilolit ile birlikte sentezlenmiş ve hazırlanan nanokompozitin saf LFO'ya kıyasla daha iyi fotokatalitik aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir.

3.3. Monolit Destekli LaFeO₃ Katalizörleri

Monolitik yapı, katalizör desteği için hücre yoğunluğu ve malzeme yüzey alanı üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olduğundan dolayı tercih edilmektedir [10]. Monolitlerin gözenek yapısı, ışık geçirgenliği ve fotokimyasal işlemler için dokusal özellikleri uygun koşulları sağlamaktadır.

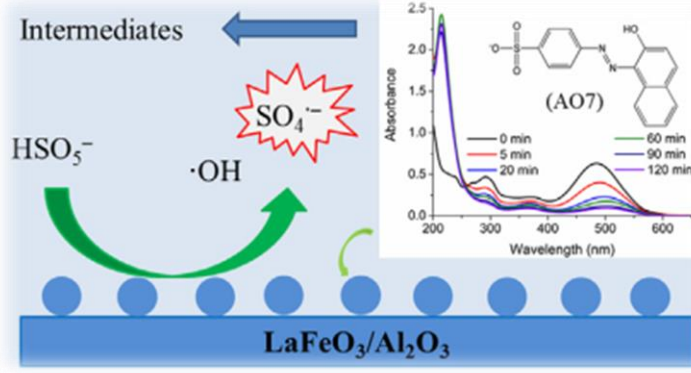
Yapılan bir araştırmada fotokataliz ve foto-Fenton benzeri oksidasyon ile monolitik bir yapı üzerinde desteklenen LaFeO_3 katalizörleri metil parabenin degradasyonunda incelenmiştir [85]. Metilparaben, atık sularda bulunan en yaygın bileşenlerden biridir ve insan sağlığı üzerinde kötü bir etkiye sahiptir. Sol-jel yöntemi kullanılarak monolitik bir yapı üzerinde sentezlenen LaFeO_3 perovskit katalizörleri BET, SEM, XRD ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Sonuç olarak en yüksek bozunma (% 54.5), oksit başına hidrojen yokluğunda monolitik bir yapı üzerinde BiFeO_3 ile gözlenmekle birlikte, sadece 1 mM H_2O_2 kullanılarak, aynı katalizörle parçalanma yüzdesi % 99.8'e ulaşmıştır.

3.4. Silika Destekli LaFeO_3 Katalizörleri

Mezogözenekli silika, yüksek özgül yüzey alanına ve mükemmel ışık geçirgenliğine sahip, yaygın olarak kullanılan bir malzemedir [89]. Phan vd. [86], gözenekli silika üzerine perovskit kaplamanın, büyük organik moleküllerin daha kolay taşınmasını ve daha aktif bölgeler sağlayarak, etkin foto-Fenton katalitik bozunma sağlanabildiğini bildirmiştir. Li vd. [84] farklı mezogözenekli silika malzemeleri (SBA-15, SBA-16 ve silisli mezo yapıları hücrel köpükler (MCF) ve nano boyutlu silika tozunu, RhB'nin fotodegradasyonu için LFO / silika kompozitleri elde etmek için destek olarak karşılaştırmıştır. Aralarında LFO/MCF, saf ve diğer kaplanmış LFO'ya kıyasla en yüksek fotoaktiviteyi sergilemiştir. MCF'nin rastgele dağıtılmış gözenekleri ve kısa gözenek uzunluğu sayesinde, LFO/MCF, RhB'nin katalitik oksidasyon için LFO/MCF gözenekleri içindeki aktif bölgelere daha kolay ve daha hızlı taşınmasına izin vermiştir.

3.5 Alümina Destekli LaFeO_3 Katalizörleri

Wu vd. [90], sitrik sol-jel yöntemi ile çeşitli destekler (Al_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 ve TiO_2) üzerinde LFO kaplanmış ve daha yüksek yüzey alanına sahip LFO / Al_2O_3 'ün bol miktardaki $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ redoks çiftlerinin AO7 degradasyonunda peroksi monosülfatı aktive etmek için daha hızlı elektron transferini gerçekleştirdiği sonucuna varmıştır (Şekil 3.1). Ek olarak, LFO/ Al_2O_3 'ün geniş pH aralığı (3–7) arasında üstün verimlilik sergilemiş; ve stabilitesi beş döngüden sonra performansının yüksek olduğu bildirilmiştir.

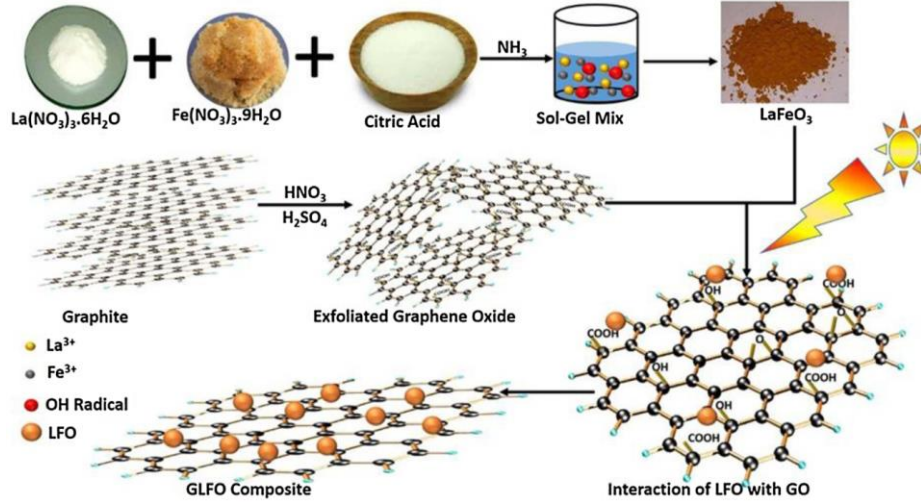


Şekil 3.1: LaFeO₃/Al₂O₃ fotokatalitik mekanizma [84].

3.6. Grafen Esashı LaFeO₃ Katalizörleri

Karbon malzemeler, geniş yüzey alanı, iyi elektronik özellikler ve mükemmel korozyon direnci gibi olağanüstü özelliklere sahiptir [91]. Ayrıca, fotokatalitik işlemde, karbonlu malzemeler, büyük elektron depolama kapasiteleri nedeniyle genellikle elektron tutucu olarak işlev görürler. Önceki çalışmalar, grafen oksit (GO) ve türevleri, grafitik karbon nitrür ve perovskit ile karbon aerojel gibi karbon bazlı malzemelerin oluşturulmasının, e^-/h^+ rekombinasyonunu engelleyen bağlantıların oluşumuna yol açtığını göstermiştir.

Yapılan bir araştırmada; küresel LaFeO₃ ultrasonik işlem ile ağırlıkça %1 indirgenmiş grafen oksit (rGO) yüzeyine kaplanmıştır. LFO partikülleri sol-jel yanma yöntemi kullanılarak sentezlenmiş; daha sonra ultrasonikasyon yoluyla rGO yüzeyine kaplanmıştır (Şekil 3.2). UV-vis DRS analizi ile kompozitler (GLFO) karakterize edilmiş; yaklaşık 2.1–1.96 eV arasında değişen bant aralığı ile görünür ışığı absorplayan yarı iletkenler olduğunu saptanmıştır. Görünür ışın altında hidrojen üretim reaksiyonunda katalizörler test edilmiş; oluşum mekanizması, yapısal, optik ve elektronik özellikleri tartışılmış ve fotokatalik aktivite ile ilişkilendirilmiştir. Yapıda grafen ışın altında yardımcı katalizör olarak görev yapmaktadır. Foton uyarılma sırasında, elektronlar LFO'nun değerlik bandından iletim bandına transfer olmakta ve değerlik bandında boşluklar oluşmaktadır. Daha sonra, LFO'nun iletim bandından gelen fotojenere elektronlar, H₂ evrim reaksiyonuna katıldıkları grafen oksit tabakalarına taşınmaktadır. rGO tabakası ile LFO partikülleri arasında güçlü arayüz etkileşimi nedeniyle grafenin elektron transfer özelliği rekombinasyon hızını önemli ölçüde düşürerek su ayrıştırma reaksiyonunda aktiviteyi arttırmıştır [92,93].



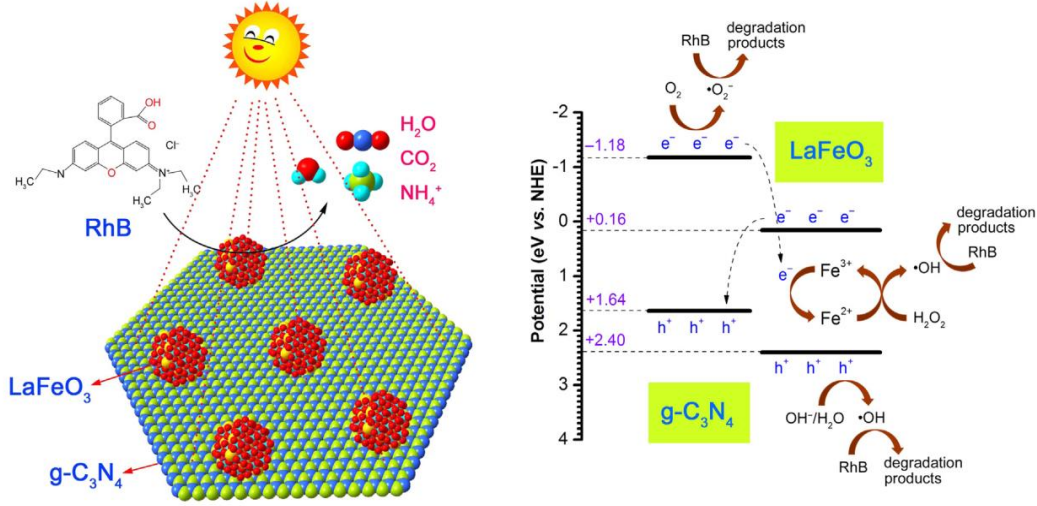
Şekil 3.2 : GLFO nanokompozit oluşumunun şematik gösterimi [16].

3.7. Karbon Nitrür Esaslı LaFeO_3 Katalizörleri

Grafitik karbon nitrür ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), benzersiz katmanlı yapıya ve 2.7-2.8 eV'lık dar bant aralığına sahip görünür ışın altında çalışan metalik olmayan fotokatalizörlerden biridir [94]. Bununla birlikte, ışın altında üretilen e^-/h^+ çiftlerinin hızlı rekombinasyon eğilimi $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'ün fotokatalitik aktivitesini önemli ölçüde sınırlamaktadır. Bundan dolayı; $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'ün perovskitlerle birlikte sentezlenmesiyle yüksek fotokatalitik etkinliğe sahip katalizörler elde edilmektedir.

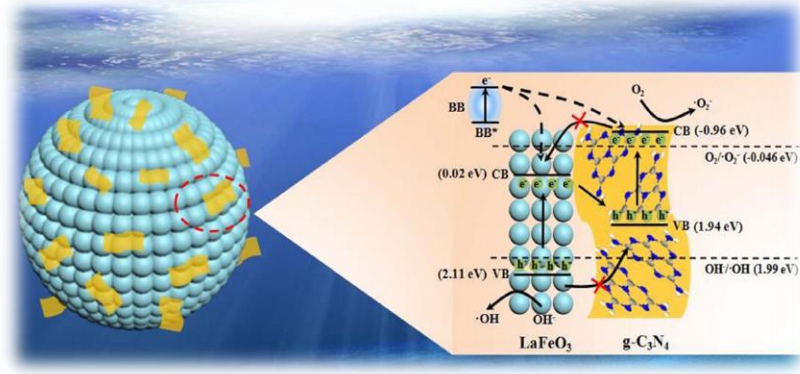
Wu vd. [95] p-tipi yarı iletken LaFeO_3 'ü n-tipi $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nano tabakalarla kaplamış ve bir p-n heteroyapılı fotokatalizör elde etmişlerdir. Beklendiği gibi, $\text{LFO/g-C}_3\text{N}_4$ hibrid yapısı, Brilliant Blue bozunmasında saf $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve LFO 'ya kıyasla daha etkin fotokatalitik performans göstermiştir. Bir diğer çalışmada; Z-şeması $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{LaFeO}_3$ hetero-fonksiyonlu fotokatalizörler oluşturmak için LaFeO_3 nanopartikülleri, karıştırma-kalsinasyon yöntemiyle $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nano tabakalara yüklenmiştir. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{LaFeO}_3$ kompozit yapısında, Z-şeması mekanizması ile hızlı elektron transferi yardımıyla elektron boşluk çiftlerinin kolaylıkla ayrımı gerçekleşmiştir. Sonuç olarak, kompozitler, saf LaFeO_3 ve $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'e kıyasla RhB bozunması için daha yüksek fotokatalitik ve foto-Fenton katalitik performans sergilemişlerdir. LaFeO_3 ve $\text{g-C}_3\text{N}_4$ arasındaki sinerjik etki, kompozitlerin foto-Fenton performansını fotokatalitik performanstan çok daha yüksek hale getirmiştir. Fotokatalitikte $\bullet\text{OH}$ radikallerinin oluştuğu tespit edilmiştir ve örnekler üzerinde Fenton ve foto-Fenton işlemlerinde $\bullet\text{OH}$ radikallerinin verimi, kataliz işleminin farklı durumları arasındaki boya bozunma

hızıyla tutarlı bir şekilde değişmiştir. Şekil X’de gösterildiği gibi, boya bozunması için $g-C_3N_4/LaFeO_3$ heterofonksiyonel kompozitlerin gelişmiş katalitik aktivitesini açıklamak için olası bir foto-Fenton mekanizması önerilmiştir [96].



Şekil 3.3 : $g-C_3N_4/LaFeO_3$ kompozit için foto-Fenton mekanizmasının şematik gösterimi [96].

Yapılan bir araştırmada; yarı polimerik kalsinasyon yöntemi ile p-tipi $LaFeO_3$ ve n-tipi $g-C_3N_4$ 'ten oluşan bir p-n heterofonksiyonu sentezlenmiştir. Görünür ışın altında Brilliant Blue (BB) bozunmasına yönelik fotokatalitik aktiviteler incelenmiştir. Saf haldeki $g-C_3N_4$ ve $LaFeO_3$ ile karşılaştırıldığında, p-n heteroyapılı fotokatalizörün fotojenere elektron boşluk çiftlerinin ayırma verimliliğinin daha yüksek olduğu; BB bozunması için fotokatalitik aktiviteyi daha da arttırdığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca; sentezlenen $LaFeO_3/g-C_3N_4$ heterofonksiyonu, katkısız $g-C_3N_4$ ve $LaFeO_3$ 'ten daha yüksek bir foto-akım yoğunluğu sergilemiştir [97]. Kompozit yapıdaki fotokatalitik bozunma mekanizmasıda, yük taşıyıcılarının transferi ve oksitleyici radikal türlerinin oluşumu Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4 : Görünür ışın altında LaFeO₃/g-C₃N₄ kompozitinin fotokatalitik mekanizması [97].

Liang vd. [98] RhB'nin oldukça etkili fotokatalitik bozunması için yeni bir LaFeO₃/g-C₃N₄ p-n heteroyapısından, p-tipi LaFeO₃ ile modifiye edilmiş bir n-tipi g-C₃N₄ üretmişlerdir. g-C₃N₄/LaFeO₃ kompozitleri, XRD, SEM, TEM, XPS, UV-vis DRS, PL spektroskopisi, EIS ve foto-akım yanıtı ile sistematik olarak karakterize edilmiştir. LaFeO₃ / g-C₃N₄'ün fotokatalitik aktivitesi, görünür ışın altında bozulmamış LaFeO₃'ünkünden 19.1 kat daha yüksek bulunmuş ve LaFeO₃/g-C₃N₄ heterofonksiyonu, dört döngüden sonra etkin stabilitesini korumuştur. LaFeO₃/g-C₃N₄ hetero yapısının iyileştirilmiş fotokatalitik performansı, görünür ışık bölgesindeki gelişmiş absorpsiyona ve elektron boşluk çiftlerinin düşük rekombinasyon oranına bağlanmış; bu da foto akım, EIS ve OCP sonuçlarıyla doğrulanmıştır.

Zhang vd. [99] boya ve farmasötik atık suyun degradasyonu için yeni bir üçlü nanokompozit Ag/g-C₃N₄/LaFeO₃ sentezlemişlerdir. Katalizör, g-C₃N₄/LaFeO₃ (CN / LFO) Z-şeması heterofonksiyonu üzerinde Ag nanopartiküllerinin eklenmesi ve LaFeO₃ ve g-C₃N₄ ile Schottky bağlantılarının oluşturulmasıyla hazırlanmıştır. Metal ve Z-şeması heterofonksiyonu arasında oluşan hibrit yapı, elektronların veya boşlukların metale transferini hızlandırmış ve daha verimli redoks reaksiyonları için elektronlar ve boşluklar arasında maksimum ayırım sağlanmıştır. Sonuç olarak; üçlü nanokompozit, metilen mavisi (MB) ve tetrasiklin hidrokloridin (TC) fotokatalitik bozunması için optimize edilmiş verimlilik sergilemiştir. Yazarlar ayrıca yük transfer mekanizmasını ve kirlenici degradasyon yolunu da incelemişlerdir. Veriler; Ag ile dekore edilmiş Z-şeması heterofonksiyonunun, atık su arıtımı ve kirlilik kontrolü ile ilgili büyük ölçekli pratik uygulamalar için faydalı olabilecek, verimli ışın absorpsiyonunu ve fotojenere taşıyıcıların daha hızlı ayrıldığını göstermiştir.

Çizelge 3.2 : Literatürde karbon destekli LaFeO₃ katalizörleri ve fotokatalitik aktiviteleri.

Perovskit oksitler	Destekler	Hedef kirletici (konsantrasyon ve reaksiyon hacmi)	Fotokatalitik aktivite	Kaynak
LaFeO ₃	rGO	50 mL hacimce % 10 CH ₃ OH çözeltisi	H ₂ üretimi 611.000 µmolg ⁻¹ h ⁻¹	[100]
LaFeO ₃	rGO	50 mL hacimce % 10 CH ₃ OH çözeltisi (aq) ve 50 mL hacimce % 10 AgNO ₃ çözeltisi	H ₂ üretimi 611.3 µmolg ⁻¹ h ⁻¹	[16]
LaFeO ₃	g-C ₃ N ₄	Parlak mavi (100 mL, 25 mg/L)	LaFeO ₃ / g-C ₃ N ₄ kompoziti, parlak mavinin bozunması için daha yüksek görünür ışığa duyarlı fotokatalitik aktiviteye izin verdi; bu, saf g-C ₃ N ₄ ve LaFeO ₃ 'ün sırasıyla 16.9 ve 7.8 katı idi.	[97]
LaFeO ₃	g-C ₃ N ₄	Rodamin B (RhB) (10 mg L ⁻¹ ; V = 100 mL)	C ₃ N ₄ / LaFeO ₃ kompoziti, saf LaFeO ₃ ve g-C ₃ N ₄ ile karşılaştırıldığında, boyada önemli ölçüde artmış ve % 15 fotokatalitik ve foto-Fenton bozunması ve maksimum aktivite sergilemiştir	[96]
LaFeO ₃	g-C ₃ N ₄	Metilen mavisi (MB) ve tetrasiklin hidrokloridin (TC) (10 mg/L; V=60 mL)	Metilen mavisi (MB) ve tetrasiklin hidrokloridin (TC) fotokatalitik bozunması % 98.97 (90 dakika) ve % 94.93 (120 dakika) olmuştur. Bu değerler, bozulmamış LaFeO ₃ değerlerinden sırasıyla yaklaşık 4.81 kat ve 3.88 kat daha yüksekti.	[99]
LaFeO ₃	g-C ₃ N ₄	Rodamin B (RhB) (15 mg L ⁻¹ ; V = 100 mL)	LaFeO ₃ / g-C ₃ N ₄ 'ün fotokatalitik aktivitesi, görünür ışık ışıması altında bozulmamış LaFeO ₃ 'ünkinden 19.1 kat daha yüksekti ve LaFeO ₃ / g-C ₃ N ₄ heterofonksiyonu, dört döngüden sonra bile mükemmel stabiliteyi korumuştur.	[98]

4. MATERYAL VE METHOD

Bu çalışmada, LaFeO_3 partikülleri Diaion-HP21 reçinesi yüzeyine hidrotermal yöntemle kaplanması, tetrasiklin antibiyotığının fotokatalitik giderimi ve bu giderime etki eden farklı parametreler incelenmiştir. Bütün deneyler aynı ortamda, aynı koşullarda ve aynı fotoreaktör kullanılarak yapılmıştır.

4.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Çalışma kapsamında; $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Fluka), $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%, Lab-Scan Analytical Sciences) ve sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; >99.7%) kullanılmıştır. Diaion-HP21, etilendiamin tetraasetik asit disodyum tuzu (EDTA- Na_2), izopropil alkol (IPA) ve p-benzokinon (BQ) Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. Fotokatalitik testlerde kullanılan tetrasiklin hidroklorid (Sigma-Aldrich) $\geq 98\%$ saflıktadır. Katalizör sentezi ve fotokatalitik performans deneylerinde aşağıda belirtilen laboratuvar ekipmanları kullanılmıştır.

- Terazi (Shimadzu ATX224)
- Destile su cihazı (Protek Lab MIPRO)
- Etüv (Binder)
- Hidrotermal reaktör
- pH metre (Hanna Instruments HI2211)
- Manyetik karıştırıcı (Heidolph MR3001, Isotex, IKA)
- UV-spektrofotometre (PG Instruments T80+ UV/Vis)
- Ultrasonic banyo (Isolab)

4.2. Deneysel Yöntem

4.2.1. Reçine Destekli LaFeO_3 Katalizörlerinin Sentezi

LaFeO_3 'ün Diaion-HP21 reçinesi üzerinde kaplanması, impregnasyon (emdirme) yoluyla ve ardından hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Öncelikle; 2.165 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.350 g $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve 2.101 g sitrik asit, 30 mL destile su içerisinde çözündürülmüş ve ortam sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. Ardından; 250 μm çapında 0.2 g DiaionTM HP21 küresel reçineler çözeltiye eklendikten sonra karışım 70 °C'de 3 saat karıştırılmıştır. Daha sonra, süspansiyon teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklava

yerleştirilerek 18 saat boyunca 90 °C'de hidrotermal muameleye tabi tutulmuştur. Süre sonunda, çökelti süzülerek distile su ile yıkanmış ve 40 °C' de gece boyunca kurutulmuştur. Ürün, LFO-HP21 (1) olarak etiketlenmiştir. Ayrıca; Diaion-HP21/LaFeO₃ oranının etkisini incelemek amacıyla LFO-HP21 (2) ve LFO-HP21 (3), reçine miktarı sabit tutularak (0.2 g) sırasıyla iki ve üç kat daha fazla LFO ve başlangıç kimyasalları ilave edilerek aynı prosedürle sentezlenmiştir. Ek olarak; karşılaştırma amaçlı reçine katkısız saf LaFeO₃ partikülleri hidrotermal yöntemle 180 °C'de hazırlanmıştır.

4.2.2. Karakterizasyon

Yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (Bruker SEM-EDAX) ile incelenmiştir. Fourier transfer kızılötesi (FTIR) spektrumları, zayıflatılmış toplam yansıma yöntemi kullanılarak Perkin Elmer Spectrum One üzerinde elde edilmiştir. UV-Vis difüz yansıma spektrumları (DRS), Perkin-Elmer Lambda 750 spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. X-ışını toz kırınımı (XRD) verileri, CuK α radyasyonu (Panalytical X'Pert PRO Modeli) kullanılarak elde edilmiştir.

4.2.3. Fotokatalitik Aktivite Testleri

Tetrasiklinin (TC) fotokatalitik olarak uzaklaştırılması, iki görünür metal halojenür lamba (λ : 400-800 nm) ile birleştirilmiş kare şeklinde bir fotokimyasal reaktör kullanılarak görünür ışık altında test edilmiştir. Sistem alttaki bir fan ile soğutulmaktadır. Her test için 0.01 g katalizör, 50 mL TC çözeltisi ($C_0 = 10$ mg/L) kullanılmıştır. Işıkla aydınlatmadan önce, adsorpsiyon-desorpsiyon dengesini sağlamak için, süspansiyon karanlıkta 15 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra karışım görünür ışığa maruz bırakılmış ve belirli zaman aralıklarında düzenli olarak 4 mL çözelti alınmıştır. Foto – Fenton katalitik deneylerinde, ışınlamadan önce belli miktarda H₂O₂ (10 mM) eklenmiştir. Aktivite sonrası çözeltideki TC içeriği, 360 nm dalga boyunda UV–Vis spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Toplam organik karbon (TOC), fotokatalitik reaksiyondan sonra tetrasiklinin mineralizasyon derecesini belirlemek için Shimadzu TOC-L kullanılarak analiz edilmiştir.

Optimum katalizör (LFO-HP21 (3)) seçildikten sonra, katalizörün yüzey yükünün fotokatalitik aktiviteye bağımlılığı, 2 ila 13 arasında değişen farklı çözelti pH değerleri altında değerlendirilmiş, h⁺, •OH ve O₂⁻ için tutucu (scavenger) ajanların varlığında

degradasyon etkinliği araştırılmıştır. Bunun için; etilendiamin tetraasetik asit disodyum tuzu (EDTA 2Na, 1.0 mM), izopropil alkol (IPA, 1.0 mM) ve p-benzokinon (BQ, 1.0 mM) kullanılmıştır. Ayrıca, su ortamının etkisi, TC katkılı musluk ve içme suyu ile araştırılmıştır. Geri döngü ve stabilite testleri fotokatalitik bozunma sisteminde katalizörün beş kez tekrar kullanımı ile incelenmiştir. Ayrıca farklı boya (Sunset yellow ve indigo carmine) ve antibiyotik (sülfadiazin, izoniazid ve siprofloksasin) kirleticilerinin degradasyonunda katalizörler test edilmiştir. Tüm deneylerde bozunma verimi Eřitlik 4.1'deki şekilde hesaplanmıştır;

$$X\% = (C_0 - C)/C_0 \times 100\%, \quad (4.1)$$

burada C_0 ve C , sırasıyla ışınlamadan önceki ve ışınlama süresinden (t) sonraki konsantrasyonlardır.

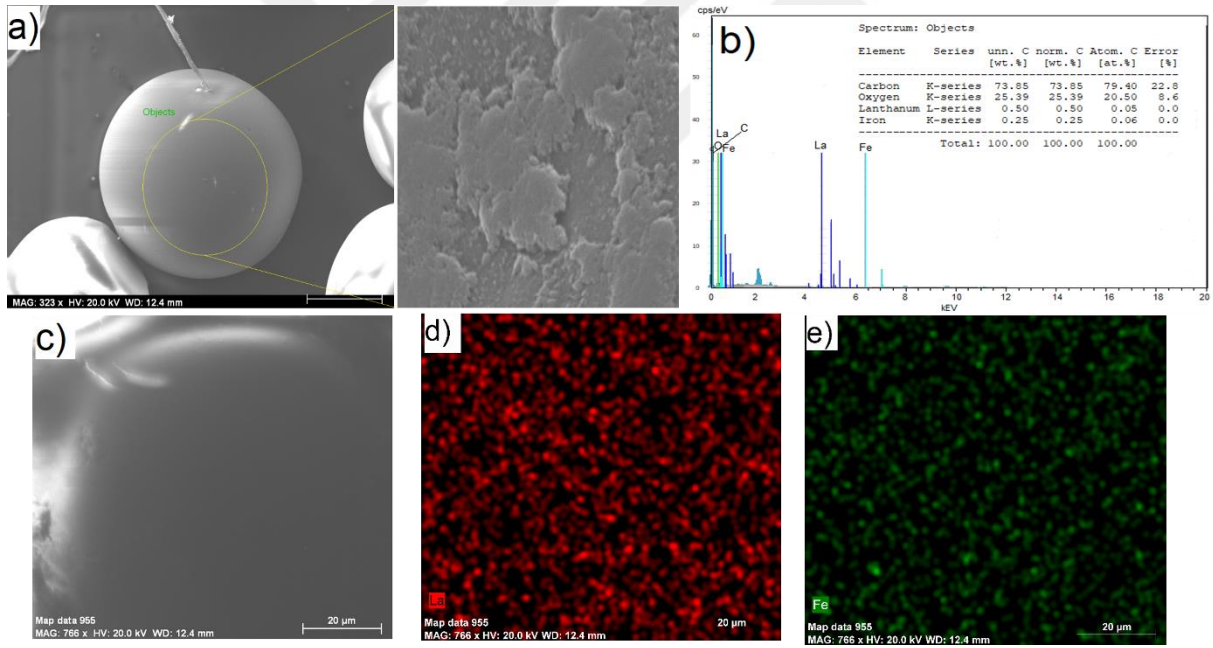
TC bozunma yollarını incelemek için, ara ürünlerin analizi gaz kromatografi kütle spektrometresi (GC-MS) ile yapılmıştır. Analiz öncesi fotokatalitik aktivite sonrası kalan numuneler sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile diklorometan fazına alınarak sudan uzaklaştırılmıştır. Kolon sıcaklığı 50 °C' den (3 dakika tutuldu) 300 °C'ye (2 dakika tutuldu) 5° C / dk'ya ayarlandı ve tüm enjeksiyonlar split modunda 250 °C'de gerçekteştirilmiştir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Karakterizasyon

5.1.1 SEM-EDS Analizi

LFO-HP21 kompozit katalizörün morfolojisi SEM analizi ile incelenmiştir. Şekil 5.1 (a) 'daki SEM görüntüsü, küresel Diaion reçinesinin düzensiz kümelenmiş morfolojiye sahip LaFeO_3 nanopartikülleri ile kaplandığını açıkça göstermektedir. Heteroyapılı katalizörün partikül çapı yaklaşık olarak 200 μm olarak gözlenmiş, 250 μm 'den düşürüldüğü takdirde, hidrotermal sentezin reçinenin partikül boyutunu biraz etkileyebileceği görülmüştür. Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS) spektrumu (Şekil 5.1 (b)) incelendiğinde; LFO-HP21 kompozit katalizörünün karbon (% 73), oksijen (% 25) ve lantanyum (% 0.5) ve demir (% 0.25) elementleri içerdiğini gözlenmiştir.

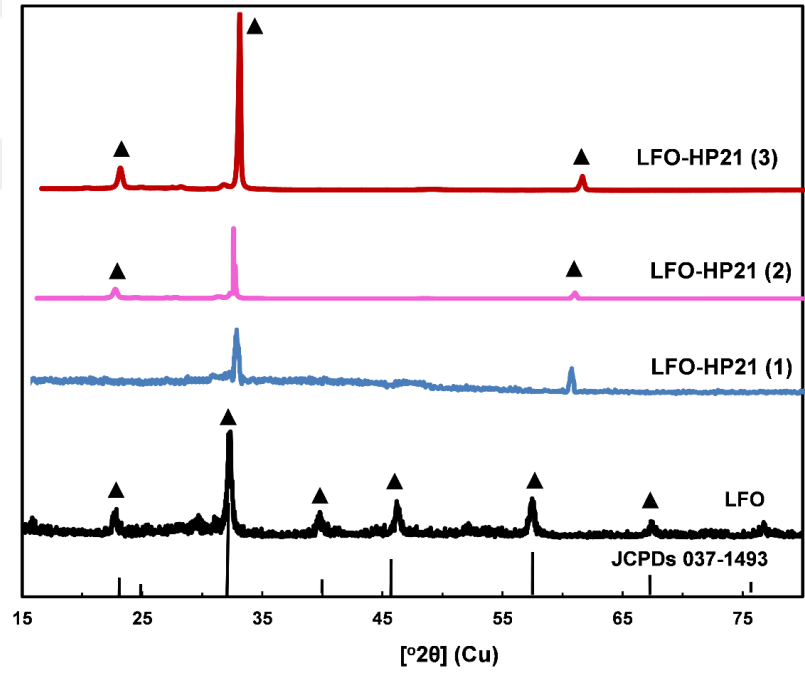


Şekil 5.1 : (a) SEM görüntüsü, (b) EDX spektrumu, (c-e) LFO-HP21 (3) katalizörünün elementel haritalaması

LFO-HP21 katalizörünün kompozit yapısını doğrulamak için EDS elemental haritalama tekniği uygulanmış ve görüntüler Şekil 5.1 (c-e)'de sunulmuştur. Küresel reçinenin, yüzeye oldukça homojen olarak tutturulmuş La ve Fe elementlerinden oluştuğu ve LaFeO_3 perovskiti ile başarılı birleşimi açıkça görülmüştür.

5.1.2 XRD Analizi

LFO-HP21 kompozit katalizörün kristal yapısı XRD analizi ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Ham LFO katalizörü (101), (121), (220), (202), (240) ve (242) açılarında LaFeO_3 kristal yapısına ait pikler göstermiştir (JCPDS Kartı No. 037–1493). LaFeO_3 'ün Diaion HP21 reçine yüzeyine kaplanmasından sonra farklı LaFeO_3 ortorombik fazları da gözlenmiş, bu da LaFeO_3 / Diaion hibrit heteroyapılı katalizörlerin iyi yapılandırıldığını göstermiştir. LFO-HP21 (1) katalizörü için, reçine yüzeyinde artan LaFeO_3 oranı ile pikler daha keskinleşirken $2\theta = 32^\circ$ (121) 'deki pik yoğunluğu daha düşük bulunmuştur. Ek olarak, LFO-HP21 (1) numunesi ile karşılaştırıldığında, artan LaFeO_3 oranı, heteroyapılı katalizör üzerinde yüksek LaFeO_3 kristallini teyit eden, yaklaşık 22.6° (101)'de yeni bir pikin ortaya çıkmasına neden olmuştur.

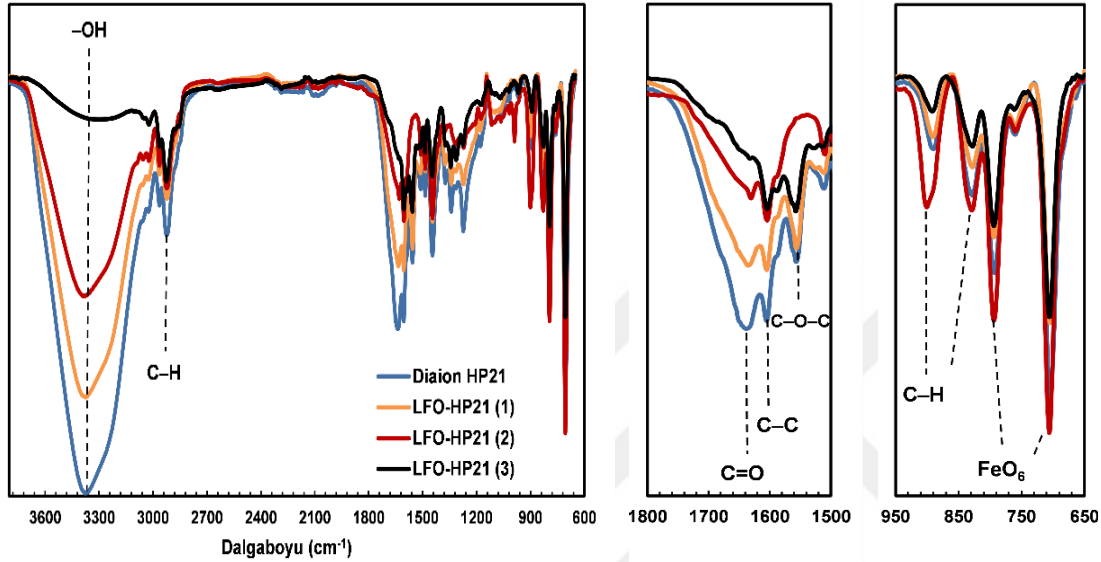


Şekil 5.2 : LFO ve LFO-HP21 katalizörlerinin XRD spektrumları

5.1.3 FTIR Analizi

Saf Diaion HP21 ve LFO-HP21 numunelerinin yüzey fonksiyonel gruplarını karakterize etmek için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır (Şekil 5.3). Tüm numuneler için, gözlemlenen titreşim tepeleri, yüzey hidroksil ($-\text{OH}$) gruplarının (3400 cm^{-1}), C-H asimetrik gerilmesinin (2900 cm^{-1}) ve aromatik C=O , C-C , C-O-C ($1600\text{--}1500$

cm^{-1}) gruplarının ve C-H titreşim ve benzen halkalarının ($700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$) varlığı gözlenmiştir [101]. Diaion reçinesine göre artan LFO oranı, 3400 cm^{-1} 'de düşük yoğunluk ile sonuçlanmış ve yüzeydeki -OH gruplarının artan LFO partikülleriyle azaldığını gözlenmiştir. Ayrıca, LaFeO_3 'teki oktahedral FeO_6 gruplarının esneme titreşimlerine bağlı olarak, kompozit katalizörler için $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pik yoğunluğu keskin bir şekilde artmıştır.



Şekil 5.3 : LFO ve LFO-HP21 katalizörlerinin FTIR spektrumları

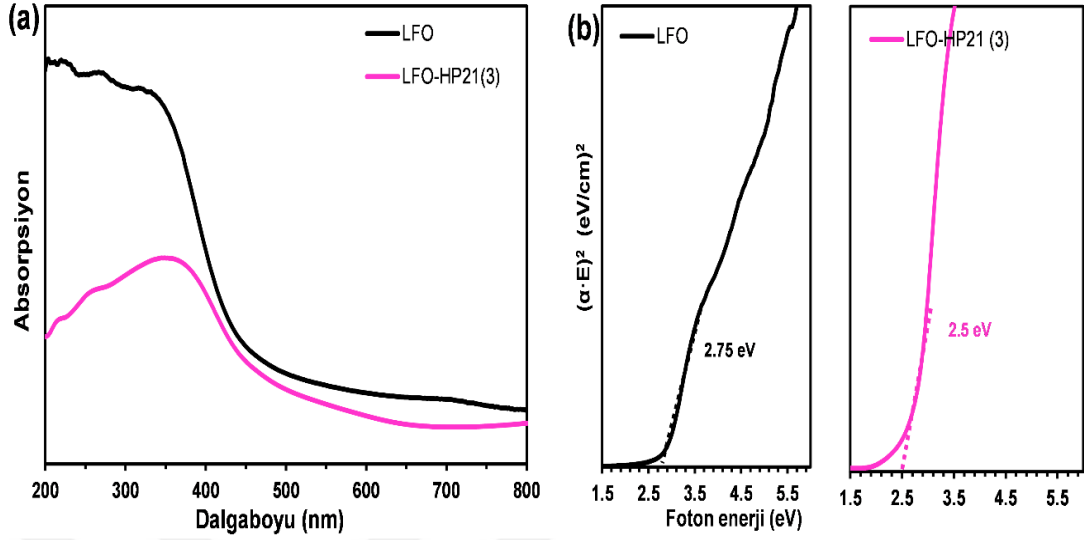
5.1.4 UV-DRS Analizi

UV-vis DRS spektrumları, LFO-HP21 hetero yapıli katalizörün optik özelliklerini incelemek için elde edilmiştir. Şekil 5.4'te gösterildiği gibi, hem işlenmemiş LFO hem de LFO-HP21 (3) numuneleri, görünür bölgede absorpsiyon spektrumuna sahiptir ve bunların görünür ışıkla çalışan fotokatalizörler olarak potansiyel uygulamalarını göstermektedir. Karşılık gelen bant aralığı değeri (E_g) Kubelka-Munk denklemi Denklemi ile belirlenmiştir. (2):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (5.1)$$

burada, α , $h\nu$ ve A sırasıyla soğurma katsayısını, soğurulan ışık enerjisini ve orantılılık sabitini göstermektedir [102]. Örneklerin bant aralığı enerjileri ($\alpha h\nu$) (Şekil 5.4 (b)) gösterilmiş ve Tauc grafiğine göre hesaplanmıştır. LFO'nun band boşluk enerjisi 2.75 eV iken; LFO-HP21 (3) katalizörü için 2.5 eV'a düşmüş, kompozit katalizörün daha

fazla görünür ışığı absorbe edebileceğini ve dolayısıyla daha yüksek fotokatalitik etkiye sahip olabileceğini belirlemiştir.



Şekil 5.4 : (a) UV–vis DRS spektrumları ve (b) LFO ve LFO-HP21 (3) katalizörlerinin Kubelka Munk fonksiyonu

5.2. Foto-Fenton Katalitik Aktivite Çalışmaları

Tetrasiklinin, LFO ve LFO-HP21 katalizörlerinin zamana bağlı fotokatalitik, Fenton ve foto-Fenton bozunma eğrileri Şekil 5.5'te gösterilmiştir. Katalitik deneylerden önce, fotoliz testi gerçekleştirilmiş ve katalizörün yokluğunda görünür ışınlama altında TC' nin kendi kendine bozunması gözlenmiştir (Şekil 5.5 (a)).

Saf Diaion-HP21 reçinesi ve LFO-HP21 kompozit numunelerinin adsorpsiyon/fotokataliz sinerjik etkisini incelemek için karanlıkta adsorpsiyon deneyleri de gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.5 (a)). Diaion-HP21 reçinesi; 165 dakika karanlık adsorpsiyon süresinden sonra TC' nin % 46'sını adsorbe etmiştir. Wan vd. [103], TC'nin polistiren mikro küreler üzerindeki etkileşim mekanizmasını incelemiş ve polistiren adsorban üzerindeki TC adsorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon yerine, π - π etkileşimi, van der Waals kuvvetleri ve H bandı gibi fiziksel adsorpsiyona atanabileceğini göstermişlerdir. Öte yandan Zhang vd. [104], polistiren yapıdaki karboksil gruplarının elektrostatik etkileşim yerine H-bağlama mekanizması yoluyla TC adsorpsiyonunu kolaylaştırabileceğini öne sürmüştür. Reçine yapısında aromatik halkalar bulunduğu için adsorpsiyonda π - π elektron etkileşimleri de dikkate alınmalıdır [105]. Öte yandan, saf perovskit LFO katalizörü, TC molekülünü %57 oranında adsorbe etmiştir. Demir yüklü numuneler üzerindeki TC adsorpsiyon

davranışının π - π elektron verici-alıcı, kompleksleşme, hidrojen bağı veya elektrostatik etkileşimler gibi çok adımlı mekanizmalarla kontrol edilebileceği bildirilmiştir [106]. Kompozit numunelerin varlığında, adsorptif uzaklaştırma, artan LFO/Diaion-HP21 oranı ile artmış, bu uzaklaştırma %43'ten (LFO-HP21 (1)) %54'e (LFO-HP21 (3)) yükselmiştir. Ayrıca, kompozit katalizörler için TC adsorpsiyon kinetiğinin, reçine yüzeyi üzerinde daha düşük katalizör dozajı nedeniyle yalın LFO'dan daha düşük olduğu görülebilmektedir.

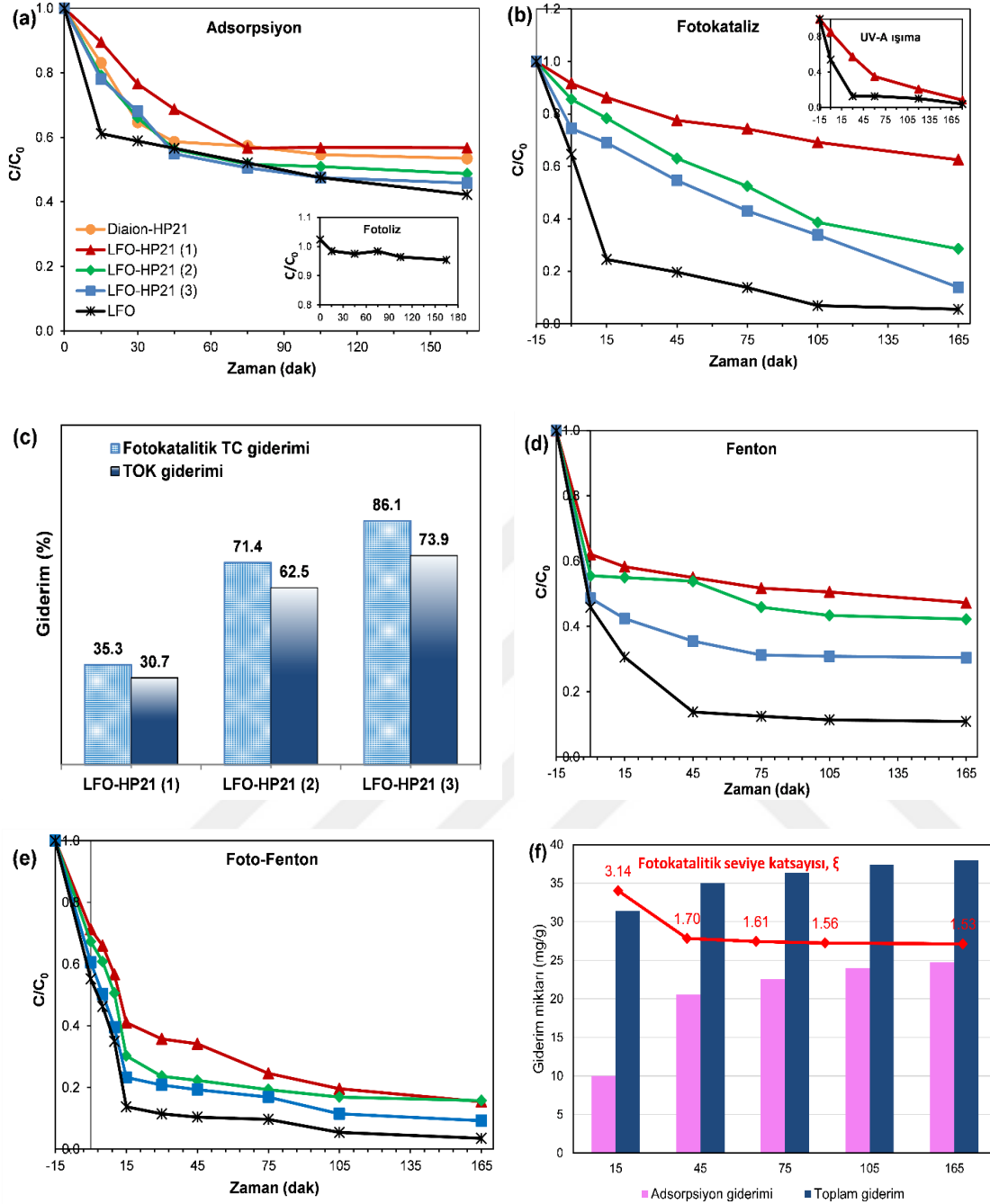
Kompozit katalizörlerin fotokatalitik bozunma performansı, görünür ışın altında değerlendirilmiştir (Şekil 5.5 (b)). Saf LFO katalizörü, 165 dakikanın sonunda % 94'lük verimli bir bozunma oranı sunmuştur. Karanlık adsorpsiyon deneyleri ile karşılaştırıldığında, TC uzaklaştırması, LFO-HP21 (2) ve LFO-HP21 (3) katalizörlerinin varlığında ışın ışıması ile önemli ölçüde hızlandırılmıştır. Kompozit katalizörlerin TC bozunmasındaki performansları Diaion-HP21 yüzeyinde artan LFO oranıyla arttığı; LFO-HP21 (1) ve LFO-HP21 (3) katalizörleri için sırasıyla %33 ve %86 bozulma oranları elde edilmiştir. Işık dalga boyu, görünür ışıktaki foton enerjisi daha düşük olduğu için fotokatalitik süreçler üzerinde kritik bir role sahiptir. Bu konu göz önünde bulundurularak deneyler ayrıca UV-A ışın ışıması altında gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.5 (b)'de gösterilmiştir. UV-A ışığı altında, katalizör yüzeyinin ışık emme kapasitesi, görünür ışıktan daha yüksek fotokatalitik verimlilikle sonuçlanarak önemli ölçüde artmaktadır. Daha da önemlisi, LFO-HP21 (1) 'in katalitik aktivitesi % 91.8 olarak bulunmuş ve neredeyse saf LFO'nunkine (% 96) ulaşmıştır ve bu da sentezlenen kompozit katalizörlerin etkinliğini ortaya çıkarmıştır.

Mineralizasyon derecesini anlamak için LFO-HP21 katalizörlerinin varlığında TC'nin fotokatalitik bozunmasından sonra toplam organik karbon (TOC) içeriği belirlenmiştir (Şekil 5.5 (c)). 3 saatlik görünür ışınlamasından sonra, sırasıyla LFO-HP21 (1), LFO-HP21 (2) ve LFO-HP21 (3) numuneleri için %30, %62 ve %73 TOC azalması elde edilmiştir. Mineralizasyon oranı, fotokatalitik süreçlerdeki bozunma oranlarından daha düşüktür, bu da ara ürünlerin varlığını göstermektedir.

Fotokatalitik performansa benzer şekilde, kompozit katalizörlerin Fenton katalitik performansı, LFO içeriği arttıkça artmıştır (Şekil 5.5 (d)). LFO-HP21 (3) katalizörü, LFO-HP21'den (2) (% 57.7) daha yüksek Fenton degradasyonu (% 69.5) sergilemiştir. Bu da, artan LaFeO_3 'ün TC moleküllerine karşı belirgin bir Fenton bozunma

performansı göstermesine bağlanmış, H_2O_2 varlığında Fe^{+3}/Fe^{+2} 'nin redoks döngüsü tarafından yönlendirilen gelişmiş indirgeme kabiliyetinden olduğuna karar verilmiştir. Reaksiyon çözeltisine H_2O_2 eklenmiş, numunelerin foto-Fenton katalitik bozunma eğrileri Şekil 5.5 (e) 'de sunulmuştur. Fotokatalizin Fenton prosesi ile birleştirilmesinden sonra TC'nin bozunma verimliliği önemli ölçüde hızlanmıştır. Saf LFO örneği, foto-Fenton sistemindeki TC'nin neredeyse %96' sını bozmuştur. TC'nin LFO-HP21 (1) tarafından foto-Fenton benzeri katalitik degradasyonu %84.6 iken; bu değer LFO-HP21 (3) numunesi için %90.8'e yükselmiştir. Bu artan eğilim, reçine yüzeyindeki artan LFO içeriğinden kaynaklanmakla birlikte, bu da ışık radyasyonunun daha fazla emilmesine ve ışıkla indüklenen elektronların daha iyi transfer edilmesine neden olabilmektedir.

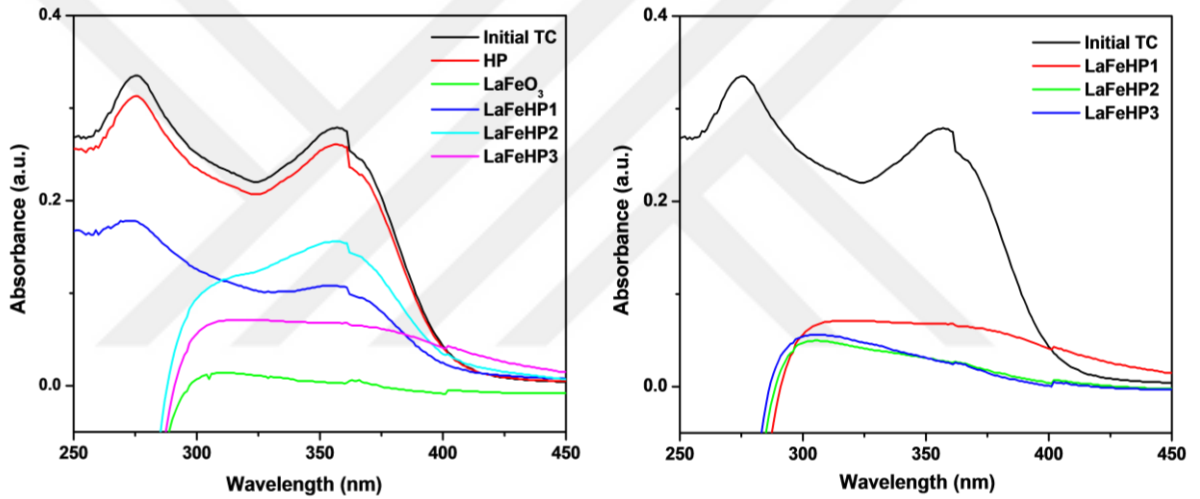
Katalizörlerin foto-Fenton degradasyon aktiviteleri ayrıca degradasyon kinetik analizine dayalı olarak aydınlatılmıştır. Yalancı-birinci dereceden kinetik denklem ($\ln(C/C_0) = k_{app} * t$) kullanılarak bozunma kinetik çizimlerinin modellenmesiyle, görünen reaksiyon hızı sabitleri (k_{app}) hesaplanmıştır. Heteroyapılı katalizörler arasında, LFO-HP21 (3) örneği ($k_{app} = 0.95 * 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$), LFO-HP21 (1) örneğinden daha yüksek performans göstermektedir ($k_{app} = 0.85 * 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$). Sentezlenen katalizörlere göre fotokatalitik ve foto-Fenton katalitik bozunma sırasında UV spektrofotometrede absorbansları incelenmiştir (Şekil 5.6). TC'nin maksimum absorbansı, hem fotokatalitik hem de foto-Fenton katalitik reaksiyonu sırasında LFO-HP21 (3) heteroyapılı katalizör için önemli ölçüde azalmıştır. TC'nin 361 nm'de karakteristik absorpsiyon tepesi, foto-Fenton bozunmasında tamamen kaybolmuştur, bu da antibiyotiğin neredeyse tamamen ayrıştığını göstermiştir. Adsorpsiyon, fotokatalitik, Fenton ve foto-Fenton deneyleri göz önüne alındığında, LFO parçacıklarının Diaion-HP21 sentetik reçinesi üzerinde başarıyla biriktirilerek yüksek katalitik performans sağladığı sonucuna varılmıştır. Sonraki çalışmalar, optimum katalizör olarak LFO-HP21 (3) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.5 : (a) Adsorpsiyon verimleri (Inset, katalizör yokluğunda TC'nin fotolizi gösterir), (b) fotokatalitik performanslar (c) Fotokatalitik TC bozunma ve TOC giderme yüzdelерinin karşılaştırılması (d) Fenton ve (e) Photo-Fenton TC'nin görünür ışık ışıması altında katalitik olarak uzaklaştırılması, (f) TC adsorpsiyon miktarı ve toplam uzaklaştırma miktarının foto-Fenton katalizi ile karşılaştırılması ve farklı zaman aralıklarında LFO-HP21 (3) katalizörünün değeri karşılaştırılması

Öte yandan, adsorpsiyon, fotokatalitik uzaklaştırmayı pozitif veya negatif yönde etkileyebilmektedir. Bir katalizörün adsorpsiyon kabiliyeti, hedef molekül ve yüzeyin etkileşimini kolaylaştırabilir ve ayrıca foto indüklenmiş radikallerin transferini

artırarak daha yüksek fotokatalitik uzaklaştırmaya neden olabilir. Ayrıca, yüzeyde adsorbe edilen kirleticiler ışık aydınlatmasını engelleyebilir ve bu da fotodegradasyon oranını düşürür (Liu vd., 2019). Bu nedenle, LFO-HP21 (3) katalizörü varlığında foto-Fenton katalitik sistemindeki adsorpsiyon rolünü incelemek için farklı zaman aralıklarında fotokatalitik seviye katsayısı " ξ " belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 5.5 (f)'de gösterilmiştir. Fotokatalitik seviye katsayısı " ξ ", adsorpsiyon-foto-Fenton katalitik işlemi sırasında TC'nin toplam uzaklaştırma miktarının (mg / g) karanlık ortamdaki adsorpsiyon miktarına (mg/g) oranıdır. Şekil 5.5 (f) 'de görüldüğü gibi, ' ξ ' terimi, özellikle 15 dakikalık reaksiyondan sonra azalan bir eğilim göstermiştir, bu süreden sonra LFO-HP21 (3) katalizörünün foto-Fenton katalitik giderme etkinliğinin artırılmasında adsorpsiyonun küçük bir rol oynayabileceğini belirtmektedir.



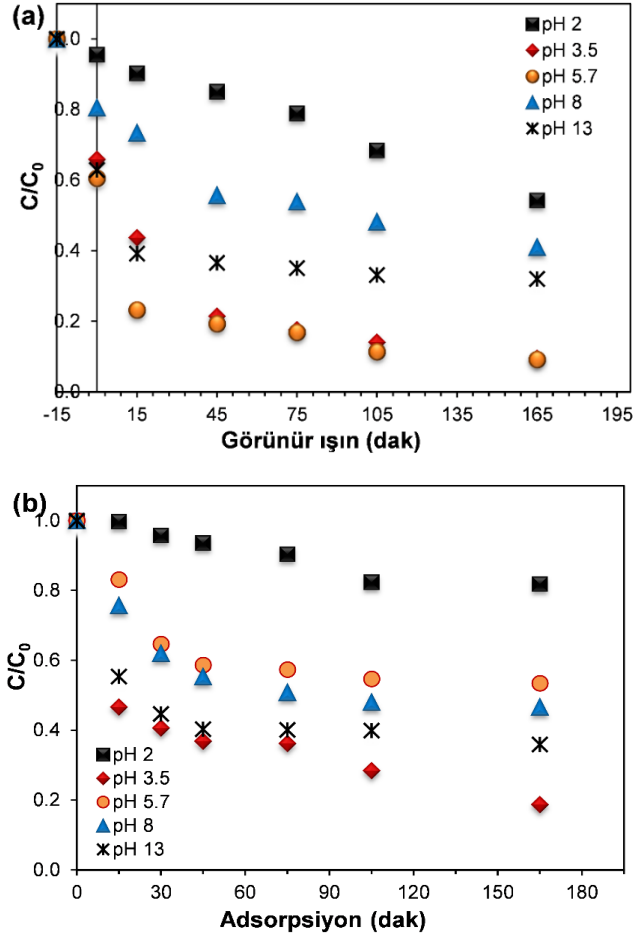
Şekil 5.6 : (a) Fotokatalitik ve (b) foto-Fenton katalitik sistemlerdeki TC için UV-absorbans ölçümleri

5.2.1. pH'ın TC Degradasyonu Üzerindeki Etkisi

Çözelti pH'ı, katalizörün yüzey yükünü ve arayüz potansiyelini ve dolayısıyla fotokatalitik performansı etkileyen önemli bir parametredir [107]. Çözelti pH'ının LFO-HP21 sisteminin bozunma performansı üzerindeki etkileri görünür ışık ışınması altında incelenmiştir. Ayrıca, uzaklaştırma üzerindeki adsorpsiyon etkisini araştırmak için, yalnız Diaion HP21 reçinesi ile karanlık adsorpsiyon deneyleri de farklı pH değerlerinde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.7'de gösterilmiştir. pH 3'te, Diaion-HP21'in TC adsorpsiyon performansı reçine, bazik ve nötr solüsyonlardakinden çok daha yüksek olmuştur (Şekil 5.7 (b)). Diaion-HP21'in adsorpsiyon verimleri sırasıyla pH 2, pH 3.5, pH 5.7, pH 8 ve alkalın pH 13' de %18.1, %81.3, %46.5, %53.3 ve

%64.4 olarak bulunmuştur. Protonlama-deprotonlama reaksiyonlarını trikarbonsil metan grubu, fenolik diketon grubu ve TC molekülünün dimetilamin grupları, katyonik türler ($\text{pH} < 3.3$), zwitteriyonik türler ($3.3 < \text{pH} < 7.68$) veya anyonik türlerin ($\text{pH} > 7.68$) oluşturmaktadır (Chen ve diğerleri, 2017). pH 3.3'ten düşük olduğunda, TC molekülü pozitif olarak yüklenmiş ve elektro-itici kuvvetler adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir düşüşle sonuçlanmıştır. Diaion-HP21 reçinesinin sıfır yük noktası (PZC) değeri ($\text{pH}_{\text{PZC}} \sim 6.4$) [108] göz önüne alındığında, çözelti pH 'sı 3.5 ile 8 arasında olduğunda, elektrostatik çekim ve $\pi - \pi$ etkileşimlerinin sinerjik etkisi ile maksimum TC adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. Öte yandan, pH değeri 13 olan bir çözeltideki adsorpsiyon performansı beklenmedik bir şekilde daha yüksek bulunmuş ve $\pi - \pi$ etkileşimlerinin, negatif yüklü reçine yüzeyindeki elektrostatik itme kuvvetlerinin bu pH aralığında etkin olmadığı gözlenmiştir.

Görünür ışın altında, $\text{pH} \sim 5.7$ iken LFO HP21 (3) sisteminde TC bozulmasının % 90.8'i sağlanmış; TC'nin sırasıyla % 45.7, % 90.4, % 59.9 ve % 67.9' u pH 2, pH 3.5, pH 8 ve alkalın pH 13'te bozunmuştur. Sonuçlar, kompozit katalizörün $\text{pH} = 5.7$ 'den $\text{pH} = 3-5$ aralığında ideal aktivite sergilediğini göstermiştir. Diaion-HP21 yüzeyinde LFO partiküllerinin kaplanmasıyla yüzey potansiyelini artırabileceğiyle ilgili olarak, LFO partiküllerinin PZC değeri 8.9; kompozit katalizör yüzeyinin saf reçineye kıyasla daha yüksek pozitif yüke sahip olması beklenmektedir. Bu nedenle, zwitter-iyonik TC molekülü ile pozitif yüklü katalizör yüzeyi arasındaki baskın elektrostatik çekim kuvvetleri nedeniyle pH 3.5–5.7 arasında maksimum Fenton bozunması elde edilmiştir.

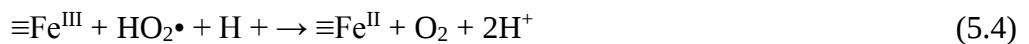


Şekil 5.7 : Çözelti pH'sının (a) LFO HP21 (3) sistemindeki TC bozunması ve (b) Diaion-HP21 reçinesi ile TC adsorpsiyon performansı üzerindeki etkisi

5.2.2. Olası TC Bozunma Mekanizması

Foto-Fenton bozunması sırasında, demir bazlı katalizör H₂O₂'yi aktive ederek organik moleküllerin gelişmiş ayrışmasıyla sonuçlanan •OH radikalleri üretmektedir [109]. Reçine yüzeyindeki LFO parçacıkları, H₂O₂'nin aktivasyonunu iki olası yoldan başlatabilmektedir.

İlki, heterojen bir Fenton benzeri katalitik mekanizmadır. Foto-Fenton reaksiyonu sırasında, $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}$ ve H₂O₂ arasında bir $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}\text{H}_2\text{O}_2$ kompleksi oluşabilmektedir. Bu form daha sonra $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$ ve HO₂• formuna; HO₂• daha sonra $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}$ ile reaksiyona girer ve oluşturulan $\equiv\text{Fe}^{\text{II}}$, H₂O₂ ile reaksiyona girerek •OH radikallerini üretmektedir. (6).

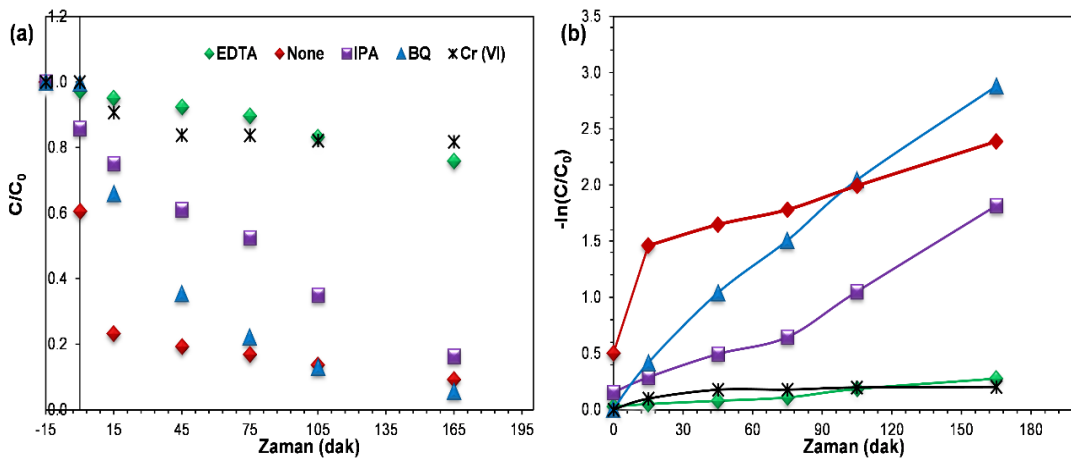




İkinci olası yol, LFO katalizörünün görünür ışığı emdikten sonra elektronlar ve boşluklar üretmesidir. Daha sonra, elektronlar H_2O_2 tarafından yakalanır $\bullet\text{OH}$ radikallerini oluşturur, $\bullet\text{OH}$ radikallerinin kirleticiyle birleşimi bozunma yan ürünlerini açığa çıkarmaktadır [109].



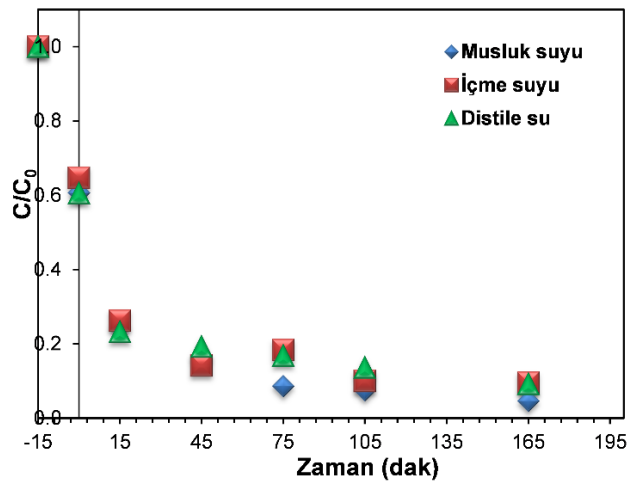
Yukarıdaki bu olası teorilere göre, LFO-HP21 sistemindeki TC bozulmasından sorumlu olan fotojenere delikler (h^+), hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$), süperoksit radikalleri ($\bullet\text{O}_2^-$) ve elektronlar (e^-) baskın reaktif türlerini ortaya çıkarmak için, radikaller ve boşluk yakalama testleri, tutucu ajan olarak EDTA-2Na, IPA, BQ ve Cr (VI) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.8 (a), farklı ajanlar ve bunlarla ilgili $-\ln(C/C_0)$ eğrilerinin varlığında TC bozunma eğrilerini göstermektedir (Şekil 5.8 (b)). Fotokatalitik verimliliğin BQ eklenmesinden etkilenmediği elde edilmiştir, bu da $\bullet\text{O}_2^-$ radikallerinin TC ayrışmasında etkin bir rol oynamadığı, $\bullet\text{OH}$ radikallerinin degradasyon üzerinde hafif bir etkiye sahip olduğu anlamına gelmektedir. Diğer yandan; fotokatalitik performans, EDTA ve Cr (VI) kirleticilerinin varlığında önemli ölçüde engellenmiş; ve bu da, LFO-HP21 katalitik sistemdeki TC bozunması için foto-uyarılan elektronların ve boşlukların baskın türler olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.8 : (a) Kirleticilerin bozunma verimliliği üzerindeki etkisi ve (b) $-\ln(C/C_0)$ eğrileri

5.2.3. Farklı Su Ortamlarının Etkisi

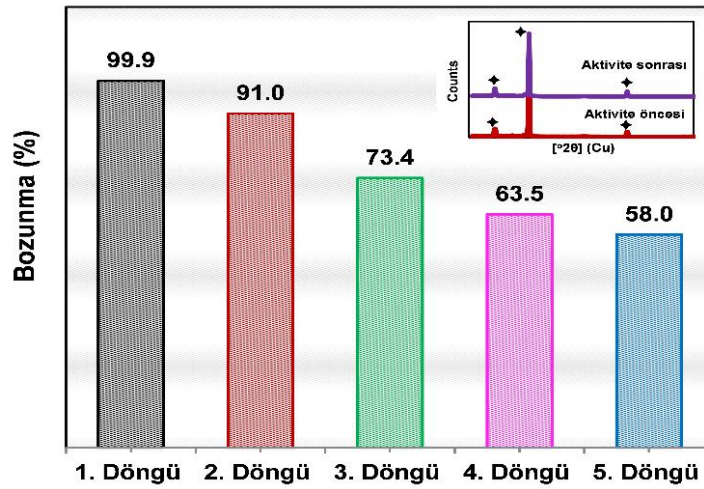
Su ortamındaki inorganik anyonların ve katyonların varlığı, katalizör yüzeyindeki adsorpsiyon bölgeleri için hedef kirletici ile rekabet edebildiğinden ve fotokatalitik uzaklaştırma veriminde bir azalmaya neden olan foto oluşturulmuş delik (h^+) süpürmesine yol açabilmektedir (Cruz ve diğerleri, 2017). Bu nedenle, fotokatalitik TC bozunması, çeşitli inorganik madde türlerini içerdikleri için musluk ve içme suyu ortamında da test edilmiştir. Şekil 5.9'da gösterildiği gibi, TC'nin foto-Fenton katalitik bozunması, içme ve musluk suyu ortamında sırasıyla % 90.1'den % 90.4'e ve % 95.3'e yükselmiştir. Fotodegradasyon aktivitesindeki artış eğilimi, TC moleküllerinin bozunmasından sorumlu yeni oksitleyici türler üreten SO_4^{2-} ve Cl^- anyonlarının varlığından kaynaklanabilmektedir [110]. Cl^- ve SO_4^{2-} 'ün sinerjik etkisinin, radikal oluşumunu artırarak ve elektron/boşluk rekombinasyon oranını düşürerek fotokatalitik performansı artırdığını vurgulamıştır. Başka bir bakış açısına göre, tek valanslı anyonların/katyonların adsorpsiyon üzerinde hafif bir etkiye sahip olabileceği bilinmektedir; oysa multivalent anyonlar / katyonlar, solüsyon pH'ına bağlı olarak adsorpsiyonu belirli bir seviyeye yükseltebilmektedir [111]. Bu nedenle, içme ve musluk suyunda çok değerlikli iyonların oluşması, adsorpsiyonu ve ayrıca fotodegradasyon aktivitesini artırabilmektedir.



Şekil 5.9 : Farklı su matrislerinin TC degradasyonu üzerindeki etkisi [$C_0 = 10$ mg / L, Katalizör dozu = 0.2 g/L]

5.2.4. Tekrar Kullanım Testleri

Görünür ışın altında LFO-HP21 (3)'ün stabilitesini belirleyebilmek için yeniden kullanım testleri gerçekleştirilmiştir. Harcanan katalizör, her döngüden sonra çözeltiden süzülerek ayrılmış, birkaç kez destile suyla yıkanmış, 60 °C'de kurutulmuş ve sonraki deneyler için taze bir TC çözeltisi içine yeniden eklenmiştir. Şekil 5.10'daki sonuçlara göre, LFO-HP21 reçinesi bozunma veriminde % 99'dan (1. döngü) % 73'e (3. döngü) hafif bir düşüş göstermiştir. Aktivitedeki düşüş; döngü aralarında filtrasyon ve yıkama işlemleri sırasında katalizör kaybından kaynaklanabileceği gibi; katalizör yüzeyinde ara ürünlerin birikmesi ve aktif alanların bloke edilmesi sonucunda foton etkileşiminin engellenmesinden de kaynaklanabilmektedir. LFO-HP21 (3) katalizörünün yapısındaki kristal faz değişimini incelemek adına kullanılan katalizör için XRD analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 5.10'un iç grafiğinde sunulmuştur. Harcanmış numunenin XRD spektrumu, LaFeO_3 'ün reçine yapısı üzerinde kararlı birikimini gösteren, taze numuneye benzer özellikte olan LaFeO_3 perovskit yapısına ait üç temel pik göstermesi reçine yüzeyinde kristal yapının korunduğuna işaret etmektedir.



Şekil 5.10 : LFO-HP21 (3) numunesine ait tekrar kullanım testleri (iç grafik: Taze ve kullanılan katalizörlerin XRD analizi)

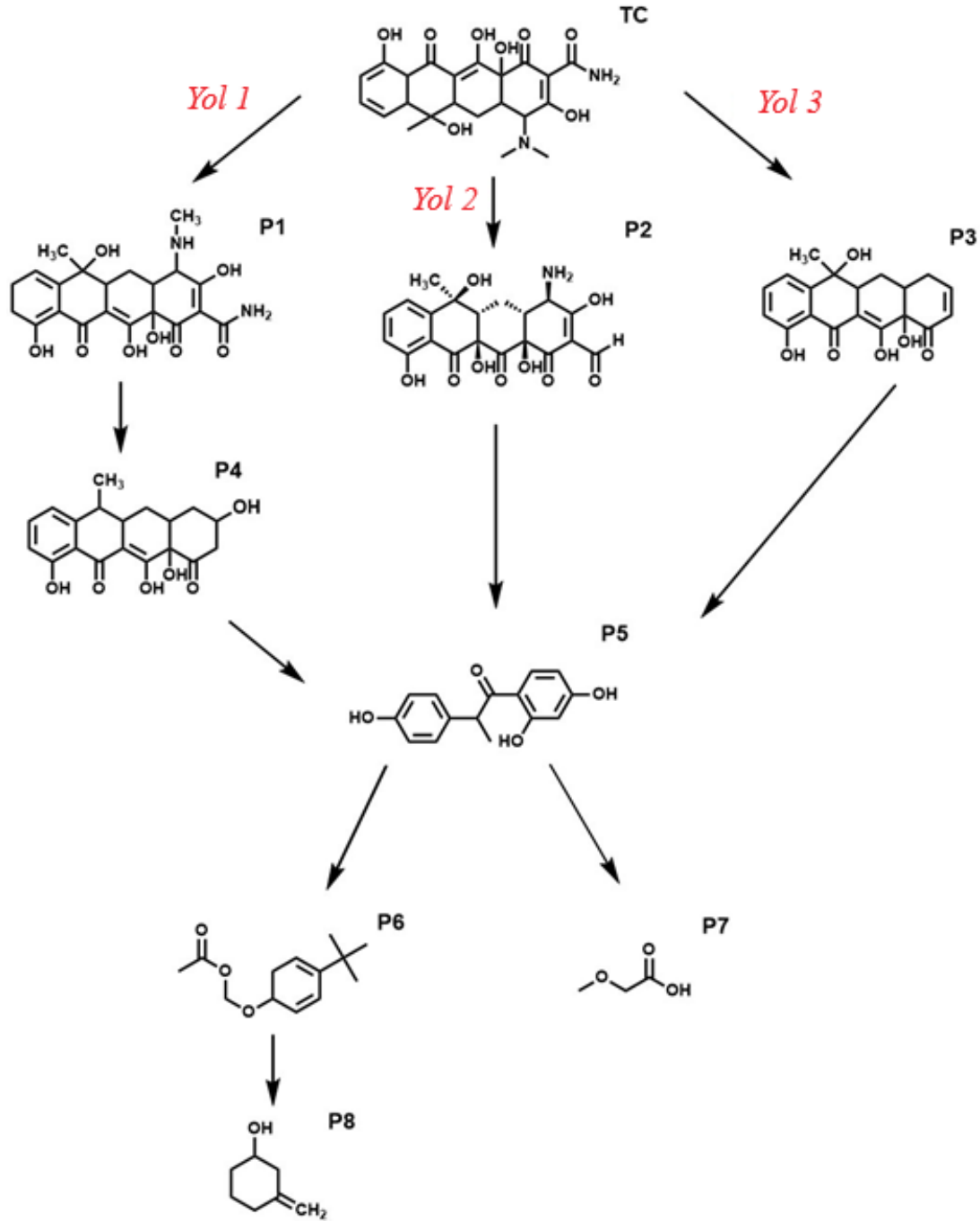
5.2.5. LFO-HP21 Katalizör Sisteminde TC'nin Bozunma Yolu

Tetrasiklinin LFO-HP21(3) katalizörü ile fotokatalitik bozunma mekanizmasını araştırmak için, ara ürünlerin analizi GC-MS tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.11'de görüldüğü gibi, üç olası TC bozunma yolu önerilmiştir. *Yol I* açısından, foto indüklenen çiftler ilk olarak TC molekülüne saldırmış ($m/z = 444$), bu da N-metil

grubu (P1) kaybına yol açmıştır [112]. 429 (P1) m/z'ye sahip ara ürün ayrıca sırasıyla P4 (m/z = 342), P5 (m/z = 281) ve P7'ye (m/z=147) indirgenmiştir ve bu, -N-CH₃ bağı, metil grubu kaybı, ardından sırasıyla açık halka reaksiyonu ve küçük organik moleküle daha fazla oksidasyona neden olmuştur [112,113].

Yol 2 durumunda, tetrasiklin di-metillendirme ile baskın P2 ara maddesine (m/z = 418) indirgenebilmektedir [114]. Daha fazla demetilasyon ile madde P5'e (m/z = 281) ayrıştırılmıştır [113]. Bozunma, açık halka reaksiyonuna devam ederek P6 (m/z=207) oluşumuna neden olmuş ve ardından merkezi karbon bağının ayrışmasıyla oksidasyondan sonra P8 (m/z=112) elde edilmiştir [113].

Yol 3 şu şekilde önerilmiştir: İlk başta, TC molekülü, -N-CH₃ bağı kaybı ile amino ve asilamino gruplarının kırılması ve dehidrasyon ile P3'e (m/z = 335) parçalanmıştır [115]. Daha ileri reaksiyon, m/z 281 (P5) molekülü oluşturmak için -CH₃, OH ve oksijen gruplarının bırakılmasıyla başlatılmıştır [116]. Ek olarak, ortaya çıkan tüm bileşikler CO₂, H₂O, NH₃ ve diğer küçük bileşenlere mineralize edilmektedir.



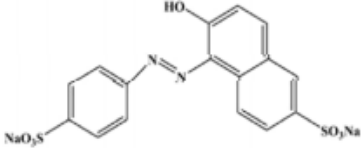
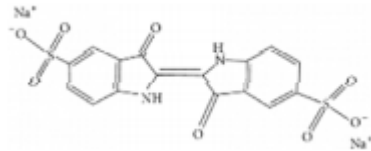
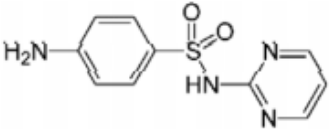
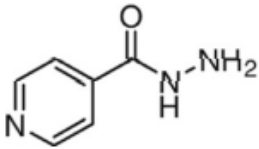
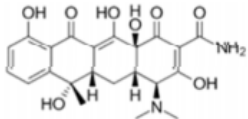
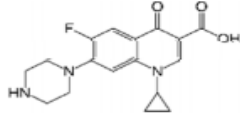
Şekil 5.11 : LFO-HP21 (3) tarafından TC bozunum yolları

5.3. Farklı Kirleticiler için LFO-HP21 Katalizörünün Uygulanması

Endüstriyel atık su arıtma uygulamalarında yüksek adsorpsiyon ve fotokatalitik performans özellikleri önemli ölçüde arzu edildiğinden, LFO-HP21 kompozitinin kullanım alanını belirlemek için farklı boya ve antibiyotik bileşenleri için foto-Fenton giderme verimleri araştırılmıştır. Ek olarak, saf reçinenin bu kirleticilere yönelik adsorpsiyon davranışları da incelenmiştir. Şekil 5.12 ve Çizelge 5.1'de gösterildiği

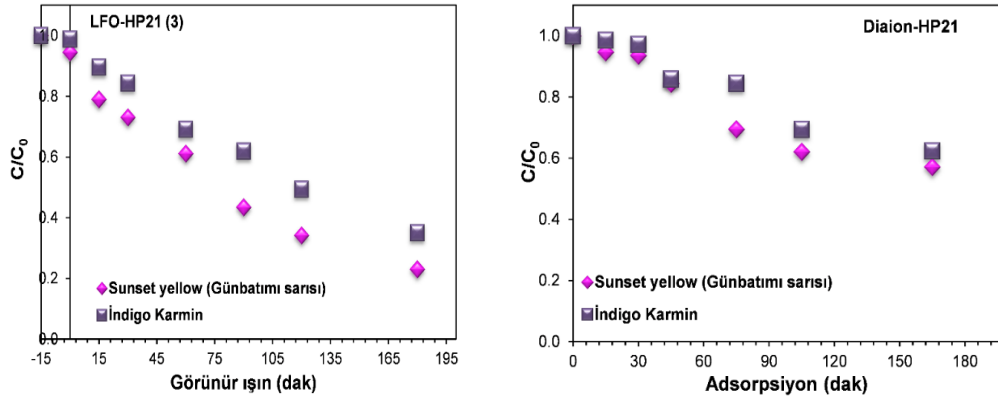
gibi, Günbatımı sarısının Indigo Carmine ile karşılaştırıldığında, foto-Fenton bozunması oldukça hızlıdır. Günbatımı sarısının degradasyon verimi % 76.9 olarak elde edilirken; Indigo Carmine için bu değer % 64.9 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.1 : Hedef kirleticilerin moleküler yapısı ve uzaklaştırma etkinlikleri

Kirleticiler	Moleküler yapı	Diaion-HP21 ile adsorpsiyon giderimi	LFO-HP21 ile foto fenton bozulması
Boyalar			
Günbatımı sarısı		42.8%	76.9%
Indigo Carmine		37.6%	64.9%
İlaçlar			
Sülfadiazin		8.2%	33.2%
Isonizaid		63.8%	85.3%
Tetrasiklin		46.5%	90.8%
Siprofloksasin		52.7%	65.9%

Giderimde adsorpsiyon rolünü incelemek için ham Diaion-HP21'in adsorpsiyon performansı da araştırılmıştır. Diaion-HP21 reçinesi, boyalar için iyi bir adsorpsiyon kabiliyeti göstermiş, Günbatımı sarısı ve Indigo Carmine sırasıyla yaklaşık %42'si ve %37'si 170 dakika içinde uzaklaştırılmış; bu da adsorpsiyonun boyaların genel bozunma performansında etkin rol oynadığını göstermektedir. Bu boya moleküllerinin adsorptif uzaklaştırılmasındaki ve foto-Fenton bozunmasındaki fark, moleküler boyut ve fonksiyonel grup gibi birkaç faktöre bağlanabilmektedir [117]. Li vd. [117], boya

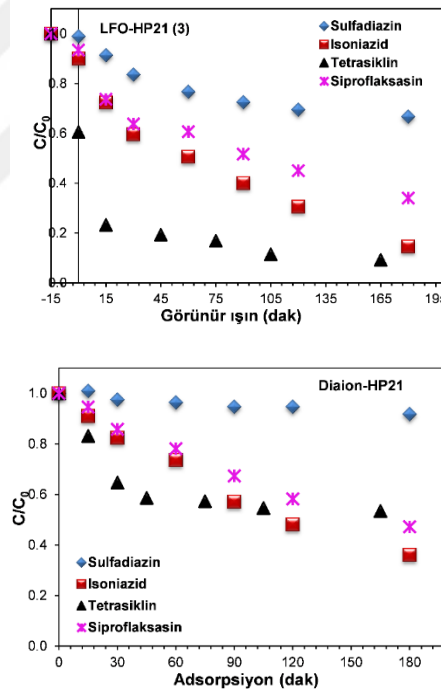
moleküllerinin geometri boyutu ile ilgili boyut/şekil etkisinin adsorbanın adsorpsiyon yeteneği üzerinde etkili olabileceğini vurgulamıştır.



Şekil 5.12 : Farklı kirleticilerin LFO-HP21 (3) katalizörü ile foto-Fenton katalitik olarak uzaklaştırılması ve ham Diaion-HP21 reçinesinin adsorpsiyon verimi

LFO-HP21 heteroyapılı katalizör tarafından foto-Fenton bozunması ile birlikte saf Diaion-HP21 reçinesinin farmasötik kirleticilere karşı adsorpsiyon performansı araştırılmıştır (Şekil 5.13). İzoniazid ve tetrasiklin molekülleri için foto-Fenton bozunması sırasıyla %85.3 ve %90.8 değerleriyle yüksek bulunmuştur. Yüksek tetrasiklin bozunması, açık halka reaksiyonları ve yan ürünlerin küçük organik asitlere ve alkollere göre daha fazla oksidasyonu olarak önerilen bozunma mekanizmasına bağlanabilmektedir [118]. İzoniyazid degradasyonu için, ilk adımın, izonikotinamid ve izonikotinic asit ara ürünlerine hızla bozulan izoniazid molekülünün protonasyonu ve ardından diğer düşük moleküler ağırlıklı yan ürünleri oluşturan hızlı halka açma reaksiyonları olduğu bildirilmiştir [119]. Öte yandan, ham Diaion-HP21 reçinesinin izoniazid adsorpsiyon performansı, tetrasiklinden %63.8 daha yüksek olan (% 46.5 TC adsorpsiyon), adsorpsiyonun izoniazid degradasyonunda önemli bir rol oynadığını yansıtmaktadır. İzoniazid molekülü, karbonil (C=O) ve azo (N-N) gruplarının aromatik düzlemin dışına doğru büküldüğü hafif düzlemsel olmayan bir yapıya sahiptir [120]. Bu nedenle, Diaion HP21 reçinesi, yüzey grupları ve izoniazid molekülünün C=O grupları arasında güçlü $\pi-\pi$ etkileşimleri oluşturabilmektedir. Diaion HP21 reçinesinin bu antibiyotiklere karşı yüksek adsorptif giderme performansı, pratik uygulamalarda sinerjik adsorpsiyon/fotokatalitik sistemler için umut verici bir aday olarak kabul edilebileceğini de göstermektedir.

Diğer yandan; 180 dakika sonunda %65.9 olarak hesaplanan LFO HP21 katalizörünün siprofloksasin (CPX) bozunma performansı biraz daha düşük olmuştur. Siprofloksasin, hidroksile edilmiş 7-[(2-aminoetil) amino]-6-florokinolin ara maddesini üreten piperazin halkasının yakalanma yoluyla bozunabilmekte ve daha sonra 7-amino-6-fluoroquinolinec bileşenine indirgenmektedir [121]. Wang ve ark. [105], hidrofobik ve elektrostatik potansiyelin manyetik reçineler üzerindeki siprofloksasin ve tetrasiklin adsorpsiyonu üzerindeki etkisini araştırmışlar ve CPX⁺'nın anyonik ve katyonik gruplarının pozitif ve negatif elektrostatik potansiyelleri ürettiği CPX için hidrofobik etkileşimin baskın olduğunu bildirmişlerdir. $\pi - \pi$ etkileşimleri hidrofilik TC gideriminde bir rol oynamaktadır. Bu rapora göre, TC ve CPX'in adsorpsiyon mekanizmasındaki farkın da bu çalışmada bozunma mekanizmasında önemli bir rol oynayabileceği sonucuna varılabilmektedir.



Şekil 5.13 : Farklı kirleticilerin LFO-HP21 (3) katalizörü ile foto-Fenton katalitik olarak uzaklaştırılması ve ham Diaion-HP21 reçinesinin adsorpsiyon verimi

Sülfadiazin molekülü için ise minimum degradasyon gözlenmiştir, bu da en kalıcı kirletici olduğunu ve 3 saatlik görünür aydınlatmadan sonra yalnızca % 33.2 bozunmaya ulaştığını göstermiştir. Dahası, ham Diaion-HP21 reçinesi tarafından neredeyse hiç adsorbe edilmemiştir. Antibiyotikler arasında sülfonamid grupları, suda

yüksek kimyasal stabilite ve çözünürlük sergiler, bu nedenle bunların hızlı ve tam bozunması hala zordur ve etkili tekniklere ihtiyaç vardır [122]. Negatif yüklü serbest radikallerin molekül yapısındaki kararsız C-N bağlarına saldırarak pirimidin halkasının bölünmesi ve 3-amino- (N-mamidin için) -benzen sülfonamid oluşturmaları nedeniyle, sülfadiazin bozunmasının yolu genel olarak önerilmiştir [105]. •OH radikallerinin benzen halkasındaki N-H bağlarına saldırmasından sonra, pirimidin halkasındaki hidroksilasyon diğer yan ürünlerin oluşumuna neden olmaktadır [107]. Belirtildiği gibi, sülfadiazinin foto-Fenton bozunma hızı, yüksek kimyasal stabilite ile öne çıkan pirimidin halkasının bölünmesi üzerine dayanmaktadır. Bu olgu, sülfadiazin molekülü için düşük bozunmayı açıklayabilmektedir. Öte yandan Yang ve ark. [123], çözelti pH'ının, sülfadiazinin demir bazlı katalizörlere göre katalitik bozunması üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu öne sürmüştür. Giderim verimliliğinin; pH 3.0 üzerindeki daha yüksek pH'larda •OH radikallerinin düşük oksidasyon potansiyelinden dolayı düştüğü öne sürülmüştür. Bu nedenle, bu çalışmada, sülfadiazinin en düşük bozunma etkinliği, 6.2 olan pH durumuna bağlanabilmektedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında; LaFeO_3 perovskit partikülleri, DiaionTM HP21 polimerik reçinesi yüzeyine hidrotermal yöntemle başarıyla kaplanmış ve elde edilen yeni heteroyapılı katalizör, dar bir bant aralığı ve organik kirleticilere karşı üstün adsorpsiyon sergileyerek; görünür ışın altında tetrasiklin antibiyotiğinin fotokatalitik yolla uzaklaştırması sağlanmıştır. LaFeO_3 parçacıklarının reçine yüzeyinde artan yükleme oranı ile katalitik performansta artış gözlenmiştir; LFO-HP21 (3) katalizörünün ($k_{\text{app}} = 0.95 \cdot 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$) LFO-HP21 (1)'den daha yüksek performans gösterdiği ($k_{\text{app}} = 0.8 \cdot 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$) bulunmuştur. Çözelti pH'sının etkisi hem adsorpsiyon hem de foto-Fenton katalitik sistemde araştırılmış ve zwitteriyonik TC molekülü ile pozitif yüklü katalizör yüzeyi arasındaki baskın elektrostatik çekim kuvvetleri nedeniyle pH 3.5–5.7 arasında maksimum bozulma gözlenmiştir. Radikal yakalama deney sonuçları, ışınla uyarılan elektronların ve boşlukların bozunmada baskın türler olduğunu göstermiştir. Sentezlenen heteroyapılı katalizör, farklı boyar madde ve farmasötiklerin uzaklaştırılmasında da test edilmiş ve LFO-HP21 katalizörü, boyaları bozma kapasitesi şu sırayla göstermiştir: gün batımı sarısı > indigo karmin; farmasötikler için ise katalitik performans yüzdeleri şu şekildedir: tetrasiklin > izoniazid > siprofloksasin > sülfadiazin. Bu çalışma ile endüstriyel ölçekte fotokataliz prosesinde karşılaşılabilecek toz partiküllerinin aglomerasyonu sorununa ticari reçineler destek malzemesi olarak kullanılarak fotokatalizörler konusuna yeni bir yaklaşım getirilmiştir.

DESTEKLEYEN KİŞİ VE KURUM BİLGİSİ

Bu tez çalışması Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimi Koordinatörlüğü tarafından 2020/YL/0012 nolu ve “Perovskit Katalizörlerinin Polistiren Esaslı Gözenekli Polimerler Hidrotermal yöntem ile kaplanması ve Fotokatalitik, Fenton, Foto-Fenton ileri oksidasyon prosesleri ile tetrasiklin antibiyotiğinin heterojen oksidasyonu” adlı proje ile desteklenmiştir.



KAYNAKÇA

- [1] O. Okan, Fotokatalitik Hidrojen Üretiminde Alaşım Nanokristallerin Aktivitesinin Araştırılması, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Konya, (2015).
- [2] P. H. Öz, Sodyum borhidrürden hidrojen üretimi için katalizör geliştirilmesi ve reaksiyon kinetiğinin incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2010).
- [3] J. Wang, L. Tang, G.Zenga, Y. Deng, Y. Liu, L.Wangc, Y. Zhoud, Z. Guoa, J. Wanga, C. Zhanga, Atomic scale gC_3N_4/Bi_2WO_6 2D/2D heterojunction with enhanced photocatalytic degradation of ibuprofen under visible light irradiation, Appl. Catal. B. 209 (2017) 285–294
- [4] W. U. J. Huynh, J. Dittmer, A. P. Alivisatos, Hybrid nanorod-polymer solar cells, Science 295 (2002) 2425–2427.
- [5] G. B. Lubkin, Power applications of high temperature superconductors, Physics Today (1996): 49-48.
- [6] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, P.E. Freeland, B.T.Matthias, ,Rare-Earth Oxides of Manganese and Cobalt Rival Platinum for the Treatment of Carbon Monoxide in Auto Exhaust, Science. 177 (1972) 353-354.
- [7] C. Karakaya, $La_{1-x}Ag_xB(1-y)B'yO_{3\pm\delta}$ Tipi Perovskit Katalizörlerin Metanın Katalitik Yanmasındaki Aktifliğinin Araştırılması ve Kinetik Verilerin Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2008).
- [8] L.G. Tejuca, J.S. Fierro, J.M.D. Tascon, Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides, Advances in Catalysis. 36 (1989) 237-328.
- [9] P. Thevinin, “Catalytic Combustion of Methane”, Doktora Tezi, KTH School of Chemical Science and Engineering, Stockholm, (2002) 1-37.
- [10] T. Grewe, M. Meggouh, H. Tüysüz, Nanocatalysts for solar water splitting and a perspective on hydrogen economy, Chem. Asian J. 11 (2016) 22–42.

- [11] R. Zhang, S. Hu, C. Lu, Z. Xu, Bandgap engineering of $\text{Gd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ double perovskite for photocatalysis applications, *Ceram. Int.* 44 (2018) 15483–15489.
- [12] M.A. Pena, J.L.G. Fierro, Chemical Structures and Performances of Perovskite Oxides, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981-2017.
- [13] K. Wei, Yousef Faraj, Gang Yao, Ruzhen Xie, Bo Lai., Strategies for improving perovskite photocatalysts reactivity for organic pollutants degradation: A review on recent progress, *Chem. Eng. J.* 414 (2021) 128-783.
- [14] Y.F. Rao, Y.F. Zhang, F.M. Han, H.C. Guo, Y. Huang, R.Y. Li, F. Qi, J. Ma, Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by LaFeO_3 for diclofenac degradation: DFT-assisted mechanistic study and degradation pathways, *Chem. Eng. J.* 352 (2018) 601–611.
- [15] A. Shawky, R.M. Mohamed, I.A. Mkhallid, M.A. Youssef, N.S. Awwad, Visible light-responsive Ag/LaTiO_3 nanowire photocatalysts for efficient elimination of atrazine herbicide in water, *J. Mol. Liq.* 299 (2020) 112163.
- [16] Y. Lin, G. Yuan, S. Sheehan, S. Zhou, D. Wang, Hematite-based solar water splitting: challenges and opportunities, *Energy Environ Sci.* 4 (2011) 4862–4869.
- [17] P. Tang, Y. Tong, H. Chen, F. Cao, G. Pan, Microwave-assisted synthesis of nanoparticulate perovskite LaFeO_3 as a high active visible-light photocatalyst, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 340–343.
- [18] R. Pushpa, D. Daniel, D.P. Butt, Electronic properties of Ca doped LaFeO_3 : A firstprinciples study, *Solid State Ionics.* 249-250 (2013) 184–190.
- [19] S. Chen, L-W. Wang, Thermodynamic oxidation and reduction potentials of photocatalytic semiconductors in aqueous solution, *Chem Mater.* 24 (2012) 3659–3666.

- [20] G. Iervolino, V. Vaiano, D. Sannino, L. Rizzo, V. Palma, Enhanced photocatalytic hydrogen production from glucose aqueous matrices on Ru-doped LaFeO_3 , *Appl. Catal. B.* 207 (2017) 182–194.
- [21] Y. Yang, L. Kang, H. Li, Enhancement of photocatalytic hydrogen production of BiFeO_3 by Gd^{3+} doping, *Ceram. Int.* 45 (2019) 8017–8022.
- [22] S. Tijare, S. Bakardjieva, J. Subrt, M. Joshi, S. Rayalu, S. Hishita, et al. Synthesis and visible light photocatalytic activity of nanocrystalline PrFeO_3 perovskite for hydrogen generation in ethanol–water system, *J Chem Sci.* 126 (2014) 517–525.
- [23] P. Kanhere, Z. Chen, A review on visible light active perovskite-based photocatalysts, *Molecules.* 19 (2014) 19995–20022.
- [24] Y. Li, X.P. Gao, G.R. Li, G.L. Pan, T.Y. Yan, H.Y. Zhu, Titanate Nanofiber Reactivity: Fabrication of MTiO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$) Perovskite Oxides, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 4386–4394.
- [25] Y.S. Huo, H. Yang, T. Xian, J.L. Jiang, Z.Q. Wei, R.S. Li, W.J. Feng, A polyacrylamide gel route to different-sized CaTiO_3 nanoparticles and their photocatalytic activity for dye degradation, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 71 (2) (2014) 254–259.
- [26] Y.X. Yan, H. Yang, Z. Yi, R.S. Li, T. Xian, Design of ternary $\text{CaTiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{AgBr}$ Z-scheme heterostructured photocatalysts and their application for dye photodegradation, *Solid State Sci.* 100 (2020) 106102.
- [27] X. Chen, X. He, X. Yang, Z. Wu, Y. Li, Construction of novel 2D/1D $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CaTiO}_3$ heterojunction with face-to-face contact for boosting photodegradation of triphenylmethane dyes under simulated sunlight, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 107 (2020) 98–109.
- [28] H. Zhang, G. Chen, Y. Li, Y. Teng, Electronic structure and photocatalytic properties of copper-doped CaTiO_3 , *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (7) (2010) 2713–2716.

- [29] H.C. Chen, C.W. Huang, J.C.S. Wu, S.T. Lin, Theoretical Investigation of the Metal-Doped SrTiO₃ Photocatalysts for Water Splitting, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 7897-7903.
- [30] C-C. Hu, H. Teng, Influence of structural features on the photocatalytic activity of NaTaO₃ powders from different synthesis methods, *Appl Catal A.* 331 (2007) 44–50.
- [31] R. Niishiro, S. Tanaka, A. Kudo, Hydrothermal-synthesized SrTiO₃ photocatalyst codoped with rhodium and antimony with visible-light response for sacrificial H₂ and O₂ evolution and application to overall water splitting, *Appl Catal. B.* 150 (2014) 187–196.
- [32] E. Grabowska, Selected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties—a review, *Appl. Catal. B.* 186 (2016) 97–126.
- [33] C. Acar, I. Dincer, Impact assessment and efficiency evaluation of hydrogen production methods, *Int. J. Energy Res.* 39 (2015) 1757–1768.
- [34] L. Zhang, W. Liang, How the structures and properties of two-dimensional layered perovskites MAPbI₃ and CsPbI₃ vary with the number of layers, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 1517–1523.
- [35] M. Kato, Y. Imai, T. Kajita, Y. Takarabe, T. Minakawa, K-i. Nemoto, et al. Synthesis of oxide superconductors by soft-chemical techniques, *Mat. Sci. Eng. B-Adv.* 148 (2008) 53–57.
- [36] Z. Chen, X. Jiang, C. Zhu, C. Shi, Chromium-modified Bi₅Ti₃FeO₁₅ photocatalyst: application for hydrogen evolution and pollutant degradation, *Appl. Catal. B.* 199 (2016) 241–251.
- [37] Y. Bai, J. Chen, X. Wu, S. Zhao, Photovoltaic behaviors regulated by band-gap and bipolar electrical cycling in Holmium-doped Bi₅Ti₃FeO₁₅ ferroelectric films, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 24637–24645.

- [38] N. Kulischow, C. Ladasiu, R. Marschall, Layered Dion-Jacobson type niobium oxides for photocatalytic hydrogen production prepared via molten salt synthesis, *Catal. Today* 287 (2017) 65–69.
- [39] F. Li, Y. Liu, R. Liu, Z. Sun, D. Zhao, C. Kou, Preparation of Ca-doped LaFeO_3 nanopowders in a reverse microemulsion and their visible light photocatalytic activity, *Mater. Lett.* 64 (2) (2010) 223–225.
- [40] L. Hou, G. Sun, K. Liu, Y. Li, F. Gao, Preparation, characterization and investigation of catalytic activity of Li-doped LaFeO_3 nanoparticles, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (1) (2006) 9–14.
- [41] M. Humayun, N. Sun, F. Raziq, X. Zhang, R. Yan, Z. Li, Y. Qu, L. Jing, Synthesis of ZnO/Bi -doped porous LaFeO_3 nanocomposites as highly efficient nanophotocatalysts dependent on the enhanced utilization of visible-light-excited electrons, *Appl. Catal. B.* 231 (2018) 23–33.
- [42] P. Garcia-Munoz, C. Lefevre, D. Robert, N. Keller, Ti-substituted LaFeO_3 perovskite as photoassisted CWPO catalyst for water treatment, *Appl. Catal. B.* 248 (2019) 120–128.
- [43] E. Grabowska, Selected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties—a review, *Appl. Catal. B.* 186 (2016) 97–126.
- [44] D. Keeble, R. Mackie, W. Egger, B. Lowe, P. Pikart, C. Hugenschmidt, et al. Identification of vacancy defects in a thin film perovskite oxide, *Phys. Rev. B.* 81 (2010) 102164.
- [45] J. Kong, T. Yang, Z. Rui, H. Ji, Perovskite-based photocatalysts for organic contaminants removal: current status and future perspectives, *Catal. Today* 327 (2019) 47–63.
- [46] M. Moniruddin, B. Ilyassov, X. Zhao, E. Smith, T. Serikov, N. Ibrayev, et al. Recent progress on perovskite materials in photovoltaic and water splitting applications, *Mater. Today Energy.* 7 (2018) 246–259.

- [47] T. Puangpetch, S. Chavadej, T. Sreethawong, Hydrogen production over Au-loaded mesoporous-assembled SrTiO₃ nanocrystal photocatalyst: effects of molecular structure and chemical properties of hole scavengers, *Energy Convers. Manag.* 52 (2011) 2256–2261.
- [48] GL. Chiarello, MH. Aguirre, E. Selli, Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂, *J. Catal.* 273 (2010) 182–190.
- [49] J. Low, B. Cheng, J. Yu, Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review, *Appl. Surf. Sci.* 392 (2017) 658–686.
- [50] H. Husin, H-M. Chen, W-N. Su, C-J. Pan, W-T. Chuang, H-S. Sheu, et al. Green fabrication of La-doped NaTaO₃ via H₂O₂ assisted sol–gel route for photocatalytic hydrogen production, *Appl. Catal.* 102 (2011) 343–351.
- [51] H. Yu, S. Yan, Z. Li, T. Yu, Z. Zou, Efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ production over Cr/N-codoped SrTiO₃, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 12120–12127.
- [52] AM. Huerta-Flores, LM. Torres-Martínez, E. Moctezuma, O. Ceballos-Sanchez, Enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution of SrZrO₃ modified with earth abundant metal oxides (MO, M^{1/4}Cu, Ni, Fe, Co), *Fuel* 181 (2016) 670–679.
- [53] J. Meng, X. Fu, K. Du, X. Chen, Q. Lin, X. Wei, et al. BaZrO₃ hollow nanostructure with Fe (III) doping for photocatalytic hydrogen evolution under visible light, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 9224–9232.
- [54] A. Fuertes, Fuertes A. Chemistry and applications of oxynitride perovskites, *J Mater. Chem.* 22 (2012) 3293–3299.
- [55] L. Clarizia, D. Spasiano, I. Di Somma, R. Marotta, R. Andreozzi, DD. Dionysiou, Copper modified-TiO₂ catalysts for hydrogen generation through photoreforming of organics. A short review, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 16812–16831.

- [56] I. Dincer, C. Acar, Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 11094–11111.
- [57] DI. Kondarides, VM. Daskalaki, A. Patsoura, XE. Verykios, Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions, *Catal. Lett.* 122 (2008) 26–32.
- [58] J. Wen, J. Xie, X. Chen, X. Li, A review on g-C₃N₄-based photocatalysts, *Appl. Surf. Sci.* 391 (2017) 72–123.
- [59] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7520–7535.
- [60] G. Colon, Towards the hydrogen production by photocatalysis, *Appl. Catal. A*. 518 (2016) 48–59.
- [61] S. Tasleem, M. Tahir, Current trends in strategies to improve photocatalytic performance of perovskites materials for solar to hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 132 (2020) 110073.
- [62] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today* 53 (1999) 115–129.
- [63] A. Kumar, M. Khan, J. He, I.M.C. Lo, Recent developments and challenges in practical application of visible-light-driven TiO₂-based heterojunctions for PPCP degradation: A critical review, *Water Res.* 170 (2020) 115356.
- [64] L. Jing, Y. Xu, M. Xie, J. Liu, J. Deng, L. Huang, H. Xu, H. Li, Three dimensional polyaniline/MgIn₂S₄ nanoflower photocatalysts accelerated interfacial charge transfer for the photoreduction of Cr(VI), photodegradation of organic pollution and photocatalytic H₂ production, *Chem. Eng. J.* 360 (2019) 1601–1612.
- [65] C.E. Choong, K.T. Wong, H. Kim, S.B. Jang, S.Y. Yoon, I.W. Nah, W. Kim, S. H. Kim, B.H. Jeon, Y. Yoon, M. Jang, Unexpected discovery of superoxide

- radical generation by oxygen vacancies containing biomass derived granular activated carbon, *Water Res.* 190 (2020), 116757.
- [66] J. Luo, R. Li, Y. Chen, X. Zhou, X. Ning, L. Zhan, L. Ma, X. Xu, L. Xu, L. Zhang, Rational design of Z-scheme $\text{LaFeO}_3/\text{SnS}_2$ hybrid with boosted visible light photocatalytic activity towards tetracycline degradation, *Sep. Purif. Technol.* 210 (2019) 417–430.
- [67] D. Jiang, T. Wang, Q. Xu, D.i. Li, S. Meng, M. Chen, Perovskite oxide ultrathin nanosheets/g- C_3N_4 2D-2D heterojunction photocatalysts with significantly enhanced photocatalytic activity towards the photodegradation of tetracycline, *Appl. Catal. B.* 201 (2017) 617–628.
- [68] M. Jourshabani, B.-K. Lee, Z. Shariatnia, From Traditional Strategies to Z-scheme Configuration in Graphitic Carbon Nitride Photocatalysts: Recent Progress and Future Challenges, *Appl. Catal. B.* 276 (2020) 119157.
- [69] M. Abdi, V. Mahdikhah, S. Sheibani, Visible light photocatalytic performance of La-Fe co-doped SrTiO_3 perovskite powder, *Opt. Mater.* 102 (2020), 109803.
- [70] E.H. Jiang, N. Song, G.B. Che, C.B. Liu, H.J. Dong, L.L. Yang, Construction of a Zscheme $\text{MoS}_2/\text{CaTiO}_3$ heterostructure by the morphology-controlled strategy towards enhancing photocatalytic activity, *Chem. Eng. J.* 399 (2020), 125712.
- [71] A. Shawky, R.M. Mohamed, I.A. Mkhaliid, M.A. Youssef, N.S. Awwad, Visible light-responsive Ag/LaTiO_3 nanowire photocatalysts for efficient elimination of atrazine herbicide in water, *J. Mol. Liq.* 299 (2020), 112163.
- [72] Y.N. Zheng, K.Z. Li, H. Wang, D. Tian, Y.H. Wang, X. Zhu, YG. Wei, M. Zheng, Y.M. Luo, Comment on “Designed oxygen carriers from macroporous LaFeO_3 supported CeO_2 for chemical-looping reforming of methane”, *Appl. Catal. B: Environ.* 202 (2017) 51–63.
- [73] G.Z. Zhang, Z. Zhao, J.F. Xu, J.X. Zheng, J. Liu, G.Y. Jiang, A.J. Duan, H. He, Designed oxygen carriers from macroporous LaFeO_3 supported CeO_2 for chemical-looping reforming of methane, *Appl. Catal. B.* 107 (2011) 302–315.

- [74] G.Z. Zhang, Z. Zhao, J. Liu, G.Y. Jiang, A.J. Duan, J.X. Zheng, S.L. Chen, R.X. Zhou, A Review of One-dimensional TiO₂ Nanostructured Materials for Environmental and Energy Applications, *Chem. Commun.* 46 (2010) 457–459.
- [75] Y.C. Wei, J. Liu, Z. Zhao, Y.S. Chen, C.M. Xu, A.J. Duan, G.Y. Jiang, H. He, Effects of Au-Ce strong interactions on catalytic activity of AuCeO₃/DOM AlO catalyst for soot combustion under loose contact conditions, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 2326–2329.
- [76] Y.C. Wei, J. Liu, Z. Zhao, A.J. Duan, G.Y. Jiang, C.M. Xu, J.S. Gao, H. He, X.P. Wang, Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2959–2970.
- [77] M. Humayun, Y. Qu, F. Raziq, R. Yan, Z. Li, X. Zhang, L. Jing, Exceptional VisibleLight Activities of TiO₂-Coupled N-Doped Porous Perovskite LaFeO₃ for 2,4- Dichlorophenol Decomposition and CO₂ Conversion, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 13600-13610.
- [78] M. Humayun, Z.J. Li, L.Q. Sun, X.L. Zhang, F. Raziq, A. Zada, Y. Qu, L.Q. Jing, Coupling of Nanocrystalline Anatase TiO₂ to Porous Nanosized LaFeO₃ for Efficient Visible-Light Photocatalytic Degradation of Pollutants, *Nanomaterials Basel* 6 (2016) 22.
- [79] D. Jian, P. Gao, W. Cai, S. Bamidele, S. Allimi, P. Alpay, Y. Ding, Z. Lin Wang, Christopher Brooks, Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of ZnO/(La,Sr)CoO₃ composite nanorod arrays, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 970-975.
- [80] M. Humayun, N. Sun, F. Raziq, X. Zhang, R. Yan, Z. Li, Y. Qu, L. Jing, Synthesis of ZnO/Bi-doped porous LaFeO₃ nanocomposites as highly efficient nanophotocatalysts dependent on the enhanced utilization of visible-light-excited electrons, *Appl. Catal. B.* 231 (2018) 23–33.
- [81] Y. Soltanabadi, M. Jourshabani, Z. Shariatnia, Synthesis of novel CuO/LaFeO₃ nanocomposite photocatalysts with superior Fenton-like and visible light photocatalytic activities for degradation of aqueous organic contaminants, *Sep. Purif. Technol.* 202 (2018) 227–241.

- [82] S. Janaki, K. Punithamurthy, L. Renuka, A Novel approach for synthesis of LaFeO₃/Bentonite Nanocomposite for degradation of methylene blue with enhanced photocatalytic activity, *Mater. Res. Express* 6 (2019) 35013.
- [83] T. Phan, Aleksandar N. Nikoloski, Parisa Arabzadeh Bahri, Dan Li, Enhanced removal of organic using LaFeO₃-integrated modified natural zeolites via heterogeneous visible light photo-Fenton degradation, *J. Environ. Manage.* 233 (2019) 471–480.
- [84] H. Li, J. Zhu, P. Xiao, Y. Zhan, K. Lv, L. Wu, M. Li, On the mechanism of oxidative degradation of rhodamine B over LaFeO₃ catalysts supported on silica materials: Role of support, *Microporous Mesoporous Mater.* 221 (2016) 159–166.
- [85] C. Orak, S. Atalay & G. Ersöz, Photocatalytic and photo-Fenton-like degradation of methylparaben on monolith-supported perovskite-type catalysts, *Sep. Sci. Technol.* 52 (7) (2017) 1310–1320.
- [86] K. Peng, L. Fu, H. Yang & J. Ouyang, Perovskite LaFeO₃/montmorillonite nanocomposites: synthesis, interface characteristics and enhanced photocatalytic activity, *Sci. Rep.* 6 (2016) 19723.
- [87] H. Li, Wenjie Zhang, Yuxuan Liu, HZSM-5 zeolite supported boron-doped TiO₂ for photocatalytic degradation of ofloxacin, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2) (2020) 2557–2567.
- [88] A. Nezamzadeh-Ejhi, S. Hushmandrad, Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 388 (2010) 149–159.
- [89] T. Phan, Aleksandar, N. Nikoloski, P. Bahri, D. Li, Enhanced removal of organic using LaFeO₃-integrated modified natural zeolites via heterogeneous visible light photo-Fenton degradation, *J. Environ. Manage.* 233 (2019) 471–480.

- [90] S. Wu, Yan Lin, C. Yang, C. Du, Q. Teng, Y. Ma, D. Zhang, L. Nie, Y. Zhong, Enhanced activation of peroxymonosulfate by LaFeO_3 perovskite supported on Al_2O_3 for degradation of organic pollutants, *Chemosphere* 237 (2019) 124478.
- [91] S. Acharya, S. Martha, P. Chandra Sahoo, Kulamani Parida, Glimpses of the modification of perovskite with grapheneanalogous materials in photocatalytic applications, *Inorg. Chem. Front.* 2 (9) (2015) 807–823.
- [92] M. NarvaezbE, S. LF, M. SAS, Merkoçi A, Graphene-encapsulated materials: synthesis, applications and trends, *Prog. Mater. Sci.* 86 (2017) 1–24.
- [93] S. Acharyaa, D.K. Padhi b,c, K.M. Paridaa, Visible light driven LaFeO_3 nano sphere/RGO composite photocatalysts for efficient water decomposition reaction, *Chemistry Select* 2(31) (2017) 10239-10248.
- [94] M.S. Nasir, G.R. Yang, I. Ayub, S. Wang, L. Wang, X.J. Wang, W. Yan, S.J. Peng, S. Ramakarishna, Recent development in graphitic carbon nitride based photocatalysis for hydrogen generation, *App. Catal. B.* 257 (2019) 117855.
- [95] Y. Wu, H. Wang, W. Tu, Y. Liu, Y. Zen Tan, X. Yuan, J. Wei Chew, Quasi-polymeric construction of stable perovskite-type $\text{LaFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterostructured photocatalyst for improved Z-scheme photocatalytic activity via solid p-n heterojunction interfacial effect, *J. Hazard. Mater.* 347 (2018) 412–422.
- [96] Y. Yea, H. Yanga, X. Wangb, W. Fengb, Photocatalytic, Fenton and photo-Fenton degradation of RhB over Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{LaFeO}_3$ heterojunction photocatalysts, *Mater. Sci. Semicond. Proces.* 82 (2018) 14–24.
- [97] Y. Wu, H. Wang, W.Tu, Y. Liu, Y. Zen Tan, X. Yuan, J. Wei Chew, Quasi-polymeric construction of stable perovskite-type $\text{LaFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterostructured photocatalyst for improved Z-scheme photocatalytic activity via solid p-n heterojunction interfacial effect, *J. Hazard. Mater.* 347 (2018) 412–422.

- [98] Q. Liang, J. Jin a, C.i Liu, S. Xu, Z. Li, Constructing a novel p-n heterojunction photocatalyst $\text{LaFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity, *J. Alloys Comp.* 709 (2017) 542-548.
- [99] W. Zhang, Y. Ma, X. Zhu, S.Liu, T.An, J. Bao, X. Hu, H. Tian, Fabrication of Ag decorated $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{LaFeO}_3$ Z-scheme heterojunction as highly efficient visible-light photocatalyst for degradation of methylene blue and tetracycline hydrochloride, *J. Alloys Comp.* 864 (2021) 158914.
- [100] S. Acharya, DK. Padhi, KM. Parida, Visible light driven LaFeO_3 nano sphere/RGO composite photocatalysts for efficient water decomposition reaction, *Catal. Today.* 353(15) (2020) 220-231.
- [101] M. Ghafari, Y. Cui, A. Alali, J.D. Atkinson, Phenol adsorption and desorption with physically and chemically tailored porous polymers: mechanistic variability associated with hyper-cross-linking and amination, *J. Hazard. Mater.* 361 (2019) 162–168.
- [102] Q. Feng, J.Zhou, W. Luo, L. Ding, W. Cai, Photo-fenton removal of tetracycline hydrochloride using LaFeO_3 as a persulfate activator under visible light, *Ecotox. Environ. Safety.* 198 (2020) 110661.
- [103] W. Wang, M. Qi, X. Jia, J. Jin, Q. Zhou, M. Zhang, W. Zhou, A. Li, Differential adsorption of zwitterionic PPCPs by multifunctional resins: The influence of the hydrophobicity and electrostatic potential of PPCPs, *Chemosphere* 241 (2020) 5012-5023.
- [104] H. Zhang, J. Wang, B. Zhou, Y. Zhou, Z. Dai, Q. Zhou, P. Chriestie, Y. Luo, Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: kinetics, isotherms and influencing factors, *Environ. Pollut.* 243 (2018) 1550–1557.
- [105] X. Hu, Z. Sun, J. Song, G. Zhang, C. Li, S. Zheng, Synthesis of novel ternary heterogeneous $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2/\text{sepiolite}$ composite with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity towards tetracycline, *J. Colloid Interface Sci.* 533 (2019) 238–250.

- [106] J. Cao, Z. Xiong, B. Lai, Effect of initial pH on the tetracycline (TC) removal by zero-valent iron: Adsorption, oxidation and reduction, *Chem. Eng. J.* 343 (2018) 492–499.
- [107] F. Hayati, A.A. Isari, B. Anvaripour, M. Fattahi, B. Kakavandi, Ultrasound-assisted photocatalytic degradation of sulfadiazine using MgO@CNT heterojunction composite: Effective factors pathway and biodegradability studies, *Chem. Eng. J.* 381 (2019) 122636.
- [108] A.T. Bilgin, Y. Sürme, M. Uçan, İ. Narin, Simultaneous spectrophotometric determination and column solid-phase extraction of two lanaset textile dyes in environmental water samples, *J. Ind. Eng. Chem.* 38 (21) (2016) 186–192.
- [109] T.T.N. Phan, A.N. Nikoloski, P.A. Bahri, D. Li, Adsorption and photo-fenton catalytic degradation of organic dyes over crystalline LaFeO₃-doped porous silica, *RSC Adv.* 8 (63) (2018) 36181–36190.
- [110] T.B. Nguyen, C. Huang, Doong, Photocatalytic degradation of bisphenol a over a ZnFe₂O₄/TiO₂ nanocomposite under visible light, *Sci. Total Environ.* 646 (2019) 745–756.
- [111] S. Xu, J. Ng, X. Zhang, H. Bai, D.D. Sun, Adsorption and photocatalytic degradation of acid orange 7 over hydrothermally synthesized mesoporous TiO₂ nanotube, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 379 (1–3) (2011) 169–175.
- [112] D. Huang, J. Li, G. Zeng, W. Xue, S. Chen, Z. Li, R. Deng, Y. Yang, M. Cheng, Facile construction of hierarchical flower-like Z-scheme AgBr/Bi₂WO₆ photocatalysts for effective removal of tetracycline: Degradation pathways and mechanism, *Chem. Eng. J.* 375 (2019) 121991.
- [113] X.D. Zhu, Y.J. Wang, R.J. Sun, D.M. Zhou, Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO₂, *Chemosphere* 92 (8) (2013) 925–932.
- [114] Q. Zhang, L. Jiang, J. Wang, Y. Zhu, Y. Pu, W. Dai, Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics using three-dimensional network structure perylene

- diimide supramolecular organic photocatalyst under visible-light irradiation, *Appl. Catal. B.* (2020) 119122.
- [115] M. Li, C. Lai, H. Yi, D. Huang, L. Qin, X. Liu, B. Li, S. Liu, M. Zhang, Y. Fu, Multiple charge-carrier transfer channels of Z-scheme bismuth tungstate-based photocatalyst for tetracycline degradation: Transformation pathways and mechanism, *J. Colloid Interface Sci.* 555 (2019) 770–782.
- [116] Y. Liu, Y. Gao, B. Yao, D. Zou, Removal of chlortetracycline by nano- micro-electrolysis materials: Application and mechanism, *Chemosphere* 238 (2020) 124543.
- [117] M. Li, H. Zhao, Z.-Y. Lu, Porphyrin-based porous organic polymer, py-pop, as a multifunctional platform for efficient selective adsorption and photocatalytic degradation of cationic dyes, *Microporous Mesoporous Mater.* 292 (2020) 109774.
- [118] A. Vázquez, D. Hernández-Uresti, S. Obregón, Electrophoretic deposition of CdS coatings and their photocatalytic activities in the degradation of tetracycline antibiotic, *Appl. Surf. Sci.* 386 (2016) 412–417.
- [119] R. Coronado-Castañeda, M. Maya-Treviño, E. Garza-González, J. Peral, M. Villanueva-Rodríguez, A. Hernández-Ramírez, Photocatalytic degradation and toxicity reduction of isoniazid using β - Bi_2O_3 in real wastewater, *Catal. Today* 341 (2020) 82–89.
- [120] I.M. Souza, C.I. Sainz-Díaz, C. Viseras, S.B. Pergher, Adsorption capacity evaluation of zeolites as carrier of isoniazid, *Microporous Mesoporous Mater.* 292 (2020) 109733.
- [121] D. Hernández-Uresti, A. Vázquez, D. Sanchez-Martinez, S. Obregón, Performance of the polymeric g- C_3N_4 photocatalyst through the degradation of pharmaceutical pollutants under UV–vis irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A* 324 (2016) 47–52.

- [122] Z. Guan, Q. Li, B. Shen, S. Bao, J. Zhang, B. Tian, Fabrication of Co_3O_4 and Au co-modified BiOBr flower-like microspheres with high photocatalytic efficiency for sulfadiazine degradation, *Sep. Purif. Technol.* 234 (2020) 116100.
- [123] Y. Yang, L. Xu, W. Li, W. Fan, S. Song, J. Yang, Adsorption and degradation of sulfadiazine over nanoscale zero-valent iron encapsulated in three-dimensional graphene network through oxygen-driven heterogeneous fenton-like reactions, *Appl. Catal. B* 259 (2019) 118057.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Aslı Alpay

Lisans: Yalova Üniversitesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği

Yüksek Lisans: Yalova Üniversitesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği

Yayın Listesi: Aslı Alpay, Özlem Tuna, Esra Bilgin Simsek, Deposition of perovskite-type LaFeO₃ particles on spherical commercial polystyrene resin: A new platform for enhanced photo-Fenton-catalyzed degradation and simultaneous wastewater purification, Environmental Technology & Innovation 20 (2020) 101175.