

**PLAZMONİK METAL NANOPARTİKÜLLER ÜZERİNDE
KATALİZ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

VEYSİ EKİNCİ

ŞUBAT 2025

DİYARBAKIR

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PLAZMONİK METAL NANOPARTİKÜLLER ÜZERİNDE
KATALİZ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

VEYSİ EKİNCİ

DİCLE ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM-ÖĞRETİM VE SINAV
YÖNETMELİĞİNİN BİR PARÇASI OLARAK
FİZİK ANA BİLİM DALINDA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
OLARAK HAZIRLANMIŞTIR

ŞUBAT 2025

DİYARBAKIR

PLAZMONİK METAL NANOPARTİKÜLLER ÜZERİNDE KATALİZ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Veysi EKİNCİ tarafından Dicle Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin bir parçası olarak hazırlanan bu çalışma, aşağıda bilgileri yazılı jüri üyeleri tarafından değerlendirilerek **Fizik Ana Bilim Dalı**'nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Neslihan DALKILIÇ
Müdür, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

Prof. Dr. Sezai ASUBAY
Danışman, **Fizik Bölümü**
Dicle Üniversitesi

Dr. İlhan CANDAN
İkinci Danışman, **Fizik Bölümü**
Dicle Üniversitesi

Sınav Jürisi:

Prof. Dr. M. Zafer KÖYLÜ (*)
Fizik Bölümü, Dicle Üniversitesi

Prof. Dr. Sezai ASUBAY (**)
Fizik Bölümü, Dicle Üniversitesi

Doç. Dr. Serap YİĞİT GEZGİN
Fizik Bölümü, Selçuk Üniversitesi

ONAY

Savunma Tarihi: 17/01/2025

(*) Jüri Başkanı.

(**)Tez Danışmanı.

Oğlum Deniz'e ve Sevgili Kızım Defne'ye...

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tez çalışmasında yer alan tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu beyan ederim. Ayrıca, bahse konu bu kural ve ilkelerin gerektirdiği üzere, bu çalışmada özgün olmayan tüm bilimsel içerikleri kurallara uygun biçimde alıntılıyıp kaynak gösterdiğimi beyan ederim. Beyanımınla çelişen herhangi bir delil bulunduğu takdirde tüm sorumluluğu üstleneceğimi kabul ederim.

Ad, Soyad: Veysi EKİNCİ

İmza:

TEŞEKKÜR

Öncelikle danışmanım Prof. Dr Sezai ASUBAY’a ve ikinci danışmanım Arş.Gör. Dr. İlhan CANDAN’a çalışmanın daha fikir aşamasından, örnekleme, deney setlerini oluşturma, analizlerin yorumlanması ve tez taslağındaki düzeltmeler konularına kadar gösterdikleri destek ve sabırdan dolayı teşekkür ederim. Jüri üyelerime de bu tezin daha nitelikli bir hale gelmesi için yaptıkları eleştiri ve önerileri için teşekkür ederim.

Çalışma kapsamında alandan örnekleme yapmam için verdiği izinden dolayı Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ'a minnettarım. Doç. Dr. Serap Yiğit GEZGİN'e bilgi paylaşımı ve laboratuvar çalışmasındaki yardımları için teşekkürlerimi sunarım.

Tezin her aşamasındaki yardımları ve yol göstericiliği için Prof. Dr. Sezai ASUBAY'a çok teşekkür ederim. Analizlerin yorumlanması ve çizim aşamalarında sundukları destek için Arş. Gör. Dr İlhan CANDAN’e teşekkür ederim.

Yazar, Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü’ne (DÜBAP), bu tez çalışması için sağladıkları finansal destek için (Proje No: DÜBAP-FEN.24) için teşekkürü bir borç bilir.

En önemlisi, beni araştırma hevesiyle coşturdukları ve kendime bazı zamanlar inanmasam da bana inandıkları için anneme, babama ve ablama teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xii
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Arka Plan ve Bağlam.....	1
1.1.1 Gelişmiş ışık Emilimi	2
1.1.2 Sıcak elektron enjeksiyonu	2
1.1.3 Yerel ısınma	2
1.1.4 Rezonans enerji transferi.....	2
1.2 Araştırma Amaçları	2
1.2.1 Sentez ve karakterizasyon	3
1.2.2 Fotokatalizörlerle birleşim	3
1.2.3 Mekanizma çalışmaları	3
1.2.4 Performans değerlendirmesi.....	3
1.2.5 Optimizasyon	3
1.3 Çalışmanın Önemi	3
1.4 Motivasyon ve Geniş Etki	4
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
2.1 Deneysel Çalışmalar	6
2.1.1 Malzemeler.....	6
2.1.2 PLD tekniği ile ultra ince gümüş filmin hazırlanması	6
2.1.3 Karakterizasyon teknikleri	7

2.1.4	Katalitik aktivite.....	7
2.1.5	Sonuçlar ve tartışma.....	8
2.1.6	Sonuçlar.....	11
2.2	Fotokatalitik Çalışmalar	12
2.2.1	Deneyisel kısım	17
2.3	Plazmonik Nanopartiküller.....	27
2.3.1	Deneyisel kurulum	29
2.3.2	Sonuçlar ve tartışmalar.....	30
2.3.3	Çözüm	33
2.4	Fotokataliz	34
2.4.1	Kirlilik giderimi ve ileri oksidasyon prosesleri.....	37
2.4.2	CO ₂ Yakıtların güneş enerjisiyle üretimi	40
3.	MALZEME VE YÖNTEM	42
3.1	Plazmonik Nanoparçacıkların Üretimi için Atımlı Lazer Depozisyon (PLD) Yöntemi.....	42
3.1.1	Ekipman ve deneyel kurulum	42
3.1.2	Depozisyon süreci	43
3.2	Depozit Nanoparçacıkların Karakterizasyonu.....	43
3.2.1	Morfolojik analiz.....	43
3.3	İncelenen Parametreler	43
3.3.1	Lazer enerjisi ve atım süresi.....	44
3.3.2	Hedef-substrat mesafesi	44
3.3.3	Ortam gaz basıncı.....	44
3.3.4	Depozisyon süresi	44
3.4	PLD'nin Nanoparçacık Sentezindeki Avantajları	44
3.5	Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	44
3.6	UV-Vis Spektroskopisi (Ultraviyole-Görünür Spektroskopisi).....	45

3.6.1	UV-Vis Spektroskopisinin Çalışma Prensipleri.....	46
3.6.2	UV-Vis spektroskopisinin kullanımı.....	47
3.6.3	UV-Vis spektroskopisi ile ilgili ölçüm süreci.....	47
3.6.4	UV-Vis spektroskopisinin avantajları ve sınırlamaları.....	48
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	49
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	64
	KAYNAKLAR	66
	ÖZGEÇMİŞ	80



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Ag kaplama prosesinin darbeli lazer biriktirme tekniği ile şematik diyagramı.	8
Şekil 2.2 Hazırlanan ultra ince Ag filminin XRD desenleri.	9
Şekil 2.3 Hazırlanan ultra ince Ag filminin (a) düşük çözünürlükte ve (b) düşük çözünürlükte FE-SEM görüntüleri.	10
Şekil 2.4 4-NP'nin katalitik bozunumu için zamana bağlı UV-görünür bölge emilim spektrumları ve (b) Hazırlanan ultra ince Ag film ile 4-NP'nin indirgenmesi için reaksiyon süresinin Ct/Co fonksiyonu.	12
Şekil 2.5 UV ışığına maruz bırakıldığında bir TiO ₂ partikülünde meydana gelen işlemler.	14
Şekil 2.6 %1,5 ağırlıkta AA içeren ve %2 ağırlıkta AgNO ₃ veya %3,5 ağırlıkta HAuCl ₄ içeren %3 ağırlıkta CTS çözeltilerinde uv kaynaklı gümüş (1) ve altın (2) NP'lerinin oluşumu sırasında dalga boyundaki optik yoğunluktaki bağıl değişim (deneysel verilerin üç katına çıkarılmasından sonra deney hatası %3'tü).	22
Şekil 2.7 Kitosan makromolekülleri tarafından altın NP'lerinin stabilizasyon şeması	23
Şekil 2.8 Ticari TiO ₂ (a)/ Au (b) TiO ₂ /Ag(c) tozlarının fotoğrafları	23
Şekil 2.9 Nanokompozitler TiO ₂ /Au (a) and TiO ₂ /Ag (b)'nin arka koltuk elektron dedektörü (BED) ve EDX element haritalaması ile elde edilen SEM görüntüleri	24
Şekil 2.10 a) Katalizörlerin varlığında UV ışınlaması altında MB sulu çözelti spektrumunda tipik değişim; b) UV ışınlaması altında MB'nin sulu çözeltisinin konsantrasyonundaki bağıl değişim: eğri 1 – "donuk deney", eğri 2 – toz TiO ₂ (anataz), eğri 3 – TiO ₂ /Au fotokatalizör örneği, eğri 4 – TiO ₂ /Ag fotokatalizör örneği (deneysel hata, deneysel verilerin üç katına çıkarılmasından sonra %5 idi).	26
Şekil 2.11 a) Katalizörlerin varlığında UV ışınlaması altında p-NP sulu çözelti spektrumunda tipik değişim; b) UV ışınlaması altında p-NP'nin sulu bir çözeltisinin konsantrasyonunda bağıl değişim: eğri 1 – "donuk deney", eğri 2 – toz TiO ₂ (anataz), eğri 3–bir TiO ₂ /Ag fotokatalizörünün bir örneği, eğri4–bir TiO ₂ /Au fotokatalizörünün bir örneği (deneysel hata, deneysel verilerin üç katına çıkarılmasından sonra %5 idi).	26

Şekil 2.12 (a) Diyagram, Secuk Üniversitesi Lazer spektroskopisi Grubu tarafından yerel olarak tasarlanan ve üretilen PLD sistemini göstermektedir: (b) PLD sistemi, Ag'nin büyük materyalinin plazmasını yok etmek için kullanılır	30
Şekil 2.13 (a) Ag (yeşil renk) ve Au (mavi renk) nanopartikül plazmasının laboratuvar görünümü, (b) Au-Biyotin bağının ve LSPR tepe kaymasının gösterimi (renkli çevrimiçi)	30
Şekil 2.14 Lazer darbe sayısının Ag ve Au NP'lerinin LSPR konumlarına etkisi (renkli çevrimiçi)	31
Şekil 2.15 LSPR dalga boyu ve a) Ag ve b) Au NP'lerinin lazer darbe sayısına dayalı hesaplanan parçacık boyutu değişimi (renkli çevrimiçi)	33
Şekil 2.16 He He ve çalışma arkadaşları tarafından özetlenen TiO ₂ fotokatalizinin şeması.36(a) su ayrışması, (b) CO ₂ indirgemesi,ve (c) boya duyarlı güneş hücreleri ile ilişkili redoks potansiyellerinin görelî konumları. Redoks potansiyelleri ölçeğe gösterilmemiştir. Kısaltmalar:CB (iletken bant), VB (değerlik bandı), D (elektron donörü), S (fotoduyarlaştırıcı).Referans 36'dan izin alınarak yeniden basılmıştır. Telif hakkı 2012 Amerikan Kimya Derneği	36
Şekil 2.17 Dünya'da ulaşılabilir su.....	38
Şekil 4.1. Ag NP LSPR spektrumu	50
Şekil 4.2. Au NP LSPR spektrumu	52
Şekil 4.3. Au NP AFM 2D (İki Boyutlu) görüntüsü	53
Şekil 4.4. Au NP AFM 3D (Üç Boyutlu) görüntüsü.....	54
Şekil 4.5. Ag NP AFM 2D görüntüsü	55
Şekil 4.6. Ag NP AFM 3D görüntüsü	56
Şekil 4.7 Görünür ışık altında Ag NP ince film fotokatalizörleri ile MB boya gideriminin şematik diyagramı	57
Şekil 4.8 Ag NP ince filmin varlığında MB boyasının gerçek zamanlı emilim spektrumu (MB bozunma mekanizması ek olarak verilmiştir).....	60
Şekil 4.9 PLD yöntemi ile büyütülen Ag NP ince filminin bozunumu üzerindeki etkisi.	60
Şekil 4.10 Ag NP ince film fotokatalizörünün birinci dereceden kinetik verileri.	62
Şekil 4.11 Birinci derece kinetik verileri ve MB nin bozunma hızı grafiği.	63

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1 Çalışma için öncelikli bileşiklerin tablosu Bunlar, dirençlilikleri, toksisiteleri, yaygınlıkları ve/veya biyolojik birikimleri nedeniyle AOP'ler için öncelikli hedeflerdir. Ribeiro ve ark.'dan alınan örnek bileşikler. 40



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simge

λ

θ

Au

Ag

Cu

Açıklama

Dalga Boyu

Açı

Altın

Gümüş

Bakır

Kısaltma

AFM

UV-Vis

LSPR

SEM

XRD

NaBH₄

PLD

SERS

TiO₂

ZnO

Açıklama

Atomik Kuvvet Mikroskobu

Morötesi Görünür Bölge Spektroskopisi

Lokalize Yüzey Plazmon Rezonansı

Taramalı Elektron Mikroskobu

X-Işını Kırınımı

Sodyum Borhidrür

Puls Lazer Depozisyonu

Yüzey Geliştirilmiş Raman Spektroskopisi

Titanyum Dioksit

Çinko Oksit

ÖZET

PLAZMONİK METAL NANOPARTİKÜLLER ÜZERİNDE KATALİZ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

EKİNCİ, Veysi

Yüksek Lisans, Fizik Bölümü

Danışman: Prof. Dr. Sezai ASUBAY

İkinci Danışman: Dr. İlhan CANDAN

Şubat 2025, 95 sayfa

Bu tez, Puls Lazer Biriktirme (PLD) yöntemiyle sentezlenen plazmonik altın (Au) ve gümüş (Ag) nanoparçacıkların fotokatalitik özelliklerini araştırmaktadır. Plazmonik nanoparçacıklar, lokalize yüzey plazmon rezonansı (LSPR) sayesinde ışık Emilimini artırarak ve yük taşıyıcı dinamiklerini iyileştirerek fotokatalitik aktiviteyi geliştirme yetenekleriyle bilinmektedir. Au ve Ag nanoparçacıkları, lazer şiddeti, altlık sıcaklığı ve ortam gaz basıncı gibi kontrol edilen PLD parametreleri altında çeşitli altlıklara biriktirilmiş ve boyut, morfoloji ve dağılımlarının hassas kontrolü sağlanmıştır. Nanoparçacıkların yapısal ve optik özelliklerini değerlendirmek için UV-Vis spektroskopisi, X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Sonuçlar, PLD sürecinin, plazmon rezonansı zirveleri ayarlanabilir, homojen nanoparçacıklar ürettiğini ve parçacık boyutu ile şeklinin fotokatalitik verimliliği optimize etmede kritik bir rol oynadığını göstermiştir. Au ve Ag nanoparçacıklarının fotokatalitik performansı, organik kirleticilerin ışık altında bozunması izlenerek değerlendirilmiştir. Plazmonik nanoparçacıklar, ışık Emilimini artırarak ve elektron transfer süreçlerini teşvik ederek fotokatalitik reaksiyonları önemli ölçüde iyileştirmiştir. Bu çalışma, plazmonik nanoparçacıkların fotokatalitik uygulamalar için PLD ile üretilmesinde PLD'nin esnek ve hassas bir teknik olarak potansiyelini vurgulamaktadır. Bulgular, nanoparçacık özellikleri ile fotokatalitik performans arasındaki ilişkiye dair değerli bilgiler sunarak, enerji dönüşümü ve çevresel iyileştirme uygulamalarında etkili fotokatalizörlerin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Nanoparçacıklar, Ag, Au, PLD, Fotokataliz

ABSTRACT

INVESTIGATION OF CATALYSIS EFFECTS ON PLASMONIC METAL NANOPARTICLES

EKİNCİ, Veysi

Master of Science in Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Sezai ASUBAY

Co-Supervisor: Dr. İlhan CANDAN

February 2025, 95 pages

This thesis investigates the photocatalytic properties of plasmonic gold (Au) and silver (Ag) nanoparticles synthesized using the Pulsed Laser Deposition (PLD) method. Plasmonic nanoparticles are known for their ability to enhance photocatalytic activity through localized surface plasmon resonance (LSPR), which amplifies light absorption and improves charge carrier dynamics. Au and Ag nanoparticles were deposited onto various substrates under controlled PLD conditions, including laser fluence, substrate temperature, and ambient gas pressure, enabling precise control over their size, morphology, and distribution. Characterization techniques such as UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM) were employed to evaluate the structural and optical properties of the nanoparticles. The results demonstrated that the PLD process produces uniform nanoparticles with tunable LSPR peaks, confirming the critical role of particle size and shape in optimizing photocatalytic efficiency. The photocatalytic performance of the Au and Ag nanoparticles was evaluated by monitoring the degradation of organic pollutants under light irradiation. The plasmonic nanoparticles significantly enhanced photocatalytic reactions by facilitating increased light absorption and promoting electron transfer processes. This study highlights the potential of PLD as a versatile and precise technique for producing plasmonic nanoparticles tailored for photocatalytic applications. The findings provide valuable insights into the relationship between nanoparticle properties and photocatalytic performance, contributing to the development of efficient photocatalysts for applications in energy conversion and environmental remediation.

Keywords: Nanoparticles, Au, Ag, PLD, Photocatalysis

1. GİRİŞ

Fotokataliz, enerji üretimi, çevre temizliği ve sürdürülebilir kimyasal sentez gibi küresel zorluklara çözüm getirme potansiyeli nedeniyle hızla gelişen bir araştırma alanıdır. Fotokatalitik uygulamalar için incelenen birçok malzeme arasında, özellikle altın (Au) ve gümüş (Ag) gibi plazmonik soy metal nanoparçacıklar (NP'ler), benzersiz optik ve elektronik özellikleri sayesinde öne çıkmaktadır. Bu özellikler, lokalize yüzey plazmon rezonansı (LSPR) olarak bilinen bir fenomenle ilişkilidir ve bu da ışık Emilimini artırarak fotokatalitik reaksiyonlarda elektron transfer süreçlerini kolaylaştırır. Au ve Ag nanoparçacıklarının fotokatalitik etkilerinin araştırılması, yenilenebilir enerji teknolojileri ve çevresel sürdürülebilirlik açısından büyük bir potansiyele sahiptir. Bu araştırmanın motivasyonu, güneş enerjisinden pratik uygulamalar için yararlanabilecek verimli ve maliyet etkin fotokatalitik sistemler geliştirme gerekliliğinden kaynaklanmaktadır. Plazmonik nanoparçacıklar, ışığı nanometre ölçeğinde manipüle etme yetenekleri nedeniyle özellikle çekicidir ve bu da fotokatalitik reaksiyonların verimliliğini artırır. Plazmonik nanoparçacıkların, titanyum dioksit (TiO_2) veya çinko oksit (ZnO) gibi yarı iletken fotokatalizörlerle birleştirilmesiyle, metalin ışık toplama özellikleri ile yarı iletkenin yük ayrıştırma yeteneklerini sinerjik olarak birleştirmek mümkündür. Bu birleşim etkisi, fotokatalitik performansı önemli ölçüde artırabilir ve bu da çalışılması gereken heyecan verici bir alan oluşturmaktadır.

1.1 Arka Plan ve Bağlam

Fotokataliz, bir malzemenin ışık etkisiyle elektron-delik çiftleri üretmesine dayanır. Bu yük taşıyıcılar, redoks reaksiyonlarını harekete geçirerek su ayrıştırma, karbon dioksit indirgeme ve kirletici maddelerin giderilmesi gibi uygulamalara olanak tanır. Bununla birlikte, TiO_2 gibi geleneksel fotokatalizörler, geniş bir bant aralığına ve görünür ışık spektrumunda sınırlı bir emilime sahip olmaları gibi sınırlamalara sahiptir. Bu zorlukların üstesinden gelmek için, plazmonik nanoparçacıkların fotokatalitik sistemlere dahil edilmesi üzerine araştırmalar yapılmıştır.

Özellikle Au ve Ag plazmonik nanoparçacıkları, LSPR adı verilen güçlü bir optik fenomen sergiler. Bu fenomen, iletim elektronlarının gelen ışığa yanıt olarak toplu halde salınım yapması sonucu oluşur ve nanoparçacık yüzeyinde ışık Emilimi ve

elektromanyetik alan büyütülmesi sağlar. Plazmonik nanoparçacıkların benzersiz özellikleri, fotokatalitik performansı artırmak için çeşitli mekanizmalar sunar:

1.1.1 Gelişmiş ışık Emilimi

Plazmonik nanoparçacıklar, geleneksel malzemelere göre daha verimli ışık emer ve fotokatalizörün etkili çalışma aralığını görünür ve yakın kızılötesi spektrumlarına kadar genişletir.

1.1.2 Sıcak elektron enjeksiyonu

Uyarılma sonrasında, plazmonik nanoparçacıklar, bitişik yarı iletkenlerin iletkenlik bandına aktarılabilen enerjik (sıcak) elektronlar üretir.

1.1.3 Yerel ısınma

Plazmonik etki, reaksiyon kinetiklerini hızlandıran yerel ısınmayı tetikleyebilir.

1.1.4 Rezonans enerji transferi

Nanoparçacıklar, enerjiyi bitişik malzemelere radyasyonel olmayan bir şekilde aktararak yük ayrışmasını artırabilir ve yeniden birleşme oranlarını azaltabilir.

Bu mekanizmalar, plazmonik nanoparçacıkları, yeni nesil fotokatalitik sistemlerin tasarımı için heyecan verici bir platform haline getirmektedir. Bununla birlikte, nanoparçacıkların boyutu, şekli, bileşimi ve yarı iletkenlerle birleşimi gibi çeşitli faktörlerin fotokatalitik verimlilik üzerindeki etkisi hala tam olarak anlaşılmamıştır. Bu durum, Au ve Ag nanoparçacıklarının fotokatalitik etkilerinin sistematik olarak araştırılmasını motive etmektedir.

1.2 Araştırma Amaçları

Bu tezin temel amacı, plazmonik Au ve Ag metal nanoparçacıklarının fotokatalitik etkilerini araştırmaktır. Çalışma, bu nanoparçacıkların fotokatalitik performansı nasıl artırdığını açıklamayı ve enerji ile çevresel teknolojilerdeki potansiyel uygulamalarını keşfetmeyi hedeflemektedir. Araştırmanın özel hedefleri şunlardır:

1.2.1 Sentez ve karakterizasyon

Kontrollü boyut, şekil ve yüzey özelliklerine sahip Au ve Ag nanoparçacıklarını sentezlemek için güvenilir yöntemler geliştirmek. UV-Vis spektroskopisi, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) gibi ileri tekniklerle bu nanoparçacıkların yapısal, optik ve plazmonik özelliklerini karakterize etmek.

1.2.2 Fotokatalizörlerle birleşim

Au ve Ag nanoparçacıklarının TiO_2 ve ZnO gibi yarı iletken fotokatalizörlerle birleşimini incelemek. Nanoparçacık yükleme miktarının, dağılımının ve ara yüzey mühendisliğinin kompozit fotokatalizör üzerindeki etkilerini araştırmak.

1.2.3 Mekanizma çalışmaları

Plazmonik artışın temel mekanizmalarını anlamak için detaylı çalışmalar yapmak. Sıcak elektron enjeksiyonu, enerji transfer süreçleri ve lokalize elektromanyetik alanların katalitik reaksiyonlardaki rolü üzerine odaklanmak.

1.2.4 Performans değerlendirmesi

Plazmonik sistemlerin su ayrıştırma, kirletici giderimi ve CO_2 indirgeme gibi uygulamalardaki fotokatalitik performansını değerlendirmek. Au ve Ag nanoparçacıklarının performansını karşılaştırarak güçlü ve zayıf yönlerini belirlemek.

1.2.5 Optimizasyon

Nanoparçacıkların özelliklerini ve yarı iletkenlerle entegrasyonlarını ayarlayarak fotokatalitik sistemleri optimize etmek için stratejiler geliştirmek. Optimize edilmiş sistemlerin ölçeklenebilirliği ve kararlılığı üzerine araştırmalar yapmak.

1.3 Çalışmanın Önemi

Bu araştırmanın sonuçları, fotokataliz ve plazmonik nanoteknoloji alanlarına önemli katkılar sağlayabilir. Plazmonik etkilerin fotokatalizdeki rolünü derinlemesine anlamak, temel bilim ile pratik uygulamalar arasındaki boşluğu kapatmayı amaçlamaktadır. Araştırmadan elde edilen bulgular, yenilenebilir enerji üretimi,

çevresel temizlik ve yeşil kimyasal sentez için yüksek verimli fotokatalitik sistemlerin tasarımına rehberlik edebilir.

Ayrıca, Au ve Ag nanoparçacıklarının karşılaştırmalı analizi, farklı fotokatalitik bağlamlardaki avantaj ve dezavantajlarını anlamak açısından değerli bilgiler sunar. Au nanoparçacıkları, kimyasal stabilite ve görünür spektrumda güçlü plazmonik tepkileriyle bilinirken, Ag nanoparçacıkları maliyet avantajları ve UV-görünür aralıktaki benzersiz optik özellikleriyle dikkat çekmektedir. Bu farklılıkları anlamak, fotokatalitik sistemlerin belirli uygulamalara uygun şekilde tasarlanması açısından kritiktir.

1.4 Motivasyon ve Geniş Etki

Küresel enerji krizi ve çevresel zorluklar, sürdürülebilir çözümler geliştirme ihtiyacını vurgulamaktadır. Fotokataliz, bol ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olan güneş ışığını kimyasal dönüşümler için kullanma yolunu açmaktadır. Plazmonik nanoparçacıklar, ışığı manipüle etme yetenekleriyle fotokatalizin tam potansiyelini açığa çıkarmada anahtar bir teknoloji olarak öne çıkmaktadır.

Bu araştırmanın motivasyonu, bu küresel zorluklara çözüm sunabilecek yenilikçi malzeme ve sistemler geliştirme perspektifinden kaynaklanmaktadır. Au ve Ag nanoparçacıklarının fotokatalitik sistemlere entegrasyonu, yalnızca verimliliği artırmakla kalmayıp, aynı zamanda çok işlevli malzemelerin tasarımı için de yeni olanaklar sunmaktadır. Örneğin, plazmonik fotokatalizörler enerji ve çevresel uygulamaların yanı sıra akıllı camlar, kendi kendini temizleyen yüzeyler ve ileri düzey sensörler gibi alanlarda da kullanılabilir.

Bu tez, plazmonik Au ve Ag nanoparçacıklarının fotokatalizdeki etkisini anlamayı ve uygulamayı hedefleyerek nanoteknolojide sürdürülebilirlik ve yenilik hedeflerine katkıda bulunmayı amaçlamaktadır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Son zamanlarda, hidrokarbon kirleticiler uluslararası alanda çevresel endişelere neden olmuştur. Endüstri ve otomotivden atılan hidrokarbon kirleticiler genellikle atık su sistemine aktarılır [1, 2]. Bu, su arıtmanın şu anda uluslararası bir ihtiyaç olmasının nedenlerinden biridir. Suyu tehlikeli, zararlı ve istenmeyen elementlerden arındırmak için birçok çalışma yapılmıştır [3, 4]. Nitro grubu, atık suda kullanılan tehlikeli fonksiyonel gruplardan biridir. Nitro bileşikleri, tekstil, gıda ve kağıt gibi günlük tüketim ürünlerinde bulunur [5]. Nitrofenoller, endüstri ve tarımsal atık sularda en yaygın organik kirleticilerden biri olarak kabul edilir [6, 7]. Özellikle, 4-nitrofenol, suda yüksek çözünürlüğü ve kararlılığı nedeniyle kötü şöhretli bir endüstriyel kirleticidir [8, 9].

Nanoyapılı malzemeler ilgi çekici pratik özellikler gösterir. Bunların boyutları yüz nanometrenin altına kadar küçülüyor [10, 11]. Araştırmalar, metal nanopartiküllerin boyuta bağlı özelliklerinin [12, 13] antimikrobiyal, elektriksel, biyokimyasal, optik ve yüzey/hacim oranı özelliklerinin [14, 15] moleküler tespit ve teşhis için uygun olduğunu göstermiştir [11, 16]. Katalitik bozunma alanında, katalitik indirgeme için kolloidal nanopartiküllerin kullanılması ciddi sonuçlara neden olabilir. Bunun için ince filmler, fiberler ve tabakalar kullanılabilir. Kirleticilerin katalitik bozunması İyi bir çözümü temsil ediyor ve şu anda üzerinde çalışılıyor [17, 18]. İnce filmleri sentezlemek için farklı teknikler kullanılmıştır; RF ve DC püskürtme [19] ve termal buharlaşma [20]. Bu teknikler yanında, darbeli lazer biriktirme tekniği (PLD) de olabilir. Bu teknik, kabul edilen en basit ama en çok yönlü tekniklerden biridir, tüm katı malzemeleri ince filme dönüştürmek için kullanılabilir [21]. İnce film üretimi için PLD kullanmanın sayısız avantajı vardır; örneğin ince filmin yüksek homojenliği, yüksek stokiometrik transfer, alt tabakaya yüksek düzeyde yapışan filmler ve büyümenin yüksek kontrol edilebilirliği ince filmle kullanılabilir [22, 23]. 2006 yılında Donnelly ve ark. vakum altında gümüş filmleri ultra-ince hazırlamak için KrF excimer lazer kullanıldı [24]. Zhao ve diğerleri üretilen gümüş nanokümesi ince filmler PLD tarafından ZnO ile katkılandı ve onun Fotoluminesansını kapsamlı bir şekilde inceledi [25]. 2007'de Matenoglou ve ark. PLD'yi bunun için kullandık: karbon/gümüş nanokompozit ince filmler üretildi [26]. Haro-Poniatowski ve ark. tarafından PLD ile gümüş ince filmler üretildi [27]. 2009'da Fazio ve ark. Ag filmlerin biriktirilmesini

inceledi. Kontrollü bir inert gaz atmosferinde PLD tarafından biriktirilen Ag ince filmlerinin prosesi araştırıldı [28]. D'Andrea ve ark. fabrikasyon nanoyapılı gümüş ince yüzeyi geliştirilmiş Raman spektroskopisi (SERS) için Argon ortamında PLD ile filmler yapıldı [29]. 2010 yılında Jelinek ve ark. gümüş katkılı fabrikasyon hidroksiapatit (HA) hücrelerin antibakteriyel aktivitesini E. Coli üzerinde test etti [30]. 2016 yılında Mihailescu ve ark. fabrikasyon antimikrobiyal gümüş kombinatorial PLD ile katkılı karbon yapıları inceledi [31]. Nikov ve diğerleri. Ag ince filmlerini PLD ile üretti ve daha sonra fabrikasyon ince filmini tavladı [32]. Angelina ve ark. gümüşü kaplamak için PLD kullanıldı. Bakteriyel enfeksiyonu önlemek için protez kalp kapağı malzemesi olarak kullanıldı [33]. Abrego-Martinez ve ark. oksijen indirgemesinin elektro-katalizi için PLD ile nanoyapılı iki katmanlı platin-gümüş ince film sentezledi [34]. Reddy ve ark. fabrikasyon gümüş katkılı baryum stronsiyum titanat ince filmi PLD ile üretti [35]. 2018 yılında Mostafa ve ark. Ag'yi dört tür selüloz türevi kağıt yaprağına biriktirecek elektriksel ve mekanik özelliklerini geliştirdi [22, 36]. 2019'da Soria ve ark. Ag nanopartikülünün PLD'si ile uyumlu kapsama elde edildi [37]. Zhao ve diğerleri. çok işlevli bir cihaz üretti eşzamanlı gerilim algılama ve SERS algılama için algılama platformu geliştirildi [38]. Yüksek homojenliğe sahip önceki çalışmalara dayanan etkili kalınlık aralığı Organik kirleticileri hızla parçalamak için kullanıldı. Daha sonra hazırlanan örnek gibi farklı teknikler kullanılarak araştırılmıştır; XRD, UV-Vis, ve FE-SEM. Daha sonra hazırlanan numunenin kabiliyeti belirlendi. Zararlı ve kötü huylu organik kirleticilerden birini azaltmak için kullanıldı.

2.1 Deneysel Çalışmalar

2.1.1 Malzemeler

Hedef olarak kullanılan %99,999 yüksek saflıktaki gümüş plaka, 600 grit zımpara kağıdı ile cilalandı. 4-nitrofenol (4-NP) Hindistan'daki Loba Chemie'den sağlandı. Sodyum Borhidrür (NaBH_4) Merck Co. tarafından sağlandı. Tüm reaktifler analitik saflıktaydı ve daha fazla saflaştırma yapılmadan kullanıldı.

2.1.2 PLD tekniği ile ultra ince gümüş filmin hazırlanması

Ultra ince gümüş film, PLD tekniğiyle bir cam alt tabaka üzerine biriktirildi. Nd:YAG nanosaniye lazer, 1064 nm dalga boyu, 8 ns darbe süresi, darbe başına 0,3 Joule güç, 10 Hz tekrarlama oranı ve 5 dakikalık biriktirme süresi parametrelerine sahip bir

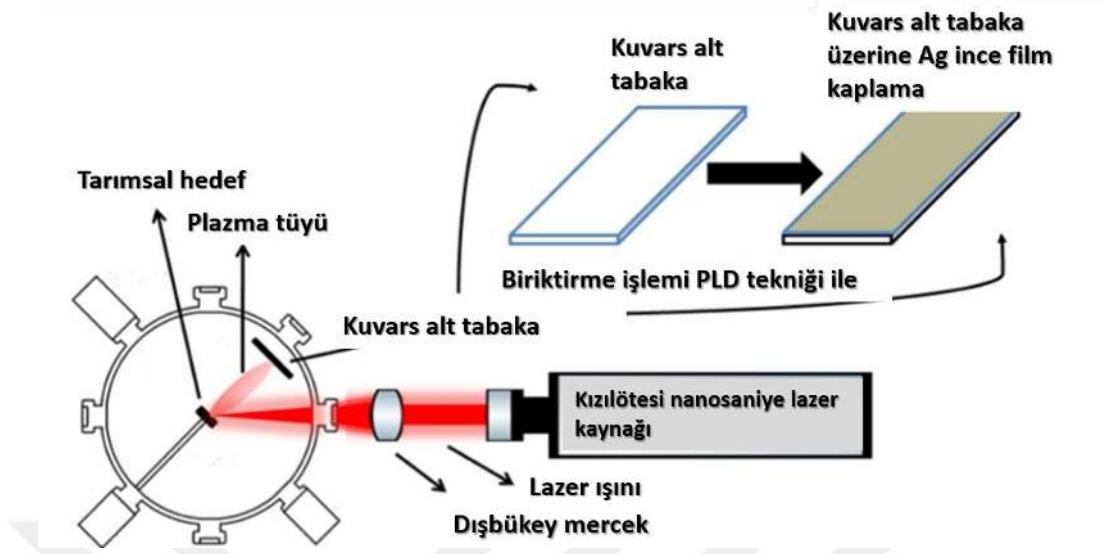
biriktirme lazeri kaynağı olarak kullanıldı. Biriktirme işlemi, oda sıcaklığında $4,5 \times 10^{-5}$ Pa'da boşaltılan vakum odasında gerçekleştirildi. Lazer, 50 cm odak uzaklığına sahip bir kuvars dışbükey mercek kullanılarak doğrudan plakanın hedef yüzeyine düşürüldü ve bu mercek, oda içindeki hedefe odaklandı ve lazer ablasyonu gerçekleştirdi. Ablasyona uğrayan nanopartiküller toplandı ve Şekil 2.1'de gösterildiği gibi hedefe 70 mm mesafede paralel tutulan incelenen alt tabakaya biriktirildi.

2.1.3 Karakterizasyon teknikleri

Sentezlenen ultra ince gümüş filmin fiziksel ve kimyasal özellikleri, karakterizasyonu ve tam tanımlama amacıyla çeşitli spektroskopik tekniklerle gerçekleştirildi. Ultraviyole-görünür emilim spektrumları (UV-Vis), UV-630 (Shimadzu) UV-VIS-NIR spektrofotometresi kullanılarak 200-800 nm dalga boyu bölgesinde ölçüldü. Numunelerin kristal yapısı, 10° ile 80° arasındaki 2θ değerleri için 4 dk-1 tarama hızıyla 30 kV ve 30 mA'da üretilen Cu K α radyasyonu ($\lambda = 0,154060$ nm) ile çalışan Japonya'daki Shimadzu 7000'in X-ışını (XRD) difraktometresi ile incelendi. Morfolojik özellikler, Çek Cumhuriyeti'nde üretilen Quanta FEG 250, FEI'nin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelendi.

2.1.4 Katalitik aktivite

Kuvars substrat örnekleri üzerine biriktirilen hazırlanmış ultra ince gümüş film, 100 μ L 0,1 M NaBH₄ ve 2,77 mL 0,4 mM 4-NP ile doldurulmuş kuvars küvete daldırılarak katalitik tabaka malzemesi olarak incelendi. Daha sonra, katalitik reaksiyon, UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak 400 nm'deki emilim zirvesinin yoğunluğundaki azalma kaydedilerek zamana bağlı olarak incelendi. Katalitik indirgeme, oda sıcaklığında sulu ortamda indirgeyici madde olarak fazla NaBH₄'te gerçekleştirildi.



Şekil 2.1 Ag kaplama prosesinin darbeli lazer biriktirme tekniği ile şematik diyagramı [39]

2.1.5 Sonuçlar ve tartışma

2.1.5.1 Yapısal çalışma

Hazırlanan gümüş ince filmin XRD difraktogramları Şekil 2.2'de gösterilmiştir. (111) düzlemine karşılık gelen $(2\theta) = 38^\circ$ 'de güçlü bir XRD difraksiyon tepesi ve ardından sırasıyla (200), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelen $(2\theta) = 44^\circ, 65^\circ$ ve 78° 'de üç tepe gösterir. Bu düzlem endeksleri, kübik (FCC) faz yapısına sahip önceki çalışmalarla (65–2871),[39] uyumludur. Bu gözleme göre, filmlerde bir safsızlık fazının olmadığını söyleyebiliriz. Ayrıca, kristalitlerin boyutunun hesaplanması Scherer formülü [40, 41] kullanılarak gerçekleştirildi: $D = 0,9 \lambda / \beta \cos\theta$, burada β , yarı maksimum yoğunlukta (radyan) ölçülen kırınım çizgisinin genişlemesidir ve λ , Cu K α X-ışınının dalga boyudur (1,5404 Å) [42, 43]. En yoğun tepe (111) düzlemi için kristalit boyutunun 16 nm olduğu bulundu. Bu nedenle, XRD desenleri, sentezlenen gümüş ince filmlerin nano-kristalin olduğunu tartışmasız bir şekilde örneklemektedir

2.1.5.2 Optik çalışma

Görsel değerlendirme yoluyla, Ag ince filmlerin görsel görünümü kahverengimsi renkte ortaya çıkmıştır. Şekil 2.3.a, oda sıcaklığında normalize edilmiş düzeltmeden sonra kuvars üzerine biriktirilen üretilmiş Ag ince filmin 300-800 nm dalga boyu

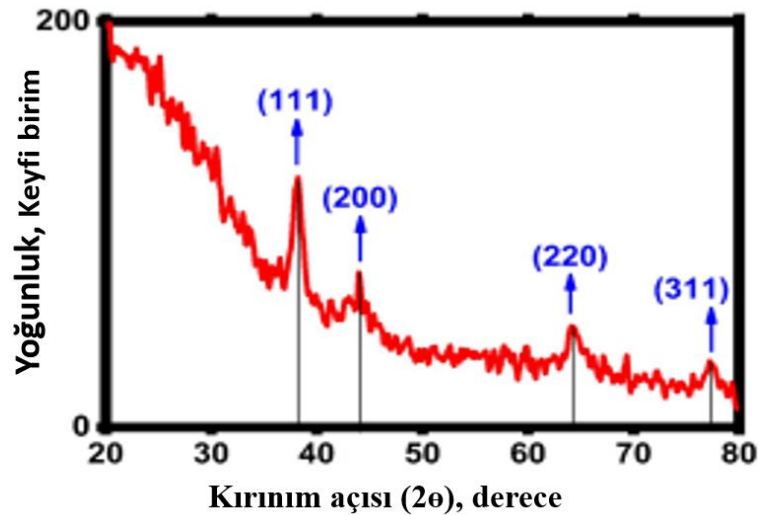
aralığındaki iletim spektrumlarını $T(\lambda)$ göstermektedir. Ortalama optik geçirgenlik T_{av} aşağıdaki gibi tanımlanabilir[44]:

$$T_{av} = \frac{\int [V(\lambda) + T(\lambda)] d\lambda}{\int V(\lambda) d\lambda} \quad (2.1)$$

Burada $V(\lambda)$ ışık spektral verimliliği ve $T(\lambda)$ film sisteminin ölçülen geçirgenliğidir. Filmin T değeri kalınlığına, hazırlama yöntemine ve kullanılan malzemelerin saflığına veya karıştırılmasına dayanır. Ag ince filmin geçirgenliğinin 370–770 nm görünür dalga boyunda görünür bölgede ortalama %90 optik geçirgenlik gösterdiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni daha az saçılmadır. Ayrıca, doğrudan ve dolaylı enerji bant aralığı Tauc ilişkisi kullanılarak hesaplanabilir [23, 45]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2.2)$$

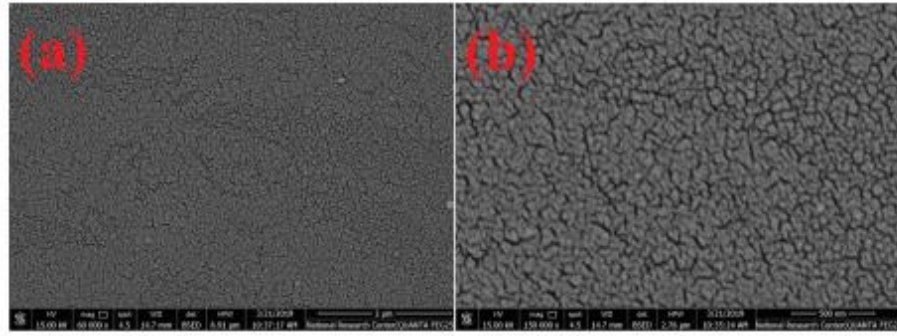
Burada α , geçirgenliğine ve kalınlığına dayalı katsayı absorbands, A , kalınlığına dayalı film sabiti, h , foton enerjisi, E_g , optik enerji bant aralığı ve ν frekanstır [46]. Bu ilişkideki (n) değeri, doğrudan geçiş durumunda 2 veya elektronik geçişin doğasına bağlı olarak valans bandı ile iletim bandı arasında gerçekleşen dolaylı geçiş durumunda $\frac{1}{2}$ olabilir [45]. Doğrudan ve dolaylı geçiş için enerji bant aralığının sırasıyla 5,5 eV ve 5,2 eV olduğu açıktır. Bu değerler, literatür araştırmasındaki önceki değerlerle oldukça uyumludur [19].



Şekil 2.2 Hazırlanan ultra ince Ag filminin XRD desenleri [19]

2.1.5.3 Morfolojik çalışma

PLD tekniğiyle üretilen gümüş ince filmin yüzey morfolojisi, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi FE-SEM ölçümleriyle karakterize edilir. Şekil 2.3a'daki Ag ince filminin SEM görüntüleri, yüzeyde eşit şekilde dağılmış ve düzensiz bir şekle sahip gümüş nanopartiküllerin küresel şeklini tasvir eder. Gümüş nanopartiküllerin dağılımı, düzleştirilmiş partikül düzenlemesine sahip sürekli olmayan Ag ince filmini tasvir eden Şekil 2.3b'de daha yüksek büyütmede açıkça elde edilmiştir. Bu şekilden, ortalama partikül boyutu yaklaşık 20,87 nm'dir.



Şekil 2.3 Hazırlanan ultra ince Ag filminin (a) düşük çözünürlükte ve (b) düşük çözünürlükte FE-SEM görüntüleri [47]

Nano-yapılı kolloidal malzemeler son yıllarda katalitik bozunma alanında çok fazla kullanıldı, ancak bu tür malzemelerde tehlikeli malzemeler içeren çözeltiden ayrılma veya üstesinden gelinmesi zorluğuna dayalı bir dezavantaj var [47].

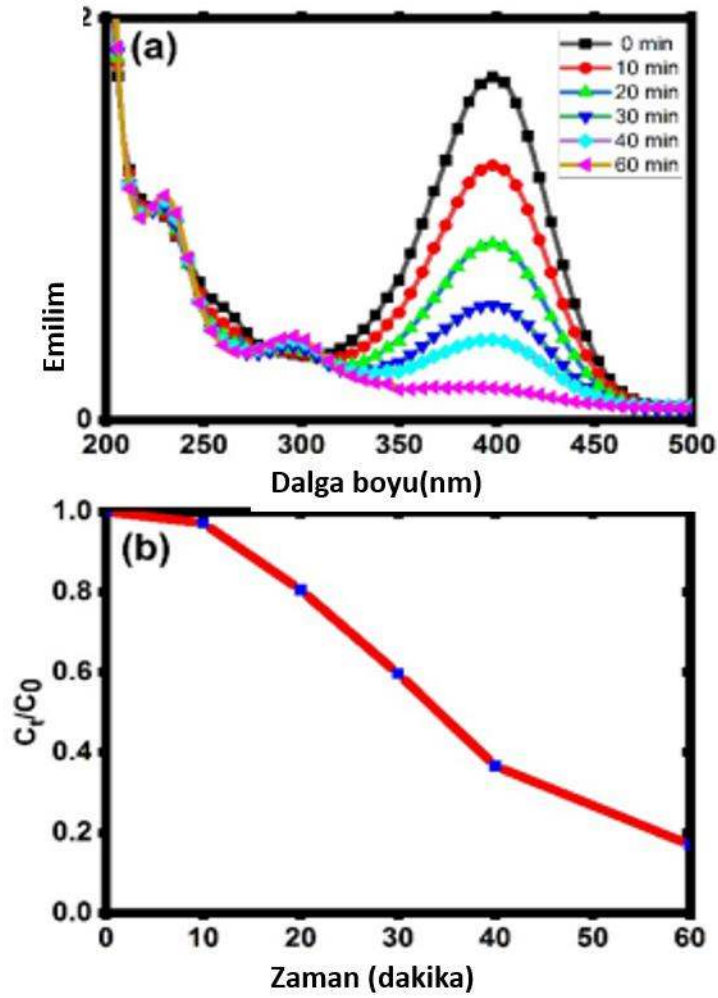
2.1.5.4 Nitrofenol

Daha önce belirtildiği gibi 314 nm ve 400 nm'de iki ana emilim karakteristik tepe noktasına sahip bir UV-görünür spektrum gösterdi ve bu emilim spektrumu, 4-nitrofenolat iyonunun oluşumuyla ilişkili olan NaBH₄'ün indirgeyici maddesi eklendikten sonra 403 nm'de sadece emilim tepe noktası üretmek için tamamen değiştirildi. Bu işlem çok uzun bir zaman alır ve 4-aminofenole dönüştürülmesi günlere ulaşabilir. Bu sırada, indirgeme işleminin süresini azaltma yeteneğini incelemek için ultra ince film formulu nanoyapılı gümüşün hazırlanan örneği eklendi. Kullanılan malzeme iyi bir katalitik malzemeyse, yüzeyi borohidrat kullanılarak aktif hidrojen türlerini adsorbe eder, o zaman katalitik malzemenin yüksek yüzey hacim oranı, 4-nitrofenolün daha kısa sürede indirgenmesine yardımcı olur. UV-görünür spektroskopisi ile, 4-nitrofenolün bozunma dinamiği, NaBH₄ ve hazırlanan numune

eklendikten sonra incelendi. Reaksiyonun 80 dakika sonra tamamlandığı gösterilmiştir (Şekil 2.4a). Reaksiyon hızı, Şekil 2.4b'de gösterildiği gibi, reaksiyon süresine göre absorpsiyon verilerinin (C_t/C_0) incelenmesiyle tespit edilebilir, burada C_0 ve C_t sırasıyla başlangıç aşamasındaki ve (t) zamandaki nitrofenolat iyonlarının konsantrasyonudur. Pseudo-birinci dereceden dinamiklere göre 0,02 olarak hesaplanır. Ayrıca, bozunma yüzdesi (%), $D = 1 - (\text{son konsantrasyon} / \text{başlangıç konsantrasyonu}) \times 100$, 60 dakika için %80'dir.

2.1.6 Sonuçlar

Bu makalede, su arıtma alanındaki uygulama olanaklarını genişleten film kalınlığı monitörünü kontrol ederek PLD tekniğiyle 300 nm'ye kadar ultra ince gümüş film sentezleme olasılığını araştırdık. Gümüşten bu kalınlık aralığı, 4-nitrofenolü parçalamak için katalitik bozunma alanında iyi bir performansa sahiptir. Burada, ultra ince gümüş film kızılötesi PLD tekniği ile başarıyla gerçekleştirildi. Bundan sonra, elde edilen ince film XRD, UV-görünür spektroskopisi ve SEM ile karakterize edildi. Daha sonra, elde edilen ince filmin 4-nitrofenolün indirgenmesinde katalitik davranış malzemesi olarak verimliliği incelendi. Bunun için, belirli bir kalınlık aralığına sahip ince film sentezlemek için PLD tekniğinin kullanılması, özellikle organik kirleticileri parçalamak için çeşitli katalitik ultra ince filmler yapmanın yolunu açabilir, özellikle kolloidal nanopartiküllerin ayrılması sorununu çözmeye yardımcı olur. Bu nedenle, gelecekteki perspektiflerde, farklı asil metal ve metal oksitler farklı kalınlık değerlerine sahip ince film olarak sentezlenecek ve her kalınlık değerindeki katalitik aktivitelerini bildirmek için 4-nitrofeole karşı katalitik etkinlikleri araştırılacaktır.



Şekil 2.4 4-NP'nin katalitik bozunumu için zamana bağlı UV-görünür bölge emilim spektrumları ve (b) Hazırlanan ultra ince Ag film ile 4-NP'nin indirgenmesi için reaksiyon süresinin C_t/C_0 fonksiyonu

2.2 Fotokatalitik Çalışmalar

Petrol rafinasyonu, petrokimya, temel ve ince organik ve inorganik sentezler katalitik teknolojilere dayanmaktadır. Endüstriyel olarak gelişmiş ülkelerde GSYİH'ya katkıları Heterojen katalizde en büyük "özellik ağırlık" ile %20–25 bu durumda yüksek teknoloji sentezin gerçekleştirilme olasılığı nedeniyle sürekli mod ve reaksiyon ürünlerinin ayrıştırılmasının kolaylığı katalizör [30, 48]. Modern katalitik kimya, sentetik problemlerle birlikte lemler, çevreyi koruma konusunda önemli bir görevi daha çözüyor mevcut endüstriyel profesyonelleri üzerindeki teknolojik, olumsuz etkiden

üretim, yardımcı programlar ve araçlar[49, 50]. Aynı zamanda her iki durumda da atık içermeyen yeni çevre dostu süreçlerin geliştirilmesi yeni tip yüksek verimli kataların üretimi için teknolojiler Listeler geçerliliğini koruyor.

En umut verici heterojen katalizör türleri çevre sorunlarının giderici Redoks işlemlerine dayalıdır [51, 52]. Fotokataliz geniş bir yelpazede; organik maddelerin ve boyaların bozunması da dahil olmak su ve hava kirleticileri, organik bileşiklerin dönüşümü ılımlı koşullar, antibakteriyel etki ve su yoluyla yakıt üretimi parçalanma ve karbondioksit geri kazanımını kapsar [35, 53]. Bu bağlamda, fotokatalitik sistemler belirli sosyal ve ekonomik kazanımlar elde etmiştir. Son yıllarda oldukça önem kazandı. Fotokatalitik yöntemlerin avantajları içerenler de dahil olmak üzere organik bileşiklerin oksidasyonu için su ve havanın arıtılmasıdır:

Hemen hemen her organik maddenin ve ayrıca CO, H₂S, HCN, NH₃, NO_x gibi birçok inorganik maddenin oksidasyon olasılığı ve diğerleri, ılımlı koşullar altında – oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında yapılabilir [54, 55].

İşletmelerden gelen atık suların organik kirleticilerinin ayrışma olasılığı ile ilişkili diğer yöntemlere kıyasla ekonomik avantajlar, bu maddelerin düşük konsantrasyonları durumunda bile kullanılabilirlik sağlar [56, 57].

Fotokatalitik oksidasyon yönteminin uygulanması, oksitleyici maddenin atmosferik oksijen olması nedeniyle ek reaktiflere ihtiyaç duymaz [56, 57].

Fotokatalitik malzemeler arasında özel bir yer, yarı iletken TiO₂ içeren nanokompozitler tarafından işgal edilmiştir [58, 59]. Buna dayalı kompozitler, Ti–O bağının kırılması, bir elektronun valans bandından iletkenlik bandına geçişi ve elektron-delik çiftlerinin oluşumuyla birlikte geri dönüşümlü bir UV kaynaklı reaksiyon $Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+}$ gerçekleştirebilir [60].

İletkenlik bandındaki serbest elektronlar iyi indirgeyici ajanlardır, valans bandındaki "delikler" güçlü oksidanlardır, bunlar atmosferik oksijen veya su buharı varlığında süperoksit-hidroksil radikallerinin oluşumuna yol açar. Sonuncular çeşitli organik maddelerin dönüşümünde, kirin, isin, toksik ilaçların, sigara dumanının, bakterilerin yok edilmesinde rol oynar ve su, hava veya yüzeylerde birikerek birçok mikroorganizmanın ölümüne neden olabilir [61].

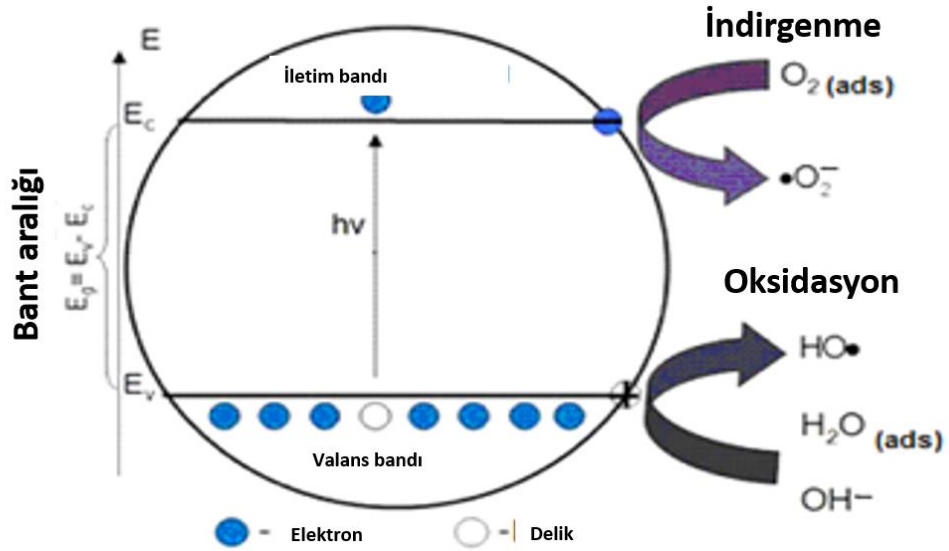
Titanyum dioksitin fotokatalitik aktivitesinin polimorfik modifikasyonuna, parçacık boyutuna ve bant aralığının 3,0 ila 3,3 eV arasında değiştiği bilinmektedir [62, 63].

Işık ışıması altında farklı kristal yapıların TiO_2 davranışındaki önemli farklılıklar, yarı iletken/elektrolit arayüzündeki uzay yük bölgesindeki bant aralığının eşit olmayan karakteriyle ilişkilidir. Elektron-delik çiftlerinin oluşum mekanizması literatürde ayrıntılı olarak açıklanmıştır [64, 65]. Son derece dağılmış toz anataz TiO_2 , yaygın olarak çalışılan inorganik çevre dostu fotokatalizörlerden biri olarak kabul edilir. Bazı çalışmalarda, anataza kıyasla daha aktif bir fotokatalistin anataz (%70–75) ve rutil (%30–25) karışımı olduğu belirtilmektedir [66].

Tüm avantajlarına rağmen titanyum dioksitin birkaç dezavantajı vardır:

- kuantum verimi %20'yi geçmez [67, 68];
- büyük parçacıklar tarafından ışık saçılması;
- yalnızca ultraviyole radyasyonun emilimi, bu da tüm kullanımları sınırlar, fotokatalitik süreçleri etkinleştirmek için güneş ışığının enerjisi [56, 57].

Titanyum dioksitin yapısına önemsiz miktarda aktif katkı maddelerinin sokulmasının, $\text{Ti}^{4++e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ reaksiyonunun kuantum veriminde artışa ve bunun kaymasına yol açabileceği bilinmektedir.



Şekil 2.5 UV ışığına maruz bırakıldığında bir TiO_2 partikülünde meydana gelen işlemler [56]

Emilim spektrumunu görünür dalga boyu aralığına dönüştürür ve bu da oksitin yüzey tabakasındaki elektron ve "deliklerin" konsantrasyonunda artışa katkıda bulunur [64]. TiO_2 'nin fotokatalitik özelliklerini iyileştirmenin seçeneklerinden biri, yüzeyinin Pt, Ag, Au, Pd, Ni, Cu ve Rh gibi çeşitli metallerin nanopartikülleri (NP'ler) ile modifiye

edilmesidir [69, 70]. Bu metallerin Fermi seviyeleri TiO_2 'ninkinden daha düşük olduğundan, UV ışığıyla fotouyarılan elektronlar TiO_2 'nin iletkenlik bandından yüzeyine biriken metal parçacıklara geçebilirken, fotoüretilmiş "delikler" TiO_2 'nin değerlik bandında kalır. Bu, elektronların ve deliklerin yeniden birleşme olasılığını önemli ölçüde azaltır ve bunun sonucunda yük taşıyıcılarının etkili bir şekilde ayrılması ve fotokatalitik aktivitede artış olur. Görünür radyasyonun kullanılması durumunda farklı bir resim gözlemlenir, yani, plazmon rezonanslarına (Ag – 400–430 nm veya Au – 519–540 nm) karşılık gelen bir dalga boyuna sahip ışık kuantalarını emen metal NP'ler, daha önce önerilen şemaya göre, uyarılmış bir durumun enerjisini (plazmon elektronları) titanyum dioksitin iletim bandına aktaracaktır [62, 71].

NP içeren katalizörlerin fotokatalitik aktivitesinin şu sırayla değiştiği bilinmektedir: $\text{Au/TiO}_2 > \text{Ag/TiO}_2 \geq \text{Pt/TiO}_2 > \text{TiO}_2$ [72]. Bu nedenle, en etkili yöntem titanyum dioksitin altın veya gümüş NP'lerle modifiye edildiği malzemelerin kullanılmasıdır. Nihai sonuç büyük ölçüde NP'lerin boyutuna ve titanyum oksit üzerine biriktirme yöntemine bağlıdır. Bunun çarpıcı bir örneği, M. Haruta'nın CO oksidasyon reaksiyonlarında TiO_2/Au katalizörlerinin incelenmesi üzerine çalışmasıdır [73]. Etanolün gaz fazı yoğunlaşması için TiO_2 üzerine biriktirilen Au (Ag) nanopartikülleri önemli bir rol oynar [74]. Katalizörde Au/Ag'nin varlığı, asetaldehit ve yoğunlaşma ürünlerinin oluşumuyla dehidrojenasyonu destekler [16]. Ayrıca, bu katalizörleri kullanarak, NO indirgeme reaksiyonları, CO_2 'nin CO'ya seçici hidrojenasyonu ve CO ve H_2 'nin oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmek mümkündür [75, 76]. Me/TiO_2 katalizörleri, görünür ışığa maruz bırakıldığında bile tartrazinin fotodegradasyon reaksiyonunda yüksek bir fotokatalitik aktivite gösterdi. [77]'in yazarları, bir asil metal tuzu çözeltisine daldırılmış bir TiO_2 filmini bir elektron ışınıyla ısınlıyarak bir fotokatalizör elde ettiler. $\text{TiO}_2/\text{NP'lerin}$ - Ag, Pt, Pd - serisinden varlığında görünür ışık ısınlaması üzerine metil turuncunun oksidasyon hızının, saf TiO_2 'den önemli ölçüde daha yüksek olduğu gösterildi. $\text{TiO}_2/\text{Au'nun}$ (Ag) bir fotokatalizör olarak kullanılması, görünür ışık radyasyonunun etkisi altında suyun ve havanın arıtılmasını mümkün kılar [77]. Ancak, TiO_2 yapısındaki bazı safsızlıkların varlığının fotokatalitik aktivitesini olumsuz yönde etkileyebileceği unutulmamalıdır [78]. Böylece metal iyonları ayrıca elektronlar ve "delikler" için rekombinasyon merkezleri olarak hizmet edebilir ve fotokatalistin genel aktivitesini azaltabilir [79].

TiO₂'yi modifiye etmek için mevcut birçok yöntem çok fazla enerji gerektirir, örneğin, TiO₂ ve diğer maddelerin vakumda yüksek sıcaklıkta püskürtülmesi. Örneğin, Cu₂O-Ag nanopartikülleri hidrotermal yöntemle TiO₂ nanotüpleri üzerine biriktirildi[80]. Dong ve ortak yazarlar, azotla katkılanmış TiO₂ nanotüpleri üzerine Ag nanopartikülleri biriktirmek için atmosferik basınçta bir dielektrik bariyer deşarjının soğuk plazma işlemini kullandılar[80]. Bu yöntem, herhangi bir kirletici ve biyolojik olarak tehlikeli indirgeyici kimyasal kullanılmadan çevre dostu ve etkilidir.[70]'de, asil metallerin (Me/TiO₂, Me = Ag, Au ve Pt) parçacıklarıyla (1 ağırlıkça) katkılanmış TiO₂ nanopartiküllerinin sentezi sol-jel yöntemi ile önerildi. Titanyum dioksitin yüzeyini altın veya gümüş nanopartiküllerle değiştirmek için alternatif bir yöntem, metal hedefin güçlü bir darbeli periyodik lazerin etkisi altında aşındırıldığı lazer elektro-dispersiyonudur[39, 81]. Son zamanlarda, titanyum dioksit üzerine altın veya gümüş nanopartiküllerin birikmesinin, öncünün sulu bir çözeltisine sokulduğunda meydana geldiği ve daha sonra indirgendiği çalışmalar da yapılmıştır[65]. Ancak, bu yöntemde elde edilen metal partiküllerinin boyutunu kontrol etmenin zor olduğu belirtilmelidir. Makalede[77], bir asil metal tuzu çözeltisine daldırılmış bir TiO₂ filminin bir elektron ışınıyla ışınlanmasıyla bir fotokatalizör elde edilmiştir.

Verilen örneklerden de görülebileceği gibi, şu anda kullanılan Titanyum dioksiti nanopartiküllerle modifiye etme yöntemleri oldukça zahmetlidir, bunların hiçbiri hazırlamanın basitliğini, nanopartiküllerin malzeme içindeki dağılımının tekdüzeliğini ve buna bağlı olarak fotokatalitik aktivitenin tüm rezervini bir araya getirmez. Bu bağlamda, çeşitli metallerin NP'lerinin TiO₂ anataz polimorfik modifikasyonunun modifikasyonu için zahmetsiz yöntemlerin geliştirilmesi aciliyetini korumaktadır. Şu anda, örneğin sitrat yöntemi veya elektron ışını ışınlaması ile herhangi bir dengeleyicinin yokluğunda titanyum dioksitin sulu dispersiyonunda asil metal nanopartikülleri elde etmek için yöntemler geliştirilmektedir [77, 82]. Metal nanopartiküllerin oluşumu sırasında H₂AuCl₄ veya AgNO₃ içeren titanyum dioksit sulu süspansiyonunda bir dengeleyicinin olmaması, hem TiO₂ partiküllerinin hem de metal NP'lerinin aglomerasyonuna neden olabilir. Bununla birlikte, NP'lerin sadece TiO₂ yüzeyinde değil, aynı zamanda doğrudan çökeltilmesi de yazarlar tarafından açıklanan bir stabilizatörün olmadığı yöntemlerde mümkündür.

Bu çalışmanın amacı, NP'lerin bir polimer taşıyıcısı olan kitosan kullanılarak TiO_2 yüzeyinde Au ve Ag nanopartiküllerinin biriktirilmesi için bir yöntem geliştirmek ve elde edilen sistemlerin, sudaki organik kirliliklerin taklitçisi olan metilen mavisi ve para-nitrofenolün ayrışma reaksiyonlarında fotokatalitik aktivitesini incelemektir.

TiO_2/Au ve TiO_2/Ag kompozitlerinin kitosanın varlığında elde edilmesinin avantajları, çift işlevi yerine getirebilme yeteneğidir:

– kitosan hem oluşturulmuş metal nanopartiküllerin hem de titanyum dioksitin bir dengeleyicisidir ve hacimde düzgün dağılımlarını ve yüksek dağılımlarını sağlar.

– kitosanın hafif koşullar altında ($30\text{--}40^\circ\text{C}$ sıcaklıkta) fermentasyonla yıkıma uğrama yeteneği nedeniyle, TiO_2 partikülleri ile altın veya gümüş nanopartikülleri arasındaki koruyucu tabaka yıkılır. Bu, ikincisinin oksit yüzeyinde etkili bir şekilde birikmesine ve yüzeylerinin doğrudan temas etmesine yol açabilir; bu, kompozitlerin fotokatalitik özelliklerinin etkinleştirilmesi açısından önemlidir.

2.2.1 Deneysel kısım

2.2.1.1 Toz TiO_2 'nin modifikasyonu

Anataz polimorfik modifikasyonlu titanyum dioksit TiO_2 kullandık (KRONOS TITAN GmbH & Co. OHG (Almanya) firmasından KRONOS 1001 marka, $\rho=4.05\text{g/cm}^3$, ortalama parçacık boyutu $2.1\pm0.2\mu\text{m}$). Analitik saflıktaki gümüş nitrat (Sibproekt; AgNO_3 içeriği en az %99.8) gümüş NP'lerinin oluşumu için bir öncüydü ve kloroaurik asit (JSC Aurat, altın içeriği %48–50) altın NP'leri içindi. Yengeç kabuklarından elde edilen molekül ağırlığı 1×10^5 ve deasetilasyon derecesi %80 olan Kitosan (KTS) (JSC "Bioprogress", Moskova, Rusya, KTS'deki minerallerin kütle kesri %0,1'i, nem %6'yı, çözünmeyen maddeler %0,1'i geçmemiştir) metal NP'lerin oluşumunda polimer stabilizatör olarak kullanılmıştır.

CTS'nin (asetik asit (AA), kimyasal olarak saf sınıf) sulu asetik asit çözeltilerini hazırladık ve bunlara hesaplanan miktarda NP öncülleri eklendi. Kitosana stabilize edilmiş metal nanodispersiyonlar, NP öncülleri AgNO_3 ve HAuCl_4 içeren polisakkarit çözeltilerinin UV ışınlanmasıyla elde edildi. UV ışığının kaynağı, 27 cm mesafede 1500 mW/m^2 güce sahip yüksek basınçlı ark deşarj tüplü cıva lambası “DRT-240”

lambasıydı. 2 saat içinde, NP oluşum sürecinin sonundan sonra, dispersiyona toz TiO₂ eklendi.

Titanyum dioksit üzerindeki NP'leri izole etmek ve çökeltmek için, stabilizatör polimerinin enzimatik yıkımı, kitosan hidrolizinin bir enzimi olan kitosanaz kullanılarak gerçekleştirildi; bu enzim, önce onu oligosakkaritlere ve en sonunda da glukozamine (Sigma Aldrich, gram başına aktivite 10 birim) ayırır. Daha önce, 50 mg kitosanaz, suda 6 ml %50 ağırlıkta gliserin çözeltisinde çözülüyordu.

Böylece, çeşitli dopant HAuCl₄ ve AgNO₃ ve TiO₂ konsantrasyonlarında NP'lerin oluşumundan sonra ve stabilizatör polimerinin minimum konsantrasyonunda, Metal NP'ler oksit yüzeyine tamamen biriktirilir.

2.2.1.2 Optik spektroskopi

UV ve görünür dalga boyu aralığındaki spektrumlar bir SHIMADZU spektrofotometre, model UV-1650PC üzerinde kaydedildi. Tarama aralıkları 190 ila 1100 nm arasındadır.

2.2.1.3 Taramalı elektron mikroskobu

Toz numune morfolojisi, yaklaşık 5 nm'lik elektron prob çapı, 0,5 nA'nın altında prob akımı ve 20 kV çalışma voltajı ile JSM-IT300LV (JEOL) üzerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edildi. Numune yüzey topografisinin incelenmesi, düşük enerjili ikincil elektronlar ve yüksek vakum modunda geri saçılmış elektronlar kullanılarak gerçekleştirildi. Elemental kompozisyonun araştırılması, X-MaxN 20 (Oxford Instruments) dedektörü ile enerji dağılımlı X-ışını mikroanalizi (EDX) yöntemi ile gerçekleştirildi.

2.2.1.4 Toz X-ışını kırınımı (XRD) analizi

Toz X-ışını kırınımı (XRD) analizi, Cu-K α radyasyonu için Ni filtresiyle donatılmış bir Shimadzu XRD-6100 difraktometresi üzerinde gerçekleştirildi ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) (2θ aralığı 10–60°, 2°/dak).

2.2.1.5 Yaygın yansıma spektrumları

Polikristalin numunelerin yaygın yansıma spektrumları, halojen lamba (2–4.5eV), monokromatör, monokromatik ışın profili şekillendirme sistemi, entegre küre ve fotoçoğaltıcı içeren optik şema ile elde edilmiştir. Pelet haline getirilen numuneler, ışınlayan ışığa dik entegre bir küreye yerleştirilmiştir. Dedektör, küre girişi ile numune

arasındaki çizgiye göre 90° altına yerleştirilmiştir. Bant aralığı, Kubelka–Munk fonksiyonu $F(R_\infty)$ kullanılarak belirlenir [64]:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)}{(2R_\infty)} = \frac{K}{S} \quad (2.3)$$

burada $R_\infty = \frac{\text{Örnek}}{\text{İstandart}}$ – bağıl dağınık yansıma; k – emilim katsayısı; s – saçılma katsayısı.

Kubelka–Munk fonksiyonu $F(R_\infty)$ emilim katsayısı α ile orantılıdır:

$$(\alpha h\nu)^2 = c'(h\nu - E_g) \quad (2.4)$$

burada ν – frekans, h – Plank sabiti, C' – orantılı katsayı. $F((R_\infty))^2 = f(h\nu)$ grafiğinin doğrusal kısmının apsisle buluşan ekstrapolasyon noktası, malzemenin bant aralığı enerjisi E_g değerini verecektir.

2.2.1.6 Fotokatalitik aktivitenin incelenmesi

Elde edilen numunelerin fotokatalitik özellikleri, Rusya Bilimler Akademisi Organometalik Kimya Enstitüsü'nde ışığa maruz bırakıldığında sulu çözeltilerde sentezlenen metilen mavisi (MB) (analiz için temiz) ve para-nitrofenolün (p-NP) ayrışma reaksiyonlarında incelendi. Bunun için, MB ve p-NP'nin damıtılmış sudaki çözeltileri hazırlandı. Maddelerin konsantrasyonları sırasıyla 6,25 ve 0,033 mmol/l idi. Ayrışma hücreleri 0,02 g fotokatalizör numunesi ve 20 ml MB veya p-NP çözeltileriyle dolduruldu.

Kuvars veya silikat camla kaplı hücreler, adsorpsiyon-desorpsiyon dengesini oluşturmak için 30 dakika karanlıkta tutuldu. Adsorpsiyon-desorpsiyon denge periyodunun süresi spektrofotometrik yöntemle ("Shimadzu UV-1650PC") belirlendi (Spektrofotometre). Çözeltinin spektrumu her 5 dakikada bir kaydedildi. Toz yüzeyindeki MB veya p-NP adsorpsiyonunun, MB (660 nm dalga boyunda) ve p-NP (400 nm dalga boyunda) karakteristik emilim bantlarının yoğunluğu azalırsa gerçekleştiğini varsaydık. Sistemin ışık olmadan 30 dakika karıştırılmasından sonra, metilen mavisi ve para-nitrofenol bantlarının emiliminin değişmediği bulundu. MB veya p-NP sulu çözeltileri yüksek basınçlı ark deşarj tüplü cıva lambası "DTR-240"

UV lambasının (güç 1600 mW/m², 27 cm mesafede, en yoğun emisyon bantları 313 nm, 330 nm, 366 nm idi) veya görünür ışık kaynağının altına yerleştirildi - beyaz 30 W LED ve atmosferik basınçta ve 30°C'de sürekli karıştırılarak ışınladı. Her 30 dakikalık ışınlamadan sonra, MB ve p-PN çözeltilerinin spektrumları ayrışmalarını kontrol etmek için kaydedildi. İşlemin sonunda, her bir madde için belirli bir dalga boyundaki MB ve p-PN çözeltilerinin konsantrasyonundaki değişimin ışınlama zamanına olan bağımlılıkları çizildi: $C/C_0 = f(t)$ (C mevcut konsantrasyon, mmol/l, C₀ maddenin başlangıç çözeltisinin konsantrasyonu, mmol/l).

2.2.1.7 Sonuçlar ve tartışmalar

Metal nanopartiküllerle titanyum dioksitin yüzey modifikasyonu

TiO₂ yüzeyini altın ve gümüş nanopartiküllerle modifiye etmek için pratik kullanım olasılığı açısından umut vadeden bir yöntem, bunların yerinde oluşturulması ve ardından titanyum dioksit partikülleri üzerine biriktirilmesidir; bu da ürünlerin safsızlıklardan temizlenmesi ihtiyacını ortadan kaldırır. İşlem iki aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada, daha önce geliştirilen yöntemimize göre[65] ek olarak eklenen stabilizatörler ve indirgeyici maddeler olmadan öncüllerin - HAuCl₄ veya AgNO₃ - UV indirgenmesi sırasında kitosanın sulu asetik asit çözeltilerinde altın veya gümüş NP'leri oluşturuldu. Koşullar, sabitleyici polimerin minimum konsantrasyonunda çözeltideki maksimum NP içeriğini sağlamak için önceden seçildi. Bunu yapmak için, kitosan ve öncüllerin konsantrasyonları arasındaki çeşitli oranlar araştırıldı ve bunun sonucunda aşağıdaki çözelti bileşimi seçildi - kitosan kütle içeriği %3 ağırlıkça, AA - %1,5 ağırlıkça, çözeltilerdeki HAuCl₄ veya AgNO₃ konsantrasyonu - kuru polimerin ağırlığına göre sırasıyla %3,5 ağırlıkça ve %2 ağırlıkça. Bileşenlerin bu oranı en uygun olabilir çünkü bu durumda tüm kitosan makromolekülleri nanopartiküllerin stabilizasyonunda yer alır. Üzerlerine polisakkarit makromoleküllerinin adsorpsiyonu ve serbest kitosan olmaması nedeniyle bir CTS-NP kompleksinin oluşumu ince tabaka kromatografisi sırasında tek bir noktanın varlığıyla gösterildi.

İkinci aşamada, anataz polimorfik modifikasyonunun toz titanyum dioksiti, CTS ile stabilize edilmiş altın veya gümüş nanopartiküllerinin kolloidal bir çözeltisinde dağıtıldı. CTS çözeltilerinde Ag veya Au NP'lerinin oluşumu, spektrofotometrik

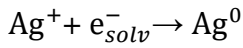
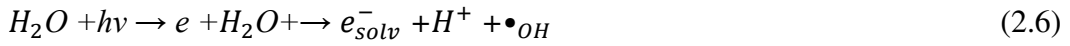
olarak izlendi. Altın ve gümüş NP'lerinin karakteristiği olan $\lambda=500-550\text{nm}$ ve $\lambda=390-430\text{ nm}$ 'deki yüzey plazmon rezonans (SPR) bandının görünümü ve büyümesidir.

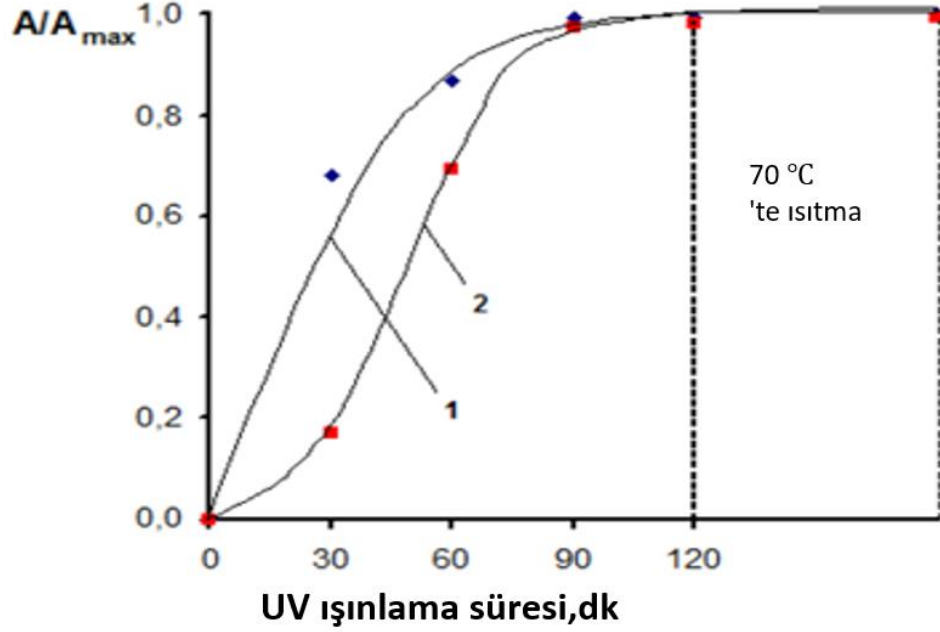
Deneyssel olarak, tüm durumlarda SPR'ye karşılık gelen absorpsiyon bandı maksimumunun yoğunluğunun 120 dakikalık ışınlamadan sonra sabit bir değere ulaştığı ve bunun NP'lerin oluşum sürecinin tamamlandığını gösterdiği bulunmuştur. Gümüş nitrat durumunda, NP'lere dönüşümünün tamamlandığı, dispersiyon bir hidroklorik asit çözeltisi ile işlendiğinde AgCl çökeltisinin yokluğu ile doğrulanmıştır. Optik spektroskopi verilerine dayanarak, nano parçacıkların SPR'sinin maksimumunun optik yoğunluğundaki değişimin UV ışınlama zamanına olan bağımlılıkları çizilmiştir (Şekil 3).

HAuCl₄'ün UV azaltımı mekanizması, Shulpin ve diğer yazarlar tarafından hidrokarbonların fotokimyasal klorlanması düşünüldüğünde önerilmiştir[65] ve birkaç aşamaya sahiptir. Genel süreç aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Yazarlar[51] tarafından AgNO₃'ün sulu çözeltilerine UV maruziyeti altında gümüş NP'lerinin oluşumuna yönelik bir şema önerildi:

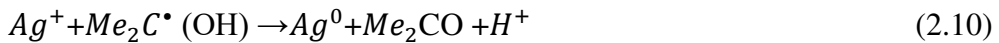
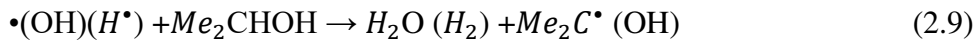




Şekil 2.6 %1,5 ağırlıkta AA içeren ve %2 ağırlıkta AgNO₃ veya %3,5 ağırlıkta HAuCl₄ içeren %3 ağırlıkta CTS çözeltilerinde uv kaynaklı gümüş (1) ve altın (2) NP'lerinin oluşumu sırasında dalga boyundaki optik yoğunluktaki bağıl değişim (deneysel verilerin üç katına çıkarılmasından sonra deney hatası %3'tü).



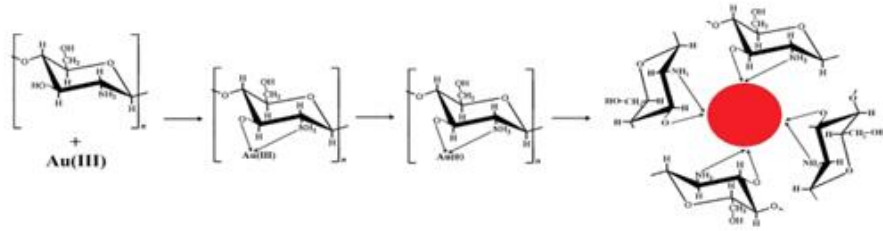
Reaksiyon ortamında alkollerin varlığında, metal iyonlarının indirgeyici ajanları olan organik radikallerin oluşumunun ikincil bir süreci mümkündür, örneğin:



Çözeltideki CTS makromolekülleri, polisakkarit birimi β -D-glukozaminin protonlanmış NH₃⁺ ve protonlanmamış NH₂ gruplarının yüzeylerine adsorpsiyonu nedeniyle NP'lerin oldukça etkili bir dengeleyicisi olarak işlev görür[83]. Şekil 4, kitosanın protonlanmış amino grupları ile AuCl₄ iyonları arasında bir iyon çifti

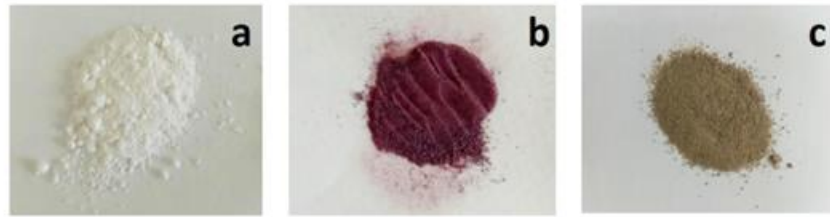
oluşumu nedeniyle Au^{3+} iyonlarının ve altın NP'lerinin kitosan makromolekülleriyle etkileşiminin bir diyagramını gösterir[84, 85].

Yukarıdaki koşullar altında elde edilen altın ve gümüş nanopartiküllerinin boyutlarını belirlemek için SAXS (Hecus S3-MICRO küçük açılı X-ışını difraktometresi) yöntemi kullanıldı. Altın NP'lerinin ortalama çapının $5,0 \pm 0,1$ nm, gümüşün ise $22,0 \pm 0,25$ nm olduğu ve nispeten dar bir boyut dağılımıyla karakterize edildiği belirlendi.



Şekil 2.7 Kitosan makromolekülleri tarafından altın NP'lerinin stabilizasyon şeması

Çözeltiler santrifüjleme ile ayrıldı ve bir çalkalayıcıda damıtılmış su ile nötr pH değerine kadar tekrar tekrar işlendi, vakumlu bir fırında sabit ağırlığa kadar kurutuldu ve bir akik havanda öğütüldü (Şekil 6).



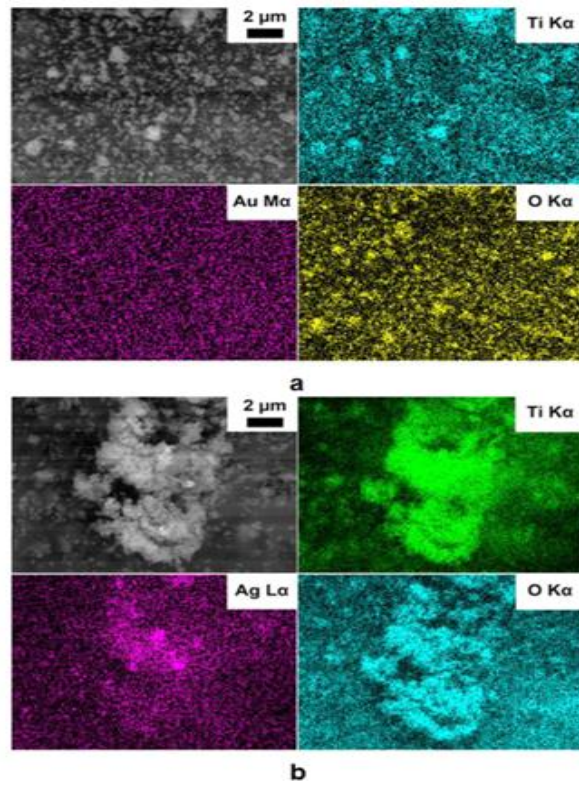
Şekil 2.8 Ticari TiO_2 (a)/ Au (b) TiO_2/Ag (c) tozlarının fotoğrafları

TiO₂, TiO₂/Au ve TiO₂/Ag tozlarının morfolojisi, bileşimi ve faz incelemesi

Yapısal karakterizasyon bir XRD analizi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Toz kırınım desenleri tek anatazın Analiz edilen tüm örneklerde TiO_2 kristal formdadır. Kırınım tepeleri, nano boyutlu parçacıkların varlığıyla ilişkili olan yarı genişlikte hafif bir genişlemeye sahiptir[86, 87].

EDX sonuçları elde edilen TiO_2 , TiO_2/Au ve TiO_2/Ag örneklerinde herhangi bir safsızlık göstermedi. Başlangıçtaki TiO_2 toz bileşimi %65,4at (K α , O) ve %34,6at (K α ,

Ti) olup, yöntem duyarlılığının $\sim 0,1\text{at}\%$ sınırlarında stokiyometrik olarak karşılık gelir. TiO_2/Au ve TiO_2/Ag tozlarının yüzeyinin EDX element haritaları Au ve Ag varlığını doğrular (Şekil 9). Ayrıca, geri saçılmış elektron dedektörü (BED) kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri, kontrastı atom numarasına göre göstermeyi sağlar, bu nedenle TiO_2/Au ve TiO_2/Ag yüzeyindeki ışık noktaları Au ve Ag nanopartiküllerine atfedilebilir



Şekil 2.9 Nanokompozitler TiO_2/Au (a) and TiO_2/Ag (b)'nin arka koltuk elektron dedektörü (BED) ve EDX element haritalaması ile elde edilen SEM görüntüleri

TiO'nun veya gümüş NP'lerin fotokatalitik özelliklerinin araştırılması Fotokat

Başlangıcın fotokatalitik özellikleri TiO_2 ve modifiye edilmiş formları, UV ve görünür ışığın etkisi altında sulu çözeltilerde MB ve p-NP'nin ayrışma reaksiyonlarında incelendi. Bunun için, damıtılmış suda MB ve p-NP çözeltileri hazırlandı. Nesnelerin seçilmesinin nedeni, bunların ilgili endüstrilerin yaygın atık su kirleticileri olmaları ve biyolojik olarak parçalanmayan maddeler olmalarıdır. Bu nedenle, MB tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır[88]. Ek olarak, metilen mavisi titanyum

dioksitin fotokatalitik özelliklerini incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır[89, 90].

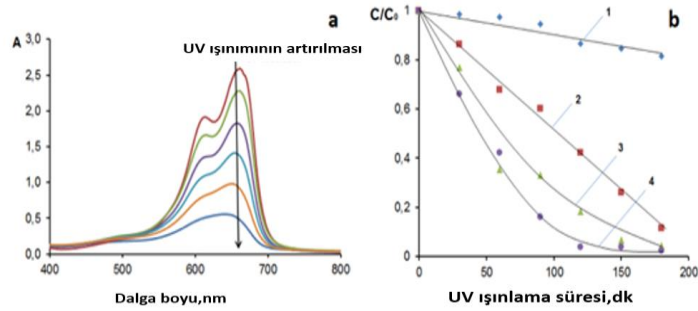
Dünya Çevre Örgütü'ne göre nitrofenol, boyalar, ilaçlar, mantar ilaçları, böcek ilaçları ve herbisitlerin üretimi sırasında oluşan 114 tehlikeli, biyolojik ve kimyasal olarak kararlı atık su kirleticisinden biridir [91]. Sudaki maksimum izin verilen konsantrasyonu yalnızca 20 µ g/l'dir. Hayvan çalışmaları, p-NP'nin vücutta çeşitli toksik etkilere neden olabileceğini göstermiştir: gözlerde, ciltte ve solunum yollarında tahriş ve iltihaplanma, siyanoz, kafa karışıklığı, bilinç kaybı, karın ağrısı ve kusma ve kan hastalıklarına yol açabilir[92]. Bu nedenle, nitrofenollerden su arıtımı için etkili bir teknolojinin geliştirilmesi için yeni malzemeler elde etmek bilim camiası için önemli bir ilgi alanıdır. Şu anda, nitrofenolün fotokatalitik ayrışması üzerine yapılan araştırmaların sayısı dardır[77, 93].

MB ve p-NP'nin sulu çözeltilerde toz fotokatalizörlerin katılımıyla ayrışma süreci, MB durumunda 660 nm dalga boyunda ve p-NP durumunda 318 ve 400 nm dalga boylarında emilim bandının yoğunluğundaki azalma ile spektrofotometrik olarak izlendi (Şekil 11(a) ve 12(a)). Kalibrasyon grafikleri kullanılarak yapılan optik spektroskopi verilerine göre, çözeltideki maddenin bağıl konsantrasyonundaki değişimin ışınlama süresine olan bağımlılıkları çizildi (Şekil 11(b) ve 12(b)).

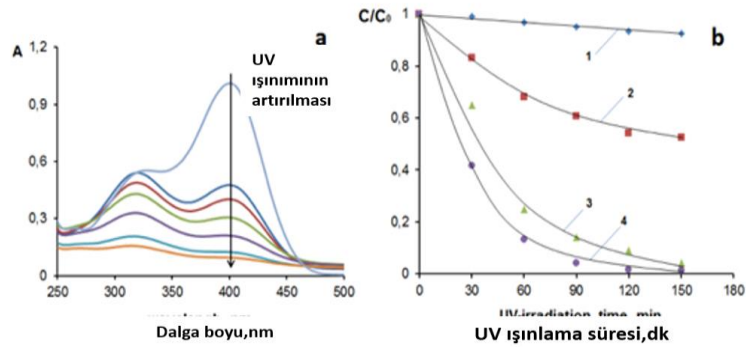
Şekil 11 ve 12, tüm malzemelerin yüksek fotokatalitik aktivite sergilediğini göstermektedir. Katalizörlerin yokluğunda UV ışınlaması altında MB, konsantrasyonunda sadece küçük bir değişiklik kanıtlandığı gibi pratik olarak parçalanmaz. Au (Ag) NP'leri ile doplanmış titanyum dioksit numunelerinin fotokatalitik aktivitesi, saf TiO₂'nin (anataz) aktivitesinden daha yüksektir. Bu nedenle, TiO₂ (anataz) kullanıldığında, boyanın yaklaşık %55'i 150 dakikada parçalanırken, TiO₂/Au (Ag) kullanıldığında, MB dönüşümü ~%90'dır. En iyi sonuçlar, yüzeyinde Ag NP'lerinin biriktirildiği bir TiO₂ numunesi ile gösterilmiştir.

NPs-modifiye TiO₂ kullanılarak p-NP'nin ayrışma reaksiyonunda önemli sonuçlar elde edilmiştir. UV ışınlaması altında çözeltideki p-PN konsantrasyonu neredeyse hiç değişmez Katalizörlerin yokluğunda (Şekil 12). Maksimum p-NP dönüşümü, NP'li TiO₂ tozları kullanıldığında gözlemlenir - Au NP'li numune, Ag'li numuneden biraz daha aktiftir. İlk durumda, p-PN'nin neredeyse tamamen ayrışması p-NP, ~ 2 saatlik UV ışınlamasından sonra ve ikincisinde 2,5 saatte gözlemlenir. Her iki durumda da,

modifiye edilmiş titanyum dioksitin katalitik aktivitesi, maksimum p-NP dönüşümü %50'yi aşmadığında, başlangıçtaki TiO_2 kullanıldığında olduğundan önemli ölçüde daha yüksektir. Fotokatalizörler, UV ışınlaması altında ikinci kullanımda yüksek aktivitelerini korurlar, ancak organik maddelerin maksimum ayrışma derinliği %90'dan %85'e hafifçe düşer.



Şekil 2.10 a) Katalizörlerin varlığında UV ışınlaması altında MB sulu çözelti spektrumunda tipik değişim; b) UV ışınlaması altında MB'nin sulu çözeltisinin konsantrasyonundaki bağlı değişim: eğri 1 – "donuk deney", eğri 2 – toz TiO_2 (anataz), eğri 3 – TiO_2/Au fotokatalizör örneği, eğri 4 – TiO_2/Ag fotokatalizör örneği (deneysel hata, deneysel verilerin üç katına çıkarılmasından sonra %5 idi) [77]



Şekil 2.11 a) Katalizörlerin varlığında UV ışınlaması altında p-NP sulu çözelti spektrumunda tipik değişim; b) UV ışınlaması altında p-NP'nin sulu bir çözeltisinin konsantrasyonunda bağlı değişim: eğri 1 – "donuk deney", eğri 2 – toz TiO_2 (anataz), eğri 3 – bir TiO_2/Ag fotokatalizörünün bir örneği, eğri 4 – bir TiO_2/Au fotokatalizörünün bir örneği (deneysel hata, deneysel verilerin üç katına çıkarılmasından sonra %5 idi) [77]

2.3 Plazmonik Nanopartiküller

Plazmonik nanopartiküller (P-NP'ler) son yirmi yılda çeşitli bilim grupları tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Soy metal nanopartikülleri (NP'ler) ışıkla etkileşime girdiğinde, metal yüzeyindeki serbest elektronlar salınım yapmaya zorlanır ve belirli bir dalga boyunda yüzey plazmon rezonansı (SPR) meydana gelir. Bu muazzam optik fenomen çok hassas bir süreçtir ve NP'lerin boyutuna, şekline ve çevresine bağlıdır. Küçük boyutları, yüksek yüzey alanı/hacim oranı ve güçlü emilim katsayılarıyla dikkat çeken NP'ler analitik kimyada büyük ilgi görmektedir[77]. NP'lere dayalı metal analitik teknikleri, yüksek hassasiyetleri, geniş doğrusal aralıkları ve basit yapıları nedeniyle klinik, eczacılık, çevre ve gıda güvenliği alanlarında giderek daha önemli hale gelmiş ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, metal nanoyapılar, yığın muadillerine kıyasla birçok benzersiz özellikleri ve işlevleri nedeniyle hem temel hem de teknolojik olarak büyük ilgi görmektedir. NP'lerin en önemli yönlerinden biri optik özellikleridir. Nanoölçekli gümüş ve altın gibi birçok metal yapı, yığın yapılarına kıyasla spektrumdaki optik Vis bölgesinde güçlü emilim gösterir. Au ve Ag elementlerinin emilim zirveleri sırasıyla yaklaşık 530 ve 400 nm'dir. Nanoölçekli metal parçacıklarının bu optik özellikleri çeşitli parametrelere bağlıdır. boyutları[94], şekli[95], metalin bileşimi[94] ve parçacıkların çevre ortamı[96, 97] gibi. Plazmonik metal nanoyapıların optik özellikleri temeldir; bu nedenle son yıllarda birçok araştırma grubunun çok güçlü ilgisini çekmişlerdir[98]. NP'lerin emilim zirvesinin dalga boyu (renk) pozisyonundaki değişiklikler, şekil, boyut dağılımı ve ortamdaki değişikliklerden kaynaklanır ve bu maddeler spektrumda inorganik kromoforlar olarak görünür bölgeden yakın kızılötesi bölgelere geçişlerine neden olur. Bu şekilde araştırmacılar, metal nanoyapıların optik sensörler ve görüntüleme araçları olarak çeşitli uygulamalarını incelemişlerdir[51, 99]. Örneğin, günümüzde nanomalzemelerin optik sensörler olarak uygulanması, suda Escherichia coli varlığı gibi biyolojik safsızlıkları tespit etmek için mükemmel bir aday olarak kabul edilmektedir[100, 101]. P NP'leri sensör olarak kullanmanın nedeni, sinyalleri çok iyi bir şekilde yükseltme kabiliyetleridir. Soy metaller, özellikle altın (Au) ve gümüş (Ag) NP'leri benzersiz ve ayarlanabilir plazmonik rezonans özellikleri gösterir. Bu metal nano yapıların boyutu, şekli ve yerel ortama tepkisi kontrol edilebilir ve dalga boyundaki değişiklikler Yerelleştirilmiş Yüzey Plazmon Rezonansı (LSPR) piklerindeki kaymalarla ölçülebilir. Metal nanopartiküller (MNP'ler) birçok farklı

alanda önemli bir rol oynar. Kuantum sınırlamasını ve manyetik, elektronik ve diğer ilgili etkilerini deneysel olarak araştırmak için bir model sistem görevi görebilirler. özellikler[39, 102]. MNP'ler ayrıca kataliz [103], fotoğrafçılık[104], biyolojik etiketleme[105], fotonik[106], optoelektronik[107], bilgi depolama[108] ve Yüzey Geliştirilmiş Raman Saçılması (SERS)[80, 109] gibi birçok alanda kullanılır. MNP'ler, elektrokimyasal yöntemler, organometalik öncüllerin ayrıştırılması ve stabilizatörlerin veya buhar biriktirme yöntemlerinin varlığında metal tuzlarının indirgenmesi gibi çeşitli yöntemlerle, özellikle Lazer Ablasyon (LA) ve Darbeli Lazer Biriktirme (PLD) teknikleri[110] ile üretilir. Bu teknikler arasında, NP'lerin boyutu ve yoğunluğu, lazer akıcılığı, lazer dalga boyu, lazer darbe sayısı, lazer darbe süresi, arka plan gaz basıncı ve hedef ile substrat arasındaki mesafe gibi PLD sisteminin parametrelerini kolayca kontrol ederek istenen ölçekte ayarlanabilir. PLD'nin bu ayırt edici özellikleri sayesinde, P-NP'lerin LSPR piklerinin güneş spektrumunun kısa veya uzun dalga boyu yönündeki hareketi kolayca elde edilebilir[111]. PLD tekniği, bu çalışmada P-NP'lerin optik özelliklerini kontrol etmek için kullanılmıştır[110].

B-kompleks vitamini olarak kategorize edilen biotin, suda çözünen temel bir besindir. Bir vitamin olarak tanınması neredeyse kırk yıllık bir araştırma sürecini aldı[112, 113]. Tüm canlı organizmalar biotine ihtiyaç duysa da, yalnızca belirli bakteriler, mayalar, küfler, algler ve bazı bitki türleri onu sentezleyebilir [112]. H vitamini olarak da bilinen biotin, yağ asidi biyosentezi, glukoneogenez ve propionat katabolizmasında yer alan hayati enzimler grubu olan biotin karboksilazlara kovalent olarak bağlandığında biyolojik aktivite gösteren önemli bir koenzim olarak hareket eder[114, 115]. 1936'da, başlangıçta metil ester formunda maya için bir büyüme faktörü olarak tanımlanmıştır. Yapısal olarak, molekül ayna simetrisini kıran bir valerik asit yan zincirine sahip bisiklik bir halka sistemine sahiptir. Bu sistem üstte bir üreido halkası ve altta kükürt içeren bir tetrahidrotiofen halkası (veya tiofan) içerir. Biotin ayrıca tüm-cis konfigürasyonunda tiofan halkasında üç ardışık stereo merkez içerir[116]. Bu çalışmada, plazmonik Au ve Ag NP'lerinin yüzeyine bağlanmış analitler olarak biyotin moleküllerini kullandık

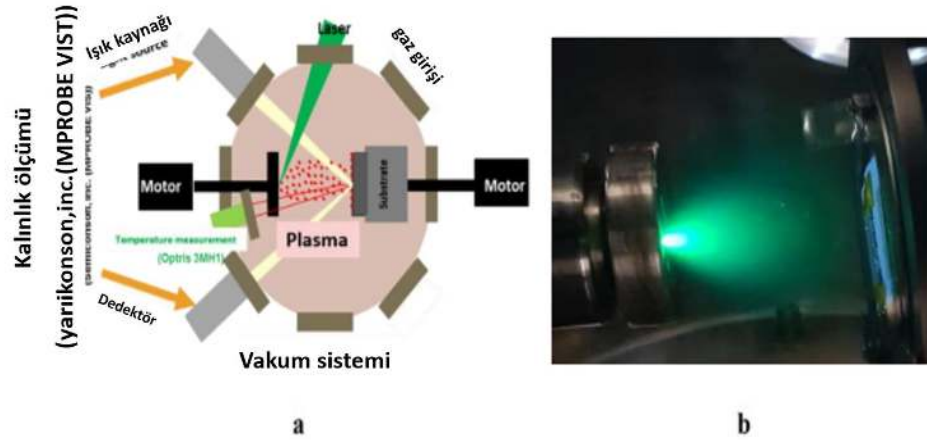
Makalemizde, PLD tekniğiyle üretilen plazmonik Au ve Ag NP'lerini inceledik. Üretilen P-NP'lerin LSPR piklerine UV-Vis spektroskopisi ile karar verildi. NP'lerin morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağıtıcı Spektroskopi (EDS) ile incelendi. Biotin molekülünün titreşimsel özelliklerini ortaya

çıkarmak için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) kullanıldı. Farklı konsantrasyonlarda Biyotin molekülleri, LSPR pik kayması yoluyla sensör özelliklerini araştırmak için plazmonik Au ve Ag NP'lerinin yüzeyine bağlandı. Ek olarak, üretilen plazmonik Au NP'leri, bildiğimiz kadarıyla en yüksek olan 1065 nm'ye kadar yakın kızılötesi (NIR) bölgede bir LSPR pik'i sergiledi. Özellikle, PLD tekniğiyle üretilen Au NP ince filmlerin bu yüksek LSPR tepe noktası şimdiye kadar literatürde bildirilmemiştir. Spektrumun NIR aralığındaki böyle bir tepe noktası, o bölgedeki verimliliği artırmak için fotovoltaiik PV) cihazların üretiminde potansiyel olarak kullanılabilir.

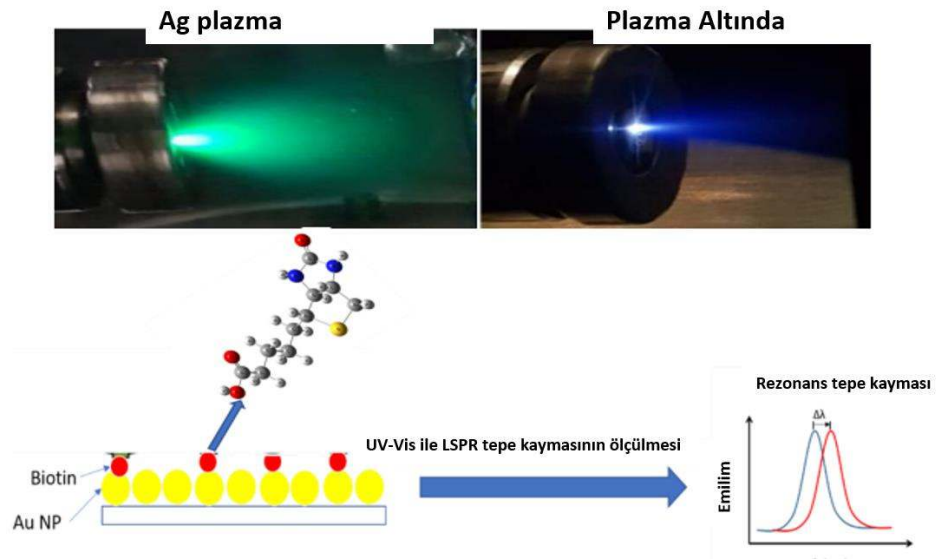
2.3.1 Deneysel kurulum

PLD sistemi gümüş ve altın NP'lerini sentezlemek için kullanıldı. İşlem için 1064 nm dalga boyuna sahip, 5 ns süren ve 10 Hz'de tekrarlanan darbeli mod Nd: YAG lazer sistemi kullanıldı. Lazer sistemi, temel dalga boyu 1064 nm olduğunda sırasıyla 532, 355 ve 266 nm'de ikinci, üçüncü ve dördüncü harmonikleri üretebilir. Bu çalışma için 1064 nm'lik temel dalga boyu kullanıldı. Lazeri bir mercek ile odaklamadan önce, Şekil 1a'da gösterildiği gibi lazer darbe gücünü düzenlemek için bir nötr yoğunluk filtresi kullanıldı. Ag ve Au NP'lerini biriktirmek için kullanılan alt tabaka, sabun köpüğü uygulanarak ve ardından izopropil alkol ve asetonla yıkanarak iyice temizlenen bir cam mikroskop slaydı; her adım 15 dakika sürdü. Temizleme işlemi, alt tabakaları bir ultrasonik banyoya yerleştirerek daha da geliştirildi. Son olarak, alt tabakaları kurutmak için bir azot gazı akımı kullanıldı.

Deneyimizde, ticari olarak temin edilebilen yüksek saflıkta Ag ve Au püskürtme hedefleri (99,99%, Plasmaterials, ABD) kullandık. Hedefler üzerinde herhangi bir hasar etkisi olmaması için, hedefler ve alt tabaka iki bağımsız dönen tutucuya yerleştirildi. Her lazer darbesi hedefte farklı bir yere çarptığı için, Şekil 1'de gösterildiği gibi LS'den sonra homojen bir kaplama elde edildi. Hedef ve alt tabaka parçaları arasına sabit 5 cm'lik bir mesafe uygulandı. Daha sonra, tüm filmler için oda sıcaklığında lazer biriktirme gerçekleştirildi. Lazerin enerjisi darbe başına 35 mJ'ye ayarlandı (Au NP'ler 20 mJ'ye ayarlandı) ve lazer ışını 50 cm odak uzaklığına sahip bir lens kullanılarak Ag ve Au hedeflerine odaklandı. Lazer ışınının açısı hedef yüzeyinde 450'ye sabitlendi. Deneyler yaklaşık 5×10^{-7} mbar'lık ultra yüksek vakumda gerçekleştirildi.



Şekil 2.12 (a) Diyagram, Secuk Üniversitesi Lazer spektroskopisi Grubu tarafından yerel olarak tasarlanan ve üretilen PLD sistemini göstermektedir (b) Ag plazmasını göstermektedir (yeşil renk).

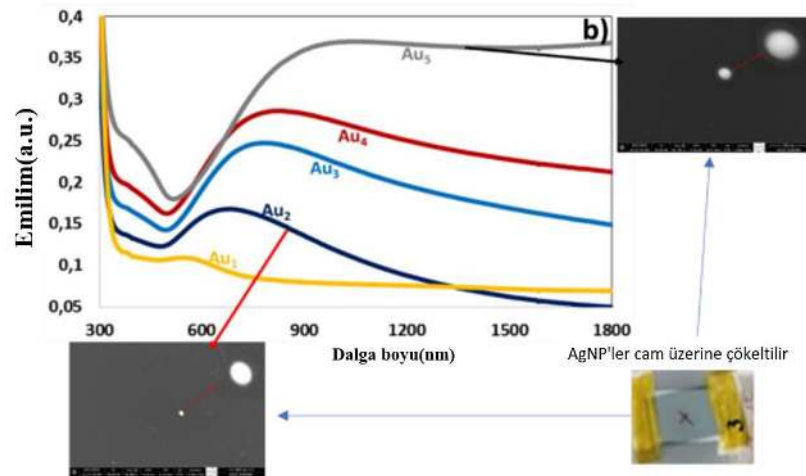
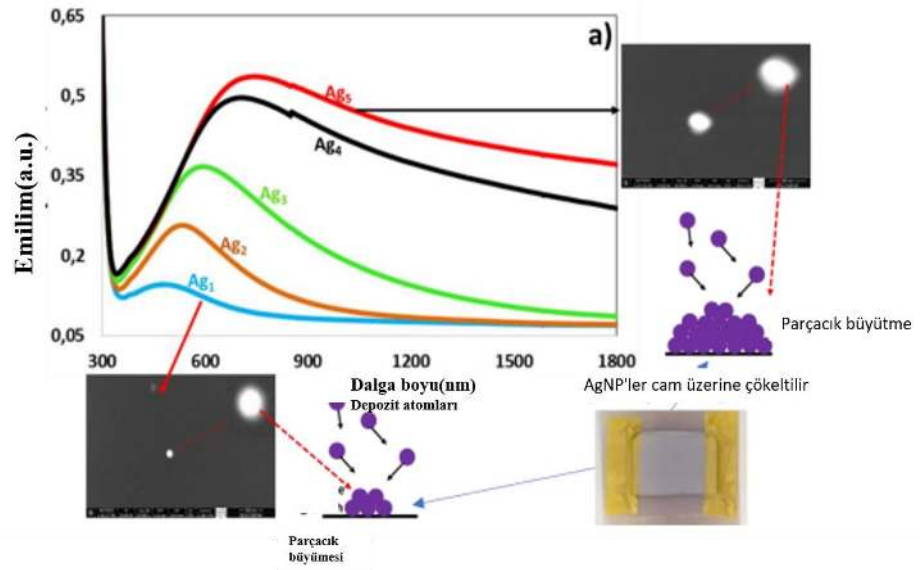


Şekil 2.13 (a) Ag (yeşil renk) ve Au (mavi renk) nanopartikül plazmasının laboratuvar görünümü, (b) Au-Biyotin bağının ve LSPR tepe kaymasının gösterimi (renkli çevrimiçi)

2.3.2 Sonuçlar ve tartışmalar

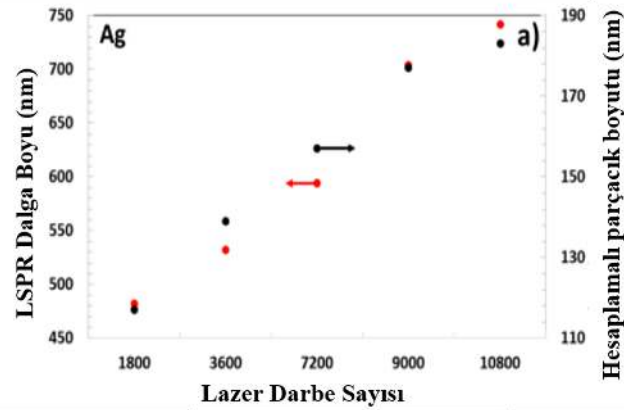
Küçük karelerdeki lazer darbesi sayısına bağlı olarak büyütülen Ag ve Au NP ince filmlerinin emilim spektrumları ve SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3a ve 3b'de verilmiştir. Lazer darbesi sayısı artırılırken, NP ince filmlerinin LSPR tepeleri daha uzun dalga boyu bölgesine doğru kaymıştır. Bu kırmızıya kayma, Ag ve Au NP'lerinin

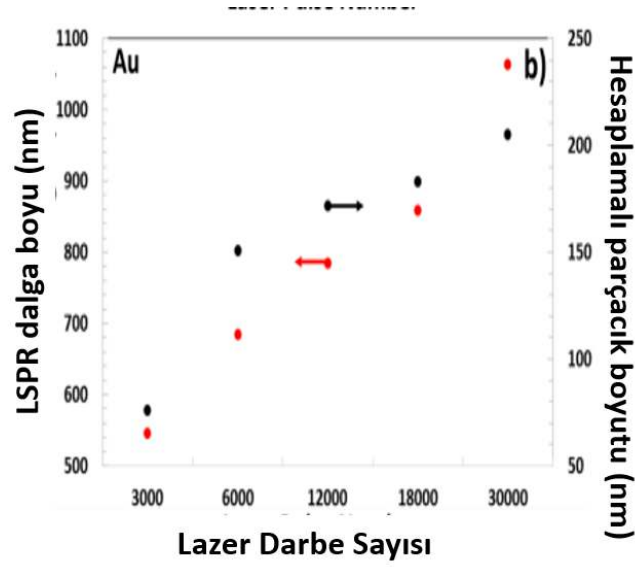
boyutlarının büyümesine dayanmaktadır [96, 117]. Ag NP'leri (Ag1), Şekil 14a'da görüldüğü gibi 482 nm dalga boyunda olan 100 nm'lik ortalama bir parçacık boyutuna sahiptir. Ag NP'lerinin (Ag5) ortalama boyutu ~200 nm'ye yükseldiğinde, LSPR tepe noktaları 742 nm dalga boyuna kaymıştır. Au NP'lerinin (Au2) ~120 nm parçacık boyutuna, LSPR tepe noktaları Şekil 2b'de 684 nm dalga boyundadır. Lazer enerjisinde bir miktar artışla, parçacık boyutu (Au5) ~225 nm'ye yükselmiş ve LSPR tepe noktası 1065 nm dalga boyuna kaymıştır.



Şekil 2.14 Lazer darbe sayısının Ag ve Au NP'lerinin LSPR konumlarına etkisi (renkli çevrimiçi)

Tüm Ag ve Au NP'lerinin LSPR dalga boylarının grafikleri lazer darbesi sayısına bağlı olarak Şekil 14'te verilmiştir. Parçacık boyutunun genişliğinden dolayı LSPR zirvesindeki kırmızıya kayma şu şekilde açıklanabilir: Lazer darbesi sayısı arttıkça, alt tabakaya biriktirilen parçacık sayısı arttıkça biriktirme miktarı da arttı[118]. Yan yana ve üst üste istiflenen atom sayısı arttığından, çekirdeklenme arttı ve parçacık boyutu genişledi[118]. Ag NP₅'lerinin boyutu genişledikçe, parçacık boyunca elektrik alanı NP'nin boyutu yaklaştığı için tekdüze olamaz Olay ışığının dalga boyu. Bu nedenle, ışık alanı parçacık boyunca bozulur ve parçacık yüzeyindeki polarizasyon bozulmaya meyillidir. Parçacığın yanlarındaki zıt yükler arasındaki mesafe artar ve böylece zıt yükler arasındaki geri yükleme kuvvetleri azalır[110]. Bu nedenle, eşzamanlı olarak salınan plazmonların hareketi bozulur ve faz gecikmesi meydana gelir. Faz gecikmesi nedeniyle, rezonans frekansı ve enerjisi azaldı, böylece LSPR dalga boyu arttı[118, 119].





Şekil 2.15 LSPR dalga boyu ve a) Ag ve b) Au NP'lerinin lazer darbe sayısına dayalı hesaplanan parçacık boyutu değişimi (renkli çevrimiçi)

Plazmonik NP'nin boyutu, Denklem (Denklem 9) kullanılarak LSPR dalga boyuna göre hesaplanır:

$$d = \frac{\ln\left(\frac{\lambda_{LSPR} - \lambda_0}{L_1}\right)}{L_2} \quad (2.11)$$

burada, Ag NP için nm; Au NP için 512 nm, $L_1 = 6.53$ ve [48]. Denklem (11) kullanılarak, Ag NP'lerinin teorik olarak hesaplanan boyutları Tablo 1'de verilmiştir. Ag1 ve Ag5'in ortalama boyutu; Au2 ve Au5 NP'leri, sırasıyla Şekil 3a ve Şekil 3b'deki küçük kare eklerde SEM görüntülerinden (500 nm çubukta) belirlenmiştir. Deneysel olarak ölçülen ve teorik olarak hesaplanan NP boyutları birbirine yakındır.

2.3.3 Çözüm

Au ve Ag NP'leri PLD tekniği kullanılarak bir cam alt tabaka üzerine biriktirildi. Üretilen NP'lerin LSPR pikleri UV-Vis-NIR spektroskopisi kullanılarak belirlendi. Au NP'lerin LSPR pikleri lazer biriktirme süresi arttıkça Vis bölgesinden IR bölgesine kaydı. Ayrıca, üretilen Ag NP'lerin LSPR piklerinin Vis bölgesinin mavi dalga boyu tarafından NIR bölgesine kaydığı ölçüldü. Böylece, Ag NP'lerin optik özelliklerinin PLD tekniği kullanılarak ayarlanabileceği gösterildi.

Üretilen Au ve Ag NP'lerinin morfolojileri SEM kullanılarak analiz edildi. Bu analizler sonucunda, hem Au hem de Ag NP'lerinin şekillerinin küresel olduğu

gösterildi. Ayrıca, üretilen NP'lerin boyutunun ve birim yüzey başına yoğunluğunun lazer darbesi sayısı, yani biriktirme süresi arttıkça arttığı kanıtlandı. Üretilen NP'ler her filmde boyut olarak değişse de, lazer darbesi sayısı arttıkça NP'lerin ortalama boyutunun arttığı gözlemlendi. Ayrıca, SEM ile belirlendi Üretilen Au ve Ag NP'lerinin yüksek kinetik enerjinin ve plazmadaki sıcaklığın etkisiyle cam alt tabakaya gömüldüğü görüntüler. Bu nedenle, bu NP'lerin sensör olarak kullanıldığında yüksek dayanıklılığa sahip olacağı gösterilmiştir.

Ürettiğimiz Ag ve Au NP'lerinin sensör özelliklerini karakterize etmek için, saf su, Biotin molekülleri NP'lerin yüzeylerine eklendi ve LSPR pik kaymaları UV-Vis-NIR spektroskopisi ile belirlendi. Ag ve Au NP'lerinin LSPR pik kaymaları kırılma indisi birimlerinde karşılaştırıldığında, sırasıyla yaklaşık 100 nm/RIU ve 150 nm/RIU pik kaymaları bulundu. Böylece, Au NP'lerinin Ag NP'lerinden daha fazla LSPR pik kayması sağladığı belirlendi. Sonuç olarak, Au NP'lerinin sensör olarak daha hassas olduğu gösterildi. Ayrıca, konsantrasyona bağlı olarak yapılan ölçümlerde Au NP'lerinin Ag NP'lerinden daha iyi bir doğrusal tespit aralığı verdiği doğrulandı.

Gelecekteki çalışmalarda; Ag ve Au NP'lerine farklı moleküller bağlanarak sensör özellikleri incelenebilir ve üretilmiş NP'lerin hassasiyet sınırları da belirlenebilir. Ayrıca, PV hücrelerine Ag ve Au NP'leri ekleyerek verimliliğin artırılması üzerine de gelecekte çalışmalar yapılabilir. NP'lerin LSPR pikleri ayarlanabilir ve hem sensör teknolojisinde hem de farklı spektral bölgelerdeki PV malzemelerini verimliliğini artırmak için kullanılabilir.

2.4 Fotokataliz

Fotokataliz uzun zamandır yoğun ilgi gören bir araştırma konusu olmuştur. 1839'da Antoine Becquerel, fotoelektrik hakkında rapor veren ilk kişilerden biriydi [127, 128]. O zamandan beri, birçok araştırmacı ve yenilikçi, ışık ve madde arasındaki bu ilginç etkileşimin yeni uygulamalarını geliştirdi. Örneğin, fotokataliz araştırmalarındaki modern yönümüz, haklı olarak, 1972'de Honda ve Fujishima ile yaptıkları çığır açıcı çalışmalarından dolayı sıklıkla atfedilir [129]. Katkıları, fotokatalizi pratik ve maliyet etkin hale getirme konusunda birçok fikir ortaya çıkardı. Fotokatalitik malzemeler için potansiyel kullanım kapsamı oldukça etkileyicidir. Kirlenmiş doğal kaynakları temizlemekten kaynaklar [130, 131] meyveleri muhafaza etmek ve sebze [132] küçük sentezin katalize edilmesi moleküller [133] ters yanmanın "yokuş yukarı" tepkimesini sürmenin yanı sıra, örneğin CO₂ [131, 134]. Bu tezde incelenen araştırma,

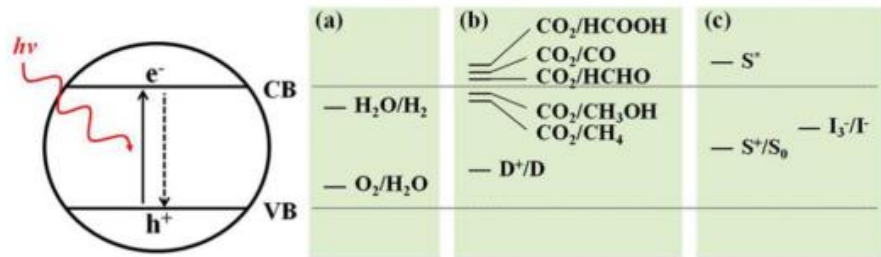
fotokatalitik malzemelerin özellikle çevre kirliliği ve yakıt üretimi sorunlarına uygulanmasını sağlayacaktır.

Başlamak için, yeşil kimyayı tanıtmak uygundur. Bunun nedeni, bu çalışmanın ana odağı olan fotokataliz, yeşil kimya ile el ele gitmesidir. Yeşil kimya, kimyasal araştırma tasarlama ve yürütmede alınan tüm kararlara uygulanabilen bir etikdir.

Çoğu bilimsel girişim gibi, yaratıcılığa değer veriyor ama aynı zamanda atomik düzeyde sorumluluğa da vurgu yapıyor. Yeni kimyasal fikirler oluşturma ve bu fikirleri kimyanın sıklıkla maruz kaldığı olumsuz etkileri en aza indirecek şekilde kullanma sürecidir [30, 135]. Tasarım/kavramda daha az tehlikeli malzemeler ve süreçler kullanılmıştır [136, 137]. Yeşil kimyanın çerçevesinin gelecek nesiller için sürdürülebilir bir gelecek yaratmak için temel olduğuna inanıyorum. Yeşil kimya çerçevesinde kimyasal sorunları çözmeye çalışırken fotokatalizin özellikle uygulanabilir bir araç olduğu ortaya çıktı. Mevcut yaşam tarzımızı mümkün kılmak için kullandığımız tüm enerji güneşten geliyor. Ancak, çoğunlukla petrol ve kömür formunda fosilleşmiş güneş enerjisi kullanıyoruz. Bu güneş enerjisi emilmiş ve yıllar önce bildiğimiz petrol ve kömür olarak bilinen "ham" organik maddeye dönüştürülmüştür. Bugün, nispeten az sayıda yıldır önemli bir oranda tüketiyoruz (endüstriyel devrimden bu yana geçen iki yüzyıl, dünyanın en olası yaşına göre çok küçüktür).

Bu yakıtları karbon döngüsü yoluyla CO_2 ve sudan yenilemenin ters tepkimesi, buna "tamamlanacak" bir tepkime olarak bakabileceğimiz noktaya kadar korkunç derecede yavaştır. Ne zaman tamamlanacağımız sorusu bu tezin kapsamı dışındadır, ancak bazı nispeten iyimser tahminler, fosil yakıt tedarik sorunlarımızın şu anki ortalamamızın ortasında aşırı hale geleceğini öne sürüyor [133, 138]. Bu sorun yakın ve bizi ve çocuklarımızı doğrudan etkiliyor. Fosil yakıtlara olan bağımlılık azalmadan, insanın geleceği kasvetli. Fosil yakıtlarımız tükenmese bile, [139] onları şu anki hızımızla yakmak atmosferin bileşimini değiştirmeye devam edecek ve gezegenimizin iklimini ve diğer doğal kaynakları geçimimizi zorlaştıracak şekilde onarılamaz şekilde değiştirecek [138, 140]. Bu nedenle, fotokatalizin daha verimli, doğrudan Güneş enerjisinin kullanımı oldukça yeşil kimya felsefeleri ve insan sağlığını ve çevreyi sürdürülebilir bir şekilde koruma çabasıyla tutarlıdır.

Fotokatalizin uygulama potansiyelinin çoğu, pratik olarak, yarı iletkenlerin kullanımından gelecektir. Yarı iletkenlerin kullanılmasının bir faydası, farklı yarı iletkenler arasındaki elektronik yapıdaki büyük varyansın yanı sıra elektronik yapının yüzey yapısına önemli ölçüde bağımlı olmasıdır [127, 141]. Bu ayarlanabilirlik, elektron akışını nanoskopik devrelermiş gibi yönlendiren son derece kontrollü sistemlere olanak sağlama potansiyeline sahiptir. Bugün gördüğümüz şekliyle yarı iletken fotokatalizi, büyük ölçüde, ultraviyole (UV) ışığın varlığında titanyum dioksiti su bölme işlemi için kullanan Fujishima ve Honda tarafından yürütülen çalışmanın bir sonucudur [129]. Metal oksitler fotokatalizör olarak çok yaygın olarak kullanılır ve metallerin aksine nispeten büyük bir bant aralığına sahiptir. Bant aralığı, en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ile en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkıdır. Metallerde bu bant aralığı çok küçük veya ihmal edilebilir düzeydedir ve bu da elektronların hareketli olduğu enerjik bir yüzeye yol açar, buna iletkenlik sürekliliği denir [142]. Karşılaştırıldığında, cam ve çoğu plastik gibi yalıtkanlar diğer uçtadır. HOMO/LUMO boşlukları çok büyüktür ve bu sistemlerde bir elektronu uyarmayı zorlaştırır.



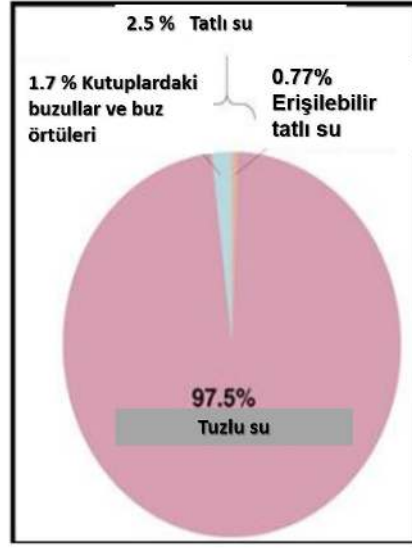
Şekil 2.16 He ve çalışma arkadaşları tarafından özetlenen TiO_2 fotokatalizinin şeması, (a) su ayrışması, (b) CO_2 indirgemesi, ve (c) boya duyarlı güneş hücreleri ile ilişkili redoks potansiyellerinin göreceli konumları. Redoks potansiyelleri ölçekte gösterilmemiştir. Kısaltmalar: CB (iletken bant), VB (değerlik bandı), D (elektron donörü), S (fotoduyarlayıcı). Referans 36'dan izin alınarak yeniden basılmıştır. Telif hakkı 2012 Amerikan Kimya Derneği

Yarı iletkenler fotokatalitik uygulamalar için kullanışlıdır çünkü bant aralıkları elektromanyetik radyasyonun en yaygın formlarından bazılarıyla etkileşime girmek için doğru boyuttadır; güneş ışığı. Yarı iletkenlerin çeşitli uygulamalardaki kullanımına ilişkin bir özet Şekil 16'da verilmiştir [105]. Bu şekil, özellikle, TiO_2

temel ve uyarılmış durumlarının enerjetiklerinin su ayırma, CO_2 indirgeme ve boya duyarlı güneş hücreleri gibi çeşitli uygulamalarla nasıl uyumlu olduğunu gösterir. UV ışığıyla ışınlama yoluyla, yüksek enerjili elektronlar TiO_2 'nin iletkenlik bandına enjekte edilebilir. TiO_2 'nin iletkenlik bandındaki yüksek enerjili elektronlar CO_2 veya diğer hedef molekülleri indirgemek için kullanılabilir. Bir yarı iletkenin bu şekilde uyarılması, değerlik bandında delik adı verilen boş bir moleküler orbital de bırakır. Bu boş delikler, çevresel veya enerji uygulamaları için kirleticilerden veya sudan gelen bir elektronu barındırabilir. Bu iki ayrı yük taşıyıcısının birleşimine elektron/delik çifti denir. Bu elektron/delik çiftleri (e^-/h^+) yüzeyde daha fazla reaksiyon için mevcuttur. Bu genellikle ne yazık ki geçici bir olaydır ve uyarılmış e^-/h^+ çiftinin ömrünü uzatmaya çalışan birçok araştırmacı vardır [143, 144]. Bizim durumumuzda, yarı iletken malzemelerin yararlılığı aynı zamanda kararlılıklarındadır. Çoğu moleküler katalizör reaksiyon hızı açısından oldukça güçlüdür ancak metal oksit malzemelerle karşılaştırıldığında çok daha az kararlıdır ve sıklıkla önemli ayrışma reaksiyonlarından muzdariptir. Yarı iletken malzemelerin yüzeyini moleküler katalizörler veya metal oksitler gibi diğer türlerle işlevselleştirerek, bu malzemelerin işlevselliğini belirli uygulamalar için daha da ayarlayabiliriz.

2.4.1 Kirlilik giderimi ve ileri oksidasyon prosesleri

Küresel olarak, kullanılabilir içme suyu nispeten nadir bir emtiadır. Gezegendeki toplam suyun yalnızca %0,77'si erişilebilir tatlı sudur (Şekil 17) [138]. Üstelik bu su sadece içmek için kullanılmıyor ve büyük bir kısmı o kadar kirli ki su arıtma yöntemlerine çok ihtiyaç duyuluyor.



Şekil 2.17 Dünya'da ulaşılabilir su [145]

Amerikalılar günde 340 litre suyu temizlik, yemek pişirme ve içme yoluyla tüketiyor [145, 146]. Dünya nüfusunun yaklaşık yüzde yirmisi güvenli içme suyuna erişemiyor [147]. Bu insanların birçoğunun günde yalnızca 5 litre suya erişimi var [147]. Bu, normal koşullar altında kişi başına günlük su kullanım kılavuzunu 20 L olarak belirleyen uluslararası tavsiyeler ışığındadır [148, 149]. Ancak su temininin, insan nüfusunun göz korkutucu büyümesinin yanı sıra Dünya'nın biyolojik çeşitliliğinin taleplerini karşılaması gerekecektir. Şu anda su kirliliğinin meydana gelebileceği birçok yol vardır. Kirlenmenin üç genel kategorisi şunlardır: bakteriler gibi mikrobiyolojik kirlleticiler, ilaçlar gibi organik kirleticiler veya ağır metaller gibi inorganik kirleticiler [147]. Endüstriyel atık su arıtma tesisleri, tipik olarak bu sorunların her birini farklı bir kimyasal veya fiziksel teknikle arıtması gereken bir dizi işlemi standartlaştırmıştır. Dahası, bu arıtma tesisleri, hala güvenlik eşiklerinin üzerinde olan düşük konsantrasyonlu farmasötik veya endüstriyel atık atıklarının işlenmesinde kullanılmak üzere sürdürülebilir değildir. Bu düşük konsantrasyonlu kirleticilere inatçı kirleticiler denir. Örneğin, aktif kömür kullanımıyla inatçı bir kirleticinin giderilmesi sürdürülebilir değildir. Bu, etkili bir kirleticisi giderme yöntemidir, ancak kömür zamanla doymuş hale gelir. Bunun için, hala yapışmış kirlilikle geri kazanılması gerekir. Bu malzemenin daha sonra yakılarak işlenmesi veya bir çöplüğe atılması gerekir. Her iki durumda da kirlilik, kirleticiyi su akışına geri

döndürmekten daha sorunlu olabilecek şekillerde yeniden konumlandırılır [150]. Uluslararası alanda, nüfus artışı daha uygulanabilir su arıtma yöntemlerine olan ihtiyacı baskı altına almaktadır. Yurt içinde, Antropocen'deki çevresel etkiyle ilgili endişeler arttıkça toplumsal ve yasal talepler de artmaktadır. Bu faktörler, kirliliğin önlenmesi ve arıtımı için yeni, etkili ve ekonomik olarak sürdürülebilir yöntemler geliştirme yönündeki çabalara büyük katkıda bulunmuştur. Bu alandaki bilimsel araştırmalar, İleri Oksidasyon İşlemleri (AOP'ler) adı verilen bir kimyasal sistem kategorisinin geliştirilmesiyle sonuçlanmıştır.

AOP terimi ilk olarak 1987 yılında Glaze ve çalışma arkadaşları tarafından yayınlanmış ve tanımlanmıştır [151]. Glaze'in çalışmasında yazarlar, AOP'yi oksidasyon amacıyla ozon, hidrojen peroksit ve/veya UV radyasyonu içeren herhangi bir işlem olarak tanımlıyor [152]. Bu durumda, odaklanılan uygulama su arıtımıydı. O günlerden bu yana, birçok başka işlem AOP olarak tanımlandı ve terim, hidroksil radikalleri gibi son derece reaktif türlerin ($\bullet\text{OH}$) üretildiği reaksiyonları da kapsayacak şekilde gelişti [53, 153]. Bu, daha önce de belirtildiği gibi hidrojen peroksit ve UV ışığıyla, ışıkla ısıtılmış yarı iletken nanopartiküllerle veya demir ve hidrojen peroksit kullanan Fenton işlemiyle yapılabilir [53, 153]. Bu kimyasal sistemlerin her birinde amaç, organikler gibi kirleticileri hızla ve seçici olmayan bir şekilde ortadan kaldıracak reaktif radikal türler üretmektir. Flokülasyon ve filtrasyon gibi daha basit, geleneksel yöntemler daha az maliyetli olma eğilimindedir. Ancak, AOP'ler bu yöntemlerle kolayca giderilemeyen kimyasalları işlemek için kullanılır. AOP'leri araştıran ve uygulayan çalışma alanı bunlara inatçı veya "elde edilmesi zor" kimyasallar olarak atıfta bulunur. Bir referans çerçevesi olarak, aşağıdaki Tablo 1.1'de Avrupa'dan uluslararası bir iş birliği tarafından yazılmış bileşiklerin bir listesi verilmiştir. [53, 153]. Bu bileşiklerin, inatçı olmaları nedeniyle nispeten yüksek önceliğe sahip olduğu ve içme suyunda odaklanması ve potansiyel olarak izlenmesi gerektiği söylenmektedir.

Tablo 2.1 Çalışma için öncelikli bileşiklerin tablosu Bunlar, dirençlilikleri, toksisiteleri, yaygınlıkları ve/veya biyolojik birikimleri nedeniyle AOP'ler için öncelikli hedeflerdir. Ribeiro ve ark.'dan alınan örnek bileşikler

Compound(s)	Molecular formula/Mw Chemical structure	Compound(s)	Molecular formula/Mw Chemical structure	Compound(s)	Molecular formula/Mw Chemical structure
<i>Organochlorine pesticides/ Cyclodiene pesticides^a aldrin and isodrin (isomers)</i>	<chem>C12H8Cl6</chem> /364.91 	<i>Organochlorine pesticides/ Cyclodiene pesticides^a dieldrin and endrin (isomers)</i>	<chem>C12H8Cl6O</chem> /380.91 	<i>Organotin Tributyltin compounds including tributyltin- cation</i>	<chem>C12H27Sn+</chem> /290.05
<i>Organochlorine pesticide/ Endosulfan</i>	<chem>C9H6Cl6O3S</chem> /406.93 	<i>Organochlorine pesticide/ Dicofol</i>	<chem>C14H9Cl5O</chem> /370.49 	<i>PAH/ Benzo(g,h,i)- perylene</i>	<chem>C22H12</chem> /276.33
<i>Organophos- phorus pesticide/ Dichlorvos</i>	<chem>C4H7Cl2O4P</chem> /220.98 	<i>Triazine pesticide/ Cybutryne</i>	<chem>C11H13N5S</chem> /253.37 	<i>Industrial compounds/ Perfluorooctane sulfonic acid and its derivatives (PFOS)</i>	<chem>C8HF7O2S</chem> /500.13

2.4.2 CO₂ Yakıtların güneş enerjisiyle üretimi

CO₂'yi kimyasallara, malzemelere ve yakıtlara geri dönüştürmeye yönelik kritik bir ihtiyaç var [131, 154]. Bu konu üzerindeki araştırmalar son yıllarda önemli ölçüde gelişti [77, 155]. CO₂'yi kullanmanın birden fazla yolu vardır. Bunlara hidrojenasyon da dahildir, [156, 157] Elektrokimyasal indirgeme [158] ve fotokimyasal indirgeme [154, 159] gelecekte, CO₂ geri dönüşümünün foto-destekli yöntemleri, Güneş'in bir enerji kaynağı olarak yenilenebilir doğası nedeniyle, sürecin enerji ihtiyaçlarını karşılamak için daha uygun olacaktır. Burada açıklanan araştırmanın bu yönünün ana odağı, modifiye TiO₂'nin CO₂ azaltımı için bir fotokatalizör olarak kullanımıdır.

CO₂'nin son derece kararlı olduğu göz önüne alındığında ($\Delta G^\circ = -400 \text{ kJ mol}^{-1}$) indirgenmesi özellikle zor bir moleküldür ve bu nedenle bunu doğrudan elektroliz yoluyla yapmak için yüksek potansiyeller gerektirir. Tek elektronlu CO₂ indirgenmesi için gereken yüksek potansiyel nedeniyle (Reaksiyon 1.1), proton-eşlenmiş çok elektronlu adımlar (Reaksiyonlar 1.2-1.6) gibi diğer yollar daha uygundur.



CO_2 azaltımı için etkili bir katalitik sistem, birden fazla redoks eşdeğerini biriktirebilmeli ve muhtemelen daha az olanlardan birine benzer bir yoldan ilerleyecektir. 1.2-1.6 denklemlerinde gösterilen termodinamik olarak elverişli reaksiyonlar. Bu amaca yönelik umut vadeden bir araç, yarı iletken nanopartikül gibi fotoaktif bir malzemenin yüzeyine katalitik bir bölgenin bağlanmasıdır. Bu tezde, çeşitli TiO_2 formlarına aşılınmış düşük maliyetli geçiş metalleri Sn ve Cu'nun kullanımı araştırılmıştır. Sn, bakırdan daha az araştırılmıştır ve teorik çalışmalar, Sn ve CO_2 arasındaki etkileşimin geçici bükülmüş CO_2 türlerinin teşvik edilmesi yönünde elverişli olabileceğini göstermektedir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Plazmonik Nanoparçacıkların Üretimi için Atımlı Lazer Depozisyon (PLD) Yöntemi

Atımlı Lazer Depozisyonu (PLD), bu çalışmada plazmonik Au ve Ag nanoparçacıklarının yarı iletken fotokatalizör yüzeylerinde sentezlenmesi için kullanılan, ince film kaplama ve nanoparçacık üretiminde etkili bir yöntemdir. Bu yöntem, yüksek güçlü bir atımlı lazer ışını ile bir katı hedef malzemenin ablasyonu yoluyla ince film veya nanoparçacıkların bir yüzeye biriktirilmesini içerir. PLD, film kalınlığı, nanoparçacık boyutu ve bileşim üzerinde hassas kontrol sunarak, fotokatalitik uygulamalar için özelleştirilmiş özelliklere sahip plazmonik nanoparçacıkların üretimi için ideal bir seçenek sunar.

3.1.1 Ekipman ve deneysel kurulum

3.1.1.1 Lazer sistemi

Ablasyon kaynağı olarak bir Nd:YAG lazer (dalga boyu: 532 nm veya 1064 nm, atım süresi: ~10 ns) kullanıldı. Lazer enerjisi, istenen nanoparçacık boyutu ve yoğunluğuna bağlı olarak 200–500 mJ/atım arasında ayarlandı.

3.1.1.2 Hedef malzemeler

Ablasyon için %99.99 saf altın (Au) ve gümüş (Ag) hedefler kullanıldı. Bu hedefler, homojen ablasyonu sağlamak için parlatıldı ve düzensiz aşınmayı önlemek amacıyla döner bir tutucuya monte edildi.

3.1.1.3 Substratlar

Cam veya silikon plakalar, TiO₂ veya ZnO gibi yarı iletken fotokatalizörlerle kaplanmış substratlar olarak kullanıldı. Bu substratlar, hedefe 5–7 cm mesafede sabit bir tutucu üzerine yerleştirildi.

3.1.1.4 Depozisyon odası

PLD işlemi, 10⁻⁵ Torr temel basıncında bir vakum odasında gerçekleştirildi. Nanoparçacık oluşum dinamiklerini etkilemek için belirli deneylerde argon gibi inert gaz atmosferi (1–10 mTorr) kontrollü olarak eklendi.

3.1.1.5 Odaklama optikleri

Lazer ışını, 20 cm odak uzaklığına sahip bir konveks lens kullanılarak hedef yüzeyine odaklandı ve ~1 mm² büyüklüğünde bir nokta boyutu elde edildi.

3.1.2 Depozisyon süreci

3.1.2.1 Substrat hazırlığı

Substratlar, ultrasonik titreşim kullanılarak sırasıyla aseton, izopropanol ve saf su içinde 10 dakika temizlendi. Bu adım, organik ve partikül kontaminantlarının uzaklaştırılmasını sağladı.

3.1.2.2 Hedef hazırlığı

Au ve Ag hedefleri yüzeydeki safsızlıkları gidermek için etanol ile temizlendi ve depozisyon süresince homojen ablasyon sağlamak amacıyla döner bir tutucuya monte edildi.

3.1.2.3 Kabin vakumu ve gaz kontrolü

Depozisyon kabini, turbo moleküler pompa ile 10^{-5} Torr temel basınca kadar vakumlandı. İnert gaz atmosferi gereken deneylerde, 1–10 mTorr basınca ulaşmak için argon gazı eklendi.

3.1.2.4 Lazer ablasyonu ve kaplama

Nd:YAG lazer, 45°'lik bir açıyla Au veya Ag hedefe yönlendirildi. Hedef, nanoparçacık yoğunluğu ve kalınlığına bağlı olarak 5–15 dakika arasında ablate edildi. Ablasyon sonucu oluşan plazma bulutu, substrat yüzeyinde yoğunlaşarak nanoparçacıkların oluşmasını sağladı.

3.2 Depozit Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

3.2.1 Morfolojik analiz

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Au ve Ag nanoparçacıklarının boyutunu, şeklini ve dağılımını incelemek için kullanıldı.

3.2.1.1 Optik özellikler

Lokalize yüzey plazmon rezonansı (LSPR) davranışını incelemek için UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi kullanıldı. Bu ölçümler, nanoparçacıkların optik özellikleri ve boyut dağılımı hakkında bilgi sağladı.

3.3 İncelenen Parametreler

Plazmonik Au ve Ag nanoparçacıklarının sentezini ve fotokatalitik performansını optimize etmek amacıyla aşağıdaki parametreler sistematik olarak incelendi:

3.3.1 Lazer enerjisi ve atım süresi

Ablasyon hızı ve nanoparçacık boyutunu kontrol etmek için lazer enerjisi ayarlandı. Daha yüksek lazer enerjisi genellikle daha büyük nanoparçacıklar oluşturdu.

3.3.2 Hedef-substrat mesafesi

Hedef ile substrat arasındaki mesafe 4–8 cm arasında değiştirildi. Bu değişiklik, nanoparçacık birikim hızını ve boyut dağılımını etkiledi.

3.3.3 Ortam gaz basıncı

Odadaki inert gaz basıncı değiştirilerek buharlaşan malzemenin soğuma oranı ve nanoparçacık boyutu üzerindeki etkiler incelendi.

3.3.4 Depozisyon süresi

Nanoparçacık katmanının yoğunluğunu ve kalınlığını kontrol etmek için kaplama süresi değiştirildi.

3.4 PLD'nin Nanoparçacık Sentezindeki Avantajları

PLD yöntemi, aşağıdaki avantajlarından dolayı bu çalışmada tercih edilmiştir:

- **Hassas kontrol:** Lazer ve işlem parametrelerinin ayarlanmasıyla nanoparçacık özellikleri üzerinde ince ayar yapılabilir.
- **Çok yönlülük:** Çeşitli malzemelerle uyumlu olup, farklı yüzeylerde Au ve Ag nanoparçacıklarının sentezini mümkün kılar.
- **Yüksek saflık:** Kimyasal öncüllerin kullanılmaması nedeniyle yüksek saflıkta nanoparçacık üretimi sağlar.
- **Ölçeklenebilirlik:** Pratik uygulamalara yönelik sentez sürecinin ölçeklenebilme potansiyelini sunar.

Bu yöntem kullanılarak, fotokatalitik performansı artırılmış plazmonik Au ve Ag nanoparçacıklarının sentezi hedeflenmiştir. Bu çalışma, daha verimli ve sürdürülebilir fotokatalitik sistemlerin geliştirilmesine katkıda bulunmayı amaçlamaktadır.

3.5 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), yüzeyleri nanometre ölçeğinde görüntülemek ve analiz etmek için kullanılan güçlü bir araçtır. Çalışma prensipleri, keskin bir prob ile örnek yüzey arasındaki etkileşime dayanır. İşte kısa bir açıklama:

Bileşenler: **Keskin uçlu kiriş (cantilever)**: Keskin bir uçlu esnek bir kiriş, örnek yüzeyi tarar. **Lazer ve fotodedektör**: Lazer ışını, kirişin arka yüzeyinden bir konum algılayıcı fotodedektöre yansıtılarak sapma izlenir. **Piezoelektrik tarayıcı**: Kiriş veya örneği x, y, z eksenlerinde çok hassas ve küçük adımlarla hareket ettirir.

Çalışma Prensipleri: **Temas Modu (Contact Mode)**: Uç, örnek yüzeyine fiziksel temas eder. Uç tarama yaparken, kiriş yüzey kuvvetleri (örneğin Van der Waals veya elektrostatik kuvvetler) nedeniyle sapar. Bu sapma ölçülerek yüzey topografyası haritalanır.

Temassız Mod (Non-Contact Mode): Uç, yüzeye dokunmadan yakın bir mesafede titreşir. Çekici kuvvetler nedeniyle titreşim frekansı veya genliği değişir. Bu değişiklikler yüzey görüntüsünü oluşturmak için kullanılır.

Tapping Modu: Kiriş titreşir ve yüzeye aralıklı olarak "dokunur." Yanal kuvvetleri azaltır ve bu da yumuşak veya hassas örnekler için uygundur.

Geri Besleme Mekanizması: Bir geri besleme döngüsü, uç-örnek etkileşim kuvvetini (veya genliğini) sabit tutmak için uç ile yüzey arasındaki mesafeyi ayarlar. Tarayıcının z-eksenindeki hareketi kaydedilerek 3D topografik bir harita oluşturulur.

Çıktı: AFM, örnek yüzeyinin yüksek çözünürlüklü 2D ve 3D görüntülerini sağlar ve ayrıca pürüzlülük, parçacık boyutu veya mekanik özellikler hakkında veri sunar.

AFM, yüzeyleri atomik ölçek çözünürlüğüyle analiz etme yeteneği sayesinde malzeme bilimi, biyoloji ve nanoteknoloji gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.6 UV-Vis Spektroskopisi (Ultraviyole-Görünür Spektroskopisi)

Bir numunenin ışığı absorplama veya geçirme kapasitesini ölçmek için kullanılan analitik bir tekniktir. Numune içindeki moleküllerin veya malzemenin elektronik yapısını anlamak, konsantrasyon belirlemek ve optik özellikleri incelemek için yaygın olarak kullanılır.

3.6.1 UV-Vis Spektroskopisinin Çalışma Prensipleri

Işık Kaynağı

UV-Vis spektroskopisinde iki temel ışık kaynağı kullanılır: UV Bölgesi (200–400 nm) için deuterium lambası, Görünür Bölge (400–800 nm) için tungsten veya halojen lambası. Bu kaynaklardan yayılan ışık, geniş bir dalga boyu aralığını kapsar.

Monokromatör veya Difraksiyon Izgarası

Işık kaynağından gelen polikromatik ışık, monokromatör veya prizma ile belirli bir dalga boyuna ayrılır. Bu şekilde numuneye gönderilen ışığın dalga boyu kontrol edilebilir.

Numune ve Referans Bölmeleri

Işık, bir referans bölmesinden (saf çözücü veya hava) ve bir numune bölmesinden (çözücü içinde çözünmüş analiz madde) geçer. Bu iki yol arasındaki fark, numunenin ışık absorpsiyonunu veya geçirgenliğini hesaplamak için kullanılır.

Absorpsiyon ve Geçirgenlik

Numune, belirli bir dalga boyunda gelen ışığı absorplar. Absorpsiyon, bir molekülün elektronlarının düşük enerjili bir seviyeden yüksek enerjili bir seviyeye geçmesiyle (elektronik geçiş) oluşur.

Absorpsiyon ölçümü, Beer-Lambert Yasası ile açıklanır:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l$$

Burada:

A: Absorpsiyon (ışığın ne kadar absorplandığını gösterir),

ϵ : Molar absorptivite (maddeler için karakteristik bir sabit),

c: Çözeltinin konsantrasyonu (mol/L),

Işık yolunun uzunluğu (genellikle 1 cm)

Dedektör: Numuneden geçen ışık bir dedektör tarafından ölçülür. Dedektör, ışık yoğunluğunu elektrik sinyaline dönüştürür. Çıktı genellikle bir absorbans (A) veya geçirgenlik (T) spektrumu olarak kaydedilir.

3.6.2 UV-Vis spektroskopisinin kullanımı

Moleküler Elektronik Geçişler: UV-Vis ışığı, moleküllerin $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ gibi elektronik geçişlerini tetikleyebilir. Bu geçişler, molekülün yapısına bağlı olarak belirli dalga boylarında maksimum absorpsiyon (λ_{max}) verir.

Konsantrasyon Belirleme: Beer-Lambert yasası kullanılarak numunedeki bir türün konsantrasyonu hesaplanabilir. Bu, özellikle çözeltiler için kantitatif analiz yapmada kullanılır.

Malzeme ve Parçacık Karakterizasyonu: Nanoparçacıkların boyutuna ve şekline bağlı olarak, lokalize yüzey plazmon rezonansı (LSPR) nedeniyle absorpsiyon spektrumlarında belirli bir maksimum görülür. Plazmonik Au ve Ag nanoparçacıkları, bu teknikle incelenen tipik örneklerdir.

3.6.3 UV-Vis spektroskopisi ile ilgili ölçüm süreci

Numune Hazırlığı

- Sıvı numuneler genellikle bir çözücü içinde çözülür ve kuvars küvetlere yerleştirilir. Kuvars, UV ışığını absorbe etmez.
- Katı numuneler, genellikle çözeltide süspanse edilir veya inceltilerek homojen bir tabaka haline getirilir.

Spektrum Ölçümü

- Numuneye belirli bir dalga boyu aralığında ışık gönderilir (örneğin, 200–800 nm).
- Dedektör, her dalga boyunda absorbe edilen ışık miktarını ölçer. Bu ölçüm, absorbans vs. dalga boyu grafiği olarak sunulur.

Veri Analizi

- *Absorbans Piklerinin Yorumu:* Molekölün veya malzemenin hangi dalga boylarında ışığı absorbe ettiği belirlenir.
- *LSPR Analizi:* Nanoparçacıkların boyutu, şekli ve çevresi, absorpsiyon spektrumundaki piklerin pozisyonu ve genişliğine göre yorumlanır.

3.6.4 UV-Vis spektroskopisinin avantajları ve sınırlamaları

Avantajları

- Hızlı ve doğru ölçümler yapılabilir.
- Az miktarda numune gerektirir.
- Hem kantitatif hem de kalitatif analiz için uygundur.
- Kullanımı kolay ve maliyet açısından uygundur.

Sınırlamaları

- Moleküller UV veya görünür bölgede absorpsiyon göstermiyorsa analiz yapılamaz.
- Çözücü etkisi spektrum üzerinde olumsuz bir etki yapabilir.
- Çok karmaşık karışımlarda, absorpsiyon piklerinin üst üste binmesi sonucu analiz zorlaşabilir.

UV-Vis spektroskopisi, plazmonik Au ve Ag nanoparçacıklarının optik özelliklerini incelemede kritik bir araçtır. Özellikle, bu nanoparçacıkların LSPR davranışı, boyut, şekil ve çevre koşulları hakkında bilgi sağlar. Fotokatalizör çalışmalarında, UV-Vis teknikleri katalitik performans ve ışık absorpsiyon özelliklerini değerlendirmek için yaygın olarak kullanılır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 4.1 de verilen spektrum, 490 nm civarında merkezlenmiş plasmonik Ag nanoparçacıklar için bir LSPR (Lokalize Yüzey Plazmon Rezonansı) pikini göstermektedir. 490 nm'deki LSPR Piki şu şekilde analiz edilebilir.

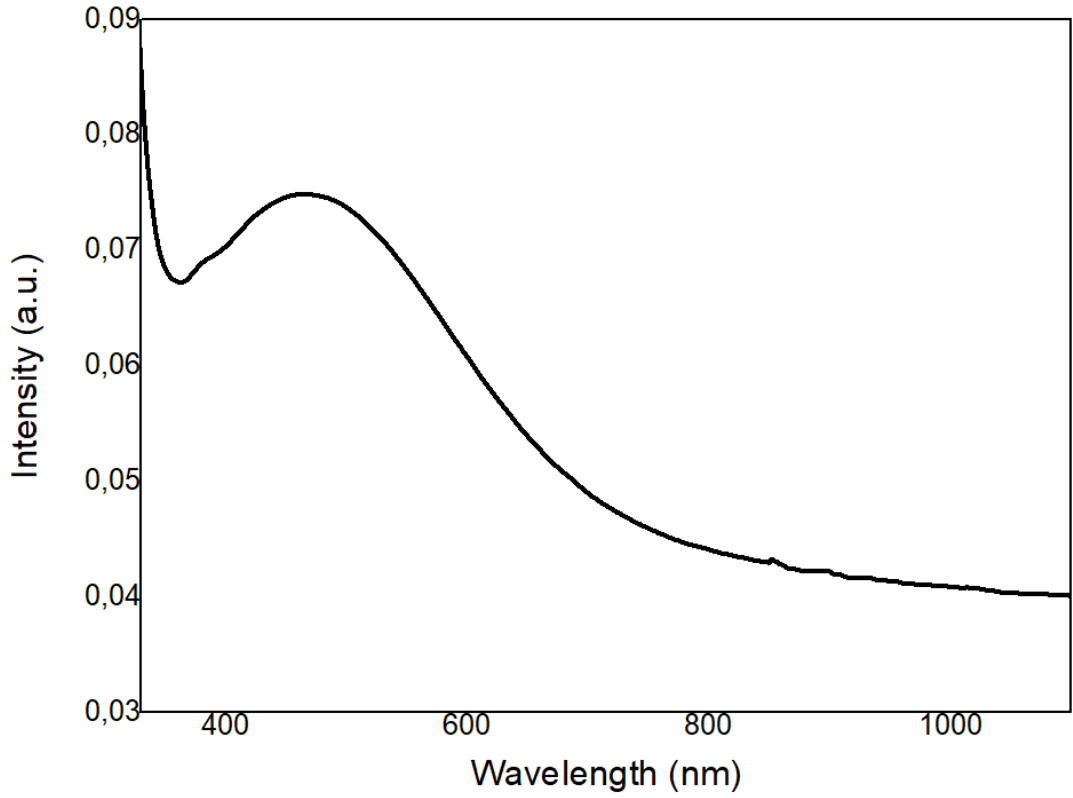
Bu dalga boyu, gümüş nanoparçacıkların yüzey plazmon rezonansına karşılık gelir ve parçacık boyutu, şekli ve çevresindeki ortamdan etkilenir. Bu aralıktaki bir pik, nanoparçacıkların muhtemelen küresel ve nispeten küçük olduğunu, genellikle 20-40 nm boyut aralığında bulunduğunu gösterir. Daha büyük parçacıklar pik konumunu kırmızı bölgeye (daha uzun dalga boylarına) kaydırır.

LSPR pikinin yoğunluğu, Ag nanoparçacıkların konsantrasyonu ve uniformitesi ile doğrudan ilişkilidir.

Daha dar bir pik, uniform bir parçacık boyutu dağılımını, daha geniş bir pik ise daha heterojen bir popülasyonu gösterir.

Pik yakınında herhangi bir ek çıkıntı veya omuz bulunuyorsa, bunlar kümelenmiş parçacıkların veya küresel olmayan şekillerin neden olduğu diğer rezonansları gösterebilir.

490 nm'deki pik, Ag nanoparçacıkların ışığı güçlü bir şekilde absorbe etme ve saçma yeteneğini ortaya koymaktadır; bu da onları fotokatalitik ve algılama uygulamaları için uygun kılar. Pik konumu ve şekli, çevresindeki ortamın kırılma indisi değişirse kayabilir; bu durum çevresel algılama için faydalıdır.



Şekil 4.1. Ag NP LSPR spektrumu

Şekil 4.2 de sağlanan spektrum, bir cam altlık üzerinde darbeli lazer biriktirme (PLD) yöntemiyle üretilen plazmonik Au nanoparçacıklar için yaklaşık 600 nm'de merkezlenmiş bir LSPR (Yerelleştirilmiş Yüzey Plazmon Rezonansı) pikini göstermektedir. Aşağıda analiz bulunmaktadır:

Pik Konumu: 600 nm'deki LSPR piki, altın (Au) nanoparçacıkların karakteristik özelliğidir. Kesin konum, parçacık boyutu, şekli ve çevreleyen ortamdan etkilenebilir. Küresel Au nanoparçacıkları için bu pik genellikle 50–100 nm boyut aralığına karşılık gelir. Daha büyük nanoparçacıklar veya agregatlar, LSPR pikini daha kırmızı bölgeye kaydırabilir.

Ortam Etkisi: Nanoparçacıklar bir cam altlık üzerine biriktirildiği için pik konumu, camın kırılma indisinin (yaklaşık 1,5) plazmonik rezonans üzerindeki etkisini yansıtır.

Pik Yoğunluğu ve Şekli

Yoğunluk: Pik yoğunluğu, nanoparçacıkların konsantrasyonunu ve plazmonik rezonanslarının verimliliğini yansıtır. Daha yüksek yoğunluk, ışıkla güçlü etkileşim anlamına gelir ve fotokataliz veya algılama gibi uygulamalar için avantajlıdır.

Pikin Genişliği: Daha geniş bir pik, nanoparçacıklar arasında boyut dağılımı olduğunu gösterebilirken, keskin ve dar bir pik daha uniform bir boyut dağılımını işaret eder.

Fotokataliz için Önemi

Görünür bölgedeki LSPR piki (600 nm civarı), nanoparçacıkların görünür ışığı etkili bir şekilde absorbe etmesini sağlar. Bu, uyarılma sırasında sıcak elektronların oluşumuyla fotokatalitik aktiviteyi artırabilir. Bu sıcak elektronlar, su ayrıştırma veya kirletici maddelerin giderimi gibi fotokatalitik reaksiyonlara katılabilir.

PLD Yönteminin Etkisi

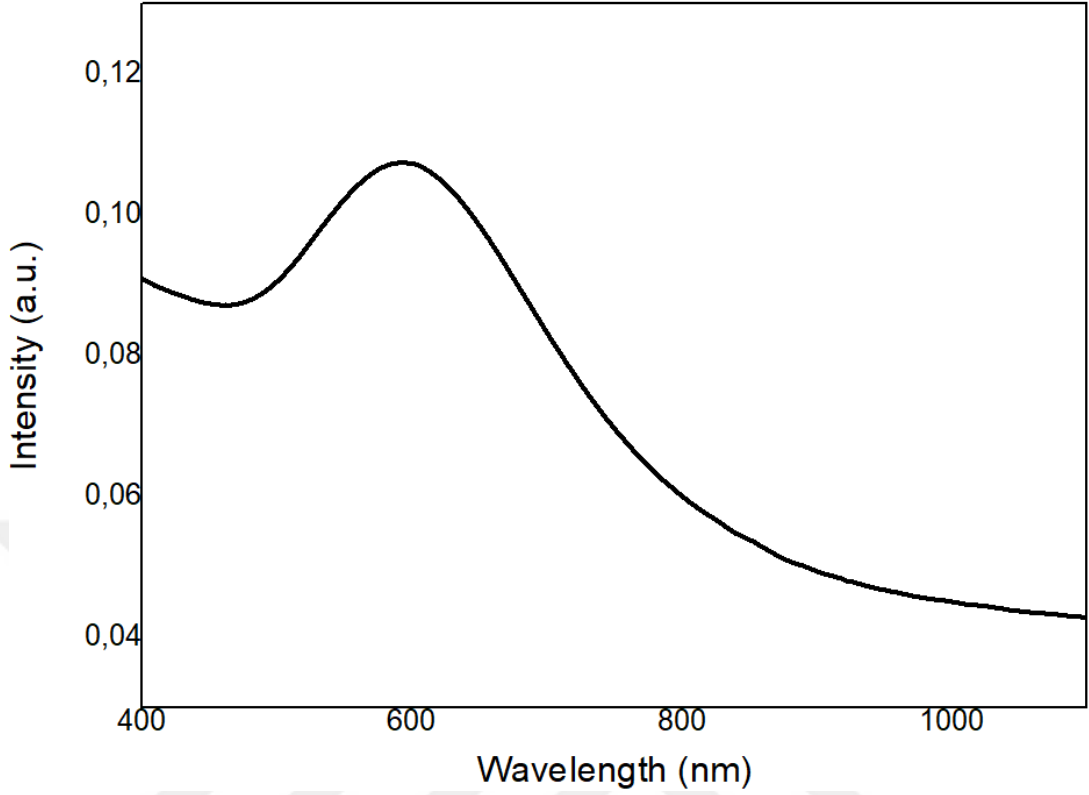
Uniformluk: Darbeli lazer biriktirme, nanoparçacıkların boyutu ve dağılımı üzerinde hassas kontrol sağlar. Bu, LSPR özelliklerini ayarlamak için kritik öneme sahiptir.

Altılığa Yapışma: Bu yöntem, nanoparçacıkların cam altılığa güçlü bir şekilde yapışmasını sağlar ve plazmonik ve fotokatalitik stabilitelerini korur.

Ek Özellikler

Omuzlar veya İkincil Pikler: Ana pik yakınında ikincil özellikler veya omuzlar varsa, bu durum küresel olmayan parçacıkların veya agregatların varlığını gösterebilir. Bunlar ek plazmonik modlar oluşturabilir.

LSPR spektrumu, PLD yöntemiyle cam altlık üzerinde üretilen Au nanoparçacıkların plazmonik uygulamalar için uygun boyut ve dağılıma sahip olduğunu göstermektedir. 600 nm'deki pik, görünür ışık aralığında verimli fotokataliz potansiyelini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.2. Au NP LSPR spektrumu

Şekil 4.3'te sağlanan AFM görüntüsü, puls lazerle biriktirme (PLD) yöntemiyle üretilen altın nanoparçacıkların (Au NP'ler) iki boyutlu (2D) bir topografyasını göstermektedir. Görüntüde görülen özelliklere dayanarak yapılan analiz aşağıda verilmiştir:

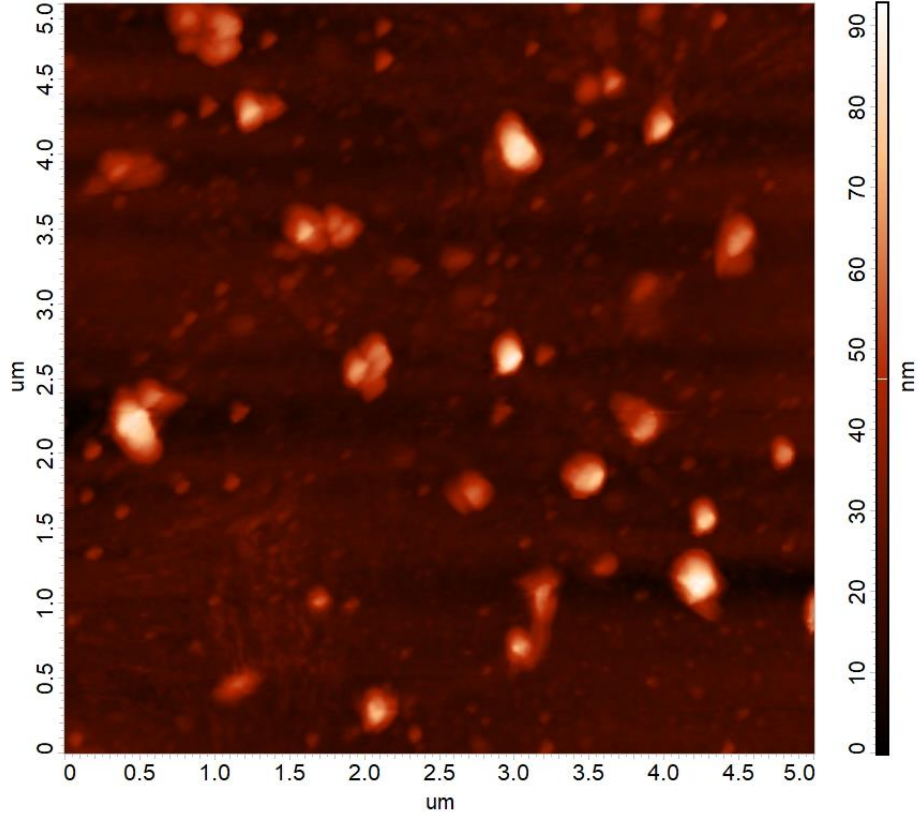
Nanoparçacık Boyutu: Görüntüdeki parlak noktalar, bireysel altın nanoparçacıkları temsil etmektedir. Dikey ölçek çubuğu, bu parçacıkların yüksekliklerinin 80–90 nm aralığında olduğunu göstermektedir; bu da belirtilen yaklaşık 80 nm boyutuyla uyumludur.

Parçacık Dağılımı: Parçacıklar alt tabaka üzerinde düzensiz bir şekilde dağılmıştır. Bazı bölgelerde parçacıkların kümелendiği görülmekte, bu da biriktirme sırasında olası bir yığılmayı işaret etmektedir.

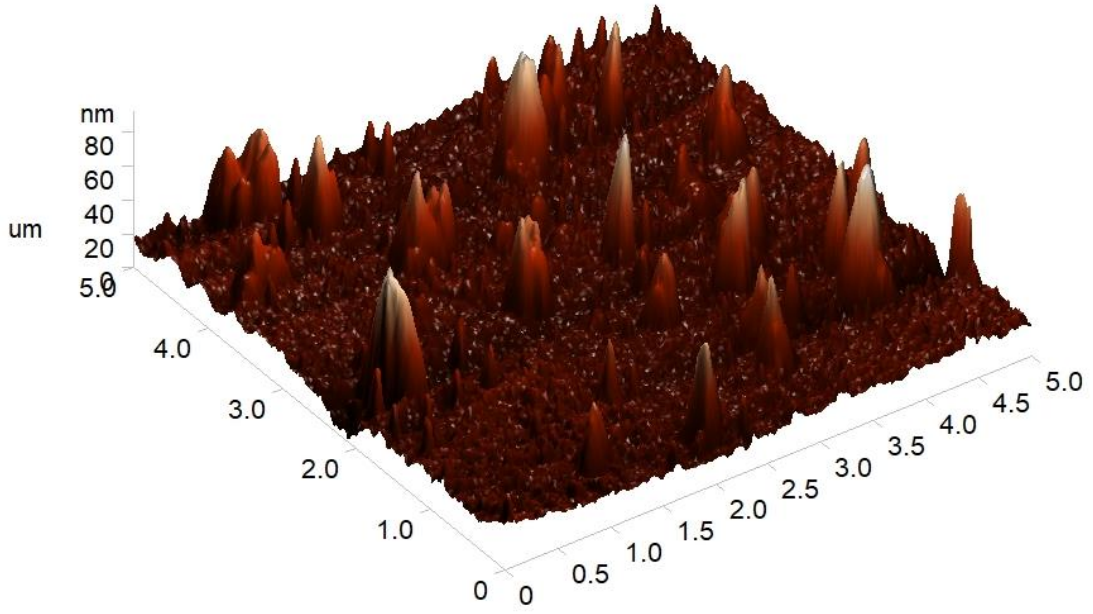
Yüzey Morfolojisi: Arka plan nispeten pürüzsüz görünmekte, ara sıra hafif pürüzlülükler dikkat çekmektedir; bu durum, temiz bir alt tabakayı ve minimum kontaminasyonu işaret etmektedir.

Belirgin parçacıkların varlığı, PLD surecinde etkili bir ablasyon ve biriktirme yapıldığını göstermektedir.

Parçacık Şekli: Çoğu nanoparçacık, izotropik enerji salınımı nedeniyle oluşum ve büyüme sırasında tipik olarak PLD ile üretilen parçacıklar için yuvarlak veya yarı küresel bir görünüme sahiptir.



Şekil 4.3. Au NP AFM 2D (İki Boyutlu) görüntüsü



Şekil 4.4. Au NP AFM 3D (Üç Boyutlu) görüntüsü

Şekil 4.4 te sağlanan 3D AFM görüntüsü, darbe lazer biriktirme (PLD) yöntemiyle üretilen altın nanoparçacıkların (Au NPs) yüzey topografyasını göstermektedir. Aşağıda, görüntüde görülen özelliklere dayalı bir analiz bulunmaktadır:

Nanoparçacık Boyutu: Dikey ölçek çubuğu, parçacık yüksekliklerinin 80–90 nm'ye kadar çıktığını göstermekte olup, yaklaşık 80 nm boyutundaki parçacıklarla uyumludur.

Zirveler, bireysel altın nanoparçacıklara karşılık gelir ve yükseklik varyasyonları, biriktirme sırasındaki düzensizliklerden kaynaklanabilir.

Parçacık Dağılımı: Nanoparçacıklar düzensiz bir şekilde dağılmıştır ve bazı bölgelerde kümelenme gözlenmektedir.

Bazı zirveler birbirine yakın yerleşmiştir, bu da biriktirme sırasında veya sonrasında parçacıkların birikmesini (aglomerasyon) gösterebilir.

Yüzey Morfolojisi: Nanoparçacıklar arasındaki alt tabaka yüzeyi pürüzlü görünmektedir ve bu, kalan biriktirme malzemelerinden veya yüzey hazırlığına bağlı kalıntılardan kaynaklanabilir.

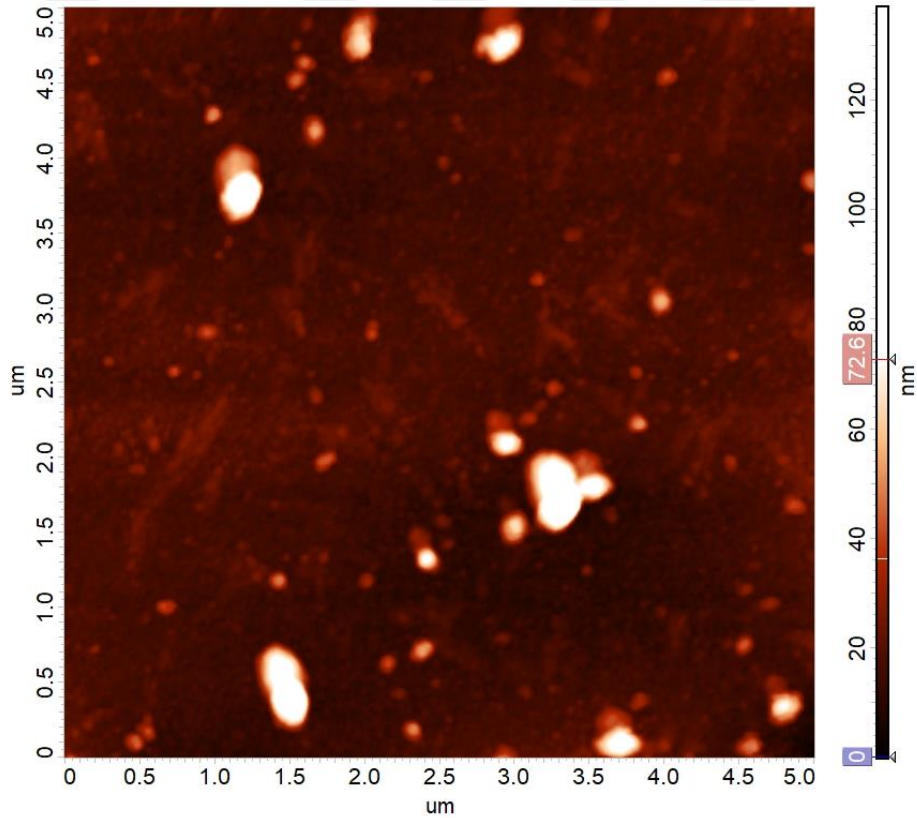
Zirve yüksekliklerindeki farklılıklar, parçacık büyümesindeki veya PLD işlemi sırasındaki enerji dağılımındaki değişiklikleri yansıtır.

Parçacık Şekli: 3D görüntü, parçacıkların keskin ve neredeyse konik şekillere sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum, PLD işleminde hızlı soğuma ve katılaşma sonucunda oluşabilir.

Birikim Parametreleri:Gözlemlenen parçacık dağılımı ve morfolojisi, lazer akısı, alt tabaka sıcaklığı ve ortam gaz basıncı gibi PLD parametrelerinden etkilenmiştir.

Uygulama Uygunluğu: Bu nanoparçacıkların keskinliği ve boyutu, yüzey artırımı Raman spektroskopisi (SERS) veya fotokataliz gibi plazmonik uygulamalar için potansiyel olarak uygundur.

Optimizasyon: Daha uniform bir boyut ve dağılım elde etmek için biriktirme parametrelerini optimize etmek gerekebilir. Örneğin, lazer darbe enerjisi veya hedef-alt tabaka mesafesi ayarlanarak kümelenme azaltılabilir.



Şekil 4.5. Ag NP AFM 2D görüntüsü

Şekil 4.5 te verilen 2D AFM görüntüsü, darbeli lazer biriktirme (PLD) yöntemiyle üretilen gümüş nanopartiküllerin (Ag NPs) yüzey topografyasını göstermektedir. Aşağıda, görüntüdeki özelliklere dayalı bir analiz bulunmaktadır:

Nanoparçacık Boyutu: Görüntüdeki yükseklik ölçeği, maksimum parçacık yüksekliğinin yaklaşık 70–120 nm arasında olduğunu göstermektedir. Bu değer,

belirtilen yaklaşık 70 nm parçacık boyutuyla uyumlu olup, daha büyük parçacıklar veya aglomeratlar da gözlemlenmektedir.

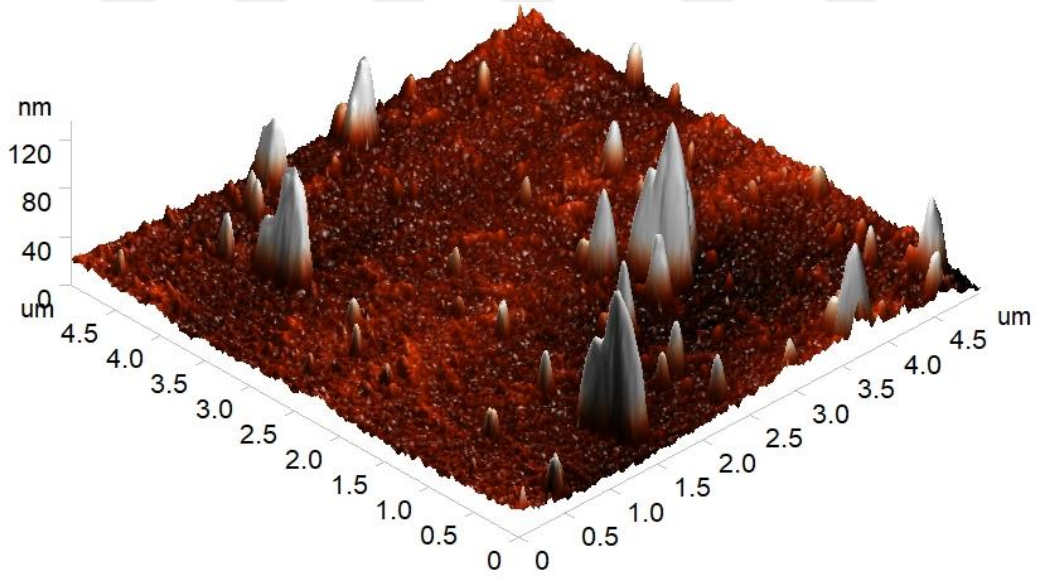
Parçacık Dağılımı: Ag nanoparçacıklar yüzey üzerinde düzensiz bir şekilde dağılmıştır. Daha büyük parçacık kümeleri, daha küçük ve izole parçacıklarla birlikte görülmektedir; bu durum, biriktirme sırasında bazı parçacıkların bir araya geldiğini göstermektedir.

Yüzey Morfolojisi: Arka plan yüzeyi nispeten pürüzsüz görünmekte olup, nanoparçacık kümeleri açıkça seçilmektedir.

Bu, Ag nanoparçacıklarının alt tabakaya etkili bir şekilde biriktiğini ve alt tabaka pürüzlülüğünden minimum etkilendiğini göstermektedir.

Parçacık Şekli: Detaylı şekil analizi için 3D veriler gerekse de, parlak bölgeler kabaca yarı küresel veya hafif düzensiz şekilleri işaret etmektedir.

Yükseklik Varyasyonu: Önemli yükseklik varyasyonları gözlemlenmekte olup, belirgin parçacıklar 70 nm'nin oldukça üzerinde yüksekliklere ulaşmaktadır. Bu durum, biriktirme koşullarındaki, parçacık çekirdeklenmesindeki veya büyümesindeki değişkenliği işaret edebilir.



Şekil 4.6. Ag NP AFM 3D görüntüsü

Şekil 4.6 dd sağlanan 3D AFM görüntüsü, darbeli lazer biriktirme (PLD) tekniği kullanılarak üretilmiş gümüş nanopartiküllerin (Ag NPs) topografyasını temsil etmektedir.

Nanoparçacık Boyutu: Görüntü üzerindeki yükseklik ölçeği, parçacık yüksekliklerinin yaklaşık 120 nm'ye kadar çıktığını göstermektedir.

Ortalama parçacık boyutu, belirtilen yaklaşık 70 nm değerine uygundur; ancak daha büyük birkaç zirve (yüksek tepe) de görülmektedir.

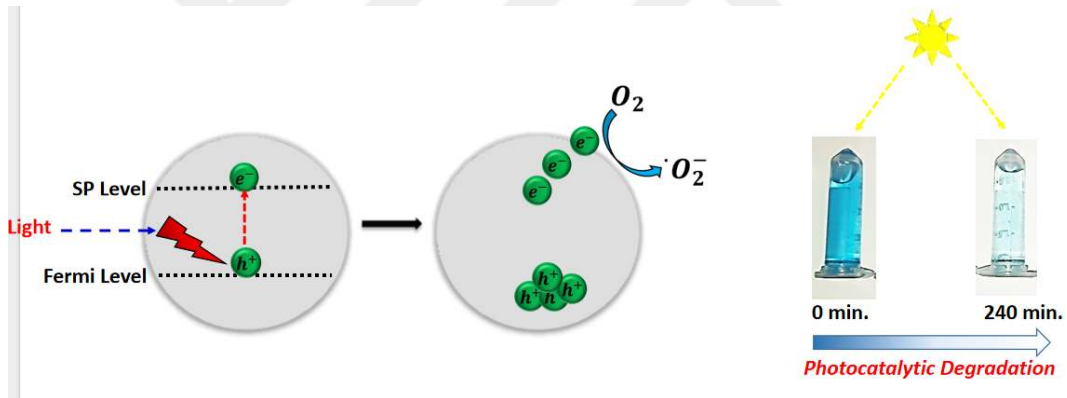
Yüzey Morfolojisi: Yüzey, izole edilmiş zirveler (bireysel nanoparçacıkları temsil eder) ve nanoparçacıkların kümelenmiş olabileceği yerlerde ara sıra kümelenmiş bölgeler göstermektedir.

Arka plan pürüzlü görünüyor, bu da alt tabakadaki düzensizliklere veya küçük yüzey özelliklerine işaret edebilir.

Parçacık Dağılımı: Nanoparçacıklar homojen bir şekilde dağılmamıştır; bazı bölgelerde daha yüksek yoğunluk veya kümelenme görülmektedir.

Bu dağılım, PLD biriktirme parametrelerini (örneğin, lazer enerjisi, hedef ve alt tabaka arasındaki mesafe, arka plan basıncı) yansıtır olabilir.

Parçacık Şekli: Zirveler genellikle keskin görünüyor, bu da parçacıkların yarı küresel veya konik bir şekle sahip olduğunu göstermektedir; bu, PLD sırasında oluşan nanoparçacıklar için tipiktir.



Şekil 4.7 Görünür ışık altında Ag NP ince film fotokatalizörleri ile MB boya gideriminin şematik diyagramı

Şekil 4.7'deki şema, gümüş nanoparçacıklarının (Ag NP'ler) bir katalizör olarak kullanıldığı ve görünür ışık altında metilen mavisinin (MB) fotokatalitik bozunma sürecini göstermektedir. Bu işlem adım adım şu şekilde açıklanabilir.

Elektronların Uyarılması: Görünür ışığa maruz kaldığında, alınan enerji elektronları (e^-) Fermi seviyesinden yüzey plazmon (SP) seviyesine uyarır. Bu uyarılma, pozitif yüklü delikler (h^+) oluşturur.

Elektron ve Delik Çiftlerinin Oluşumu: Uyarılma, Ag NP'lerin yüzeyinde elektron-delik çiftlerinin (e^- ve h^+) oluşmasına neden olur. Bu yük taşıyıcıları, fotokatalitik süreç için kritik öneme sahiptir.

Oksijen ile Etkileşim: Uyarılmış elektronlar (e^-), çevrede bulunan oksijen molekülleri (O_2) ile etkileşime girerek onları süperoksit anyonlarına (O_2^-) indirger.

Oksidasyon ve Bozunma: Katalizör yüzeyindeki pozitif yüklü delikler (h^+), su (H_2O) veya hidroksit iyonlarını (OH^-) oksitleyerek son derece reaktif hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) oluşturur.

Reaktif oksijen türleri (O_2^- , $\bullet OH$) ve delikler (h^+), metilen mavisi moleküllerini daha küçük ve toksik olmayan bileşiklere dönüştürmek için birlikte çalışır.

Zaman İçerisinde Bozunma: Görünür ışık, çözeltinin üzerine düştükçe bozunma süreci ilerler. 240 dakikanın sonunda metilen mavisinin konsantrasyonu önemli ölçüde azalır; bu durum, çözeltinin rengindeki değişimle gözlemlenebilir (0. dakikada yoğun mavi renkten 240. dakikada çok daha açık bir renge).

Anahtar özellikler de şu şekilde sıralanabilir.

Katalizör: Ag NP'ler bir fotokatalizör olarak hareket ederek elektronların uyarılmasını kolaylaştırır ve bozunma sürecinin verimliliğini artırır.

Görünür Işık Kullanımı: Süreç, görünür ışıkla aktive edilir, bu da onu enerji açısından verimli ve çevre dostu yapar.

Verimlilik: Şema, metilen mavisi konsantrasyonunda 240 dakika boyunca önemli bir azalma olduğunu gösterir ve bu da etkili bir fotokatalitik aktiviteyi işaret eder.

Bu süreç, özellikle metilen mavisi gibi organik kirleticilerin bozunması için çevre temizliği uygulamalarında Ag NP'lerin potansiyelini göstermektedir.

Ag NPs Kullanılarak MB'nin Fotokatalitik Bozunumu

Şekil 4.8 sağlanan UV-Vis absorpsiyon spektrumu, Ag nanoparçacıkları (Ag NPs) varlığında görünür ışık altında Metilen Mavisinin (MB) fotokatalitik bozunumunu göstermektedir.

Başlangıç Absorpsiyonu (0 dakika): Yaklaşık 665 nm'de bir maksimum absorpsiyon zirvesi görülmektedir. Bu, MB'nin görünür spektrumda karakteristik absorpsiyonuna karşılık gelmektedir.

Başlangıçta (0 dakika), absorpsiyon yüksek (~ 1.7) olup çözeltide önemli bir MB konsantrasyonunu işaret etmektedir.

Zamanla Azalan Absorpsiyon: Absorpsiyon zamanla kademeli olarak azalarak 240 dakika sonunda minimuma ulaşmaktadır.

665 nm'deki bu absorpsiyon azalması, MB moleküllerinin Ag NPs aracılığıyla fotokatalitik olarak bozunduğunu göstermektedir.

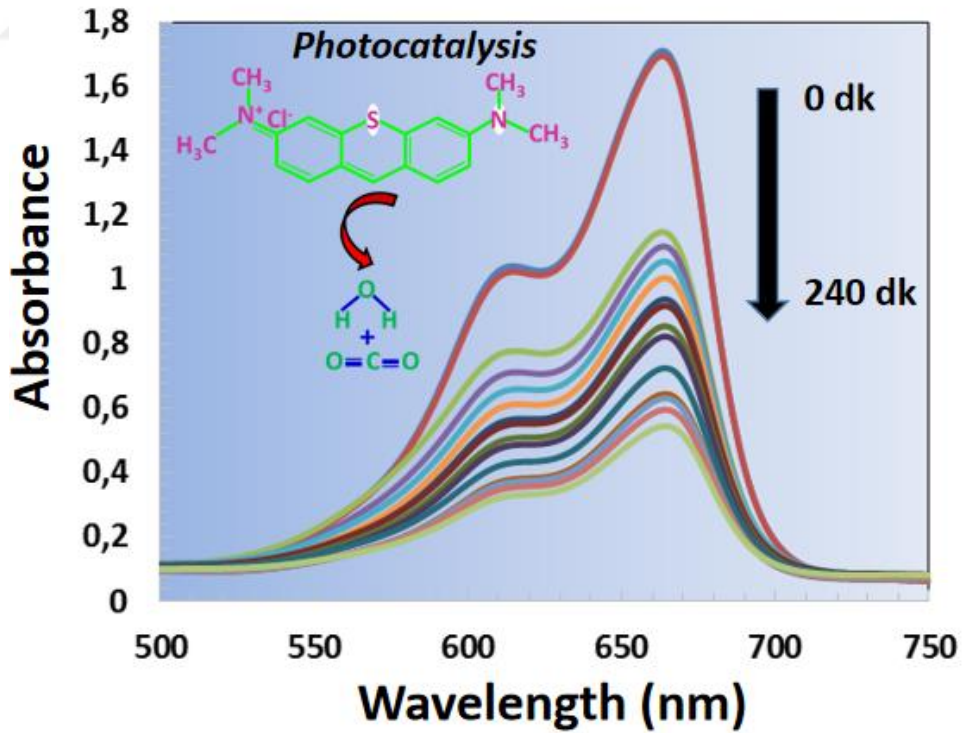
Yeni Zirve Yokluğu: Ölçülen aralıkta (500–750 nm) güçlü absorpsiyona sahip yeni bir ara türün oluşmadığını gösteren yeni zirveler gözlenmemiştir.

Fotokatalitik Verimlilik: Absorpsiyonun 240 dakika boyunca keskin şekilde azalması, Ag NPs'nin görünür ışık altında MB'nin fotokatalitik bozunumu için etkin olduğunu göstermektedir.

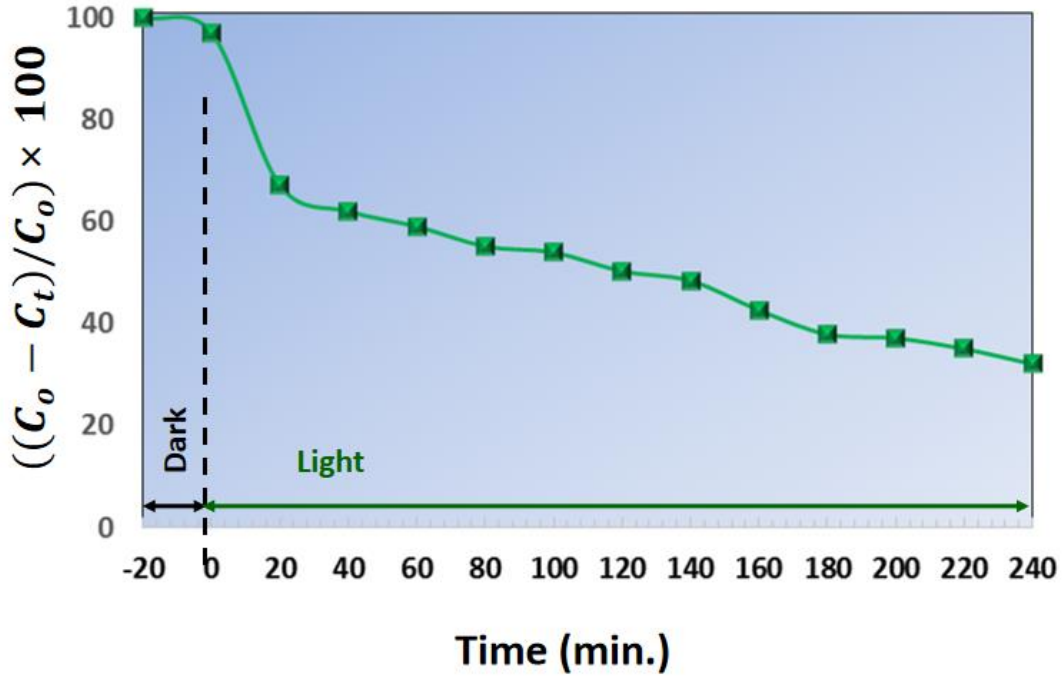
Fotokatalitik Mekanizma: Ag NPs muhtemelen plazmonik fotokatalizör olarak işlev görmektedir. Yüzey plazmon rezonansı (SPR), görünür ışık altında reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumunu kolaylaştırır. Bu ROS (örneğin, hidroksil radikalleri, süperoksit iyonları) MB moleküllerini etkili bir şekilde bozundurmaktadır.

Bozunma Kinetiği: Absorpsiyonun zamanla tutarlı bir şekilde azalması, fotokatalitik reaksiyonlar için tipik olan yalancı birinci dereceden bozunma kinetiklerini işaret etmektedir. Bir kinetik model kullanılarak reaksiyon hız sabiti hesaplanabilir.

Görünür Işık Aktivasyonu: Sonuçlar, Ag NPs'nin görünür ışık altında etkili fotokatalizörler olduğunu doğrulamaktadır ve bu da onları UV ışıkla etkinleşen fotokatalizörler (örneğin TiO_2) ile karşılaştırıldığında daha geniş bir uygulama yelpazesi için uygun hale getirmektedir.



Şekil 4.8 Ag NP ince filmin varlığında MB boyasının gerçek zamanlı emilim spektrumu



Şekil 4.9 PLD yöntemi ile büyütülen Ag NP ince filminin bozunumu üzerindeki etkisi

Şekil 4.9 da, darbe lazer biriktirme (PLD) yöntemiyle üretilen gümüş nanoparçacıklar (Ag NP'ler) katalizörlüğünde metilen mavisi (MB) bozunma yüzdesini zamanla gösteriyor.

Grafik Genel Bakış: Y-ekseninde MB'nin bozunma yüzdesi, şu formülle hesaplanarak verilmiştir:

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

Burada

C_0 , MB'nin başlangıç konsantrasyonu,

C_t ise t anındaki konsantrasyondur.

X-ekseninde zaman (dakika) belirtilmiştir.

Grafikte iki farklı bölge görülüyor: "Karanlık" (ışık uygulanmadan önce) ve "Işık" (fotokataliz sırasında).

Karanlık Bölge: $t = -20$ ile $t = 0$ arasında numune karanlıkta tutulmuştur. Bu süre zarfında herhangi bir fotokatalitik reaksiyon gerçekleşmez, yalnızca MB moleküllerinin Ag NP yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir.

Bozunma yüzdesi hafifçe artar, bu da MB'nin katalizör yüzeyine adsorplandığını gösterir.

Işık Bölgesi: $t = 0$ 'dan sonra görünür ışık uygulanmış ve fotokatalitik reaksiyon başlatılmıştır.

Bozunma yüzdesi zamanla önemli ölçüde artar, bu da Ag NP'lerin görünür ışık altında katalitik aktivitesini gösterir.

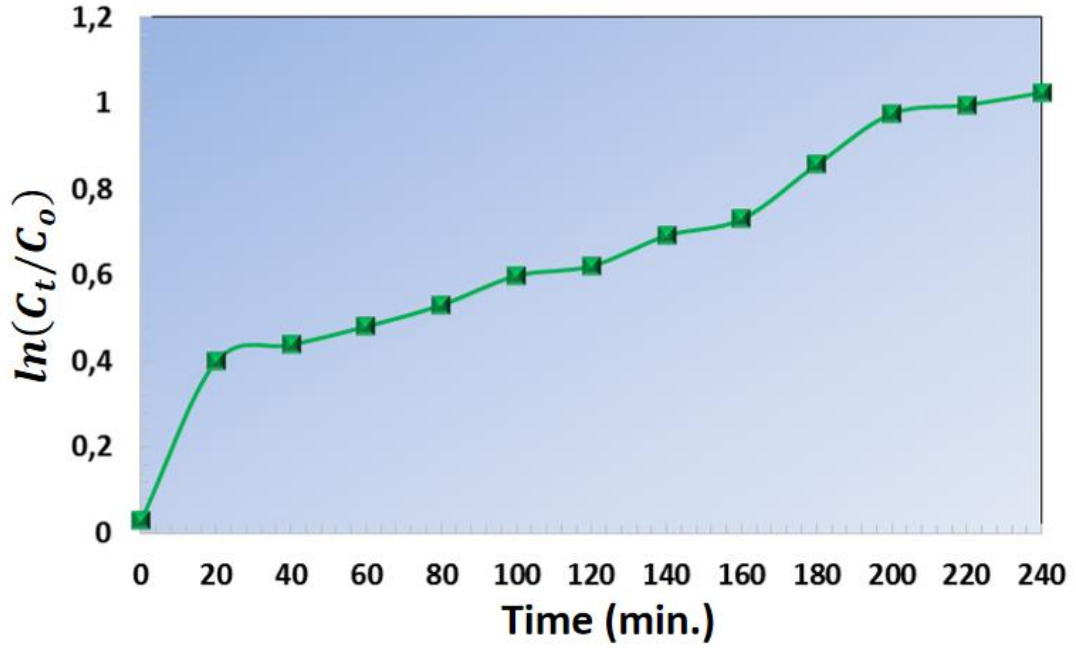
Başlangıçta bozunma oranı hızlıdır (grafikte dik eğim), bu durum katalizör yüzeyindeki MB moleküllerinin bol miktarda bulunmasından kaynaklanır.

Zamanla bozunma oranı yavaşlar (grafik yataylaşır), bu durum çözeltideki MB moleküllerinin tükenmesi veya katalizör yüzeyinde ara ürünlerin birikmesi sonucu etkinliğin azalmasından kaynaklanabilir.

Son Bozunma Verimi: $t=240$ dakikada bozunma yüzdesi neredeyse %100'e ulaşır, bu da MB'nin fotokatalitik koşullar altında neredeyse tamamen bozunduğunu gösterir.

Fotokatalitik Performans: Grafik, PLD ile üretilen Ag NP'lerin görünür ışık altında MB bozunmasında yüksek bir verim sergilediğini göstermektedir. Hızlı başlangıç bozunması, güçlü bir fotokatalitik aktiviteyi işaret ederken, deney sonunda neredeyse tam bozunma, katalizörün etkinliğini ortaya koyar.

Sonuç: PLD yöntemiyle üretilen gümüş nanoparçacıklar (Ag NP'ler), metilen mavisinin görünür ışık altında bozunmasında mükemmel fotokatalitik özellikler sergilemektedir. Karanlıkta gerçekleşen adsorpsiyon ve ışık altındaki fotokataliz kombinasyonu, 240 dakika içinde MB'nin etkili ve neredeyse tamamen bozunmasını sağlar. Bu durum, Ag NP'lerin atık su arıtımı ve çevre temizliğinde potansiyel bir uygulama alanına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.10 Ag NP ince film fotokatalizörünün birinci dereceden kinetik verileri

Şekil 4.10 da grafik incelendikten sonra aşağıdaki analizi yapılabilir.

Analiz: Doğrusal Artış ve $\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$:

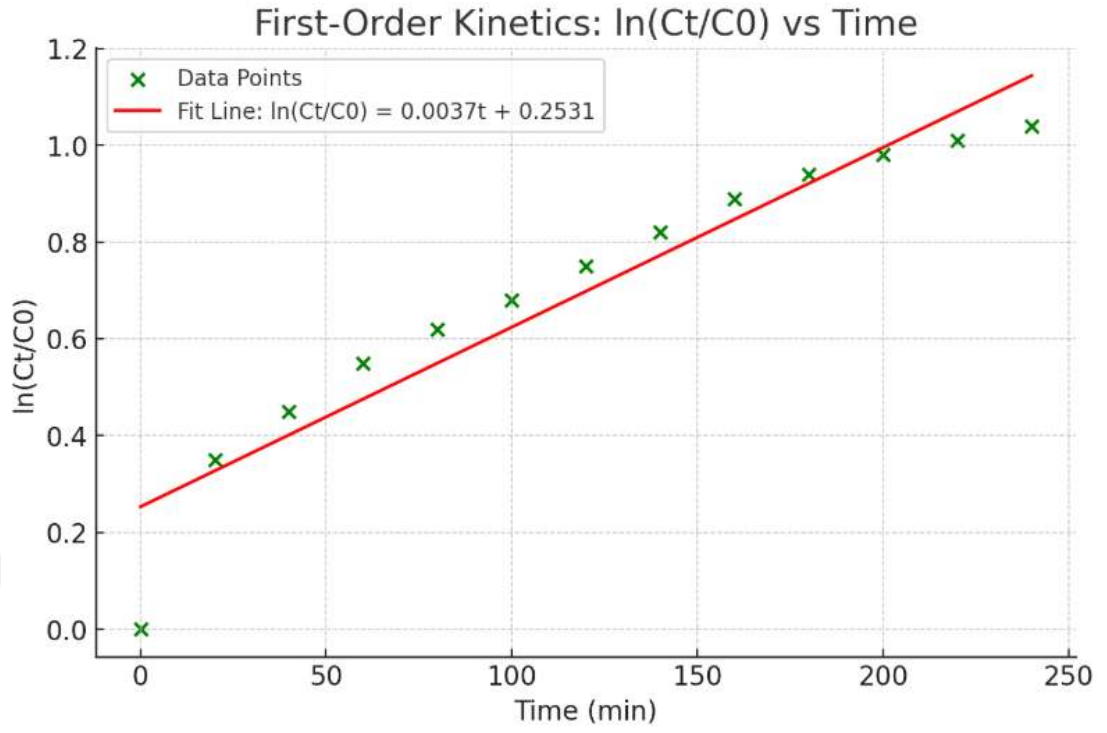
Grafikte $\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$, zamanla sürekli artış gösteriyor. Bu, reaksiyonun kinetiğinin belirli bir süre boyunca pozitif hız sabiti ile devam ettiğini ifade eder. 240 dakikaya kadar $\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ değeri yaklaşık 1,2'ye ulaşıyor. Bu, çözelti konsantrasyonunda ciddi bir azalma olduğu anlamına gelir.

Reaksiyon Kinetiği: Eğer reaksiyon kinetiğinin birinci derece olduğu varsayılırsa, grafikteki eğim (k) reaksiyon hız sabiti hakkında bilgi verir.

$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ ifadesi birinci derece reaksiyonlar için şu denklemi takip eder:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt \quad (4.2)$$

Buradan k hız sabiti hesaplanabilir.



Şekil 4.11 Birinci derece kinetik verileri ve MB nin bozunma hızı grafiği

Şekil 4.11 de bozunma hız sabiti (k) şu şekilde hesaplanmıştır:

$$k = 0.0037 \text{ dak}^{-1}$$

Bu değer, birinci dereceden kinetiği takip eden fotokatalitik reaksiyonun hızını temsil etmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma, Puls Lazer Biriktirme (PLD) yöntemiyle sentezlenen plazmonik altın (Au) ve gümüş (Ag) nanoparçacıkların fotokatalitik özelliklerini incelemeye odaklanmıştır. Ana amaç, plazmonik nanoparçacıkların lokalize yüzey plazmon rezonansı (LSPR) özellikleri sayesinde fotokatalitik reaksiyonları artırmadaki rolünü araştırmaktır. LSPR, ışık Emilimini ve elektron dinamiklerini iyileştirerek fotokatalitik etkinliği artırır. PLD'nin, boyut, morfoloji ve dağılım gibi özelliklerin hassas kontrolünü sağlayarak iyi tanımlanmış nanoparçacıklar üretme yeteneği, bu araştırmanın temel unsurlarından biri olmuştur.

Au ve Ag nanoparçacıklarının sentezi, lazer şiddeti, altlık sıcaklığı ve ortam gaz basıncı gibi PLD parametreleri değiştirilerek optimize edilmiştir. Bu parametreler, nanoparçacıkların boyutu ve yüzey yapısı gibi nihai özelliklerini belirlemede kritik öneme sahiptir. Nanoparçacıkların eşit şekilde dağıldığını ve belirgin LSPR piklerine sahip olduğunu gösteren sonuçlar, PLD'nin, fotokatalitik uygulamalar için yüksek kaliteli plazmonik malzemeler üretmede etkili bir yöntem olduğunu doğrulamaktadır.

UV-Vis spektroskopisi, X-ışını kırınımı (XRD) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) gibi karakterizasyon yöntemleri, nanoparçacıkların yapısal ve optik özelliklerine ilişkin kapsamlı bilgiler sağlamıştır. UV-Vis analizleri, Au ve Ag nanoparçacıklarına özgü keskin LSPR piklerini ortaya koyarak güçlü ışık-madde etkileşimlerini göstermiştir. XRD analizleri, nanoparçacıkların kristal yapısını doğrularken SEM görüntüleri, morfoloji ve boyut dağılımı hakkında ayrıntılı bilgiler sunmuştur. Bu karakterizasyonlar, fotokatalitik süreçleri geliştirebilecek özelliklere sahip plazmonik nanoparçacıkların başarılı bir şekilde sentezlendiğini kanıtlamıştır.

Au ve Ag nanoparçacıklarının fotokatalitik performansı, organik kirleticilerin ışık altında bozunması izlenerek değerlendirilmiştir. Sonuçlar, plazmonik nanoparçacıkların yer almadığı sistemlere kıyasla fotokatalitik aktivitede önemli bir artış olduğunu göstermiştir. Bu artış, Au ve Ag nanoparçacıklarının LSPR yoluyla ışığı verimli bir şekilde emerek sıcak elektronlar üretmesi ve bu elektronların katalitik reaksiyonları kolaylaştırmasıyla açıklanmaktadır. Plazmonik nanoparçacıklar ile fotokatalizör yüzeyi arasındaki etkileşim, etkin yük ayrımını teşvik etmiş ve yeniden birleşme oranlarını azaltmıştır; bu da verimli fotokataliz için kritik öneme sahiptir.

Ayrıca, nanoparçacık boyutunun ve şeklinin fotokatalitik süreçlerin verimliliğinde belirleyici olduğu vurgulanmıştır. Daha küçük nanoparçacıklar, daha büyük yüzey/hacim oranları sayesinde daha fazla aktif yüzey alanı sağlayarak katalitik aktiviteyi artırmıştır. PLD'nin bu parametreleri ayarlayabilme yeteneği, spesifik uygulamalar için plazmonik nanoparçacıkların fotokatalitik performansını optimize etmek için güçlü bir araç sunmaktadır.

Bu araştırma, plazmonik nanoparçacıkların fotokatalitik sistemlerde sentezlenmesi için PLD'nin çok yönlü ve hassas bir teknik olarak potansiyelini vurgulamaktadır. Sentez süreci üzerindeki ayrıntılı kontrol sayesinde, nanoparçacık özellikleri ile fotokatalitik performans arasındaki ilişkinin sistematik olarak incelenmesi sağlanmıştır. Bulgular, plazmonik nanoparçacıkların fotokatalitik reaksiyonları artırmadaki rolü hakkında önemli bilgiler sunmakta ve çevre temizliği, su ayrıştırma ve güneş enerjisi dönüşümü gibi uygulamalar için etkili fotokatalizörlerin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır.

Sonuç olarak, PLD ile üretilen plazmonik Au ve Ag nanoparçacıklarının, ayarlanabilir optik özellikleri ve gelişmiş katalitik aktiviteleri sayesinde fotokatalitik uygulamalarda önemli avantajlar sunduğu gösterilmiştir. Gelecekteki araştırmalar, plazmonik nanoparçacıklar ile farklı fotokatalizörler arasındaki sinerjik etkileşimleri ve PLD'nin endüstriyel uygulamalar için ölçeklenebilirliğini daha fazla araştırabilir. Bu bulgular, daha verimli, sürdürülebilir ve çeşitli alanlarda uygulanabilir yeni nesil fotokatalitik malzemelerin geliştirilmesi için yol açmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Petrie, B., R. Barden, and B. Kasprzyk-Hordern, *A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring*. Water research, 2015. **72**: p. 3-27.
- [2] Li, W., et al., *Electrospun H₄SiW₁₂O₄₀/cellulose acetate composite nanofibrous membrane for photocatalytic degradation of tetracycline and methyl orange with different mechanism*. Carbohydrate polymers, 2017. **168**: p. 153-162.
- [3] Mittal, A., et al., *Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials*. Journal of colloid and interface science, 2010. **344**(2): p. 497-507.
- [4] Gupta, V.K., et al., *Removal of the hazardous dye—Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface*. Materials science and engineering: C, 2011. **31**(5): p. 1062-1067.
- [5] Tahir, M.B., et al., *Role of europium on WO₃ performance under visible-light for photocatalytic activity*. Ceramics International, 2018. **44**(5): p. 5705-5709.
- [6] Khalid, N., et al., *The role of graphene and europium on TiO₂ performance for photocatalytic hydrogen evolution*. Ceramics International, 2018. **44**(1): p. 546-549.
- [7] Tahir, M.B., et al., *Role of MoSe₂ on nanostructures WO₃-CNT performance for photocatalytic hydrogen evolution*. Ceramics International, 2018. **44**(6): p. 6686-6690.
- [8] Mostafa, A.M., et al., *WO₃ quantum dot: synthesis, characterization and catalytic activity*. Journal of Molecular Structure, 2019. **1185**: p. 351-356.
- [9] El-Saied, H., et al., *Synthesis of antimicrobial cellulosic derivative and its catalytic activity*. Journal of King Saud University-Science, 2020. **32**(1): p. 436-442.
- [10] Henry, C.R., *Surface studies of supported model catalysts*. Surface science reports, 1998. **31**(7-8): p. 231-325.
- [11] Menazea, A., et al., *Nd: YAG nanosecond laser pulses for precipitation silver nanoparticles in silicate glasses: AC conductivity and dielectric studies*. Silicon, 2020. **12**: p. 13-20.
- [12] Rai, M., A. Yadav, and A. Gade, *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*. Biotechnology advances, 2009. **27**(1): p. 76-83.
- [13] Mallick, K., M. Witcomb, and M. Scurrall, *Silver nanoparticle catalysed redox reaction: an electron relay effect*. Materials chemistry and physics, 2006. **97**(2-3): p. 283-287.

- [14] Kashmery, H.A., *Ternary graphene@ polyaniline-TiO₂ composite for glucose biofuel cell anode application*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(39): p. 22173-22180.
- [15] Wang, M.-L., et al., *Gold nanoparticles immobilized in hyperbranched polyethylenimine modified polyacrylonitrile fiber as highly efficient and recyclable heterogeneous catalysts for the reduction of 4-nitrophenol*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(19): p. 5923-5933.
- [16] Quesada, J., et al., *Effect of Au nanoparticles on the activity of TiO₂ for ethanol upgrading reactions*. Applied Catalysis A: General, 2018. **551**: p. 23-33.
- [17] Zargazi, M. and M.H. Entezari, *Anodic electrophoretic deposition of Bi₂WO₆ thin film: high photocatalytic activity for degradation of a binary mixture*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **242**: p. 507-517.
- [18] Ma, W., et al., *One-step synthesis of novel Fe₃C@ nitrogen-doped carbon nanotubes/graphene nanosheets for catalytic degradation of Bisphenol A in the presence of peroxymonosulfate*. Chemical Engineering Journal, 2019. **356**: p. 1022-1031.
- [19] Barik, U.K., et al., *Electrical and optical properties of reactive DC magnetron sputtered silver oxide thin films: role of oxygen*. Thin Solid Films, 2003. **429**(1-2): p. 129-134.
- [20] Jen-La Plante, I., et al., *Synthesis of metal sulfide nanomaterials via thermal decomposition of single-source precursors*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(32): p. 6612-6617.
- [21] Mostafa, A.M., et al., *Optical, electrical and mechanical studies of paper sheets coated by metals (Cu and Ag) via pulsed laser deposition*. Journal of Molecular Structure, 2019. **1198**: p. 126927.
- [22] ElFaham, M.M., M. Okil, and A.M. Mostafa, *Limit of detection and hardness evaluation of some steel alloys utilizing optical emission spectroscopic techniques*. Optics & Laser Technology, 2018. **108**: p. 634-641.
- [23] Mostafa, A.M., M.F. Hameed, and S.S. Obayya, *Effect of laser shock peening on the hardness of AL-7075 alloy*. Journal of King Saud University-Science, 2019. **31**(4): p. 472-478.
- [24] Donnelly, T., B. Doggett, and J.G. Lunney, *Pulsed laser deposition of nanostructured Ag films*. Applied surface science, 2006. **252**(13): p. 4445-4448.

- [25] Zhao, S., et al., *Violet luminescence emitted from Ag-nanocluster doped ZnO thin films grown on fused quartz substrates by pulsed laser deposition*. Physica B: Condensed Matter, 2006. **373**(1): p. 154-156.
- [26] Matenoglou, G., et al., *Pulsed laser deposition of amorphous carbon/silver nanocomposites*. Applied surface science, 2007. **253**(19): p. 8155-8159.
- [27] Haro-Poniatowski, E., et al., *UV-Laser irradiation effects on silver nanostructures*. Radiation Effects & Defects in Solids, 2007. **162**(7-8): p. 491-499.
- [28] Fazio, E., et al., *Growth process of nanostructured silver films pulsed laser ablated in high-pressure inert gas*. Applied surface science, 2009. **255**(24): p. 9676-9679.
- [29] D'Andrea, C., et al., *The controlled pulsed laser deposition of Ag nanoparticle arrays for surface enhanced Raman scattering*. Nanotechnology, 2009. **20**(24): p. 245606.
- [30] Jelinek, M., et al., *Antibacterial properties of Ag-doped hydroxyapatite layers prepared by PLD method*. Applied Physics A, 2010. **101**: p. 615-620.
- [31] Mihailescu, I.N., et al., *Fabrication of antimicrobial silver-doped carbon structures by combinatorial pulsed laser deposition*. International journal of pharmaceutics, 2016. **515**(1-2): p. 592-606.
- [32] Nikov, R.G., et al., *Characterization of Ag nanostructures fabricated by laser-induced dewetting of thin films*. Applied Surface Science, 2016. **374**: p. 36-41.
- [33] Angelina, J.T.T., et al., *Pulsed laser deposition of silver nanoparticles on prosthetic heart valve material to prevent bacterial infection*. Materials Technology, 2017. **32**(3): p. 148-155.
- [34] Abdellaoui, N., et al., *In situ monitoring of electrical resistance during deposition of Ag and Al thin films by pulsed laser deposition: Comparative study*. Applied Surface Science, 2017. **418**: p. 517-521.
- [35] Reddy, I.N., et al., *Morphological and chemical structure of silver-doped barium strontium titanate thin films fabricated via pulsed laser deposition*. Materials Research Express, 2017. **4**(7): p. 076406.
- [36] Krebs, H.-U., *Pulsed laser deposition of metals*. Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials, 2007: p. 363.

- [37] Soria, E., et al., *Conformal covering and optical response of pulsed laser deposited bidimensional Ag nanoparticle arrays*. Applied Surface Science, 2019. **473**: p. 442-448.
- [38] Gaudin, M., et al., *A dual nanosecond-pulsed laser setup for nanocomposite synthesis—Ag nanoparticles in Al₂O₃/VO₂ matrix*. Journal of Applied Physics, 2019. **125**(5).
- [39] Abd El-kader, F., et al., *Synthesis and characterization of PVK/AgNPs nanocomposites prepared by laser ablation*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **138**: p. 331-339.
- [40] El-Kader, F.A., et al., *Nanosecond laser irradiation as new route for silver nanoparticles precipitation in glassy matrix*. Silicon, 2019. **11**: p. 377-381.
- [41] Abdelghany, A., A. Menazea, and A. Ismail, *Synthesis, characterization and antimicrobial activity of Chitosan/Polyvinyl Alcohol blend doped with Hibiscus Sabdariffa L. extract*. Journal of Molecular Structure, 2019. **1197**: p. 603-609.
- [42] Darwish, A.M., et al., *Synthesis of nano-cadmium sulfide by pulsed laser ablation in liquid environment*. Spectroscopy Letters, 2015. **48**(9): p. 638-645.
- [43] Darwish, A.M., et al., *Investigation of factors affecting the synthesis of nano-cadmium sulfide by pulsed laser ablation in liquid environment*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016. **153**: p. 315-320.
- [44] Yu, S., et al., *Preparation and investigation of nano-thick FTO/Ag/FTO multilayer transparent electrodes with high figure of merit*. Scientific reports, 2016. **6**(1): p. 20399.
- [45] Basha, M.A.-F. and A.M. Mostafa, *UV-induced macromolecular and optical modifications in gelatin solid films with transition metal chlorides*. Journal of Molecular Structure, 2019. **1182**: p. 181-190.
- [46] Gupta, R.K., et al., *Preparation and characterization of highly conducting and transparent Al doped CdO thin films by pulsed laser deposition*. Current Applied Physics, 2009. **9**(3): p. 673-677.
- [47] Alghool, S., H.F. Abd El-Halim, and A.M. Mostafa, *An eco-friendly synthesis of V₂O₅ nanoparticles and their catalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2019. **29**(4): p. 1324-1330.

- [48] Wu, Y., et al., *Quasi-polymeric construction of stable perovskite-type LaFeO₃/g-C₃N₄ heterostructured photocatalyst for improved Z-scheme photocatalytic activity via solid pn heterojunction interfacial effect*. Journal of Hazardous Materials, 2018. **347**: p. 412-422.
- [49] Marci, G. and L. Palmisano, *Heterogeneous photocatalysis: Relationships with heterogeneous catalysis and perspectives*. 2019: Elsevier.
- [50] Rueda-Marquez, J.J., et al., *A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters*. Journal of Cleaner Production, 2020. **258**: p. 120694.
- [51] Her, Y.-C., et al., *The characteristics of reactively sputtered AgOx films prepared at different oxygen flow ratios and its effect on super-resolution near-field properties*. Japanese journal of applied physics, 2004. **43**(1R): p. 267.
- [52] Zhu, S. and D. Wang, *Photocatalysis: basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities*. Advanced Energy Materials, 2017. **7**(23): p. 1700841.
- [53] Indekou, A., et al., *Synthesis of modified TiO₂-based catalysts for the photocatalytic production of solar fuels from synthesis gas*. Catalysis Today, 2021. **379**: p. 272-284.
- [54] Barsukov, D.V., A.N. Pershin, and I.R. Subbotina, *Increase of CO photocatalytic oxidation rate over anatase TiO₂ particles by adsorbed water at moderate coverages: The role of peroxide species*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016. **324**: p. 175-183.
- [55] Brüger, A., G. Fafilek, and M. Neumann-Spallart, *Treatment of cyanide: Photoelectrocatalytic degradation using TiO₂ thin film electrodes and influence of volatilization*. 2020, Elsevier. p. 74-78.
- [56] Thomson, C.G., A.-L. Lee, and F. Vilela, *Heterogeneous photocatalysis in flow chemical reactors*. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2020. **16**(1): p. 1495-1549.
- [57] Boukherroub, R., S.B. Ogale, and N. Robertson, *Nanostructured Photocatalysts: From Materials to Applications in Solar Fuels and Environmental Remediation*. 2020: Elsevier.
- [58] Fujishima, A., X. Zhang, and D.A. Tryk, *Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup*. International journal of hydrogen energy, 2007. **32**(14): p. 2664-2672.

- [59] Srikanth, B., et al., *Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment*. Journal of environmental management, 2017. **200**: p. 60-78.
- [60] Ola, O. and M.M. Maroto-Valer, *Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2015. **24**: p. 16-42.
- [61] Del Ángel-Sánchez, K., et al., *Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid under visible light: effect of synthesis route*. Materials chemistry and physics, 2013. **139**(2-3): p. 423-430.
- [62] Liu, H.-Y., et al., *A comparative study of amorphous, anatase, rutile, and mixed phase TiO₂ films by mist chemical vapor deposition and ultraviolet photodetectors applications*. IEEE Sensors Journal, 2018. **18**(10): p. 4022-4029.
- [63] Qi, Y., B. Xiang, and J. Zhang, *Effect of titanium dioxide (TiO₂) with different crystal forms and surface modifications on cooling property and surface wettability of cool roofing materials*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017. **172**: p. 34-43.
- [64] Li, G., et al., *A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: the importance of the solid–solid interface*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007. **275**(1-2): p. 30-35.
- [65] Gracheva, T.y.A., et al., *Kinetics and mechanisms of the UV-radiation-assisted formation of gold nanoparticles in HAuCl₄ 4-doped chitosan solutions*. Technical Physics, 2017. **62**: p. 1228-1232.
- [66] Ohno, T., et al., *Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases*. Journal of Catalysis, 2001. **203**(1): p. 82-86.
- [67] Stamm, O., et al., *Development of a special electrode for continuous subcutaneous pH measurement in the infant scalp*. American Journal of Obstetrics and gynecology, 1976. **124**(2): p. 193-195.
- [68] Ahmed, A.Y., et al., *Photocatalytic activities of different well-defined single crystal TiO₂ surfaces: anatase versus rutile*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2011. **2**(19): p. 2461-2465.
- [69] Sanzone, G., et al., *Ag/TiO₂ nanocomposite for visible light-driven photocatalysis*. Superlattices and Microstructures, 2018. **123**: p. 394-402.

- [70] Sakthivel, S., et al., *Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst*. Water research, 2004. **38**(13): p. 3001-3008.
- [71] Tang, K.Y., et al., *Gold-decorated TiO₂ nanofibrous hybrid for improved solar-driven photocatalytic pollutant degradation*. Chemosphere, 2021. **265**: p. 129114.
- [72] Pandiyaraj, K.N., et al., *Dye wastewater degradation by the synergetic effect of an atmospheric pressure plasma treatment and the photocatalytic activity of plasma-functionalized Cu–TiO₂ nanoparticles*. Journal of Hazardous Materials, 2021. **405**: p. 124264.
- [73] Haruta, M., et al., *Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄*. Journal of Catalysis, 1993. **144**(1): p. 175-192.
- [74] Muggli, D.S., J.T. McCue, and J.L. Falconer, *Mechanism of the photocatalytic oxidation of ethanol on TiO₂*. Journal of catalysis, 1998. **173**(2): p. 470-483.
- [75] Kyriakou, V., et al., *Highly active and stable TiO₂-supported Au nanoparticles for CO₂ reduction*. Catalysis Communications, 2017. **98**: p. 52-56.
- [76] Halasi, G., T. Bánsági, and F. Solymosi, *Photocatalytic reduction of NO with ethanol on Au/TiO₂*. Journal of Catalysis, 2015. **325**: p. 60-67.
- [77] Hou, X.-G., et al., *Visible light active TiO₂ films prepared by electron beam deposition of noble metals*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010. **268**(6): p. 550-554.
- [78] Rupa, A.V., D. Divakar, and T. Sivakumar, *Titania and noble metals deposited titania catalysts in the photodegradation of tartazine*. Catalysis letters, 2009. **132**: p. 259-267.
- [79] Di Valentin, C., et al., *N-doped TiO₂: Theory and experiment*. Chemical Physics, 2007. **339**(1-3): p. 44-56.
- [80] Dong, P., et al., *The green synthesis of Ag-loaded photocatalyst via DBD cold plasma assisted deposition of Ag nanoparticles on N-doped TiO₂ nanotubes*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019. **382**: p. 111971.
- [81] Kozhevin, V., et al., *Granulated metal nanostructure deposited by laser ablation accompanied by cascade drop fission*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 2000. **18**(3): p. 1402-1405.

- [82] Kozlov, D.A., et al., *The microstructure effect on the Au/TiO₂ and Ag/TiO₂ nanocomposites photocatalytic activity*. Наносистемы: физика, химия, математика, 2018. **9**(2): p. 266-278.
- [83] Litmanovich, O., *Regularities of the interaction of macromolecules with metal nanoparticles and pseudo-matrix synthesis of polymer-metal nanocomposites sols*. Visocomolec. Comp. Series C, 2008. **50**(7): p. 1370.
- [84] Donia, A.M., A.A. Atia, and K.Z. Elwakeel, *Recovery of gold (III) and silver (I) on a chemically modified chitosan with magnetic properties*. Hydrometallurgy, 2007. **87**(3-4): p. 197-206.
- [85] Bhumkar, D.R., et al., *Chitosan reduced gold nanoparticles as novel carriers for transmucosal delivery of insulin*. Pharmaceutical research, 2007. **24**: p. 1415-1426.
- [86] Mourdikoudis, S., R.M. Pallares, and N.T. Thanh, *Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties*. Nanoscale, 2018. **10**(27): p. 12871-12934.
- [87] Dorofeev, G., et al., *Determination of nanoparticle sizes by X-ray diffraction*. Colloid Journal, 2012. **74**: p. 675-685.
- [88] Hamed, M.M., I. Ahmed, and S. Metwally, *Adsorptive removal of methylene blue as organic pollutant by marble dust as eco-friendly sorbent*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(4): p. 2370-2377.
- [89] Krishnan, S. and A. Shrivastav, *Application of TiO₂ nanoparticles sensitized with natural chlorophyll pigments as catalyst for visible light photocatalytic degradation of methylene blue*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(1): p. 104699.
- [90] Ounas, O., et al., *Immobilization of TiO₂ into a poly methyl methacrylate (PMMA) as hybrid film for photocatalytic degradation of methylene blue*. Materials Today: Proceedings, 2020. **22**: p. 35-40.
- [91] Services, U.D.o.H.a.H., *Hazardous substances data bank (HSDB, online database)*. National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD, 1993. **1**.
- [92] Hernández-Gordillo, A., et al., *Photoconversion of 4-nitrophenol in the presence of hydrazine with AgNPs-TiO₂ nanoparticles prepared by the sol-gel method*. Journal of hazardous materials, 2014. **268**: p. 84-91.

- [93] Xiuhua, L., et al., *Preparation of Zn/TiO₂ powder and its photocatalytic performance for oxidation of P-nitrophenol*. Nuclear Science and Techniques, 2007. **18**(1): p. 59-64.
- [94] Henry, A.-I., et al., *Correlated structure and optical property studies of plasmonic nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(19): p. 9291-9305.
- [95] Li, B., et al., *Synthesis of hierarchically porous metal oxides and Au/TiO₂ nanohybrids for photodegradation of organic dye and catalytic reduction of 4-nitrophenol*. Journal of Catalysis, 2015. **329**: p. 368-378.
- [96] González, A.L., C. Noguez, and A.S. Barnard, *Mapping the structural and optical properties of anisotropic gold nanoparticles*. Journal of Materials Chemistry C, 2013. **1**(18): p. 3150-3157.
- [97] Miller, M.M. and A.A. Lazarides, *Sensitivity of metal nanoparticle surface plasmon resonance to the dielectric environment*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(46): p. 21556-21565.
- [98] Chen, J., et al., *Gold nanocages: bioconjugation and their potential use as optical imaging contrast agents*. Nano letters, 2005. **5**(3): p. 473-477.
- [99] Sun, Y., et al., *Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence*. Nano letters, 2003. **3**(7): p. 955-960.
- [100] Boken, J., et al., *Detection of Pathogenic Escherichia coli (Ec oli) Strain Using Robust Silver and Gold Nanoparticles*. J Chem Eng Process Technol, 2013. **4**(8): p. 1-6.
- [101] Thatai, S., et al., *Nanoparticles and core-shell nanocomposite based new generation water remediation materials and analytical techniques: A review*. Microchemical Journal, 2014. **116**: p. 62-76.
- [102] Templeton, A.C., W.P. Wuelfing, and R.W. Murray, *Monolayer-protected cluster molecules*. Accounts of chemical research, 2000. **33**(1): p. 27-36.
- [103] Lewis, L.N., *Chemical catalysis by colloids and clusters*. Chemical Reviews, 1993. **93**(8): p. 2693-2730.
- [104] Tani, T., *Silver nanoparticles: from silver halide photography to plasmonics*. 2015: Oxford University Press (UK).
- [105] Nicewarner-Pena, S.R., et al., *Submicrometer metallic barcodes*. Science, 2001. **294**(5540): p. 137-141.

- [106] Maier, S.A., et al., *Plasmonics—a route to nanoscale optical devices*. Advanced materials, 2001. **13**(19): p. 1501-1505.
- [107] Kamat, P.V., *Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles*. 2002, ACS Publications. p. 7729-7744.
- [108] Murray, C., et al., *Monodisperse 3d transition-metal (Co, Ni, Fe) nanoparticles and their assembly into nanoparticle superlattices*. Mrs Bulletin, 2001. **26**(12): p. 985-991.
- [109] Dick, L.A., et al., *Metal film over nanosphere (MFON) electrodes for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): improvements in surface nanostructure stability and suppression of irreversible loss*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(4): p. 853-860.
- [110] Candan, I., et al., *Sensor properties of plasmonic silver and gold nanoparticles produced by pulsed laser deposition*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2024. **26**(5-6): p. 186-198.
- [111] Gezgin, S.Y., A. Kepceoğlu, and H.Ş. Kılıç. *An investigation of localised surface plasmon resonance (LSPR) of Ag nanoparticles produced by pulsed laser deposition (PLD) technique*. in *AIP Conference Proceedings*. 2017. AIP Publishing.
- [112] Zempleni, J. and D. Mock, *Biotin biochemistry and human requirements*. The Journal of nutritional biochemistry, 1999. **10**(3): p. 128-138.
- [113] Koutsikos, D., B. Agroyannis, and H. Tzanatos-Exarchou, *Biotin for diabetic peripheral neuropathy*. Biomedicine & pharmacotherapy, 1990. **44**(10): p. 511-514.
114. Bayley, H. and J.R. Knowles, [8] *Photoaffinity labeling*, in *Methods in enzymology*. 1977, Elsevier. p. 69-114.
- [115] Debourdeau, P.M., et al., *Life-threatening eosinophilic pleuropericardial effusion related to vitamins B5 and H*. Annals of Pharmacotherapy, 2001. **35**(4): p. 424-426.
- [116] Emami, M., A. Teimouri, and A.N. Chermahini, *Vibrational spectra and assignments using ab initio and density functional theory analysis on the structure of biotin*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2008. **71**(4): p. 1516-1524.
- [117] Martinsson, E., *Nanoplasmonic sensing using metal nanoparticles*. 2014, Linköping University Electronic Press.

- [118] Gezgin, S.Y., et al. *Plasmonic tuning of gold doped thin films for layers of photovoltaic devices*. in *AIP Conference Proceedings*. 2016. AIP Publishing.
- [119] Boulais, E., et al., *Plasmonics for pulsed-laser cell nanosurgery: Fundamentals and applications*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2013. **17**: p. 26-49.
- [120] Link, S., M.B. Mohamed, and M. El-Sayed, *Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(16): p. 3073-3077.
- [121] Guidez, E.B. and C.M. Aikens, *Quantum mechanical origin of the plasmon: from molecular systems to nanoparticles*. Nanoscale, 2014. **6**(20): p. 11512-11527.
- [122] Sau, T.K. and C.J. Murphy, *Seeded high yield synthesis of short Au nanorods in aqueous solution*. Langmuir, 2004. **20**(15): p. 6414-6420.
- [123] Recio, F., et al., *Optical resonances of colloidal gold nanorods: from seeds to chemically thiolated long nanorods*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(14): p. 7856-7864.
- [124] Sarkar, P. and A. Chattopadhyay, *Micellar dipole potential is sensitive to sphere-to-rod transition*. Chemistry and physics of lipids, 2016. **195**: p. 34-38.
- [125] Sahu, A.K., et al., *Understanding blue shift of the longitudinal surface plasmon resonance during growth of gold nanorods*. Nano Express, 2021. **2**(1): p. 010009.
- [126] Alcolea Palafox, M., *Scaling factors for the prediction of vibrational spectra. I. Benzene molecule*. International Journal of Quantum Chemistry, 2000. **77**(3): p. 661-684.
- [127] Grätzel, M., *Photoelectrochemical cells*. nature, 2001. **414**(6861): p. 338-344.
- [128] Becquerel, A.-E., *Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques*. CR Acad. Sci, 1839. **9**(145): p. 1.
- [129] Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. nature, 1972. **238**(5358): p. 37-38.
- [130] Tada, H., et al., *Molecular-scale transition metal oxide nanocluster surface-modified titanium dioxide as solar-activated environmental catalysts*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(23): p. 12077-12086.

- [131] Cai, C., et al., *Visible light-assisted heterogeneous Fenton with ZnFe₂O₄ for the degradation of Orange II in water*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **182**: p. 456-468.
- [132] Keller, N., et al., *Ethylene removal and fresh product storage: a challenge at the frontiers of chemistry. Toward an approach by photocatalytic oxidation*. Chemical reviews, 2013. **113**(7): p. 5029-5070.
- [133] Sarina, S., et al., *Enhancing catalytic performance of palladium in gold and palladium alloy nanoparticles for organic synthesis reactions through visible light irradiation at ambient temperatures*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(15): p. 5793-5801.
- [134] Riduan, S.N. and Y. Zhang, *Recent developments in carbon dioxide utilization under mild conditions*. Dalton Transactions, 2010. **39**(14): p. 3347-3357.
- [135] Swain, G., *President of the Underground Railroad: A Story about Levi Coffin*. 2011: Millbrook Press.
- [136] Beach, E.S., et al., *Plastics additives and green chemistry*. Pure and Applied Chemistry, 2013. **85**(8): p. 1611-1624.
- [137] Anastas, P.T. and E.S. Beach, *Green chemistry: the emergence of a transformative framework*. Green Chemistry Letters and Reviews, 2007. **1**(1): p. 9-24.
- [138] Stewart, B.D., *Photocatalysis Using TiO₂ Nanoparticles Containing Surface Metal Sites*. 2018, University of New Hampshire.
- [139] Administration, E.I., *Annual Energy Outlook 2012, with Projections To 2035*. 2012: Government Printing Office.
- [140] Persson, L.M., et al., *Confronting unknown planetary boundary threats from chemical pollution*. 2013, ACS Publications.
- [141] Deskins, N.A., et al., *Molecular dynamics characterization of rutile-anatase interfaces*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(26): p. 9290-9298.
- [142] Linsebigler, A.L., G. Lu, and J.T. Yates Jr, *Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results*. Chemical reviews, 1995. **95**(3): p. 735-758.
- [143] Ward, C.L., et al., *Kinetic resolution of charge recombination and electric fields at the sensitized TiO₂ interface*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(45): p. 25273-25281.

- [144] Watson, D.F. and G.J. Meyer, *Electron injection at dye-sensitized semiconductor electrodes*. Annu. Rev. Phys. Chem., 2005. **56**(1): p. 119-156.
- [145] Simoes, L.C. and M. Simões, *Biofilms in drinking water: problems and solutions*. Rsc Advances, 2013. **3**(8): p. 2520-2533.
- [146] Backstrom, J., *Strategic reporting and the effects of water use in hydraulic fracturing on local groundwater levels in Texas*. 2019.
- [147] Quisenberry, L.R., L.H. Loetscher, and J.E. Boyd, *Catalytic inactivation of bacteria using Pd-modified titania*. Catalysis Communications, 2009. **10**(10): p. 1417-1422.
- [148] Supply, W.U.J.W. and S.M. Programme, *Progress on sanitation and drinking water: 2015 update and MDG assessment*. 2015: World Health Organization.
- [149] McIntyre, O., *The emergence of standards regarding the right of access to water and sanitation*. 2019.
- [150] Matthews, R.W., *Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water: An aid to environmental preservation*. Pure and Applied Chemistry, 1992. **64**(9): p. 1285-1290.
- [151] Glaze, W.H., J.-W. Kang, and D.H. Chapin, *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. 1987.
- [152] Hsu, S.L.-C. and R.-T. Wu, *Synthesis of contamination-free silver nanoparticle suspensions for micro-interconnects*. Materials Letters, 2007. **61**(17): p. 3719-3722.
- [153] Khin, M.M., et al., *A review on nanomaterials for environmental remediation*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(8): p. 8075-8109.
- [154] Appel, A.M., et al., *Frontiers, opportunities, and challenges in biochemical and chemical catalysis of CO₂ fixation*. Chemical reviews, 2013. **113**(8): p. 6621-6658.
- [155] Hisatomi, T., et al., *Preface: Photocatalysis*. Applied Catalysis A: General, 2016. **100**(521): p. 1.
- [156] Sakakura, T., J.-C. Choi, and H. Yasuda, *Transformation of carbon dioxide*. Chemical reviews, 2007. **107**(6): p. 2365-2387.
- [157] Aresta, M. and A. Dibenedetto, *Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges*. Dalton transactions, 2007(28): p. 2975-2992.
- [158] Jessop, P.G., F. Joó, and C.-C. Tai, *Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide*. Coordination Chemistry Reviews, 2004. **248**(21-24): p. 2425-2442.

[159] Fujita, E., et al., *Toward photochemical carbon dioxide activation by transition metal complexes*. Coordination Chemistry Reviews, 1994. **132**: p. 195-200.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyad, Ad

EKİNCİ, Veysi

Web sayfası

(Research Gate, Academia, vs.)

Eğitim Bilgileri

Derece

Kurum

Mezuniyet Yılı

Yüksek Lisans

Lisans

Lise

Akdeniz üniversitesi

2007

Ziya Gökalp Lisesi

1999

İş Deneyimi

Dönem (Yıl)

Şirket, Kurum

Görev

2008-2011

Sanovel İlaç

Tıbbi Tanıtım Sorumlusu

2011-2012

Bilim İlaç

Tıbbi Tanıtım Sorumlusu

2012 -

Ekinci Ticaret(beyaz
eşya, Mobilya bayiliği)

Firma Sahibi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. İlhan Candan, Veysi Ekinci, Sezai Asubay, Photocatalysis effects of plasmonic gold and silver nanoparticles produced by puls laser deposition, International 8th USBILIM health, engineering and applied sciences congress, November 26-28, 2024, Dicle University, Diyarbakır.

2. Veysi Ekinci, İlhan Candan, Sezai Asubay, Optical And Structural Properties Of Plasmonic Gold And Silver Nanoparticles Produced By Pulse Laser Deposition For Photocatalysis Applications. International 8th USBILIM health, engineering and applied sciences congress, November 26-28, 2024, Dicle University, Diyarbakır.

Özel İlgiler

Spor ,Yüzme ,Satranç... vs..

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ BENZERLİK BİLDİRİMİ FORMU

Öğrencinin Adı, Soyadı	Veysi EKİNCİ		
Öğrenci No	21802007		
Ana Bilim Dalı	Fizik		
Program Türü	Proje ☐	Yüksek Lisans ☒	Doktora ☐
Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)	Prof. Dr. Sezai ASUBAY		
(Varsa) II. Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)	Dr. İlhan CANDAN		
Tez Başlığı	Plazmonik Metal Nanopartiküller Üzerinde Kataliz Etkilerinin İncelenmesi		
RAPOR BİLGİLERİ			
Raporlama Aşaması	Tez Savunma Sınavı Sonrası		
Sayfa Sayısı	95		
Raporlama Tarihi	10.02.2025		
Benzerlik Oranı (%)	4		

Yukarıda bilgileri verilen tez çalışmamın toplam 95 sayfalık kısmına ilişkin, 10/02/2025 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından turnitin isimli intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 4 olarak tespit edilmiştir.

Uygulanan filtrelemeler:

- ☐Başlangıç Bölümleri (Kabul ve Onay sayfası, Teşekkür sayfası, Özet/Abstract) hariç
☒Kaynaklar hariç
☐Alıntılar hariç/dâhil
☐Diğer (Açıklayınız)

Tezimin benzerlik oranı, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İntihal Raporu Uygulama Esaslarında belirtilen üst sınır benzerlik oranını aşmamaktadır. Tez benzerlik oranı üst sınır benzerlik oranının altında olsa dahi aksinin tespit edilmesi durumunda her türlü yasal sorumluluğu kabul ettiğimi ve hukuki sonuçlarına razı olduğumu bildirir, gereğini arz ederim.

Öğrencinin Adı, Soyadı: Veysi EKİNCİ

Tarih: 10.02.2025

İmza:

Danışman Adı, Soyadı: Prof. Dr. Sezai ASUBAY	İmza:
Tarih: 10.02.2025	
Ana Bilim Dalı Başkanı Adı, Soyadı: Prof. Dr. M. Zafer KÖYLÜ	İmza:
Tarih:10.02.2025	