

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ PERİFERAL TİP FTALOSİYANİNLE KATKILANDIRILMIŞ
ZnO PARTİKÜLLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE
FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

HANİFE TURAN

TEZ DANIŞMANI

DOÇ. DR. HAKKI TÜRKER AKÇAY

TEZ JÜRİLERİ

PROF. DR. FATİH YILMAZ

DOÇ. DR. RIZA BAYRAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

RİZE-2019

Her Hakkı Saklıdır

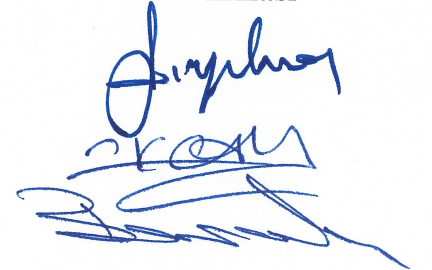
T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

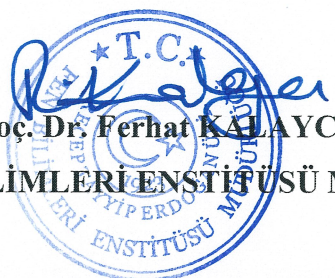
**YENİ PERİFERAL TİP FTALOSİYANİNLE KATKILANDIRILMIŞ ZnO
PARTİKÜLLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Doç. Dr. Hakkı Türker AKÇAY danışmanlığında, Hanife TURAN tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 21/05/2019 tarihinde Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı Adı Soyadı
Başkan	: Prof. Dr. Fatih YILMAZ
Üye	: Doç. Dr. Hakkı Türker AKÇAY
Üye	: Doç. Dr. Rıza BAYRAK

İmzası




Doç. Dr. Ferhat KALAYCI
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ÖNSÖZ

Dünya genelinde gerek imalat sektöründeki hammaddelerin üretimi, gerekse mamul maddelerin kullanımı ile meydana gelen bu atıklar ekosistemin uyumlu işleyişini etkileyerek küresel ısınmadan, canlılar üzerindeki mutajenik etkilere kadar birçok alanda canlı-doğa ilişkisini olumsuz etkilemektedir. Bu bağlamda yarı iletken malzemeler özellikle basit yapılı organik maddelerin fotokatalitik yolla bozundurulmasında önemli bir araç olarak ortaya çıkmaktadır. ZnO, TiO₂ gibi UV bölgede absorpsiyon yapabilen yarı iletkenler çeşitli yapılarla katkılanarak absorpsiyon dalgaboyları görünür bölgeye kaydırılabilmekte veya fotokatalitik etkinlikleri arttırılabilmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında periferik tetrafenil imidazol tetra süstitüe ftalosiyanın Zn(II) kompleksi ile katkılanmış farklı boyut ve morfolojideki ZnO hibrit yapılarının UV-A ışık kaynağı ile Rodamin B üzerindeki fotokatalitik bozundurma etkisi incelenmiştir.

Yüksek lisans çalışmam süresince bilgi ve imkanlarını benden esirgemeyen, her türlü desteğini hissettiğim danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hakkı Türker AKÇAY'a en içten şükran ve saygılarımı sunarım. Ayrıca bu tez çalışmasında ilgili TÜBİTAK projesinde araştırmacı olarak görev alan değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Ercüment YÜZÜAK ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Kaan KARAOĞLU'na çalışmalarına verdikleri katkılardan ötürü şükranlarımı sunarım. Sayın merkez laboratuvarı çalışanlarına, çalışmalarım sırasında benden hiçbir yardımı esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım Sayın Zehra ÖZÇİFÇİ ve Sayın Şafak CAM'a her zaman yanımda olan kardeş bildiğim Sayın Sinem USTA'ya teşekkürü bir borç bilirim. Bu süreç içerisinde her zaman maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Hazırlanan bu Yüksek lisans tezi TÜBİTAK tarafından 117Z537 nolu proje ile desteklenmiştir.

Hanife TURAN

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Yeni Periferal Tip Ftalosiyaniinle Katkılandırılmış ZnO Partiküllerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 21/05/2019



Hanife TURAN

Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

YENİ PERİFERAL TİP FTALOSİYANİNLE KATKILANDIRILMIŞ ZnO PARTİKÜLLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hanife TURAN

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışmanı: Doç. Dr. Hakkı Türker AKÇAY

Bu tez çalışmasında ilk olarak 4-(1,4,5-trifenil-1H-imidazo-2-il)fenol bileşiğinden çıkılarak 4-(4-(1,4,5-trifenil-1H-imidazo-2-il)fenoksi)ftalonitril, bu yeni ftalonitril türevinden çıkılarak periferel tetra süstitüe ftalosiyanın Zn(II) kompleksi sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ESI-MS, MALDI-TOF, elementel analiz ve UV-Vis yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında Zn(CH₃COO)₂.2H₂O kullanılarak farklı N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) konsantrasyonlarında izopropanol çözücüsünde 150°C’de solvotermal yöntemle 18 saat reaksiyon süresinde ZnO malzemeler hazırlanmıştır. Yapılan SEM incelemeleri sonucunda DMAE konsantrasyonunun ZnO partikül morfolojisini değiştirdiği görülmüştür. Çalışmanın üçüncü aşamasında sentezlenen yeni ftalosiyanın Zn(II) kompleksinin (TFI-Zn) hazırlanan ZnO üzerine tutundurulması sağlanarak elde edilen katkılı malzemelerin Rodamin B üzerindeki fotokatalitik etkisi katkısız ZnO ile karşılaştırmalı olarak incelenerek uygun katalizör konsantrasyonu belirlenmiştir. Belirlenen ZnO-TFI-Zn konsantrasyonunda; pH, Rodamin B konsantrasyonu, ışık şiddetinin fotokatalitik verimine etkisi incelenmiştir.

2019, 100 Sayfa

Anahtar Kelimeler: ZnO, ftalosiyanın, fotobozunma

ABSTRACT

THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF NOVEL HYBRID ZnO MATERIALS ADDITIVE WITH NOVEL PERIPHERALLY ZINC(II) PHTHALOCYANINE

Hanife TURAN

Recep Tayyip Erdogan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master Thesis
Supervisor: Assoc. Prof. Hakkı Türker AKÇAY

In this thesis, 4-(4-(1,4,5-triphenyl-1H-imidazo-2-yl)phenoxy) phthalonitrile was firstly synthesized from 4-(1,4,5-triphenyl-1H-imidazol-2-yl)phenol and the peripheral tetra substituted phthalocyanine Zn (II) complex was synthesized from this new phthalonitrile derivative. The structures of the compounds are characterized by FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ESI-MS, MALDI-TOF, elemental analysis and UV-Vis methods. In the second step of the study ZnO materials were prepared by Zn(CH₃COO)₂·2H₂O using different N, N-dimethylaminoethanol (DMAE) concentrations in isopropanol solvent at 150 °C by solvothermal method for a reaction time of 18 hours. As a result of SEM investigations, increasing DMAE concentration changed the ZnO particle morphology. In the third phase of the study, the phthalocyanine Zn (II) complex (TFI-Zn) doped on ZnO materials. The photocatalytic effect of the doped materials on the Rhodamine B was compared with the pure ZnO to determine appropriate catalyst concentration. Finally the parameters of pH, rhodamine B concentration, light intensity of hybrid ZnO materials were investigated.

2019, 100 pages

Keywords: ZnO, phthalocyanine, photodegradation

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ	II
ÖZET	III
ABSTRACT	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ	XI
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.1.1. Çinko Oksit'in Yapısı ve Özellikleri	1
1.1.2. Yarı İletkenlik ve Fotokatalizörler	4
1.1.3. ZnO Yarı İletkenin Fotokataliz Mekanizması	8
1.1.4. ZnO Fotokatalizörünün Kullanım Alanları	9
1.1.5. Nano ve Mikro Yapılı ZnO Malzemelerin Üretim Yöntemleri.....	10
1.1.5.1. Sol-Jel Metodu.....	10
1.1.5.2. Solvotermal ve Hidrotermal Yöntem	11
1.1.5.3. Emülsiyon ve Mikroemülsiyon Metodu	12
1.1.6. Ftalosiyanın Yapısı ve Özellikleri	13
1.1.7. Ftalosiyanın UV-Vis Absorbsiyon Özellikleri	16
1.2. Literatür Özeti.....	17
1.2.1. Hidrotermal ve Solvotermal Yöntemle ZnO hazırlanması	17
1.2.2. ZnO'nun Fotokatalitik Özellikleri	19
1.2.3. Ftalosiyanın/Yarıiletken Hibrit Malzemelerin Fotokatalizör Olarak Kullanımı	24
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	30
2.1. Materyal ve Metot	30
2.2. Sentez Çalışmaları	31
2.2.1. 4-(1,4,5-trifenil-1H-imidazo-2-il)fenol (TFI)	31
2.2.2. 4-(4-(1,4,5-trifenil-1H-imidazo-2-il)fenoksi)ftalonitril (TFI-CN) bileşiği	31
2.2.3. TFI-Zn Kompleksinin Sentezi	32
2.2.4. ZnO Partiküllerin Hazırlanması.....	32

2.2.5.	ZnO-TFI-Zn Malzemelerinin Hazırlanması	32
2.3.	Katalitik Aktivite Çalışmaları.....	33
3.	BULGULAR	34
3.1.	Sentezlenen Bileşiklerin Spektral Bulguları.....	34
3.2.	ZnO(1-5) Malzemelerle İlgili Bulgular	43
3.2.1.	Elektron Mikroskobu Bulguları.....	43
3.2.2.	X-ışını Kırınım Bulguları	46
3.3.	ZnO-TFI-Zn(1-5) Hibrit Malzemelerle İlgili Bulgular	47
3.3.1.	Elektron Mikroskobu Bulguları.....	47
3.3.2.	X-ışını Kırınım Çalışmaları	49
3.4.	ZnO-TFI-Zn ve ZnO Partiküllerin Fotokatalitik Aktivite Bulguları	52
3.4.1.	ZnO(1-5) ve ZnO-TFI-Zn(1-5) Hibrit Malzemelerin Fotokatalitik Bozundurma Bulguları	52
3.4.2.	Fotokatalitik Aktiviteye Rodamin B Derişiminin Etkisine Ait Bulgular	57
3.4.3.	Fotokatalitik Aktiviteye pH Etkisine Ait Bulgular	59
3.4.4.	Işık Şiddetinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisine Ait Bulgular	62
4.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR	67
4.1.	Sentezlenen Bileşiklerin Yapısal Karakterizasyonu.....	67
4.2.	ZnO(1-5) Malzemelerin Karakterizasyonu	68
4.2.1.	ZnO(1-5) Elektron Mikroskobu Analizi.....	68
4.2.2.	ZnO(1-5) X-ışını Kırınım Analizi	70
4.3.	ZnO-TFI-Zn(1-5) Hibrit Malzemelerin Karakterizasyonu.....	72
4.3.1.	ZnO-TFI-Zn(1-5) Elektron Mikroskobu Analizi.....	72
4.3.2.	ZnO-TFI-Zn(1-5) X-ışını Kırınım Analizi	73
4.4.	ZnO-TFI-Zn ve ZnO Partiküllerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi .	74
4.4.1.	ZnO(1-5) ve ZnO-TFI-Zn(1-5) Hibrit Malzemelerin Fotokatalitik Bozundurma Verimlerinin İncelenmesi.....	76
4.4.2.	Fotokatalitik Aktiviteye Rodamin B Derişiminin Etkisi	78
4.4.3.	Fotokatalitik Aktiviteye pH Etkisi.....	79
4.4.4.	Işık Şiddetinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi	81
	KAYNAKLAR	87
	EKLER.....	95
	ÖZGEÇMİŞ	100

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	ZnO kristal yapıları.	3
Şekil 2.	Çinko oksidin (ZnO) hekzagonal yapısı.....	3
Şekil 3.	İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddeler için enerji bantları	5
Şekil 4.	Dış bir enerji kaynağından bir uyarılma ile gerçekleşen “elektron-boşluk çifti’nin oluşumu	5
Şekil 5.	Bazı Yarıiletkenlerin Bant Boşluk Enerjisi	7
Şekil 6.	Yarı iletken partiküllerin fotokataliz mekanizması.	8
Şekil 7.	Organik kirleticilerin (model:rodamin B) fotokatalitik oksidasyon reaksiyon adımları	9
Şekil 8.	ZnO’ın Bazı Kullanım Alanları.....	10
Şekil 9.	Sol-jel metoduyla toz ve ince film üretimi	11
Şekil 10.	Tez çalışmasında kullanılan solvotermal reaktör	12
Şekil 11.	Porfirin ve ftalosiyanın molekülleri arasındaki yapısal benzerlik.....	14
Şekil 12.	Bir metalli ftalosiyanın molekülüne ait tipik absorpsiyon spektrumu	17
Şekil 13.	ZnO SEM görüntüleri; (a)Zn(NO ₃) ₂ /Etanol, (b) Zn(NO ₃) ₂ /Metanol, (c) Zn(CH ₃ COO) ₂ /Etanol, (d) Zn(CH ₃ COO) ₂ /Metanol, (e) ZnCl ₂ /Metanol, (f) Zn(NO ₃) ₂ /Metanol	18
Şekil 14.	Farklı konsantrasyonda hekzametilentetraamin ve değişen reaksiyon şartlarında elde edilen ZnO malzemelere ait SEM görüntüleri.....	19
Şekil 15.	Mn Katkılı ZnO yarı iletkenin SEM görüntüsü ve XRD spektrumu	20
Şekil 16.	Sn Katkılı ZnO yarı iletken malzemeleri ait SEM görüntüleri.	21
Şekil 17.	Rodamin B’nin fotobozunma reaksiyonunda C/C ₀ ’ın zamanla değişimi	22
Şekil 18.	UV ışığında ZnO ve çeşitli M/ZnO fotokatalizörleri varlığında (t) ışınlama zamanına karşı (C ₀ /C _t) bozunma eğrileri	23
Şekil 19.	Sentezlenen ZnO yapıların SEM (a), (b) ve TEM (c) ve (d) görüntüleri.....	24
Şekil 20.	Jablonski diyagramı ve singlet oksijen oluşumu.	25
Şekil 21.	Dibenzotiyofenin (DBT) fotokatalitik bozundurulması.	26
Şekil 22.	Karbonnitrür/çinko ftalosiyanın hibrit malzemesi	27
Şekil 23.	Fe doplanmış ve ftalosiyanınle modifiye edilmiş TiO ₂ sistemi.	28
Şekil 24.	Grafit-ZnO-CoPc hibrit malzemesi.	29
Şekil 25.	TFI-CN bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	34
Şekil 26.	TFI-CN bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.	34
Şekil 27.	TFI-CN bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu (Aromatik Bölge).....	35

Şekil 28. TFI-CN bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	35
Şekil 29. TFI-CN bileşiğine ait kütle spektrumu (ESI-MS).....	36
Şekil 30. 4-(4-(1,4,5-trifenil-1H-imidazo-2-il)fenoksi)ftalonitril (TFI-CN) bileşiğinin sentez yolu.....	37
Şekil 31. TFI-Zn bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 32. TFI-Zn bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.	38
Şekil 33. TFI-Zn bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (Aromatik Bölge).	38
Şekil 34. TFI-Zn Bileşiğine ait MALDI-TOF spektrumu.	39
Şekil 35. TFI-Zn bileşiğine elementel analiz sonuçları.....	39
Şekil 36. Tetrafenil imidazol sübsitüte çinko ftalosiyoninin (TFI-Zn) sentez yolu.	40
Şekil 37. TFI-Zn bileşiğinin farklı çözücülerde 10^{-5} M çözeltisine ait UV-Vis.....	41
Şekil 38. TFI-Zn bileşiğinin farklı molar konsantrasyondaki DMF çözeltilerine ait UV-Vis spektrumları	42
Şekil 39. TFI-Zn bileşiğinin farklı konsantrasyondaki DMF çözeltilerine ait UV-Vis spektrumlarında Q bandı maksimumuna karşı konsantrasyon grafiği	42
Şekil 40. ZnO(1)'e ait SEM görüntüleri.	43
Şekil 41. ZnO(2)'ye ait SEM görüntüleri.	44
Şekil 42. ZnO(3)'e ait SEM görüntüleri	44
Şekil 43. ZnO(4)'e ait SEM görüntüleri	45
Şekil 44. ZnO(5)'e ait SEM görüntüleri	45
Şekil 45. ZnO(1), ZnO(2), ZnO(3), ZnO(4) ve ZnO(5) örneklerine ait olan X ışını kırınım desenleri.....	46
Şekil 46. ZnO-TFI-Zn(1)'e ait SEM görüntüsü	47
Şekil 47. ZnO-TFI-Zn(2)'ye ait SEM görüntüsü	47
Şekil 48. ZnO-TFI-Zn(3)'e ait SEM görüntüsü	48
Şekil 49. ZnO-TFI-Zn(4)'e ait SEM görüntüsü	48
Şekil 50. ZnO-TFI-Zn(5)'e ait SEM görüntüsü	49
Şekil 51. ZnO-TFI-Zn(1-5) 'e ait X ışını kırınım desenleri ve bu desenlerin içinde bulunan ZnO altıgen wurtzite fazına ait hkl düzlemleri.....	49
Şekil 52. ZnO(1-5) ve ZnO-TFI-Zn(1-5) bileşiklerine ait FT-IR spektrumları	51
Şekil 53. 10^{-5} M Rodamin B'nin 100 ppm ZnO(1) katalizörlüğünde bozunmasına ait UV-Vis spektrumu	52
Şekil 54. 100 ppm ZnO(1-5) kullanılarak 10^{-5} M Rodamin B'nin 18 W UV-A lamba altında fotobozunma grafiği	52

Şekil 55.	500 ppm ZnO(1-5) kullanılarak 10^{-5} M Rodamin B'nin 18 W UV-A lamba altında fotobozunma grafiği	53
Şekil 56.	100 ppm ZnO-TFI-Zn(1-5) kullanılarak 10^{-5} M Rodamin B'nin 18 W UV-A lamba altında fotobozunma grafiği	53
Şekil 57.	500 ppm ZnO-TFI-Zn(1-5) kullanılarak 10^{-5} M Rodamin B'nin 18 W UV-A lamba altında fotobozunma grafiği	54
Şekil 58.	100 ppm ZnO-TFI-Zn(1) ve ZnO(1) kullanılarak 10^{-5} M Rodamin B'nin 18 W UV-A lamba altında fotobozunma grafiği.....	55
Şekil 59.	100 ppm ZnO ve ZnO-TFI-Zn'nin fotobozundurma reaksiyonlarına ait fotobozunma hızı grafiği.	55
Şekil 60.	500 ppm ZnO'nun fotobozundurma reaksiyonlarına ait fotobozunma hızı grafiği.	56
Şekil 61.	500 ppm ZnO-TFI-Zn'nin fotobozundurma reaksiyonlarına ait fotobozunma hızı grafiği	56
Şekil 62.	ZnO-TFI-Zn(1) fotokatalizörü kullanılarak değişen Rodamin B derişimine karşı 553 nm dalga boyundaki absorbans değerinin zamanla değişimi.	57
Şekil 63.	ZnO-TFI-Zn(1) fotokatalizörü kullanılan tepkime için değişen derişimlerdeki $\ln(A_0/A)$ değerine karşı zaman grafikleri.....	58
Şekil 64.	ZnO-TFI-Zn(2) fotokatalizörü kullanılan tepkime için değişen derişimlerdeki $\ln(A_0/A)$ değerine karşı zaman grafikleri.....	58
Şekil 65.	ZnO-TFI-Zn(3)fotokatalizörü kullanılan tepkime için değişen derişimlerdeki $\ln(A_0/A)$ değerine karşı zaman grafikleri.	59
Şekil 66.	ZnO-TFI-Zn(1) bileşığının farklı pH'larda Rodamin B bileşigini fotobozundurma kinetiği.	59
Şekil 67.	ZnO-TFI-Zn(2) bileşığının farklı pH'larda Rodamin B bileşigini fotobozundurma kinetiği.	60
Şekil 68.	ZnO-TFI-Zn(3) bileşığının farklı pH'larda Rodamin B bileşigini fotobozundurma kinetiği.	60
Şekil 69.	Değişen pH değerlerine karşılık fotokatalitik etkinlik.	61
Şekil 70.	ZnO-TFI-Zn(1) bileşığının farklı ışık şiddetlerinde Rodamin B bileşigini fotobozundurma kinetiği.	62
Şekil 71.	ZnO-TFI-Zn(1)fotokatalizörü kullanılan tepkime için değişen ışık şiddetindeki $\ln(A_0/A)$ değerine karşı zaman grafikleri.....	62
Şekil 72.	ZnO-TFI-Zn(2) bileşığının farklı ışık şiddetlerinde Rodamin B bileşigini fotobozundurma kinetiği.	63
Şekil 73.	ZnO-TFI-Zn(2) fotokatalizörü kullanılan tepkime için değişen ışık şiddetindeki $\ln(A_0/A)$ değerine karşı zaman grafikleri.....	63

Şekil 74. ZnO-TFI-Zn(3) bileşiğinin farklı ışık şiddetlerinde Rodamin B bileşiğini fotobozundurma kinetiği.	64
Şekil 75. ZnO-TFI-Zn(3) fotokatalizörü kullanılan tepkime için değişen ışık şiddetindeki $\ln(A_0/A)$ değerine karşı zaman grafikleri.	64
Şekil 76. ZnO-TFI-Zn(4) bileşiğinin farklı ışık şiddetlerinde Rodamin B bileşiğini fotobozundurma kinetiği.	65
Şekil 77. ZnO-TFI-Zn(3) fotokatalizörü kullanılan tepkime için değişen ışık şiddetindeki $\ln(A_0/A)$ değerine karşı zaman grafikleri.	65
Şekil 78. UV-A ışık ile uyarım mekanizması.	75
Şekil 79. ZnO bileşiğinin fotobozundurma mekanizması.	75
Şekil 80. Ftalosiyanın kaynaklı reaktif oksijen türlerinin oluşum mekanizmaları.	76
Şekil 81. ZnO yapıların oluşumuna ait önerilen model.	83

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. ZnO'nun bazı özellikleri	4
Tablo 2. TFI-Zn bileşiğinin farklı çözücülerde 10^{-5} M çözeltisine ait Q bandı maksimumları.....	41
Tablo 3. Malzemelere ait parçacık büyüklükleri	46
Tablo 4. ZnO-TFI-Zn(1-5)'e ait parçacık büyüklükleri.	50
Tablo 5. ZnO(1-5) ve ZnO-TFI-Zn(1-5) maddelerine ait FT-IR spektral verileri	50
Tablo 6. Tüm katalizör örneklerine ait fotobozunma verimleri.	54
Tablo 7. Değişen Rodamin B derişimine bağı olarak fotokataliz tepkime hızları (s^{-1}) ve % dönüşüm miktarı	57
Tablo 8. Farklı pH değerlerine göre fotokatalitik tepkime hızları (s^{-1}) ve % bozunma miktarı	61
Tablo 9. Farklı ışık şiddetlerine göre fotokatalitik tepkime hızları.	66

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

eV	Elektron Volt
DMSO	Dimetil Sülfoksit
DMF	Dimetil Formamit
ESI-MS	Elektron Sprey İyonizasyon Kütle Spektrometresi
FT-IR	Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
HMTA	Hekzametilen Tetraamin
¹³ C-NMR	Karbon – Nükleer Manyetik Rezonans
¹ H-NMR	Proton – Nükleer Manyetik Rezonans
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
THF	Tetrahidrofuran
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge
MALDI-TOF	Matriks Aracılı Lazer Dezorpsiyon İyonizasyon Uçuş Zamanı
nm	Nanometre
ppm	Milyonda Bir
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Difraktometresi
ϵ	Molar Absorbsiyon Katsayısı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Günümüzde çevreci üretim tekniklerinin ve çevre koruma düzenlemelerinin hızla gelişmesine rağmen endüstriyel büyümenin beraberinde getirdiği çevre kirliliği kaçınılmaz olarak artmakta ve buna bağlı olarak ekosistemde önemli sorunlara yol açmaktadır. Bu bakımdan sanayileşmenin beraberinde getirdiği yan ve artık ürünlerin toplanması ve bertaraf edilmesi çevre kirliliği ile mücadelede en önemli işlemlerden biridir. Atık kimyasalların bertarafı için kimyasalın yapısı ve reaksiyon ortamının şartlarına göre birçok farklı yöntem bulunmaktadır. Özellikle organik kirleticilerin oksidasyon yoluyla yapılarının bozundurulması bu yöntemlerden biridir. ZnO malzemeler foto duyarlı olmaları sebebiyle sulu ortamda bozundurma yapabilmekte ve bu yolla organik kirleticileri parçalayarak daha az zararlı veya zararsız kimyasallara dönüştürebilmektedir. Literatürde ZnO malzemelerin foto katalitik etkisini arttırmak amacıyla kullanılan katkılar üzerine birçok çalışma bulunmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında farklı reaksiyon şartları kullanılarak ZnO malzemeler sentezlenmiş ve elde edilen ZnO malzemeler yeni bir ftalosiyanın Zn(II) kompleksi ile katkılanarak elde edilen foto duyarlı malzemenin model olarak seçilen rodamin B üzerindeki foto bozundurma etkisi incelenmiştir. Son olarak elde edilen katkılı ZnO katalizörün farklı reaksiyon şartlarındaki foto katalitik etkinliği incelenmiştir.

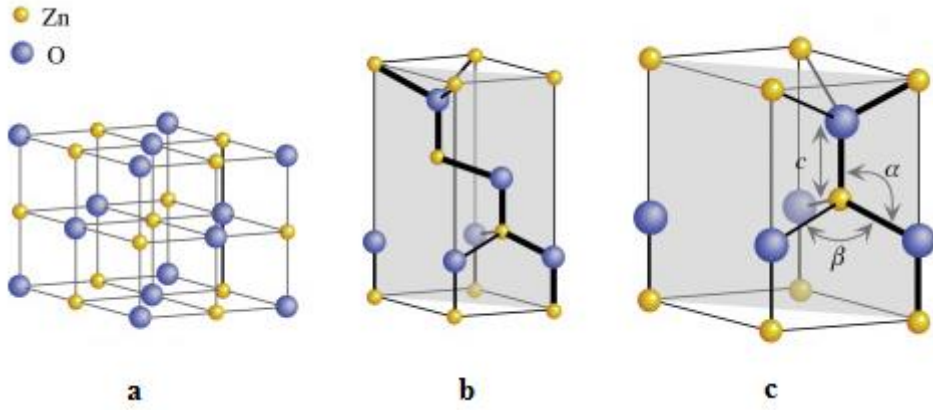
1.1.1. Çinko Oksit'in Yapısı ve Özellikleri

Tarihin eski dönemlerinde sadece boyar madde olarak kullanılan ve “çiçek beyazı”, “çin beyazı” veya “beyaz çinko” olarak adlandırılan çinko oksit M.Ö. 200'lü yıllarda Romalılar tarafından “cadmia” olarak adlandırmış, pirinç elde edilmesinde ve melhem yapımında kullanılmıştır. Esasında “cadmia” ismi o dönemde çinko ve diğer metallerin birçoğunun saf olarak elde edilememesi sebebiyle kobalt cevheri de dahil birçok cevhere verilen isim olarak bilinmektedir. 16. Yüzyıla kadar çinkonun saf olarak

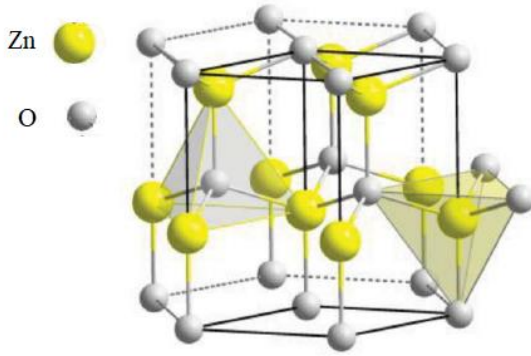
elde edilmesi mümkün olmamıştır. 18. yüzyılın ortalarına gelindiğine, Alman kimyager Cramer'in yaptığı çalışmalarla, çinko oksidin (cadmia) metalik çinkonun oksijenle reaksiyonundan (ısı ve ışık veren oksitlenme) elde edilebildiği keşfedilmiştir. Tarihin eski dönemlerinden beri beyaz bir madde olarak bilinen çinko oksidin "çinko beyazı" ismiyle pigment olarak kullanımı 1800'lü yılların ortalarını bulmuştur. Çinko beyazı, sülfür gazından etkilenmemesi (siyahlaşmaması), toksik madde içermemesi ve iyi saklanabilmesi nedeniyle kurşun oksidin yerini almıştır (Aksoy, 2006; Sherwood vd., 2009; Markoç ve Özgür, 2009)

Çinko oksidin modern üretim yöntemlerinden ilki 1850'li yıllarda geliştirilmiştir. Bu yöntemde metalik çinko bir fırın içinde eritilmiş ve elde edilen çinko korunun fırın dışına çıkarılması ile havadaki oksijenle teması geçerek çinko oksit elde edilmiştir. Günümüzde metalürjik olarak çinko oksit Amerikan ve Fransız Prosesi olmak üzere iki temel yöntemle üretilmektedir. Amerikan prosesinde çinko cevheri kok kömürü ile fırında indirgendikten sonra elde edilen ürün aynı reaktörde su buharı ile yükseltgenerek çinko oksit elde edilir. Ürünün beyazlığının artırılması amacıyla ürün içinde bulunan kurşun, demir ve kadmiyum bileşikler sülfatları halinde uzaklaştırılır. Fransız prosesinde ise metalik çinko yaklaşık 900 °C'de buharlaştırılarak havadaki oksijenle reaksiyona sokularak çinko oksit elde edilir (Kołodziejczak-Radzimska ve Jesionowski 2014).

ZnO, normal şartlar altında termodinamik olarak kararlı kristal yapısı hekzagonal wurtzit'e ilave olarak kübik çinko blend, kaya tuzu (Rochelle salt) olmak üzere üç tip kristal yapıda bulunabilen yarı iletken özelliği taşıyan bir metal oksittir (Şekil 1, Şekil 2). Çinko blend yapısı ancak kübik bir substrat üzerinde büyütülerek elde edilebilirken kaya tuzu yapısı (NaCl-Rochelle tuzu) yüksek basınçlı ortamda elde edilebilir. Her üç yapı da anyonun dört katyon tarafından sarıldığı sp^3 kovalent bağ yapısına sahip tipik tetrahedral geometri gösterir. Ancak yapı aynı zamanda iyonik karaktere de sahiptir. Yapının iyonik karakteri ZnO'nun band aralığını kovalent bir bileşikten beklenmeyecek kadar arttırır. Bu açıdan ZnO 2B-6A grubu bir yarı iletken olarak kovalent ve iyonik yarı iletkenliğin sınırını oluşturur (Markoç ve Özgür, 2009).



Şekil 1. ZnO kristal yapıları (a) Kaya tuzu (Rochelle tuzu), (b) Kübik çinko blend (c) Hekzagonal wurtzit, açık renkli küreler oksijen, koyu renkli küreler çinko atomlarını temsil etmektedir (Malkoç ve Özgür, 2009).



Şekil 2. Çinko oksidin (ZnO) hekzagonal yapısı

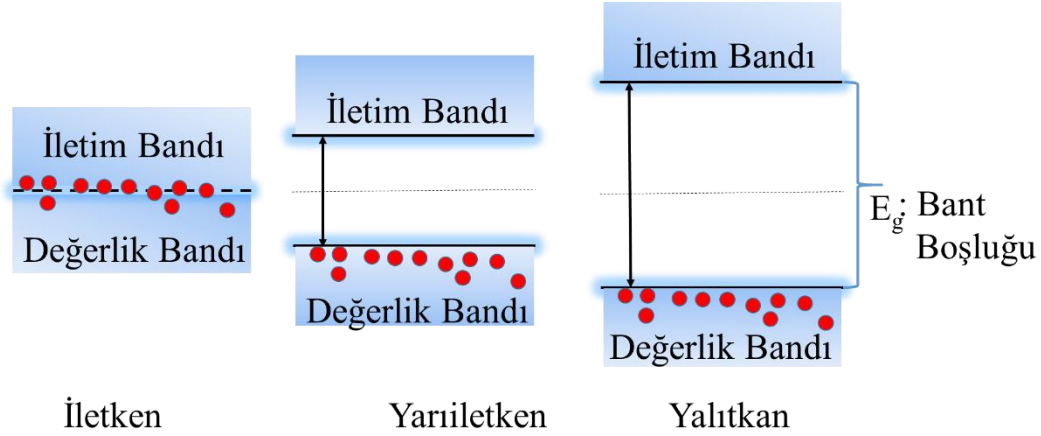
Yüksek optik geçirgenliğe ve düşük yasak bant aralığına (3,37 ev) sahip yarı iletken ZnO malzemeler LED teknolojisi ve bir çok fotoduyarlı sistemin üretiminde önemli bir potansiyele sahiptir. ZnO'nun yaygın olarak araştırılan bir diğer kullanım alanı fotokatalizörlerdir. Fotokatalizörün etkinliği çeşitli katkılar yardımıyla değiştirilerek artırılabilirdiği gibi fotokatalizörün morfolojisi ve kristal yapısı fotokatalitik aktiviteyi doğrudan etkiler. Kristal yapı içine ilave edilen metal katkısı Schottky kusurları meydana getirerek fotokatalizörün etkinliğini arttırmaktadır. ZnO'nun fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir (Şenadım Tüzemen, 2007; İkizler, 2012).

Tablo 1. ZnO'nun bazı özellikleri

Kimyasal adı ve formülü	Çinko Oksit (ZnO)
Mol kütlesi (g/mol)	81,38
Görünüş	Beyaz katı
Koku	Kokusuz
Yoğunluk (g/cm ³)	5,606
Erime Noktası (°C)	1975(bozunma)
Kaynama Noktası (°C)	1975(bozunma)
Suda çözünürlük (%; °C)	0,0004; 17,8
Bant aralığı (eV)	3,37
Kırılma indisi (n _D)	2,0041

1.1.2. Yarı İletkenlik ve Fotokatalizörler

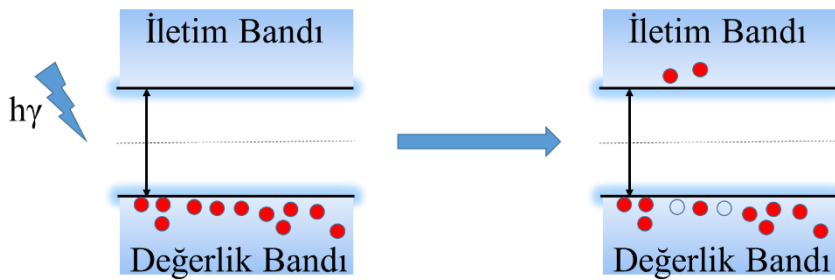
Gündelik hayatımıza giren bilgisayar ürünleri, LED (ışık yayan diyot) aydınlatmalar ve televizyolar gibi birçok üründe yarı iletken teknolojisi kullanılmaktadır. İletkenler temel olarak değerlik ve iletkenlik bantları çakışık yapılarken yalıtkanlarda değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki enerji farkı elektronların geçemeyeceği kadar fazladır. Yarı iletkenlerde değerlik ve iletkenlik bantı arasındaki bir enerji farkı bulunmakla birlikte bu fark elektronların geçişini tamamen engelleyecek kadar fazla değildir. Bu sebeple yarı iletkenlerde bantlar arasındaki elektron geçişi dışarıdan bir etkiyle gerçekleştirilebilir. Şekil 3'te iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar için enerji bantları ve bu bantların enerji aralıkları şematik olarak gösterilmiştir (Çoğal, 2009).



Şekil 3. İletken, yarıiletken ve yalıtkan maddeler için enerji bantları (Çoğal, 2009).

Yarı iletken madde, elektrik iletkenliği bakımından, iletken ile yalıtkan arasında kalan maddelerdir. Normal durumda yalıtkan olan bu maddeler ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında bir miktar değerlik elektronunu serbest hale geçirerek iletken duruma gelirler. Uygulanan bu dış etki veya etkiler ortadan kaldırıldığında ise yalıtkan duruma geri dönerler. Bu özellik yarı iletkenlerin elektronik alanında yoğun olarak kullanılmalarını sağlamıştır (Esen, 2011).

Bir yarıiletkenin değerlik bandındaki elektron uygun miktarda enerji uygulandığında iletkenlik bandına geçebilir. Böylelikle yarı iletkenler iletken hale gelir. Değerlik bandından iletkenlik bandına geçiş değerlik bandında pozitif yüklü bir boşluk meydana getirir (Şekil 4).



Şekil 4. Dış bir enerji kaynağından bir uyarılma ile gerçekleşen “elektron-boşluk çifti”nin oluşumu (Çoğal, 2009).

Yarı iletken bir kristal içindeki safsızlıklar ve kristal hataları elektron hareketini kolaylaştırarak yarı iletkenliği güçlendiren merkezlerin oluşmasına sebep olur. Aşı bandı olarakta adlandırılabilir safsızlıklarda elektron bulunması durumunda n-tipi yarı iletken, aşı bandı değerlik bandından gelen elektronların taşındığı pozitif bir boşuk ise p-tipi yarı iletken meydana gelir (Esen, 2011).

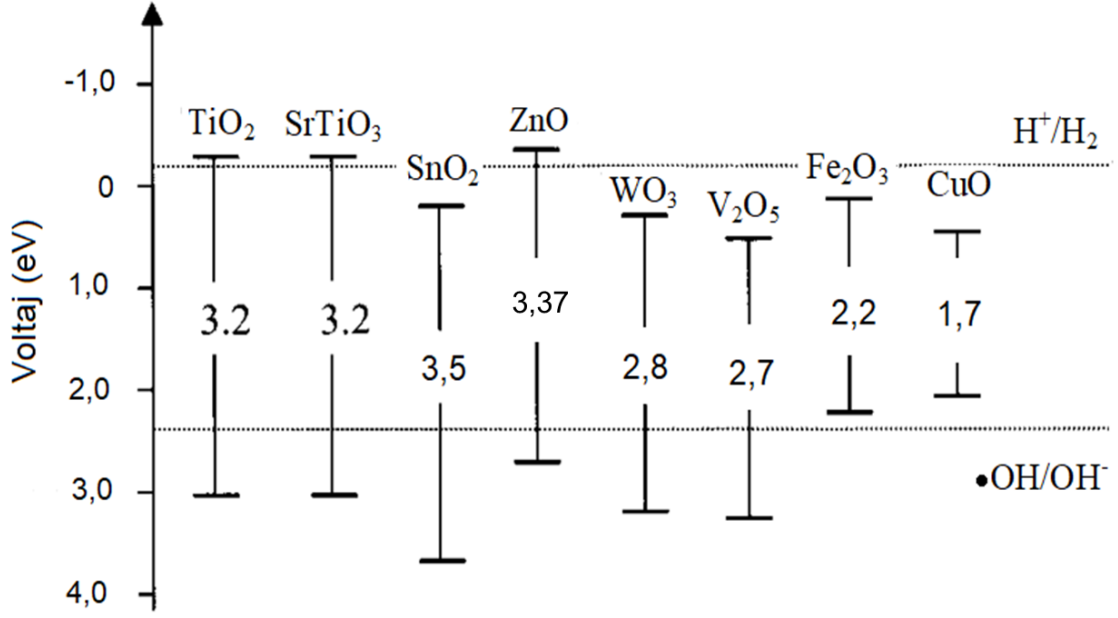
Işık etkisi ile gerçekleşen kimyasal reaksiyonlara fotokatalitik reaksiyon denir. IUPAC tanımına göre; “Fotokataliz, ışık absorbe ederek katalizör veya substrat ile gerçekleşen reaksiyonlardır.” Yarı iletken fotokatalizörler orta derecede bant boşluğuna (1-4 eV) sahiptirler. Bu sebeple çoğunlukla UV bölgede uyarıldıklarında değerlik bandındaki elektronlar iletim bandına geçerek fotokatalitik reaksiyonu başlatır (Özbay, 2014).

Fotokatalizörler reaksiyonun gerçekleştiği ortam açısından homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılır. Homojen sistemlerde fotokatalizör ve reaksiyon ortamı tek fazdan meydana gelirken heterojen sistemlerde fotokatalizör ve reaksiyon ortamı çoklu fazlıdır. İdeal bir fotokatalizör; UV-Vis bölgede aktifleşebilmeli, kolay temin edilebilmeli, ucuz olmalı, toksik özellik göstermemeli, fotokatalitik aktivitesi yüksek olmalı ve fotokararlı olmalı, reaksiyon sonunda reaksiyon ortamından kolay uzaklaştırılabilir (Özbay, 2014).

Günümüzde heterojen fotokatalizörler ile yürütülen reaksiyonlar ileri oksidasyon teknolojileri olarak adlandırılır ve kirleticilerin bozundurulması, katı, sıvı veya gaz ortamında bakteri ve virüslerin dezenfeksiyonu, kötü kokuların giderimi, seçici kimyasal sentezlerin gerçekleştirilmesi gibi çok yönlü birçok reaksiyonda kullanılmaktadır. Heterojen katalizörler homojen katalizörlerden farklı olarak katı/sıvı veya katı/gaz ara yüzeyinde çalışabildiği gibi sıvı/sıvı fazların ara yüzeyinde de etkili olabilir (Özbay, 2014).

TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃, SiO₂, Nb₂O₅, CdS, SnO₂, ZnO yarı iletken metal oksitleri fotokatalizör olarak geniş kullanım potansiyeline sahiptir. Bir metal oksit yarı iletkenin fotokatalizör olarak kullanım potansiyelini belirleyen en önemli etmen bant boşluğudur.

Her yarı iletken metal oksit için karakteristik ve aynı şartlarda sabit olan bant boşluğu enerjisi temel düzeydeki elektronun değerlik bandında pozitif yüklü boşluklar (h^+_{DB}) bırakarak, iletkenlik bandına uyarılması için gerekli en düşük enerjidir. Şekil 5'te bazı yarı iletkenlerden bant boşluğu enerjileri verilmiştir (Esen, 2011).

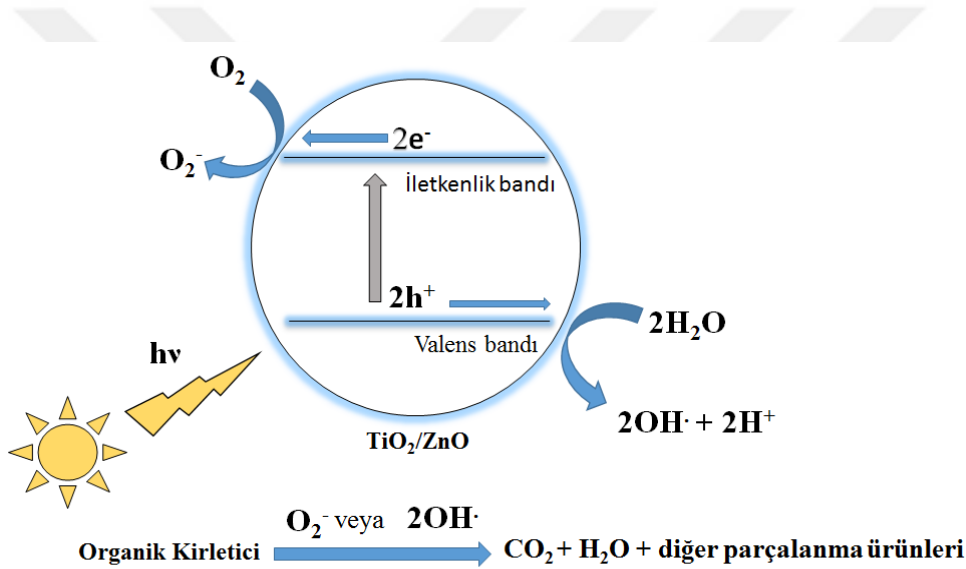


Şekil 5. Bazı Yarıiletkenlerin Bant Boşluk Enerjisi

Bir yarı iletkenin fotokatalizör olarak verimli bir şekilde kullanılabilmesi için UV-Vis bölgede makul bir uyarım dalgaboyuna sahip olması beklenir. Buna en uygun örneklerden biri ZrO₂ yarı iletkenidir. ZrO₂ nin bant boşluğu enerjisi 5 eV civarındadır. Bu sebeple değerlik bandındaki elektronun uyarılabilmesi için gerekli enerji uzak UV bölgeye düşmektedir. Bu bakımdan ZrO₂'nin fotokatalizör olarak kullanımı uygun olmamaktadır. Bant boşluğu enerjisi fotokatalitik reaksiyonların gerçekleşmesi açısından çok önemli olsa da uygun band boşluğu enerjisine sahip yarı iletkenlerin tamamının fotokatalitik çalışmalar için uygun olduğu söylenemez. Örneğin; CdS'ün bant boşluğu enerjisi 2.5 eV olarak ölçülmüştür bu bakımdan fotokatalizör olarak kullanımı uygun görünmektedir. Ancak CdS uyarıldığında iletkenlik bandına geçen elektronun bu bantta kalma süresinin kısa olması sebebiyle fotokatalitik etkinlik azalacağından kadmiyum sülfürün fotokatalizör olarak etkin bir şekilde kullanılması mümkün olmamaktadır (Esen, 2011).

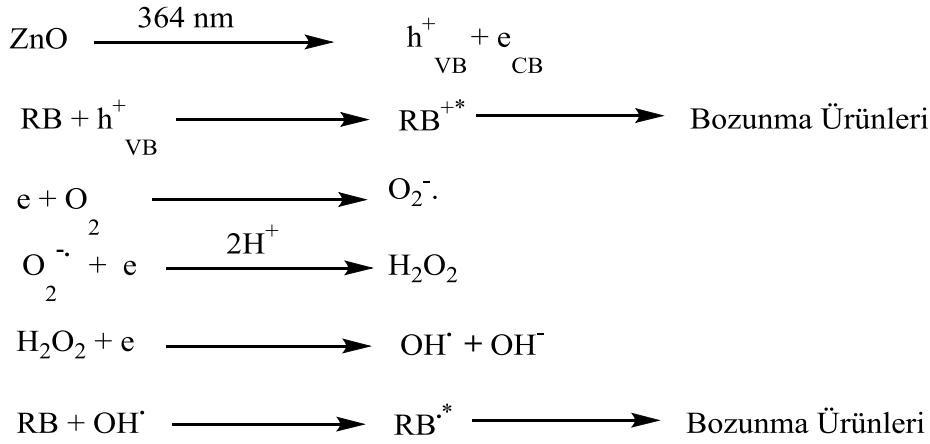
1.1.3. ZnO Yarı İletkenin Fotokataliz Mekanizması

Değerlik bandında uyarılarak iletkenlik bandına geçen elektron indirgendir. Aynı şekilde değerlik bandından ayrılan elektronun bıraktığı pozitif boşluk yükseltgendir. Değerlik bandında oluşan boşluğun yükseltgen etkisi iletkenlik bandındaki elektronun indirgen etkisinden daha fazla olduğu için substrat öncelikle elektron boşluğu ile reaksiyona girer. Fotokatalizör yüzeyine tutunan OH^- iyonları ve H_2O molekülleri hem asidik hem de bazik koşullarda değerlik bandındaki elektron boşluğu ile etkileşerek ($\text{OH}\cdot$) radikali meydana getirebilir (Güy, 2017; Mondal ve Sharma, 2014). ZnO'nun fotokatalitik etki mekanizması Şekil 6 ve Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 6. Yarı iletken partiküllerin fotokataliz mekanizması (Mondal ve Sharma, 2014).

Fotokatalizör uygun enerji ile uyarıldığında elektron iletim bandına geçer ve değerlik bandında bir elektron boşluğu meydana gelir. İletim bandındaki elektron fotokatalizör yüzeyine adsorblanan oksijen molekülünü indirgeyerek süper oksit radikalini meydana getirir. Değerlik bandındaki pozitif yüklü elektron boşluğu doğrudan substratla reaksiyona girerek veya su molekülü ile etkileşerek $\text{OH}\cdot$ radikali meydana getirmesi ile dolaylı olarak organik kirleniciyi oksitler. Foto oksidasyon reaksiyonunun basamakları Şekil 7'de gösterilmiştir (Mondal ve Sharma, 2014).



Şekil 7. Organik kirleticilerin (model:rodamin B) fotokatalitik oksidasyon reaksiyon adımları (Mondal ve Sharma, 2014).

Şekil 7’de görüldüğü gibi iletkenlik bandına geçen elektronlar ortamda bulunan oksijen molekülü ile etkileşerek değerlik bandında sürekli bir pozitif boşluk meydana getirir. Bu sayede değerlik bandındaki boşluğun meydana getirdiği oksidasyon reaksiyonu sürekli olarak devam eder. n tipi ZnO yarı iletken fotokataliz çalışmaları için oldukça uygun bir bant aralığına sahiptir. ZnO malzemeler düşük maliyetleri, yüksek fotokatalitik aktiviteleri ve ılıman reaksiyon koşulları sebebiyle fotokatalitik çalışmalarda yoğun olarak kullanılmaktadır. ZnO materyaller boya atıklarının gıda atıklarının, ilaçların, pestisitlerin, tekstil atıklarının, kâğıt imalatı atıklarının bertaraf edilmesinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Çeşitli geçiş metalleri, azot veya kükürt atomları doplanmış ZnO malzemelerin görünür bölgede fotokatalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Literatürde hidrotermal sentez, sol-jel, elektrospin gibi birçok yöntemle farklı morfolojide ZnO partikülleri sentezlenmiştir (Mondal ve Sharma, 2014).

1.1.4. ZnO Fotokatalizörünün Kullanım Alanları

ZnO yüksek miktarlarda kullanılan endüstriyel bir kimyasaldır. En temel kullanım alanları; katalizörler, kauçuk ve boya endüstrisi, seramikler, varistörler, gübre üretimi ve kozmetik ürünleri, güneş pilleri, gaz sensörleri, tekstil sanayinde dolgu malzemesi, seramik ve cam sanayii, antiseptik özelliği sayesinde ilaç sanayi ve kozmetik sektörüdür (Özbay, 2014; Güy, 2017).

ZnO endüstriyel olarak yüksek miktarlardaki kullanımının yanında daha hassas uygulamalarda da kullanılabilmektedir. Bu amaçla fotokatalizör olarak, dehidrojenasyon veya hidrojen transferi, suların ve çeşitli yüzeylerin temizlenmesi, çeşitli gazlardan kaynaklanan kirliliklerin, bakterileri ve virüslerin yok edilmesi ayrıca kötü kokuların katalitik olarak parçalanması sonucu uzaklaştırılması gibi birçok amaca yönelik tepkimelerde kullanılmaktadır (Sayılkan, 2007; Güy, 2017). Yüksek kırılma voltajı ve yüksek erime sıcaklığı (1975 °C) sayesinde ZnO malzemeler optoelektronik sistemlerde kullanılabilmektedir. Nano-ZnO malzemeler, yüksek güç ve frekansta çalışan sıcaklık kontrol devrelerinde, ZnO geçirgen oksit filmler, ışık yayan diyotlarda (LED), radyasyon detektörlerinde, solar hücrelerde kullanılabilmektedir (Aktürk, 2013). ZnO'nun bazı kullanım alanları Şekil 8'de gösterilmiştir.



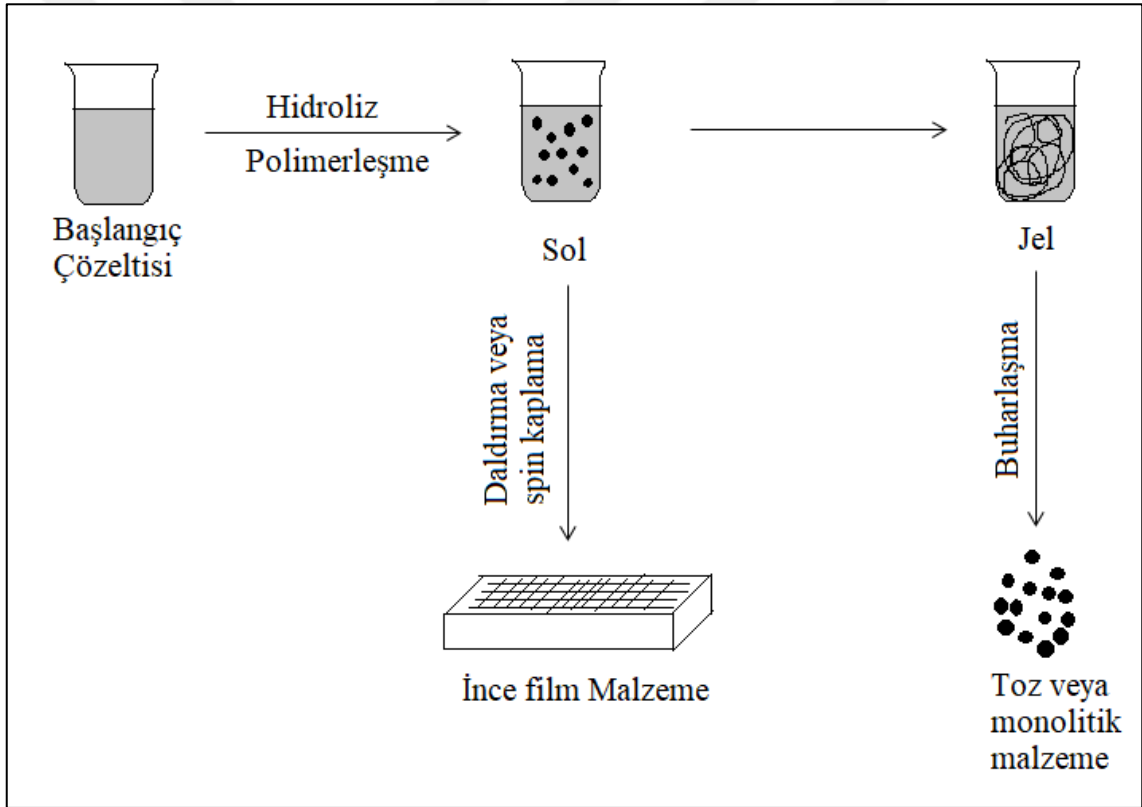
Şekil 8. ZnO'nun Bazı Kullanım Alanları

1.1.5. Nano ve Mikro Yapılı ZnO Malzemelerin Üretim Yöntemleri

1.1.5.1. Sol-Jel Metodu

Sol-jel metodu, bir çözelti içindeki kolloidal parçacıkların çözeltide olgunlaşarak polimerik bir jel meydana getirmesi esasına dayanır. Elde edilen jel, çözeltinin uzaklaştırma biçimine bağlı olarak yoğunluk ve gözenek yapısı farklı çok farklı ürünlere dönüşebilir.

Nano yapılı ZnO malzemelerin hazırlanmasında düşük maliyeti, ılıman reaksiyon koşulları ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmesi sayesinde sol-jel metodu yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metodun en önemli avantajlarından biri de ılıman reaksiyon koşulları sayesinde hazırlanan malzemelerin yüzeylerinin birçok farklı uygulamayı mümkün kılacak şekilde organik moleküllerle katkılanmasıdır. Sol-jel metodunun uygulanması sırasında elde edilen koloidal çözelti hem toz ZnO hem de ince film üretimini mümkün kılmaktadır. Kullanılan metal tuzu, çözücü, yardımcı çözücü ve kurutma süresi gibi birçok faktör üretilen ZnO malzemenin morfolojik özelliklerini etkiler. Şekil 9’da tipik bir sol-jel işlemi görülmektedir (Kołodziejczak-Radzimska ve Jesionowski, 2014).



Şekil 9. Sol-jel metoduyla toz ve ince film üretimi

1.1.5.2. Solvotermal ve Hidrotermal Yöntem

Hidro/solvotermal yöntem maddeleri çözmek ve kristallendirmek için yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen heterojen reaksiyonlardır. Hidrotermal

sentez, yakın zamanda bilim insanları tarafından ise kapalı bir sistem içerisinde oda sıcaklığından yüksek sıcaklıkta ve 1 atm basıncından fazla basınç değerinde, sulu veya susuz bir çözelti varlığında, gerçekleşen heterojen reaksiyon olarak tanımlanmıştır. Hidrotermal sentez yöntemine olan ilgi gün geçtikçe artmış ve bu yöntem yönelime sahip nano malzemelerin sentezlenmesinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Hidrotermal ve solvotermal sentez yöntemlerinde hekzametilen tetramin (HMTA), sodyum hidroksit (NaOH), sodyum karbonat (Na_2CO_3), amonyak (NH_3) ve alkil aminler gibi bileşikler OH^- iyon kaynağı olarak kullanılmaktadır (Dinçer, 2017; Kołodziejczak-Radzimska ve Jesionowski, 2014). Şekil 10'da hidro/solvotermal sentezde kullanılan teflon reaksiyon solvotermal bir reaktör görülmektedir.



Şekil 10. Tez çalışmasında kullanılan solvotermal reaktör

1.1.5.3. Emülsiyon ve Mikroemülsiyon Metodu

Tam ve açıklayıcı bir tanım olmamakla birlikte emülsiyonlar birbiri ile karışmayan iki sıvının birbiri içinde dağılması olarak tanımlanabilir. Bu sıvı karışımı polar sıvı içinde dağılan apolar sıvı veya apolar sıvı içinde dağılan polar sıvı olmak üzere iki ana kategoriye ayırmak mümkündür. Yapılan çalışmalar ZnO oluşumunun her iki fazda farklı morfolojide partiküller meydana getirecek şekilde yürüdüğünü göstermiştir. Ayrıca emülsiyonla ZnO sentezi sırasında meydana gelen partiküllerin

yüzey ve morfolojisinin sıcaklık, karıştırma hızı, bazın tipi, çözücü tipi gibi birçok faktörden etkilendiği görülmüştür. ZnO malzemelerin mikroemülsiyonlarla elde edilmesinde sıvı karışımının kararlı bir mikroemülsiyon meydana getirebilmesi için diğer çözücü ve kimyasallara ilave olarak yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır (Kołodziejczak-Radzimska ve Jesionowski, 2014).

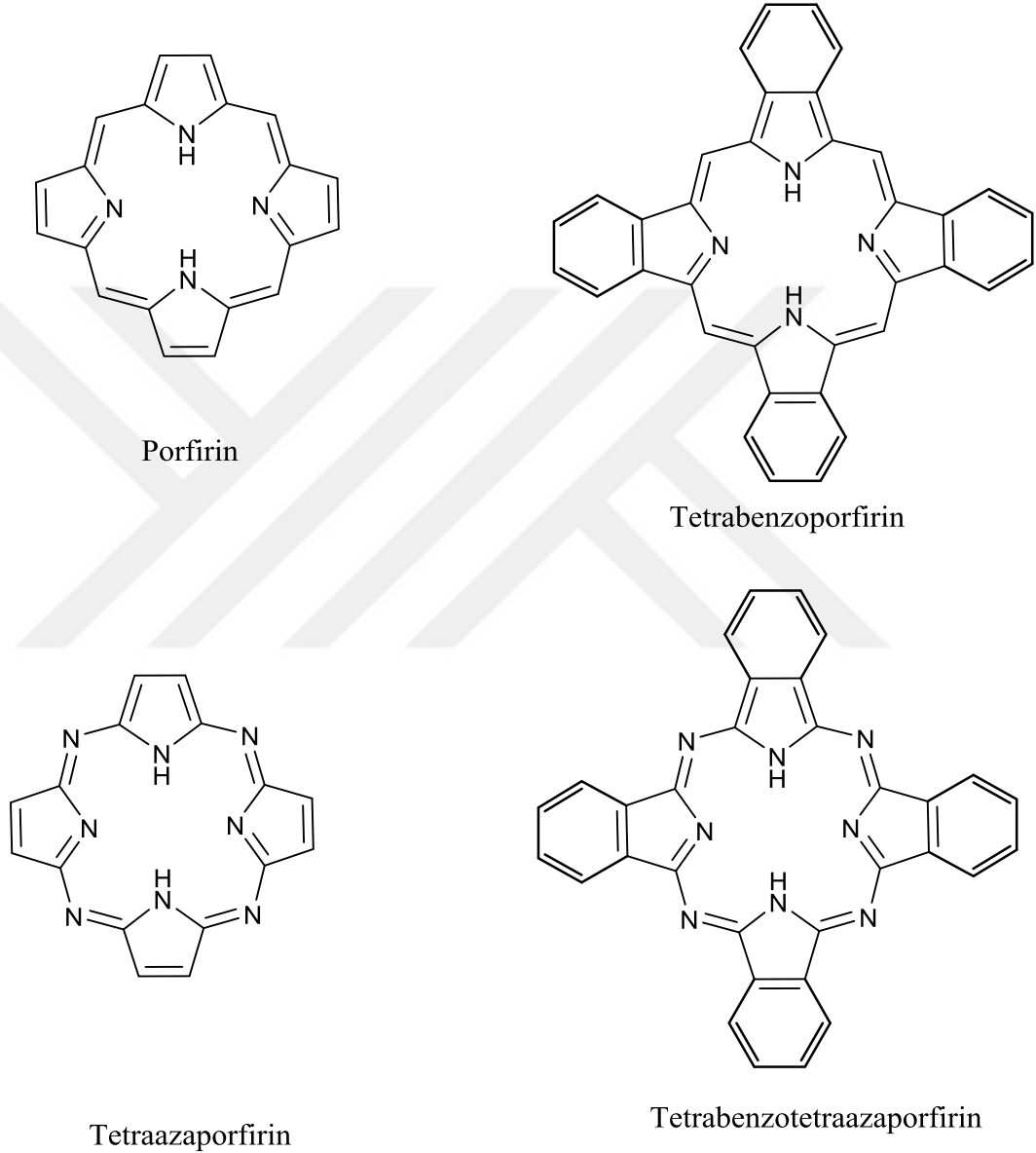
1.1.6. Ftalosiyanın Yapısı ve Özellikleri

İlk ftalosiyanın Braun and Tcherniac (1907) tarafından o-siyanobenzamidin sentezi sırasında koyu renkli, çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Bu sentezi takiben 1907 yılında o-dibromobenzen bakır(I)siyanürün pirindindeki reaksiyonuyla mavi renkli bir ana ürün olarak düşük verimle elde edilmiştir. Ftalosiyanın termal ve fotokararlılığı yüksek çözünürlüğü düşük, güçlü yeşil ve mavi renkli makro/heterohalkalı yapılardır. Bu bileşik sınıfına ilk kez yapısını aydınlatan ve metal komplekslerini sentezlemeyen R. P. Linstead ftalosiyanın adını vermiştir. Ftalosiyanın kelimesi kökeninde ftalik asit türevlerini temsilen “phthal” ve grekçe mavi anlamına gelen “cyanin” kelimelerinin birleşmesinden türetilmiştir (Akçay, 2012).

Sentezlendiği dönemden günümüze kadar başlangıçta yalnızca kararlılığı yüksek endüstriyel organik bir boya olarak kullanılan ftalosiyanın günümüzde türevleri sentezlenerek lineer olmayan optik malzemelerin, sıvı kristallerin yapımında, optik veri depolama sistemlerinde (yazılabilir DVD’ler), gaz sensörlerinde, ışık sensörlerinde elektrokromik görüntüleme sistemlerinde ve fotodinamik terapi uygulamalarında kullanılan ve kullanımı araştırılan önemli bir bileşik sınıfıdır (Akçay, 2012).

Ftalosiyanın temel halka sistemi dört iminoizoindol biriminden oluşur ve halka sisteminin merkezine uygun büyüklükte birçok metal koordine olabilir (Cu^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Si^{+4} , Ti^{+4} vb). Temel yapısı itibariyle porfirinlere benzemesine rağmen, bu bileşik sınıftan indol halkasına kaynaşmış dört benzo grubu ve indol birimlerini birbirine bağlayan mezo pozisyonundaki dört azot atomuyla farklanır. Ftalosiyanın porfirinlere bu benzerlikleri nedeniyle

tetrabenzotetraazaporfirin olarak tanımlanabilirler. Halka sistemi üzerindeki güçlü konjuge 18- π elektron sistemi nin beraberinde getirdiği güçlü aromatik yapı ftalosiyaninlere düzlemsel yapısını kazandırır. Ftalosiyanin ve analogları arasındaki yapısal benzerlik Şekil 11’de verilmiştir (Akçay, 2012).



Şekil 11. Porphirin ve ftalosiyanin mokekülleri arasındaki yapısal benzerlik

Ftaloziyaninlerin halka merkezine bağlanan birçok farklı metalle koordine olabildiği bilinmektedir. Bunun yanında metaloitler olarak adlandırılan silisyum, germanyum ve arsenik gibi elementler de ftaloziyaninlerle koordine olabilirler. Genel

olarak ftalosiyanin metal kompleksleri kare düzlem geometridedir. Ancak halka merkezine koordine olan metal katyonunun cinsi ve çapına bağlı olarak kare piramit, oktahedral, komplekslerde verebilmektedir. Ftalosiyaninlerin kare piramit ve oktahedral kompleksleri halka merkezindeki metale aksiyel pozisyonundan bir veya iki ligandın bağlanması suretiyle meydana gelir. Bunun yanında ftalosiyaninler, iyonik çapı büyük lantanit ve aktinitlerle, merkez metalin iki ftalosiyanin halkasının arasına yerleştiği sekiz koordinasyonlu sandviç türü metal kompleksleri verebildiği bilinmektedir (Akçay, 2012).

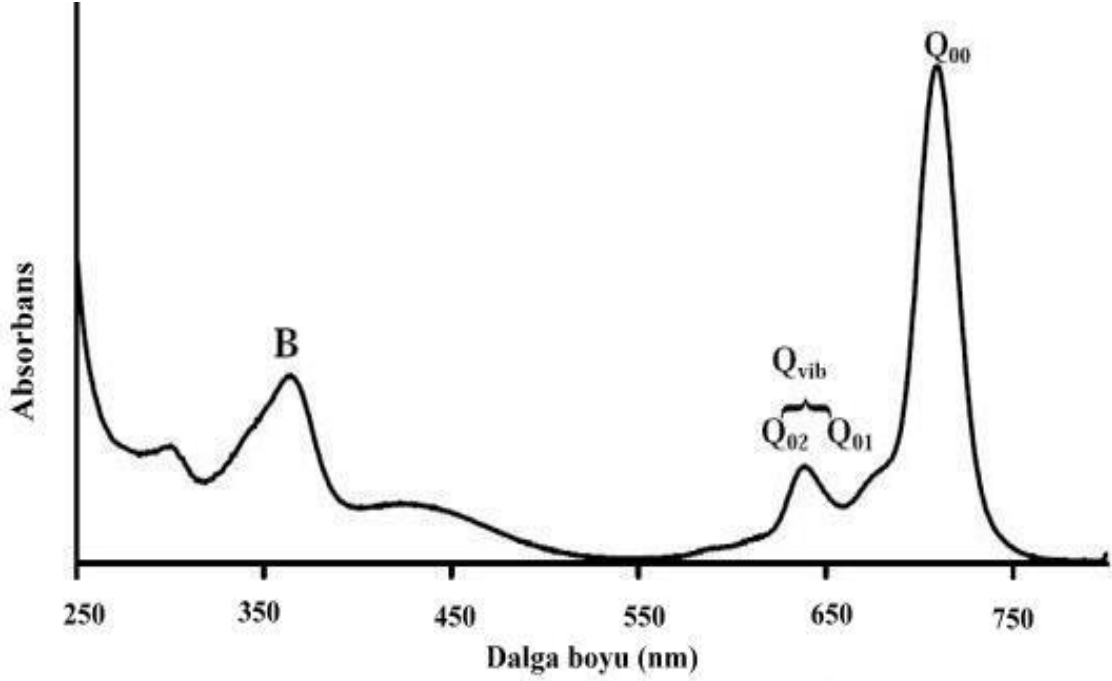
Ftalosiyaninlerin çeşitli uygulamalarda kullanımı ile ilgili en önemli problemlerden biri bu bileşiklerin birçok organik çözücünde hiç çözünmemesi DMSO, DMF gibi organik çözücülerdeki çok düşük çözünürlüğüdür. Bu durumun muhtemel sebebi yapının büyüklüğü yanında 18- π elektron sisteminin sağladığı güçlü konjugasyon nedeniyle ftalosiyanin halkasının üzerine yerleşmiş bulunan π orbitallerinin farklı ftalosiyanin halkalarında etkileşerek π -çakışması/yığılması olarak adlandırılan olaya sebep olmasıdır. Bu olay çok sayıda ftalosiyanin molekülünün çözeltide bir araya gelerek belirli bir formasyonda kümelenmesi olarak adlandırılacak agregasyon sorununa neden olur.

Ftalosiyaninler düzlemsel yapıları ve güçlü π -elektron sistemleri sebebiyle agrega olma eğilimindedir. Agregasyon düzlemsel ftalosiyanin halkalarının, van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle çeşitli formlarda dimerik veya oligomerik istiflenmeler meydana getirmesidir. Agregasyon, ftalosiyaninlerin fotofiziksel özelliklerini belirgin biçimde değiştiren bir olaydır. Agrega ftalosiyaninlerin moleküler sisteminde meydana gelen değişiklikler sebebiyle Q bandında yayvanlaşma ve yarılmalar meydana gelebilir (Lapok, 2006). Ftalosiyaninlerin çözünürlüklerini düşüren ve çözeltideki görünür bölge optik özelliklerini olumsuz etkileyen bu olay temel halka sistemine hacimli grupların substitüe edilmesi ile azaltılabilir veya ortadan kaldırılabilir. Ftalosiyanin halkasına sübstitüsyon indol grupları üzerindeki benzenlere 3 ve 4 pozisyonundan ve halka merkezindeki metale aksiyel pozisyonundan olmak üzere üç yolla yapılabilir (Akçay, 2012). Periferik ve non-periferik substitüsyon olarak adlandırılan 3 ve 4 pozisyonundan bağlanmalar bütün metalli metalsiz ftalosiyaninlere uygulanabilirken aksiyel

sübstitüsyon genel olarak oksidayon basamağı +3 ve +4 olan Al, Si, Ge ve Sn gibi katyonlarla mümkündür. Bunun yanında tüm metalli ftalosiyaninlerde piridin ve kinolin gibi çözücüler merkez metalle aksiyel etkileşime girerek çözünürlüğü arttırabilir (Akçay, 2012).

1.1.7. Ftalosiyaninlerin UV-Vis Absorbsiyon Özellikleri

Ftalosiyaninler UV-Vis spektrumunda tanınmalarına ve diğer bileşiklerden ayırt edilmelerine imkan veren oldukça karakteristik absorbsiyon pikleri verirler. Özellikle 600-750 nm arasında gözlenen keskin Q bandı ve 350 nm civarında gözlenen yayvan B (soret) bandı ftalosiyaninlerin tanınmasında ve çözeltideki spektral özelliklerinin yorumlanmasında oldukça faydalı bilgiler verir. UV-Vis spektrumunda Q bandının mavi bölgesinde yer alan ve Q bandının absorbsiyon şiddetinin onda biri kadar olan iki komşu bantta karakteristiktir zayıf titreşim bantları (Qvib) olarak adlandırılır. Q bandı π karakterli HOMO orbitali ile π^* karakterli LUMO orbitalleri arasında gerçekleşen elektron geçişi ile gözlenir. B (soret) bandı is daha düşük enerjili dolu molekül orbitallerinden LUMO orbitaline elektronik geçişin bir sonucu olarak ortaya çıkar (Lapok, L., 2006; Chidawanyika, 2010; Modibane 2009). Absorbsiyon spektrumunun pozisyonu, görünümü ve şiddeti periferel ligantlara, bağlanan metale, çözücüye bağlı olduğu kadar molekülün agregasyon özelliklerine de bağlıdır. Ftalosiyanine ait karakteristik UV-Vis spektrumu Şekil 12’de verilmiştir.



Şekil 12. Bir metalli ftalosiyanın molekülüne ait tipik absorpsiyon spektrumu

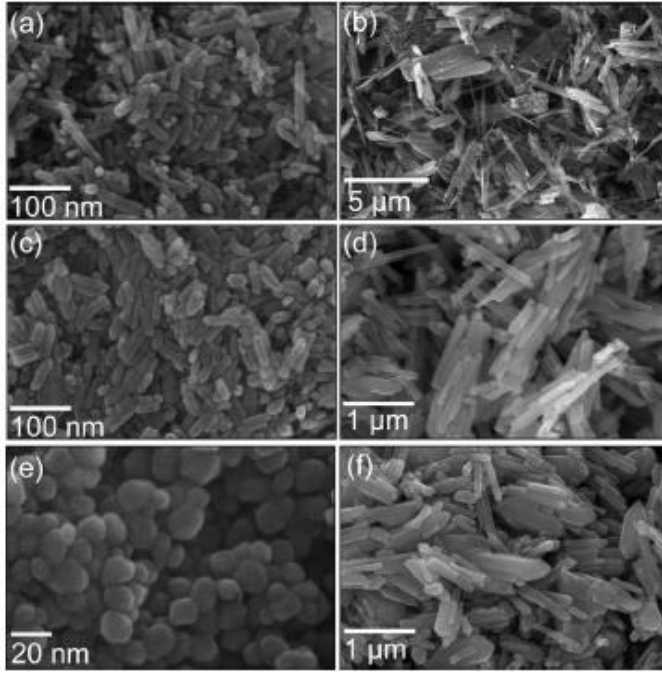
Farklı polaritedeki çözücülerin absorpsiyon spektrumundaki bantlarda çeşitli değişikliklere yol açtığı bilinmektedir. Genel olarak artan polarite ile Q bandında kırmızıya kayma gözlenmektedir. N,N-dimetilformamit, dimetilsülfoksit, piridin gibi çözücüler ftalosiyanın Q bandının kırmızıya kaymasına sebep olur. Konjuge ve aromatik çözücülerinde aynı etkiyi gösterdiği bilinmektedir (Chidawanyika, 2010).

1.2. Literatür Özeti

1.2.1. Hidrotermal ve Solvotermal Yöntemle ZnO hazırlanması

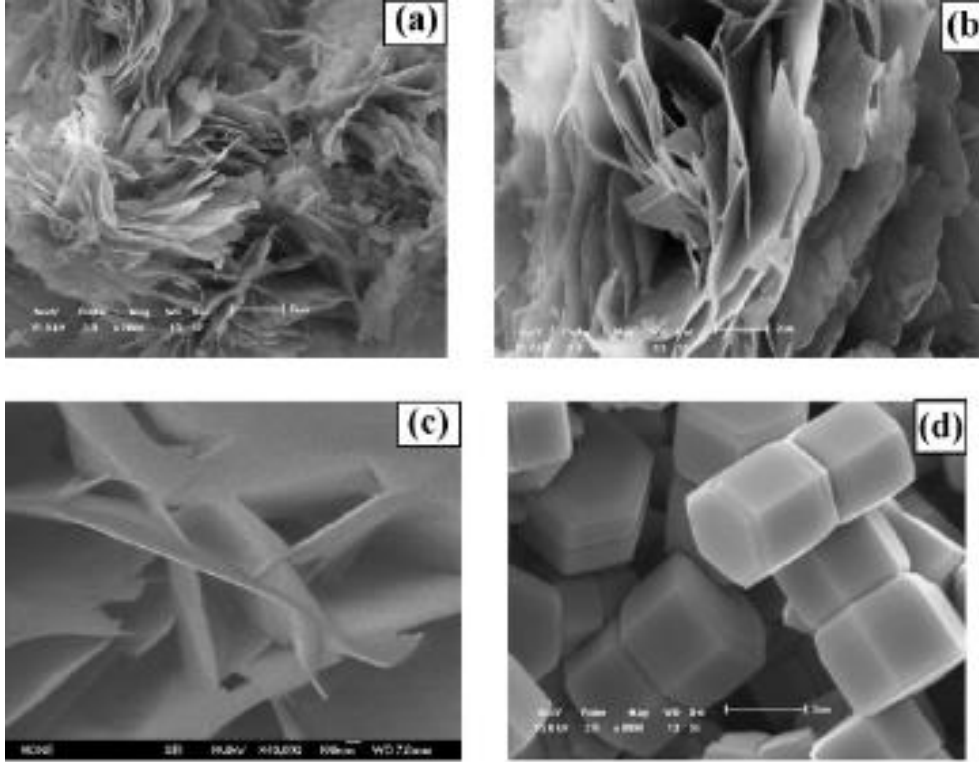
Solvotermal yöntemle ZnO hazırlanması üzerine yapılan bir çalışmada mono, polialkoller, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar kullanılarak $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzu ile gerçekleştirilen çalışmada çözücünün hidroksit grup içeriğinin gerek ZnO oluşumunun hızına olumlu katkı sağladığı bunun yanında farklı iki grup çözücü için farklı morfolojide ZnO malzemelerin oluştuğu görülmüştür. Çalışmaya göre çözeltideki azalan polarite ve hidroksit grup sayısı elde edilen partiküllerin pirinç tanesi şeklinden çubuk ve lif şekline dönüşümüne sebep olmuştur (Ayutha vd., 2006).

Solvotermal yöntemle yapılan bir diğer çalışmada farklı çinko tuzları ve farklı alkoller kullanılarak çinko tuzunun anyonunun ve kullanılan çözücünün partikül morfolojisi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Alınan SEM görüntülerinde aynı tuz/farklı çözücüler ve farklı tuz/aynı çözücüler kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda oldukça farklı şekilli ZnO malzemelerin oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca hazırlanan ZnO malzemenin NO₂ ve CO gazlarına karşı duyarlılığı ölçülerek çubuksu yapıların NO₂ hassasiyetinin, pirin benzeri yapıların ise CO hassasiyetinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Şekil 13) (Rai vd., 2013).



Şekil 13. ZnO SEM görüntüleri; (a) Zn(NO₃)₂/Etanol, (b) Zn(NO₃)₂/Metanol, (c) Zn(CH₃COO)₂/Etanol, (d) Zn(CH₃COO)₂/Metanol, (e) ZnCl₂/Metanol, (f) Zn(NO₃)₂/Metanol (Rai vd., 2013).

2009 yılında Liu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada çözücü olarak n-bütanol/su karışımı, baz olarak hekzametilentetraamin, çeşitli yüzey aktif maddeler kullanılmış ve 150°C’de Zn(CH₃COO)₂ ile ZnO malzemeler hazırlanmıştır. Değiştirilen süre ve bileşen oranları neticesinde morfolojik olarak birbirinden oldukça farklı ZnO malzemelerin oluştuğu görülmüştür (Şekil 14) (Liua vd., 2009).

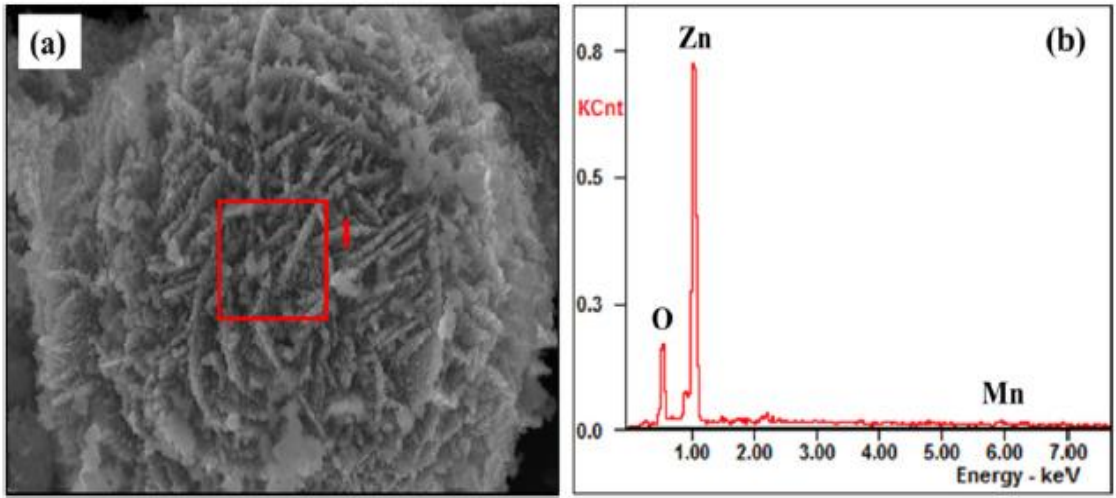


Şekil 14. Farklı konsantrasyonda hekzametilentetraamin ve değişen reaksiyon şartlarında elde edilen ZnO malzemelere ait SEM görüntüleri (Liua vd., 2009).

1.2.2. ZnO'nun Fotokatalitik Özellikleri

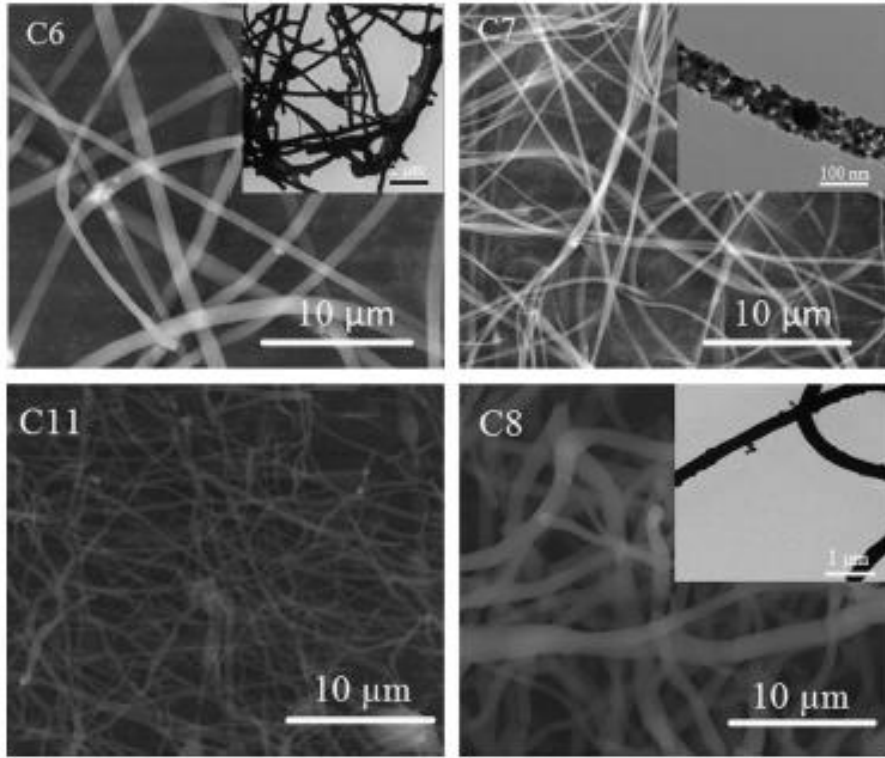
Yapılan çalışmalar ZnO'nun partikül morfolojisi ve büyüklüğünün kullanılan çözücünün polaritesi, bazın türü ve miktarı, kullanılan çinko tuzunun tamamlayıcı anyonunun cinsi, reaksiyon süresi ve sıcaklığı gibi birçok parametreden etkilendiğini göstermektedir. Bu çalışmalarda gözlenen ilgi çekici bir diğer özellik ise elde edilen farklı morfolojideki ve büyüklükteki partiküllerin fotokatalitik verimlerinin farklı olmasıdır (Ambrožič vd., 2010; Huang vd., 2007; Jiang vd., 2005; Kuo vd., 2007; McLaren vd., 2009; Qin vd., 2011; Wang vd., 2011; Zhao vd., 2014). Ayrıca aminoalkollerin katalizör ve stabilizatör olarak kullanıldığı solvotermal ve hidrotermal reaksiyonlarla farklı morfolojide ve partikül büyüklüğünde ZnO malzemeler ve ZnO ince filmler hazırlanmıştır (Wang vd., 2011).

Ma vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada NaOH'ın baz olarak kullanıldığı bir reaksiyonla $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ kullanılarak ZnO partiküller sentezlenmiş ve ortama ilave edilen Mn^{+2} miktarının ZnO partiküllerin morfolojisinde ve fotokatalitik aktivitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir (Ma vd., 2016) Çalışma sonucunda artan Mn^{+2} konsantrasyonunun ZnO partiküllerin UV-Vis spektrumunda absorpsiyon bandının görünür bölgeye doğru kaymasına ve fotokatalitik aktivitenin artmasına sebep olduğu anlaşılmıştır (Şekil 15).



Şekil 15. Mn Katkılı ZnO yarı iletken partikülün SEM görüntüsü ve XRD spektrumu

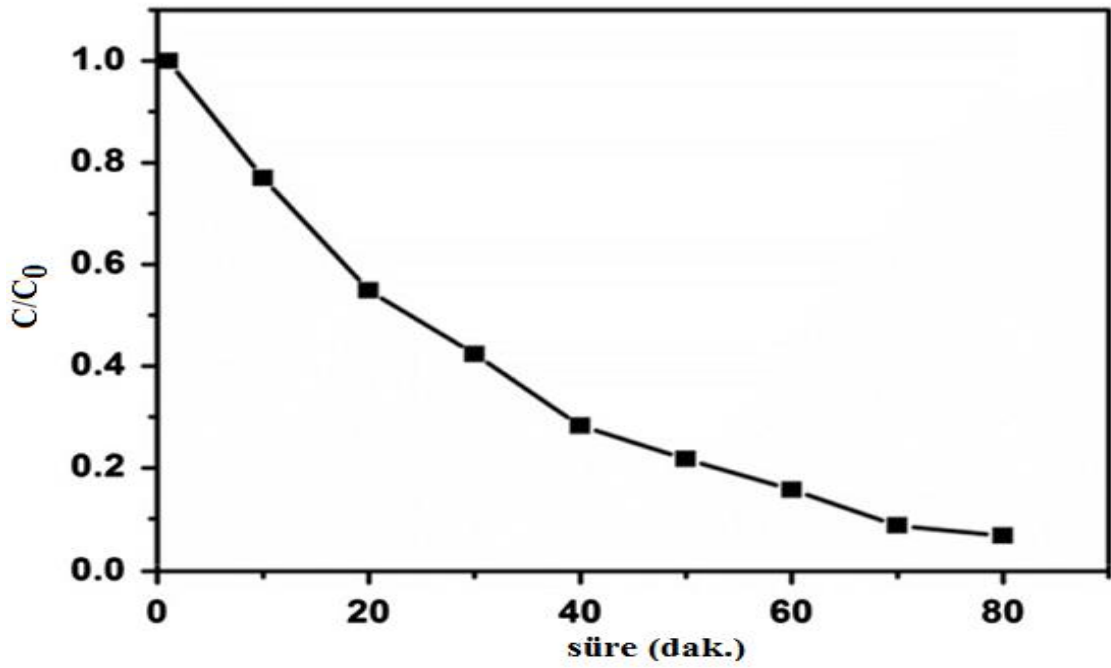
Literatürde çeşitli metallerle katkılandırılan ZnO üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Bu konuda yapılan bir çalışmada SnO katkı ZnO nano fiber yapılar sentezlenerek malzemelerin Rodamin B boyası üzerindeki fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Hazırlanan ZnO-SnO seramik nano fiberlerin (Şekil 16) UV-Vis spektrumunda gözlenen absorpsiyonlarında malzeme içindeki Sn konsantrasyonuna bağlı olarak 529 nm'ye kadar kayma gözlenmiştir. Hazırlanan malzemelerin 0,03 Sn/Zn molar oranında Rodamin B boyası için en yüksek katalitik aktiviteyi gösterdiği görülmüştür (Pascariu vd., 2016)



Şekil 16. Sn Katkılı ZnO yarı iletken malzemeleri ait SEM görüntüleri.

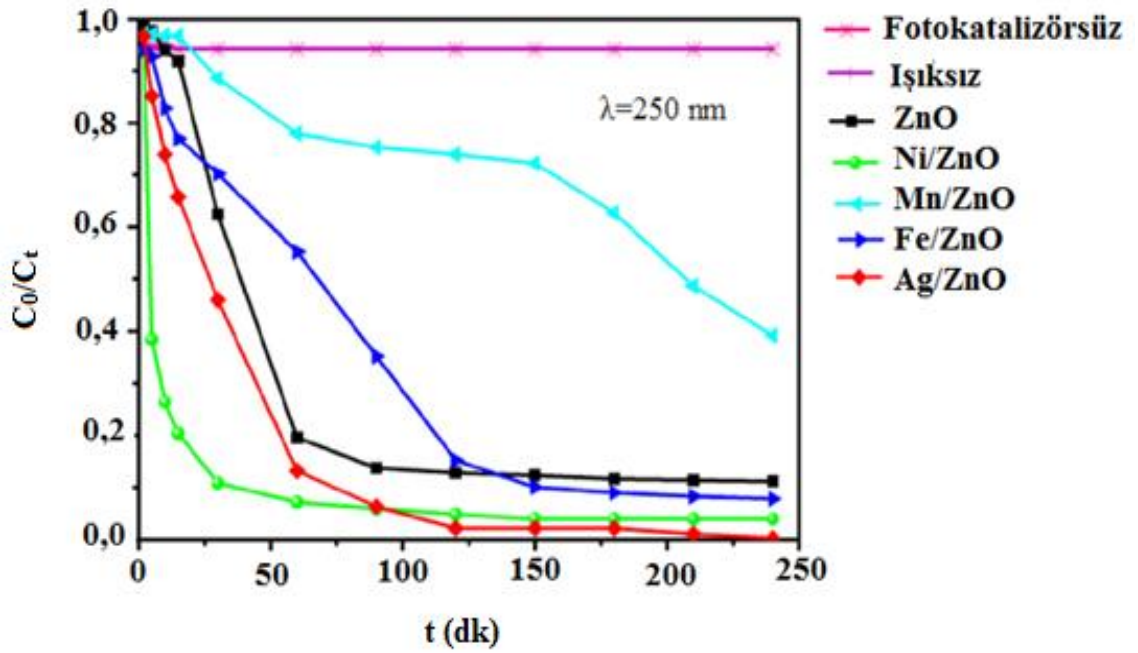
Geçiş metalleriyle katkılandırılmış ZnO malzemeler üzerine yapılan bir diğer çalışmada Fe katkılı ZnO malzemelerin fotokatalitik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada farklı konsantrasyonlarda Fe içeren ZnO malzemeler sentezlenmiş ve artan Fe konsantrasyonunun ZnO'nun Rodamin B üzerindeki fotokatalitik etkisini arttırdığı görülmüştür (Yi vd., 2014).

Rhodamin B boyasının ZnO nanopartikülleri tarafından etkili fotokatalitik bozunması gerçekleştirmiştir. ZnO nanopartikülleri çinko asetat üzerine oksalik asit çözeltisi damla damla ilave edilerek 80 °C'de sentezlenmiştir. Altıgen wurtzite yapıdaki ZnO nano yapıların ortalama partikül çapı 20-30 nm olarak ölçülmüştür. Sentezlenmiş ZnO nano partikülleri Rodamin B boyasını, 70 dakika içinde % 95 oranında bozundurmıştır (Rahman vd., 2012). Şekil 17'de Rodamin B'nin fotobozunma reaksiyonunda C/C_0 'ın zamanla değişimi görülmektedir (Rahman vd., 2012).



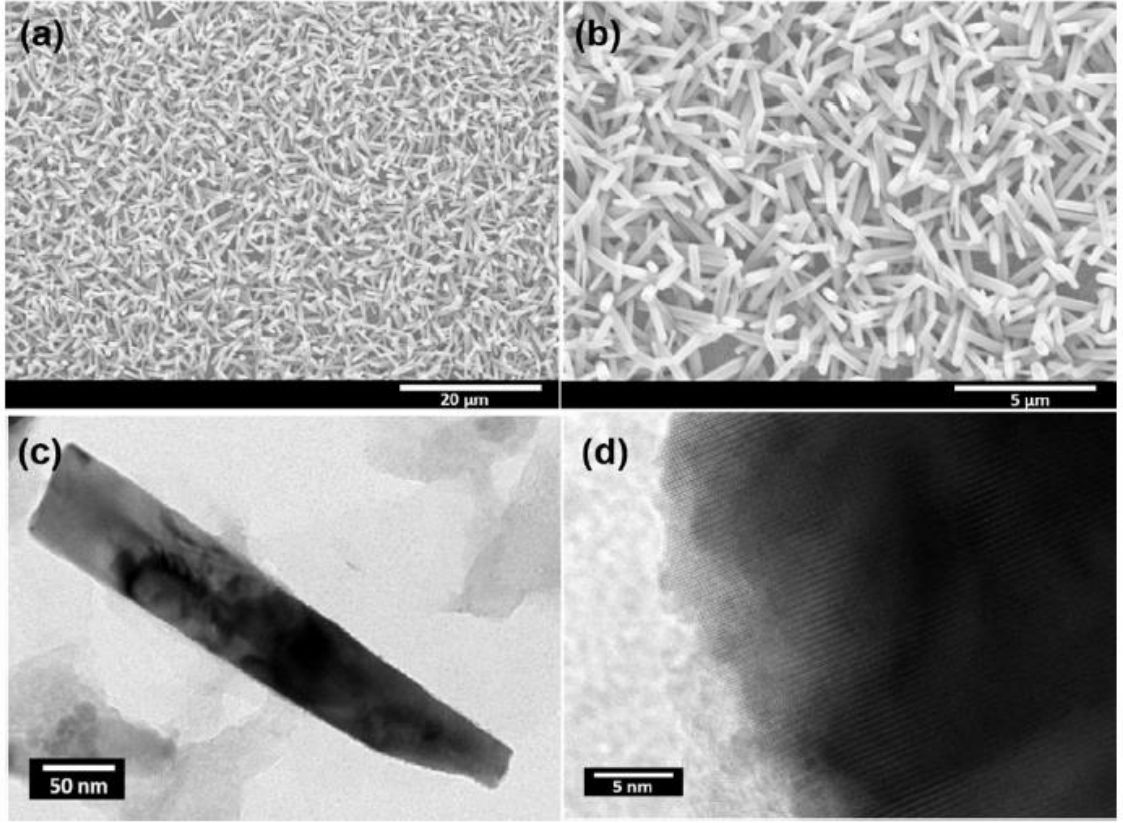
Şekil 17. Rodamin B'nin fotobozunma reaksiyonunda C/C_0 'ın zamanla değişimi (Rahman vd., 2012)

ZnO malzemelerin fotokatalitik aktivitesi üzerine yapılan bir çalışmada soy ve geçiş metali katkılı çinko oksit (M / ZnO , $M = Mn, Fe, Ni$ veya Ag) nanopartikülleri hidrotermal yöntemle hazırlanmıştır. Yapılan çalışmada Ni/ZnO 'nun tartrazinin UV ışığında fotokatalitik bozunmasında diğer katkılı ZnO katalizörlere göre daha yüksek etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ni/ZnO etkisinde tartrazinin bozunma oranı, 60 dakika içinde % 98,2 olarak ölçülmüş, sentezlenen fotokatalizörler arasında en düşük fotokatalitik aktiviteyi Mn/ZnO göstermiştir (Türkyılmaz vd., 2017).



Şekil 18. UV ışığında ZnO ve çeşitli M/ZnO fotokatalizörleri varlığında (t) ışınlama zamanına karşı (C_0/C_t) bozunma eğrileri (Türkyılmaz vd., 2017).

Bir başka çalışmada, ZnO nanoyapıları düşük sıcaklıkta geleneksel yöntemle sentezlenmiş ve Rodamin B boyasının bozundurulması için foto-katalizör olarak kullanılmıştır. Sentezlenen çubuk benzeri yaklaşık 80-100 nm çapa sahip ZnO nanoyapıların wurtzite altıgen kristal yapıda olduğu görülmüştür. Hazırlanan ZnO malzemelerin Rodamin B boyasının fotobozunması üzerindeki etkisi incelenmiş ve bozunma oranının 120 dakika içinde % 97 olduğu görülmüştür (Alvi vd., 2017). Şekil 19'da hazırlanan ZnO yapılara ait SEM görüntüleri görülmektedir.

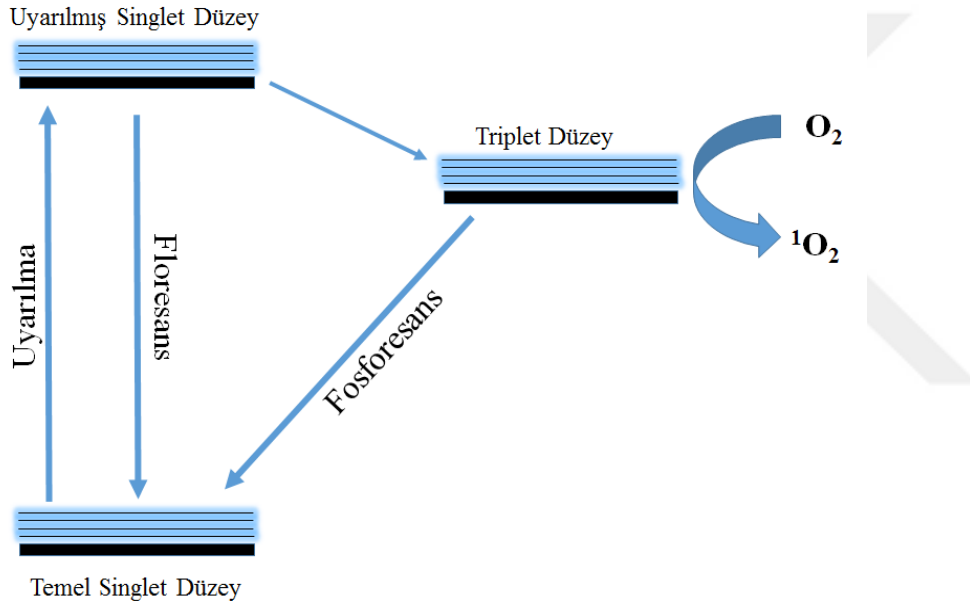


Şekil 19. Sentezlenen ZnO yapıların SEM (a), (b) ve TEM (c) ve (d) görüntüleri (Alvi vd., 2017)

1.2.3. Ftalosiyenin/Yarıiletken Hibrit Malzemelerin Fotokatalizör Olarak Kullanımı

Ftalosiyeninler, $18-\pi$ elektron sistemine sahip dört izoiminoindol biriminden oluşan heterohalkalı makromoleküllerdir. Bu bileşik sınıfı halka merkezine yerleşen metaller ile metal kompleksleri meydana getirir ve güçlü optik özellikler gösterir. Ftalosiyeninler çözeltilerinde 670 nm civarında Q bandı olarak adlandırılan keskin ve şiddetli bir absorpsiyon bandı verirler ve görünür bölge spektrumunda kırmızı bölgeye karşılık gelen ışınla uyarıldıklarında elektronlar temel enerji düzeye dönmek yerine spin değiştirerek triplet hale geçiş yapabilirler. Sistemler arası geçiş olarak ifade edilen bu durum, elektronun temel düzeye dönerken molekülün fosforesans ışımaya yapmasıyla ya da elektronun enerjisini ortamda bulunan oksijen molekülüne aktararak singlet oksijen meydana gelmesiyle son bulur. Bu elektronik geçişler Jablonski diyagramı ile Şekil 20’de gösterilmiştir. Singlet oksijen oldukça kısa ömürlü reaktif bir yapıdır ve ortamda

bulunan moleküllerle hızla reaksiyona girerek molekülleri yükseltir. Singlet oksijen kullanılarak çeşitli organik reaksiyonlar katalizlenebildiği gibi fenolik maddeler ve diğer organik kirleticiler bozundurulabilir, ayrıca bu bileşiklerin antibakteriyel ve dezenfektan olarak kullanımı mümkündür. Bütün bunların yanında ftalosiyanın metal kompleksleri ışıkla uyarılarak fotodinamik terapi yoluyla kanserli hücrelerin yok edilmesinde de kullanılabilir. Yöntem; kullanılan ftalosiyanın molekülünün bir ışın kaynağı ile uyarılması neticesinde oluşan singlet oksijenin ortamdaki kanserli hücreyi parçalaması esasına dayanır. Singlet oksijenin oluşum mekanizması Şekil 20’de verilmiştir.



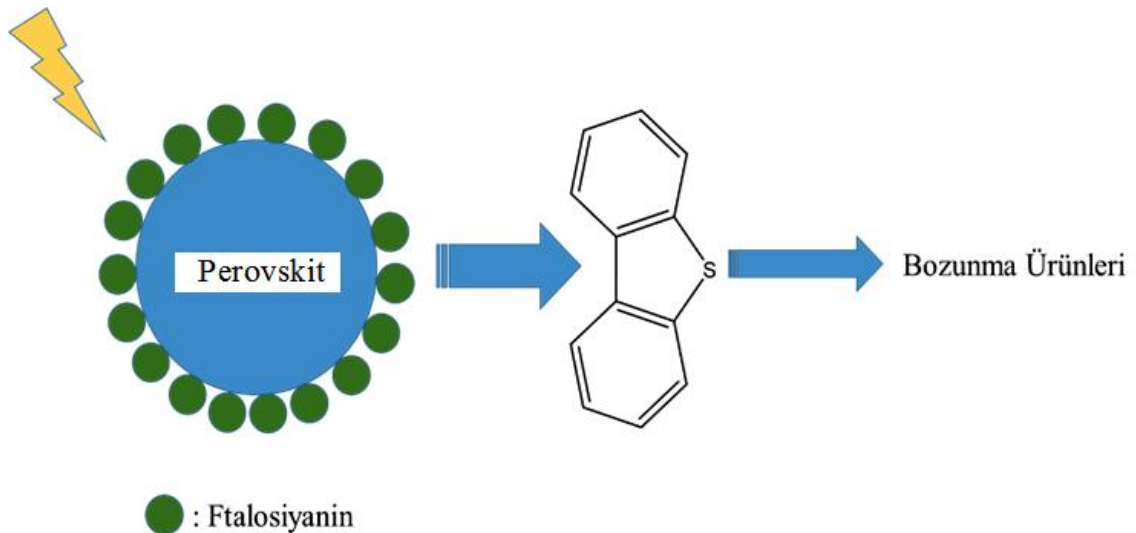
Şekil 20. Jablonski diyagramı ve singlet oksijen oluşumu.

Literatür incelendiğinde çeşitli destek katıları ve metal oksitlerle hazırlanan hibrit malzemelerde ftalosiyanın katkısının fotokatalitik bozunma hızında kayda değer bir artışa sebep olduğu görülmektedir (Khoza ve Nyokong, 2015; Nakatani vd., 2015; Salinas-Guzmán vd., 2010; Yarahmadi ve Sharifnia, 2014). Ancak ftalosiyanın ile katkılanırılan malzemelerin fotokatalitik bozunma mekanizmasını nasıl değiştirdiğine dair bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yapılan çalışmalarda ağırlıklı olarak ftalosiyanınların fotoduyarlı bir malzeme olması ve halka üzerindeki gl

konjugasyonun sağladığı elektron hareketinin “push-pull effect” fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı önerilmektedir (Luna-Flores vd., 2017; Sharma vd., 2013).

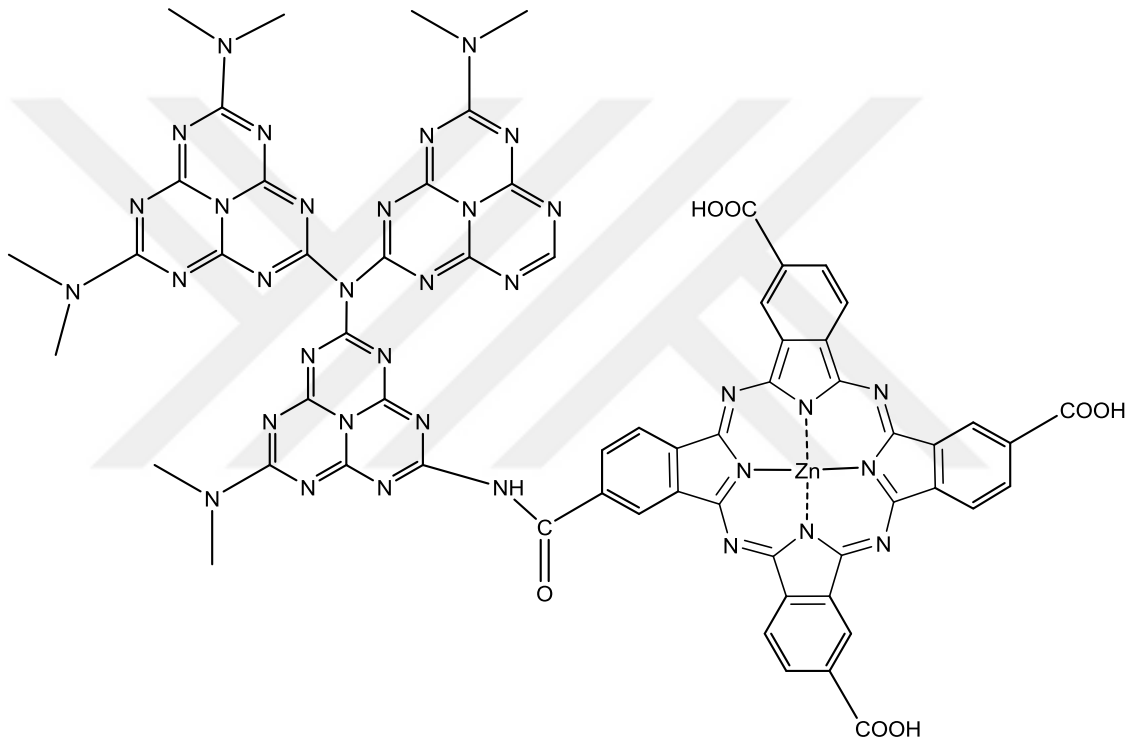
Gördük vd., 2017’de yaptıkları araştırmada, yeni 2-hidroksimetil-1,4-benzodioksan non-periferal tetra substitüe metal içermeyen , çinko (II), kobalt (II), nikel (II) ve bakır (II) ftalosiyanın komplekslerini sentezlemiştir ve bu ftalosiyanınların TiO_2 nanokompozitlerini, hidrotermal yöntem ile sentezleneyek metilen mavisi üzerindeki fotokatalitik etkisi incelemiştir. Yapılan çalışmada görünür ışık ışıması altında (250 W) tüm ftalosiyanın- TiO_2 nanokompozitlerin metilen mavisinin tam bozunma için 100-140 dakika aralığında benzer aktivitelere sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca 5 geri dönüşümden sonrasında bile aktivitenin % 76'sından fazlasının korunduğunu gözlemlenmiştir.

Yapılan bir başka çalışmada perovskit katısı üzerine tutturulan silisyum ftalosiyanınin dizel yakıtlardaki sülfür giderimi üzerinde çalışılmıştır. Görünür bölge ve UV bölge ışığının kullanıldığı çalışmada demir, mangan, nikel, kobalt ve bakır ftalosiyanınların dizel yakıttaki küküt bileşenleri için model dibenzotiyofeni fotokatalitik singlet oksijen üzerinden yürüyen bir reaksiyonla yüksek verimle bozundurduğu görülmüştür (Şekil 21) (Li vd., 2015).



Şekil 21. Dibenzotiyofenin (DBT) fotokatalitik bozundurulması. (Li vd., 2015).

Yüksek konjugasyon içeren karbon nitrür malzemeler de ftalosiyeninlerle modifiye edilerek fotokatalitik çalışmalarda kullanılmıştır. Karbon nitrür'e kimyasal olarak bağlanan tetra karboksilik asit süstitüe çinko ftalosiyenin metal kompleksinin 670 nm'lik lazer ile uyarılması sonucu Rodamin B ve 4-klorofenol bileşiklerinin fotokatalitik bozundurulması gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada görünür bölge lazer uyarımıyla oluşan singlet oksijenin model olarak alınan organik kirleticileri parçaladığı öngörülmüştür (Lu vd., 2016) (Şekil 22).

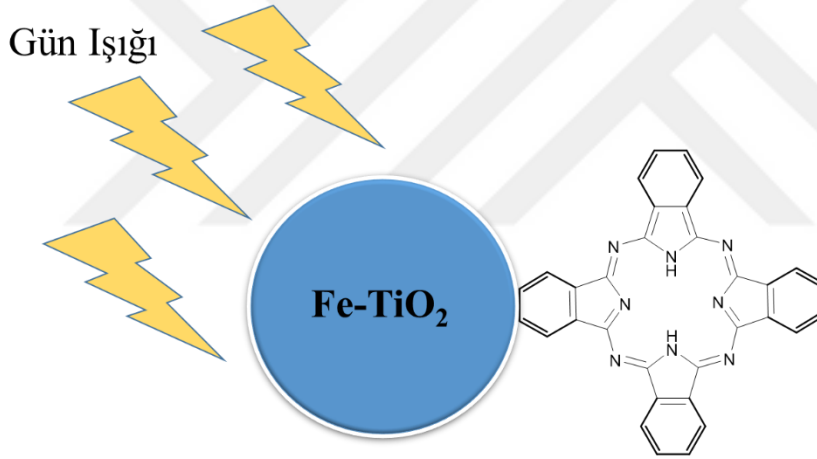


Şekil 22. Karbonnitrür/çinko ftalosiyenin hibrit malzemesi (Lu vd., 2016).

Ftalosiyeninlerin yarı iletken metal oksitlerle birlikte kullanılarak fotokatalitik özelliklerinin araştırıldığı çalışmalarda literatürde sınırlı sayıda bulunmaktadır. Bu çalışmalarda genel olarak yarı iletken TiO_2 kullanıldığı görülmüştür. Yapılan bir çalışmada sentezlenen metallsiz ftalosiyeninler TiO_2 üzerine tutundurulularak 550 nm'den daha büyük dalga boylu ışınla uyarıldığında elde edilen malzemenin Cr(IV) 'nın Cr(III) 'e indirgenmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda hibrit TiO_2 /ftalosiyenin Cr(VI) 'yı %99,75 oranında Cr(III) 'e dönüştürdüğü görülmüştür (Bayrak vd., 2016).

Yapılan bir başka çalışmada Cu(II) ftalosiyeninler TiO₂ üzerine tutundurularak elde edilen malzeme 365 nm ışık ile sulu çözelti ortamında uyarılmış ve Escherichia coli bakterisi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada hazırlanan malzemelerin söz konusu bakteri üzerinde oldukça yüksek antibakteriyel etki gösterdiği görülmüştür (Albay vd., 2016).

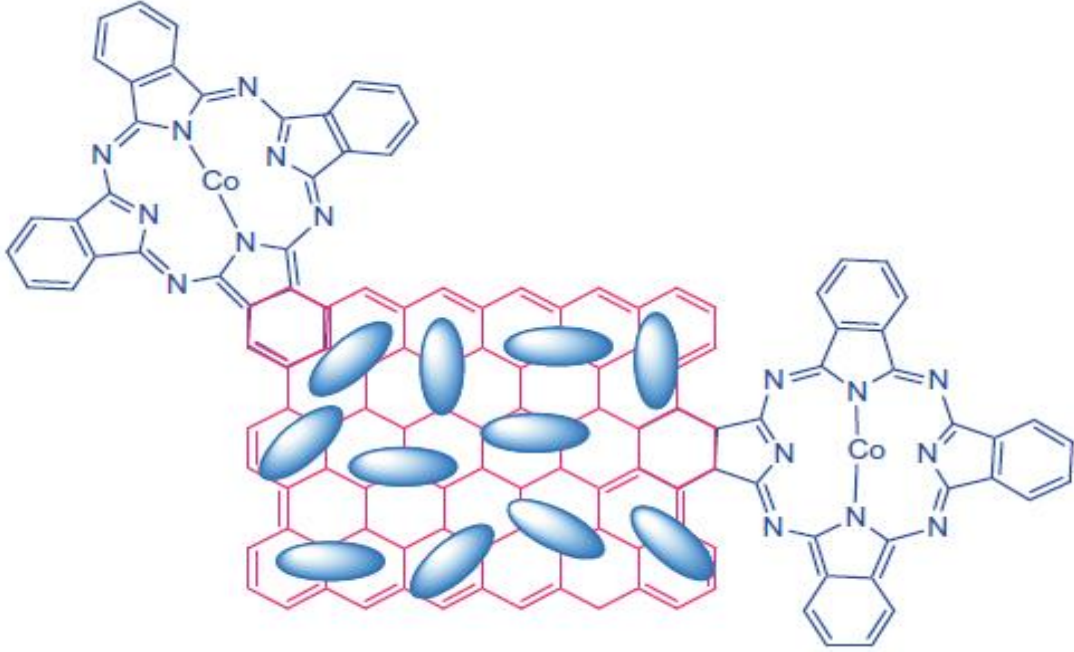
Zohreh Mesgari ve ekibi tarafından yapılan bir çalışmada Fe doplanmış TiO₂'in metallsiz ftalosiyeninle modifiye edilmesiyle hazırlanan malzeme görünür bölge ışığı ile uyarılarak metil oranj boyasının bozundurulması üzerindeki fotokatalitik etkisi incelenmiştir. Çalışmada %0,5 oranında ftalosiyenin kullanılarak hazırlanan malzemelerde en yüksek fotokatalitik verim gözlenmiştir (Mesgari vd., 2012) (Şekil 23).



Şekil 23. Fe doplanmış ve ftalosiyeninle modifiye edilmiş TiO₂ sistemi (Mesgari vd., 2012).

Endüstriyel boyaların bozundurulması ile ilgili literatürde birçok çalışma olmasına rağmen ZnO ve ftalosiyeninlerin birlikte kullanıldığı fotokatalitik çalışma sayısı oldukça sınırlıdır. Gururaj M. Neelgund ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada grafen oksit üzerine tutturulmuş ZnO partiküllerden oluşan yapı kobalt(II) ftalosiyeninle modifiye edilmiş ve elde edilen hibrit malzemenin fotokatalitik aktivitesi model olarak Rhodamin B boyası için gün ışığı altında ölçülmüştür. Çalışma sonucunda hazırlanan hibrit malzemenin fotokatalitik aktivitesinin ZnO ve kobalt(II) ftalosiyenin

fotokatalitik aktivitesinden daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 24) (Neelgund vd., 2014).



Şekil 24. Grafit-ZnO-CoPc hibrit malzemesi (Neelgund vd., 2014).

Yapılan bir çalışmada, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ üzerine tutturulan çinko ftalosiyanın (ZnPc) ile hazırlanan fotoduyarlı malzeme metilen mavisinin görünür bölgede fotobozundurulması için kullanılmıştır. Çalışmada elde edilen malzemenin TiO_2 'ye göre daha yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmüştür (Huang vd., 2014).

ZnO üzerine farklı ftalosiyanın metal kompleksleri bağlamakta mümkündür. Yapılan bir çalışmada Cu(II), Co(II), Ni(II) ftalosiyanın metal kompleksi ZnO hibritlerinin, sera gazları olan CO_2 ile CH_4 üzerindeki fotokatalitik etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak çalışmada Cu(II) ftalosiyanın metal kompleksinin ZnO'nun ışık absorpsiyonunu görünür bölgeye kaydırıldığı ve Cu(II) ftalosiyanın ZnO hibrit malzemesinin göre daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (Yarahmadi ve Sharifnia, 2014).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal ve Metot

Bu tez kapsamında periferel tetra(4-(4-(1,4,5-trifenil-1H-imidazo-2-il)fenoksi)) süstitüe ftalosiyenin çinko (II) kompleksinin (TFI-Zn) sentezinde çıkış maddesi olan 4-(1,4,5-trifenil-1H-imidazo-2-il)fenol (TFI) ve bu bileşikten çıkılarak hazırlanacak 4-(4-(1,4,5-trifenil-1H-imidazo-2-il)fenoksi)ftalonitril (TFI-CN) bileşiklerinin sentezi literatürdeki benzer çalışmalara göre yapılmıştır (Bayrak, 2016; Akçay vd., 2012; Demirbaş vd., 2013; Yalçın vd., 2017). Sentezlenen TFI-CN bileşiğinin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ve kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen periferel 4-(4-(1,4,5-trifenil-1H-imidazo-2-il)fenoksi) süstitüe ftalosiyenin çinko (II) kompleksinin (TFI-Zn) karakterizasyonunda yapıdaki fonksiyonel grupların belirlenmesinde FT-IR, yapıdaki proton ve karbon sayılarının belirlenmesinde NMR, yapının monoizotopik kütesinin belirlenmesinde MALDI-TOF yapıdaki elektronik geçişlerin belirlenmesinde UV-Vis spektrofotometresi ve elde edilen bileşiğin C, N, H elementel oranlarının belirlenmesi için elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır. FT-IR, UV-Vis analizleri Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü imkanlarıyla yapılırken NMR, ESI-MS ve elementel analizleri Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarından, MALDI-TOF analizi ise Gebze Teknik Üniversitesinden hizmet alımı yoluyla gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen ZnO yapılarının görüntülenmesinde SEM tekniği kullanılmıştır. Elektron mikroskobu çalışmalarında yüzey (ikincil elektron detektörü) ve faz (geri saçılan elektron detektörü) analizi yüksek çözünürlükteki SEM (Taramalı elektron mikroskobu) haritalandırma yöntemiyle Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ZnO yapıların, kristal yapılarının belirlenmesi amacıyla XRD cihazı kullanılmıştır. XRD deneyleri, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan RİGAKU SMARTLAB kırınım metresinde hizmet alımı şeklinde yapılmıştır.

Solvothermal çalışmalar 100 ml hacminde teflon malzemeden yapılmış tüp ve bu tüpün içine girdiği paslanmaz çelikten yapılmış zırhtan oluşan sentez reaktöründe gerçekleştirilmiştir.

Fotobozundurma çalışmaları dört adet G4 tipi duy girişi bulunan fotobozundurma kabininde manyetik karıştırıcı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda Philips UVA PLS 9W'lık ışık kaynakları kullanılmıştır.

2.2. Sentez Çalışmaları

2.2.1. 4-(1,4,5-trifenil-1H-imidazo-2-il)fenol (TFI)

TFI sentezi literatürde verilen metoda göre yapılarak ürünün saflığı erime noktası ile test edildi (Akçay vd., 2012; Ali vd., 2015; Park vd., 2005). 5 g benzil (23,8 mmol) ve 2,9 g 4-hidroksibenzaldehit (23,8 mmol) 120 ml glasiyel asetik asitte oda sıcaklığında çözüldü. 3,25 ml anilin (35,7 mmol) bu çözeltiye damla damla ilave edildi. Daha sonra çözeltiye 9,17 g amonyum asetat (119 mmol) ilave edilerek karışım 110°C'de 12 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda koyu renkli çözelti bol miktarda buzlu su üzerine dökülerek karıştırıldı. Beyaz süspansiyon vakum altında süzülerek ayrıldı ve etanol/aseton çözücü sisteminde kristallendirildi (EN: 282-284°C).

2.2.2. 4-(4-(1,4,5-trifenil-1H-imidazo-2-il)fenoksi)ftalonitril (TFI-CN) bileşiği

TFI bileşiği (3,2 mmol) ve 4-nitroftalonitril (3,2 mmol) DMF'de çözüldü. Kuru potasyum karbonat (3,5 mmol) 2 saat içinde kısımlar halinde çözeltiye ilave edilerek reaksiyon karışımı 55 °C'de 5 gün boyunca karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda balon içeriği 250 ml su-buz karışımına dökülerek karıştırıldı. Katı madde süzülerek ayrıldıktan sonra aseton/petrol eteri çözücü sisteminde kristallendirildi (EN: 222°C). Elde edilen ürünün yapısı FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektroskopisi ile aydınlatıldı.

2.2.3. TFI-Zn Kompleksinin Sentezi

TFI-CN bileşiği (0,60 mmol) ve 0.16 mmol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 4 ml n-pentanol içinde bir Schlenk tüpünde 150 °C’de, azot atmosferinde 24 saat karıştırıldı. Soğuyan reaksiyon karışımı 150 ml soğuk metanol üzerinde dökülerek çöktürüldü ve süzüldü. Yeşil süzüntü sıcak etanol, aseton ve dietil eterle yıkandıktan sonra kolon kromatografisi ile (kloroform/metanol, 100:3) silikajel üzerinde saflaştırıldı.

2.2.4. ZnO Partiküllerin Hazırlanması

2,19 g (10 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 70 ml izopropanolde 30 dak. süreyle karıştırıldı. Üzerine farklı miktarlarda N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) (10 mmol, 20 mmol, 40 mmol, 80 mmol ve 160 mmol) ilave edildi. Çözelti 60 dak. boyunca 65°C’de karıştırıldıktan sonra teflon reaktöre alınarak etüvde 18 saat 150°C’de bekletildi. Süre sonunda reaktör oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Elde edilen süspansiyon 10.000 rpm’de 10 dak. santrifüj edildikten sonra süpernatant ayrıldı. Çökelek 3 kez ultra saf su ve 3 kez izopropil alkolle yıkanarak her seferinde katı kısım santrifüjle ayrıldı. Ürün etüvde 60°C’de 1 gece kurumaya bırakıldı. Elde edilen her bir ürün ZnO(1), ZnO(2), ZnO(3), ZnO(4), ZnO(5) olarak artan DMAE konsantrasyonuna göre adlandırılmıştır.

2.2.5. ZnO-TFI-Zn Malzemelerinin Hazırlanması

Literatüre benzer şekilde (Albay vd., 2016) 125 mg ZnO 50 ml saf suya alındı ve ultrasonik banyoda 30 dak. bekletildi. Elde edilen süspansiyon üzerine 1,25 mg TFI-Zn kompleksinin 5 ml DMSO’daki çözeltisi ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 gece karıştırıldı. Süre sonunda elde edilen çözelti 10.000 rpm’de santrifüj edildi. Katı kısım izopropil alkol ile yıkandıktan sonra etüvde 60°C’de 1 gece kurumaya bırakıldı. Elde edilen her bir ürün ZnO-TFI-Zn(1), ZnO-TFI-Zn(2), ZnO-TFI-Zn(3), ZnO-TFI-Zn(4), ZnO-TFI-Zn(5) olarak adlandırılmıştır.

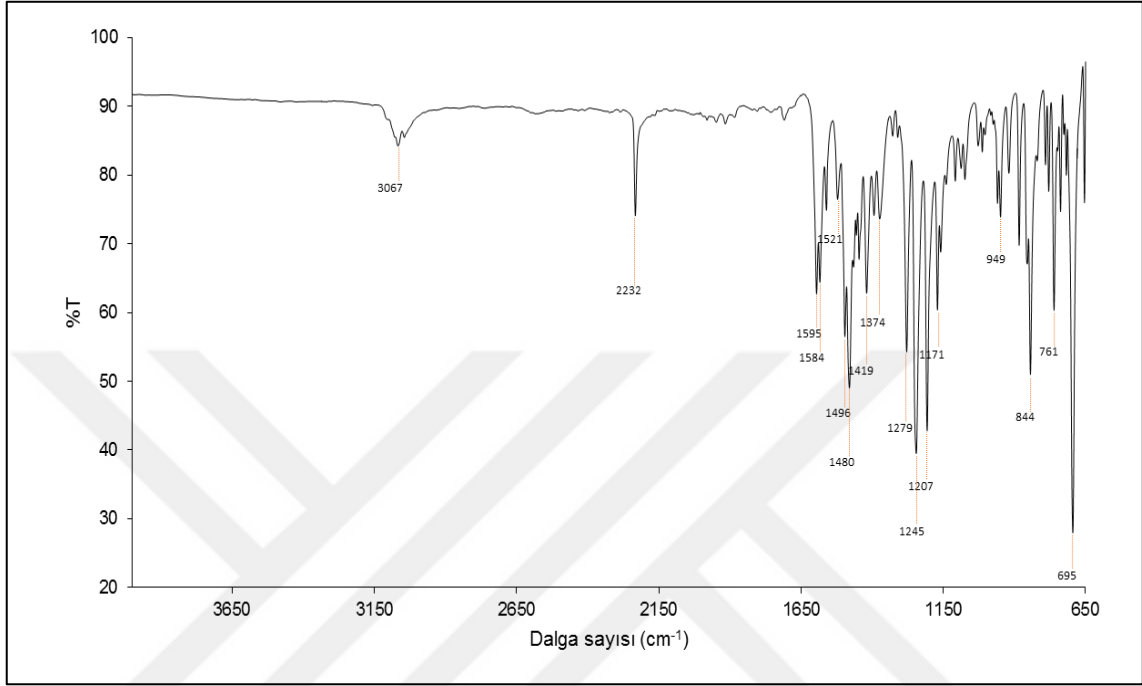
2.3. Katalitik Aktivite Çalışmaları

Çalışmanın bu aşamasında TFI-Zn katkısının ZnO'nun fotokatalitik bozundurma verimi üzerinde olumlu bir etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Çalışmada öncelikle uygun çinko oksit katalizör konsantrasyonu belirlenmiştir. Bu amaçla her bir ZnO-TFI-Zn(1-5) ve ZnO(1-5) örneklerinden Metler Toledo XS model analitik terazi ile 1'er ve 5'er mg alınmış ve bu katalizörlerin her birinin 18W'lık UV-A ışık kaynağının kullanıldığı sistemde 10^{-5} M rodamin B boyası üzerindeki fotokatalitik etkisi incelenmiştir.

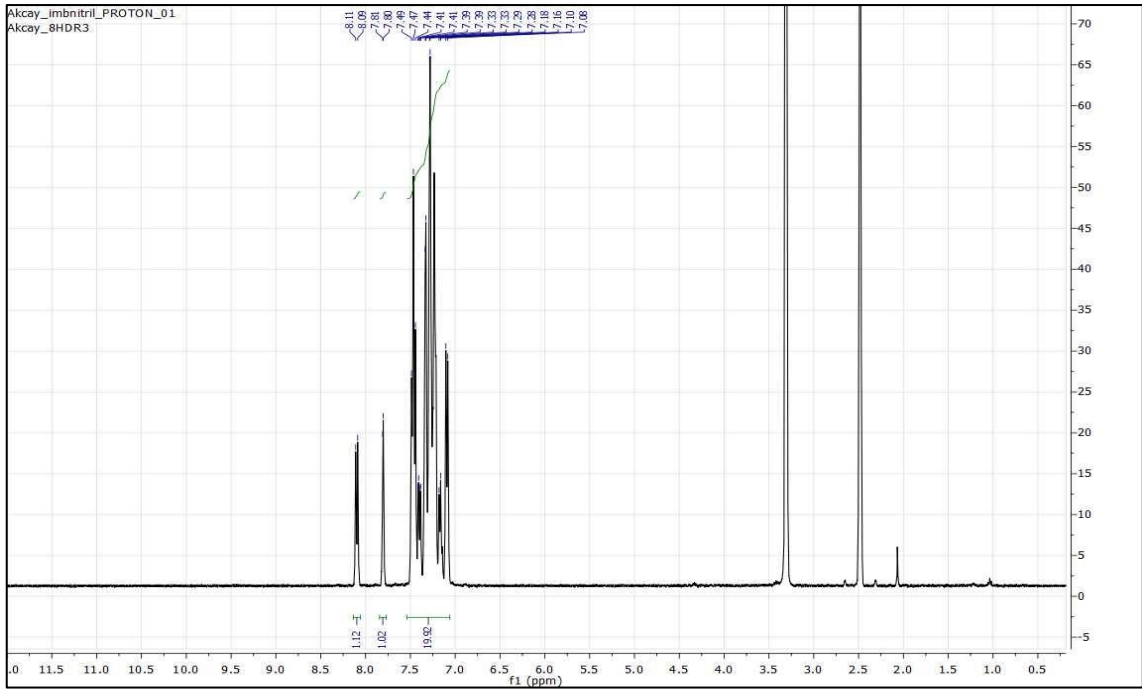


3. BULGULAR

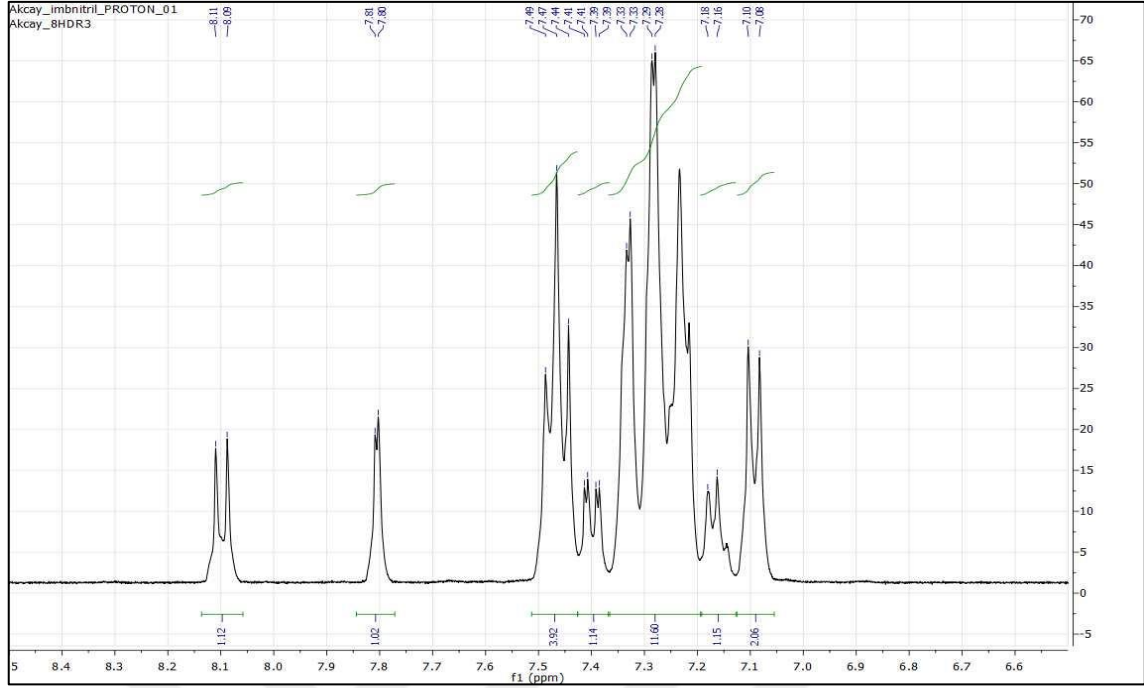
3.1. Sentezlenen Bileşiklerin Spektral Bulguları



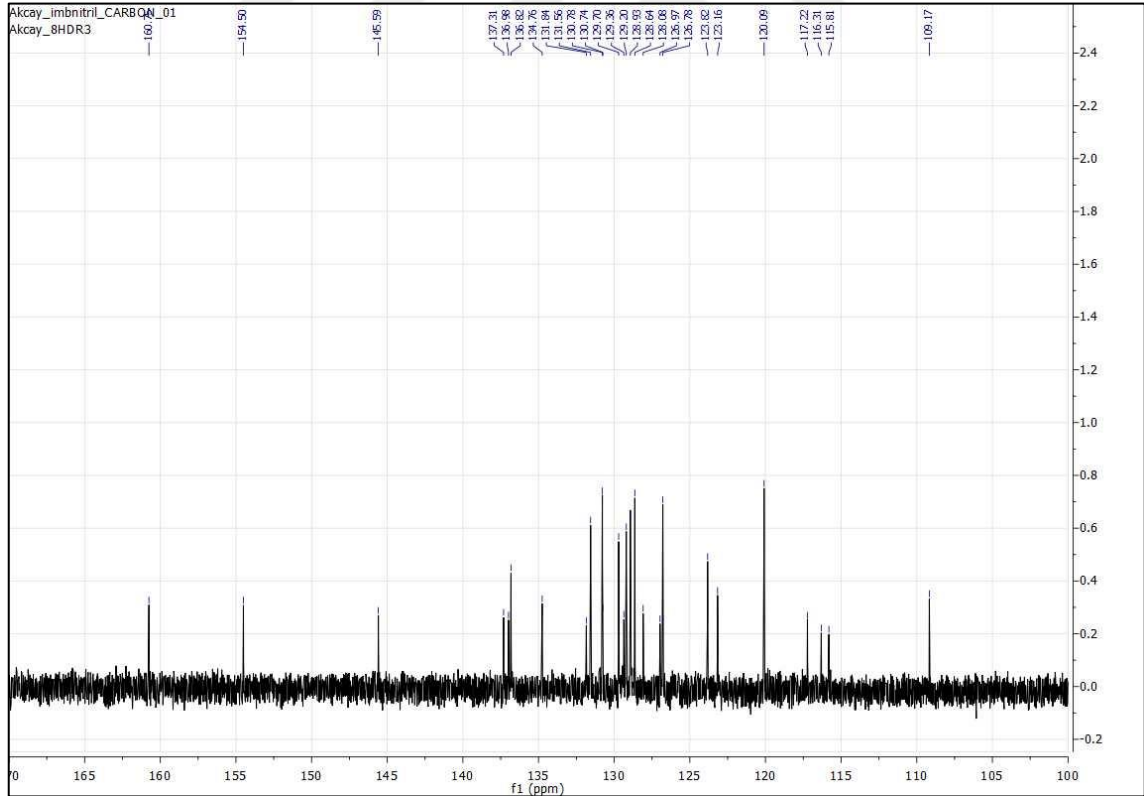
Şekil 25. TFI-CN bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



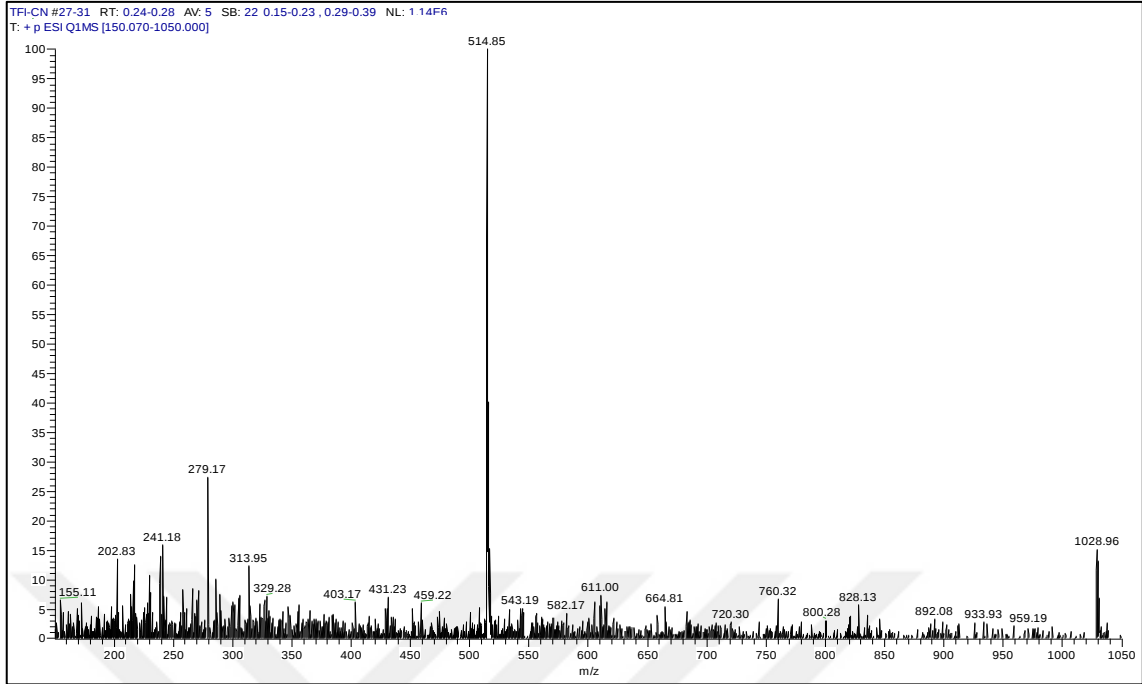
Şekil 26. TFI-CN bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 27. TFI-CN bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu (Aromatik Bölge).



Şekil 28. TFI-CN bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 29. TFI-CN bileşiğine ait kütle spektrumu (ESI-MS).

FT-IR (ATR) $\nu_{\max}$ / cm^{-1} : 3067, 2232, 1595, 1584, 1561, 1496, 1480, 1419, 1279, 1245, 1207, 1171, 844, 695.

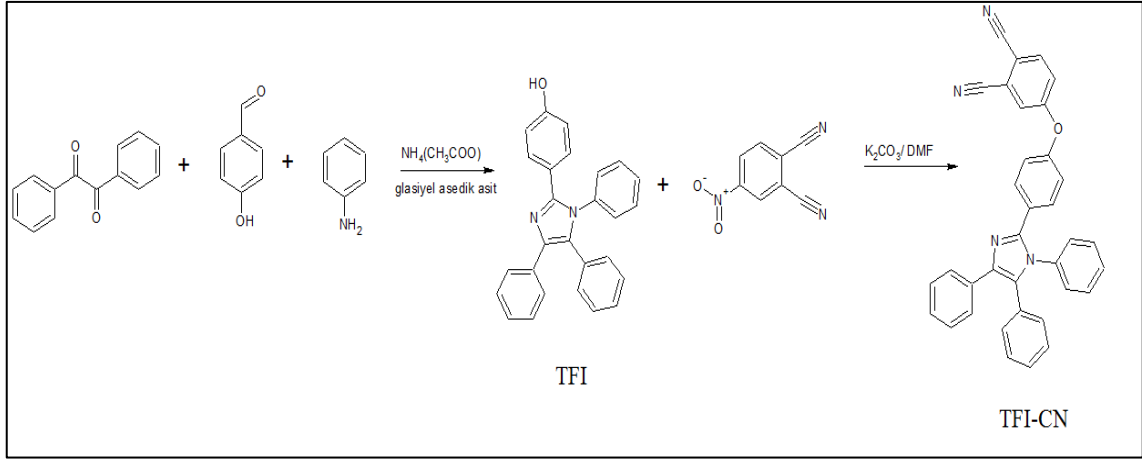
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO d_6), (δ : ppm) : 8,108-8,085 (d, 1H); 7,802 (s, 1H); 7,491-7,446 (t, 4H); 7,403-7,381 (d, 1H); 7,326-7,232 (m, 12H); 7,177-7,161 (d, 1H); 7,100-7,079 (d, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO d_6), (δ : ppm) : 160,737; 154,487; 145,571; 137,294; 136,967; 136,805; 134,741; 131,826; 131,542; 130,767; 130,729; 129,687; 129,354; 129,186; 128,916; 128,612; 128,069; 126,954; 126,949; 126,769; 123,808; 123,149; 120,077; 117,212; 116,298; 115,796; 109,157.

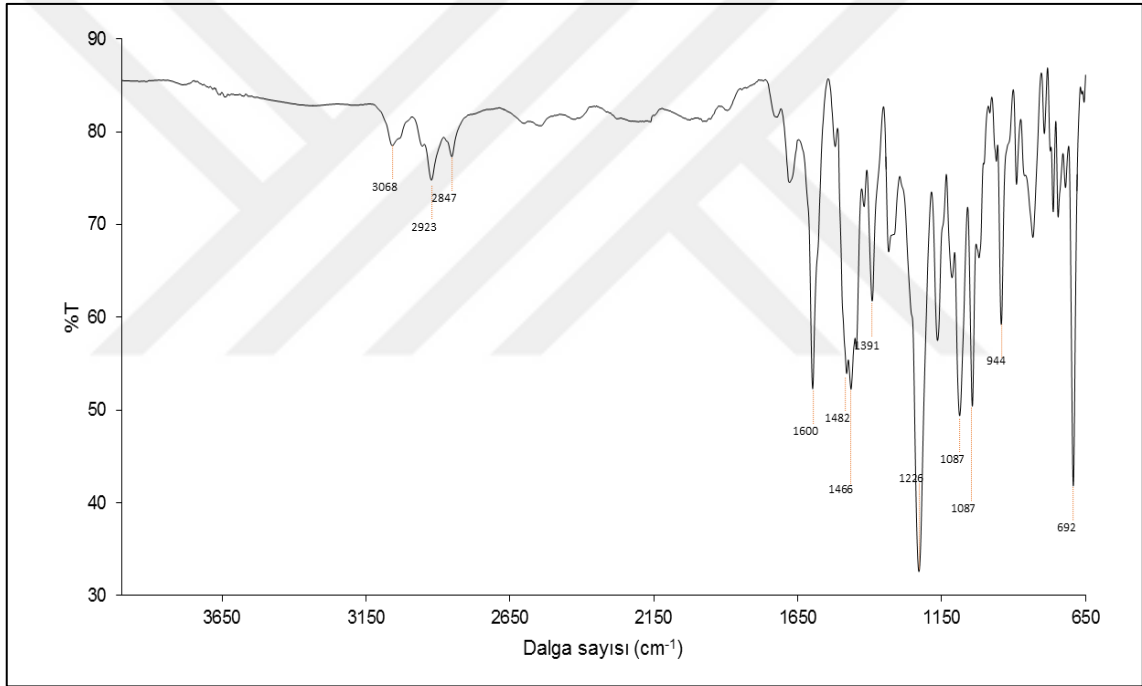
ESI-MS (m/z)

Hesaplanan $[\text{M}+\text{H}]^+$: 514,56 Da. 100%

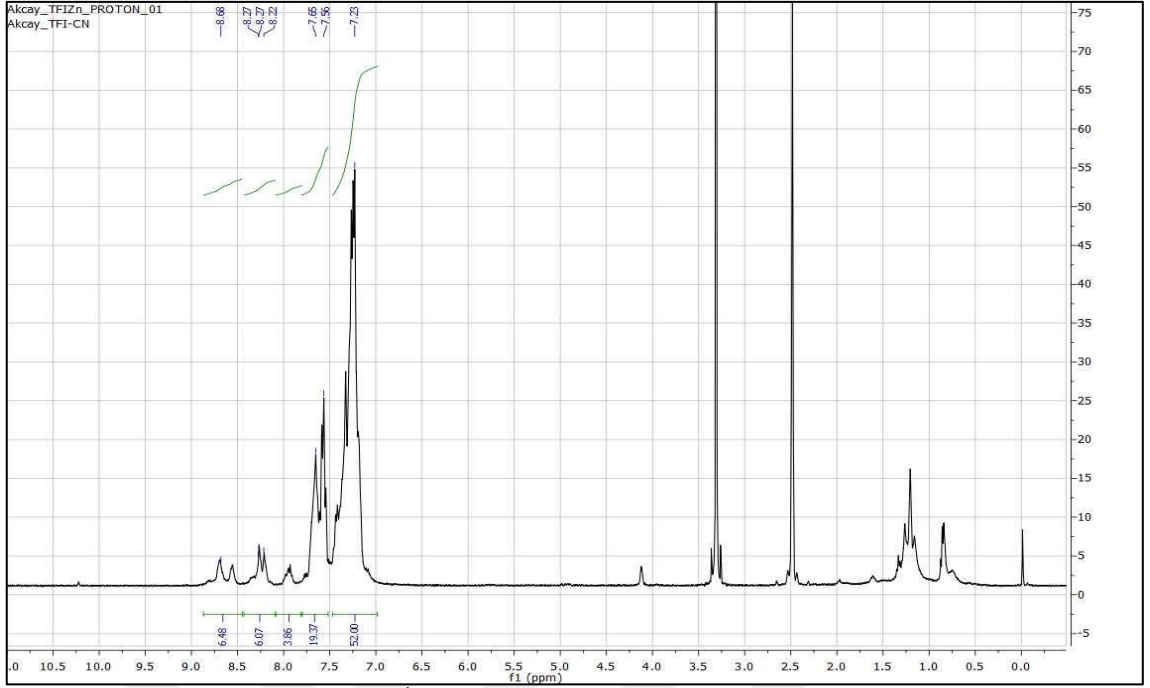
Bulunan $[\text{M}+\text{H}]^+$: 514,85 Da.



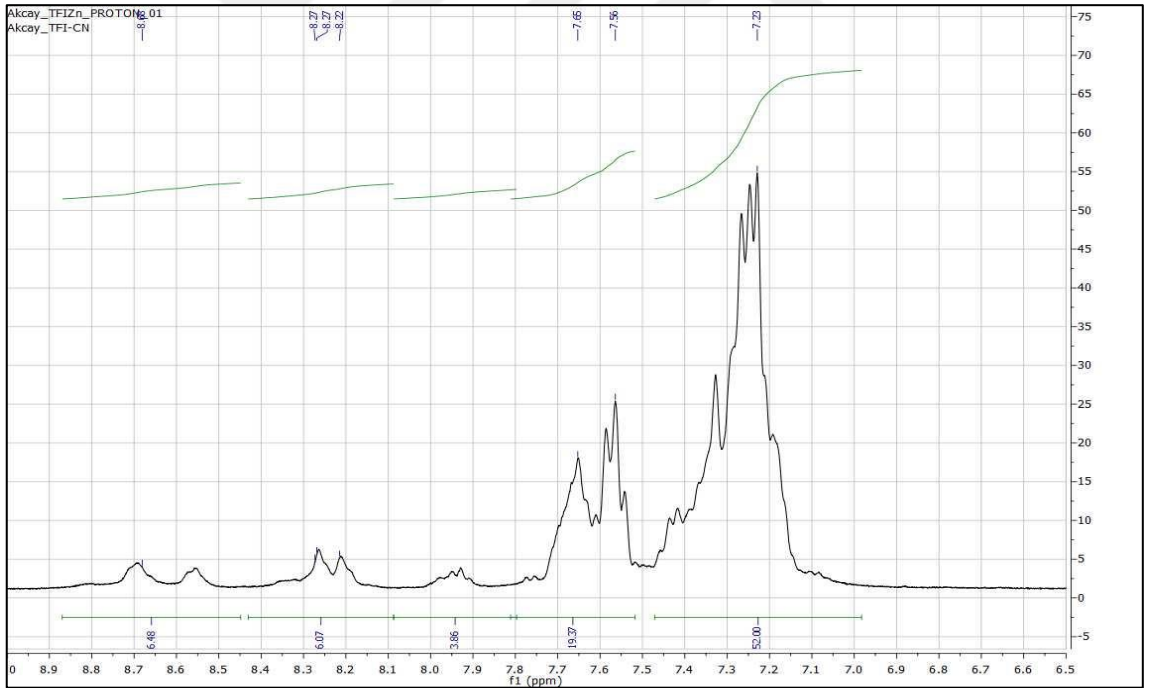
Şekil 30. 4-(4-(1,4,5-trifenil-1H-imidazo-2-il)fenoksi)ftalonitril (TFI-CN) bileşiğinin sentez yolu.



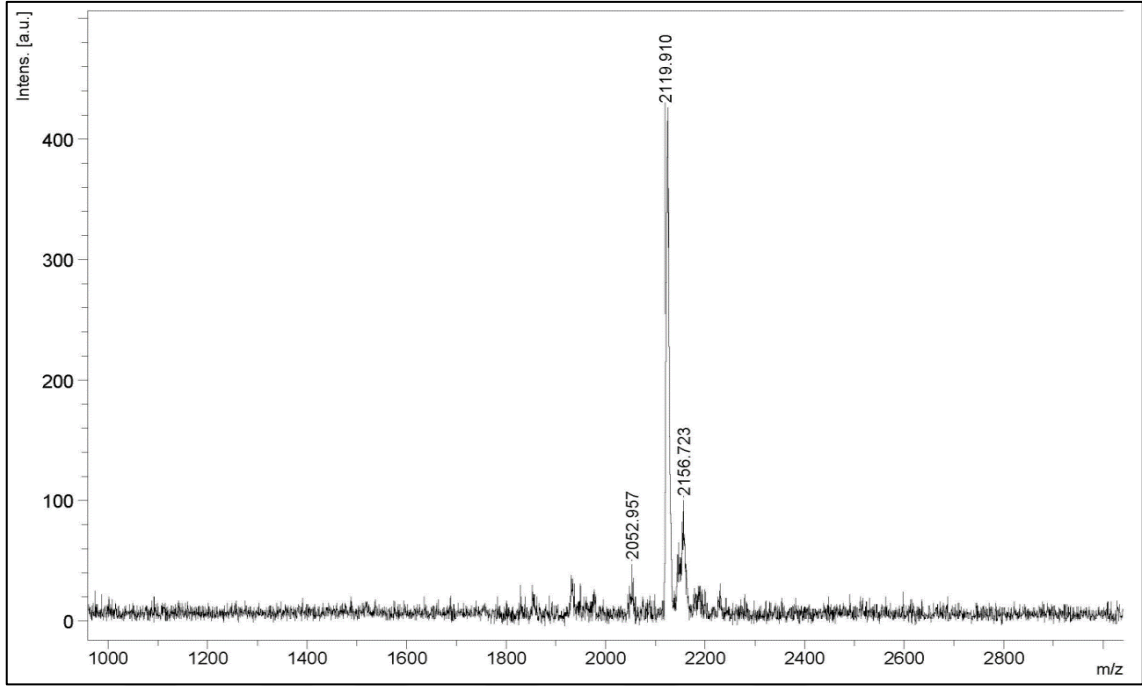
Şekil 31. TFI-CN bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



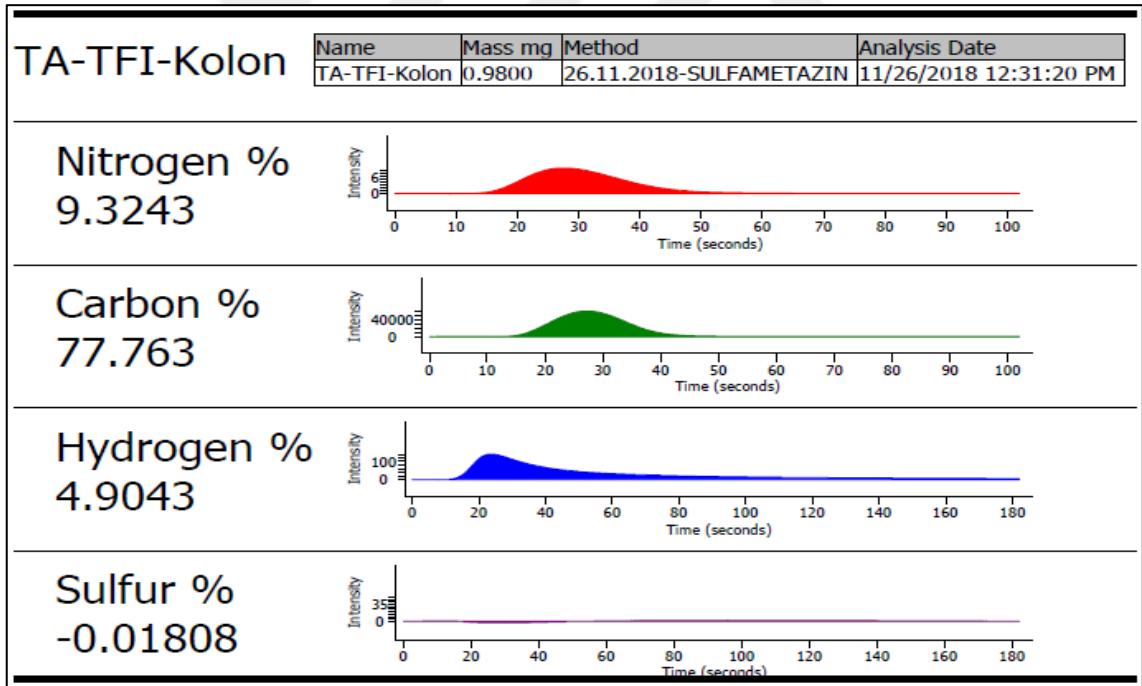
Şekil 32. TFI-Zn bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.



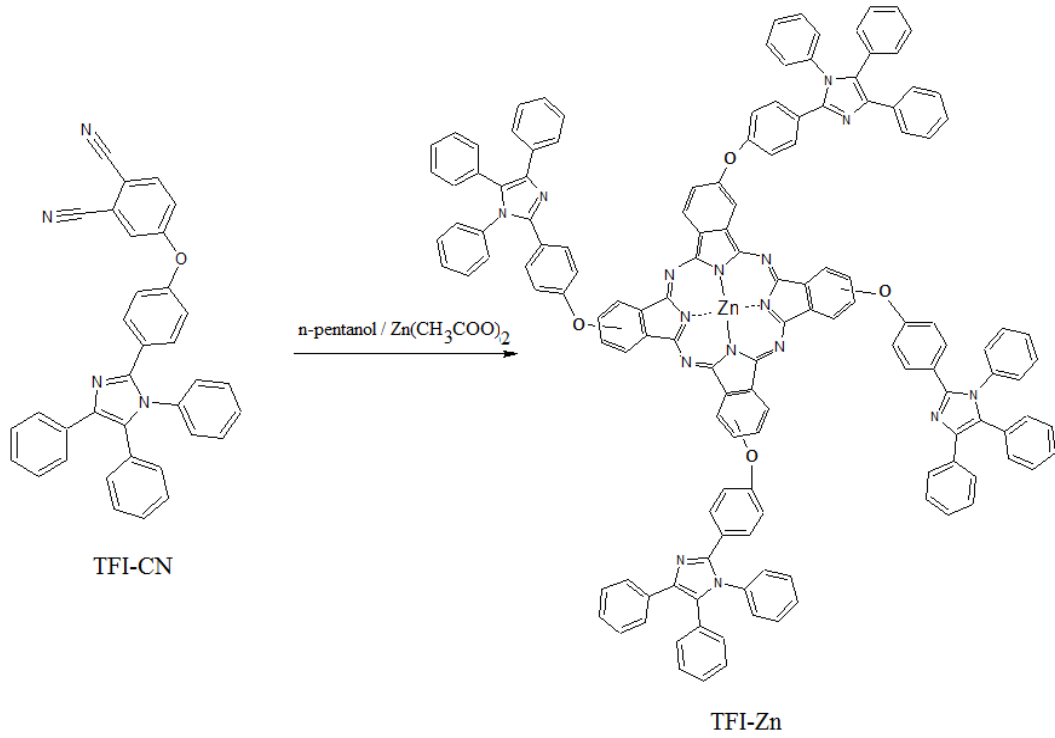
Şekil 33. TFI-Zn bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (Aromatik Bölge).



Şekil 34. TFI-Zn Bileşiğine ait MALDI-TOF spektrumu.



Şekil 35. TFI-Zn bileşiğine elementel analiz sonuçları



Şekil 36. Tetrafenil imidazol sübsitüte çinko ftalosiyaninin (TFI-Zn) sentez yolu.

FT-IR (ATR) ν_{max} / cm^{-1} : 3068, 1600, 1482, 1466, 1391, 1334, 1226, 1165, 1113, 1087, 1043, 944, 832, 762, 692.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO d_6), (δ : ppm) : 8,694-8,556 (bd, 6H, Ar); 8.263 – 8.212 (bd, 6H, Ar); 7,929 (bm, 4H Ar); 7,651-6,564 (bm, 20H, Ar); 7,272 (bm, 52H).

UV-Vis (DMSO) : 678 nm (1,78); 644 nm (0,29); 610 nm (0,347); 352 nm (0,6746).

MALDI-TOF (m/z)

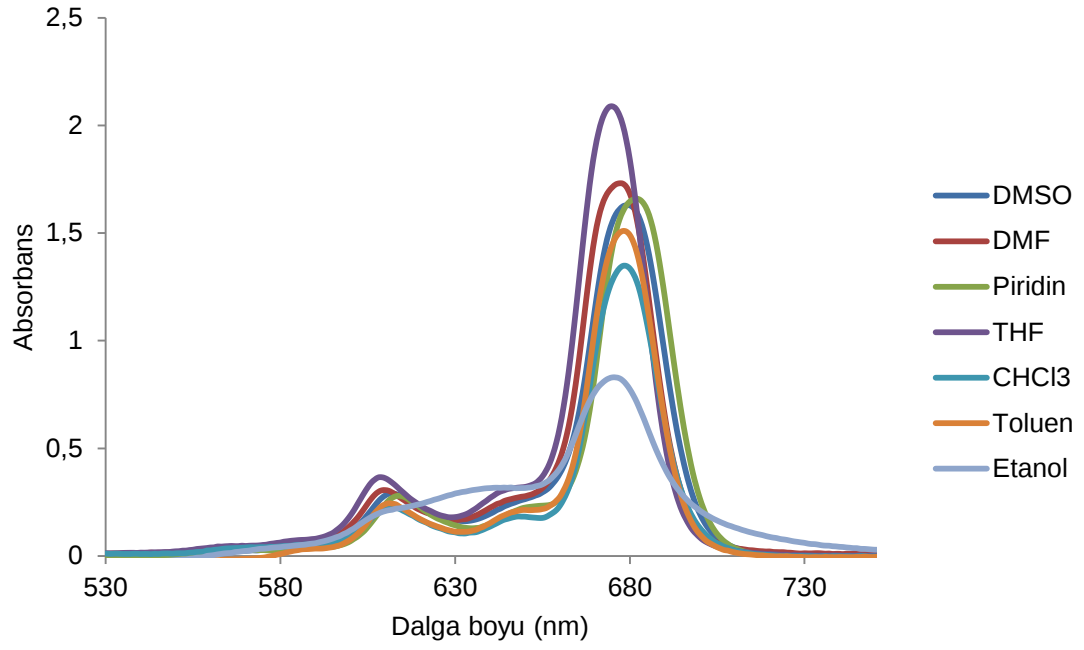
Hesaplanan $[\text{M}]^+$: 2119,67 Da.

Bulunan $[\text{M}]^+$: 2119,91 Da. 100%

Elementel Analiz ($\text{C}_{140}\text{H}_{88}\text{N}_{16}\text{O}_4\text{Zn} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Ölçülen : (C: 77,76; N: 9,32; H: 4,90).

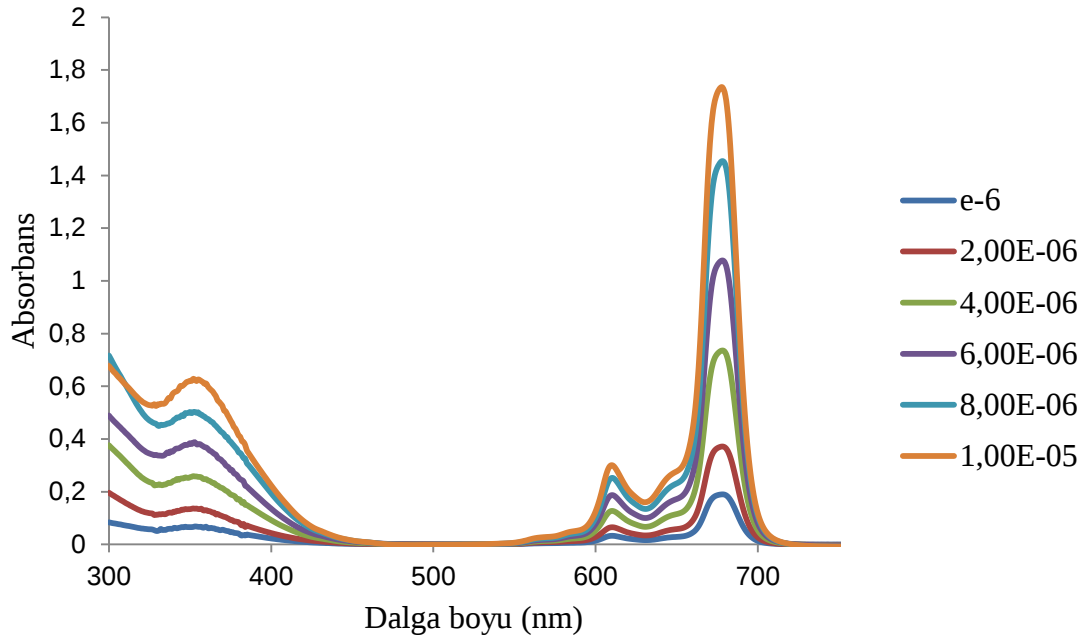
Hesaplanan : (C: 79,18; N: 10,55; H: 4,18).



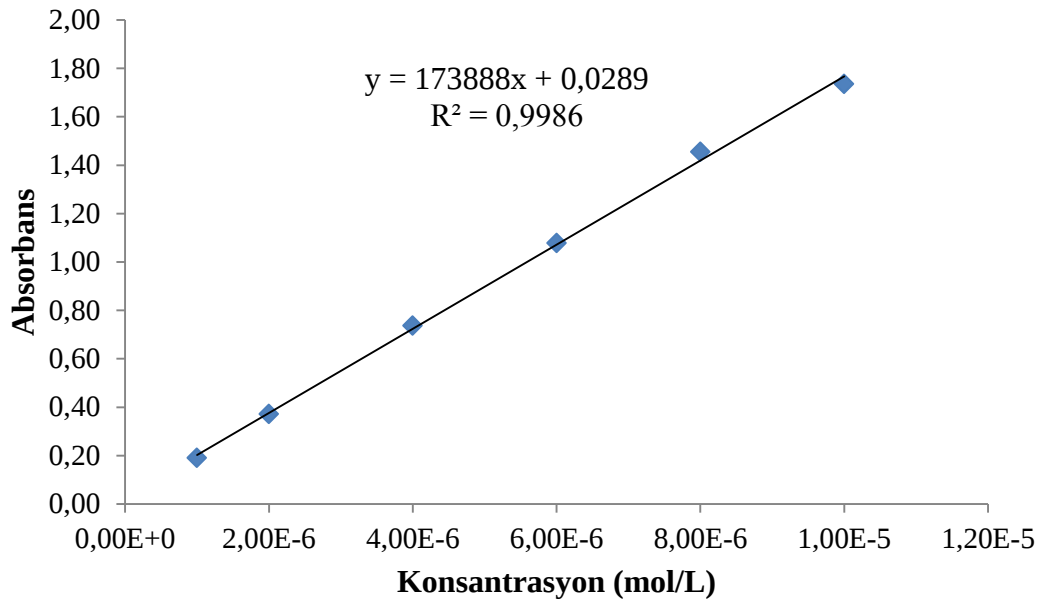
Şekil 37. TFI-Zn bileşiğinin farklı çözücülerde 10^{-5} M çözeltisine ait UV-Vis spektrumları.

Tablo 2. TFI-Zn bileşiğinin farklı çözücülerde 10^{-5} M çözeltisine ait Q bandı maksimumları

Çözelti (10^{-5} M)	DMSO	DMF	Piridin	THF	Kloroform	Toluen	Etanol
Q Bandı	679	678	682	675	678	678	675
(logε)	(5,21)	(5,25)	(5,22)	(5,32)	(5,13)	(5,17)	(4,92)



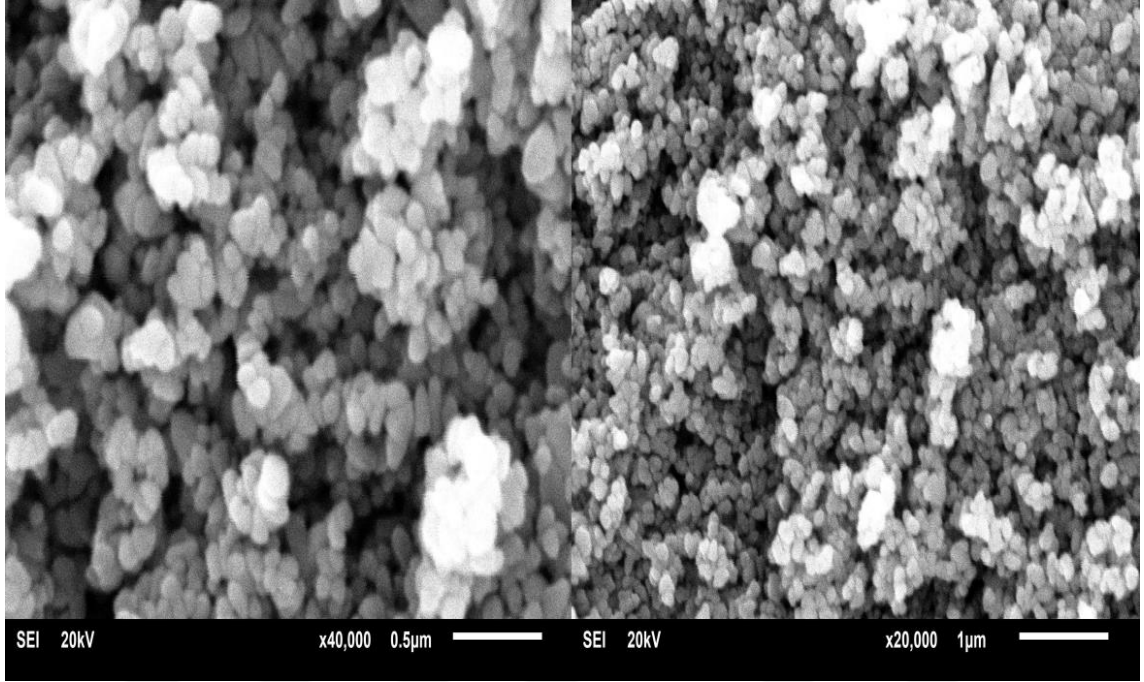
Şekil 38. TFI-Zn bileşiğinin farklı molar konsantrasyondaki DMF çözeltilerine ait UV-Vis spektrumları



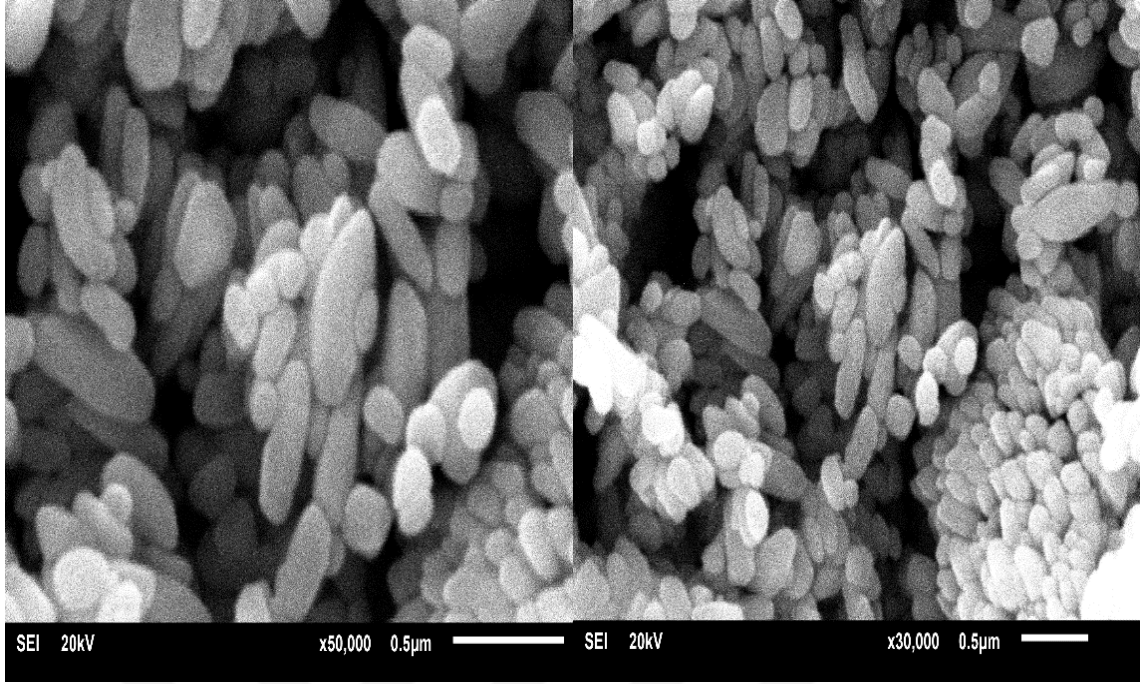
Şekil 39. TFI-Zn bileşiğinin farklı konsantrasyondaki DMF çözeltilerine ait UV-Vis spektrumlarında Q bandı maksimumuna karşı konsantrasyon grafiği

3.2. ZnO(1-5) Malzemelerle İlgili Bulgular

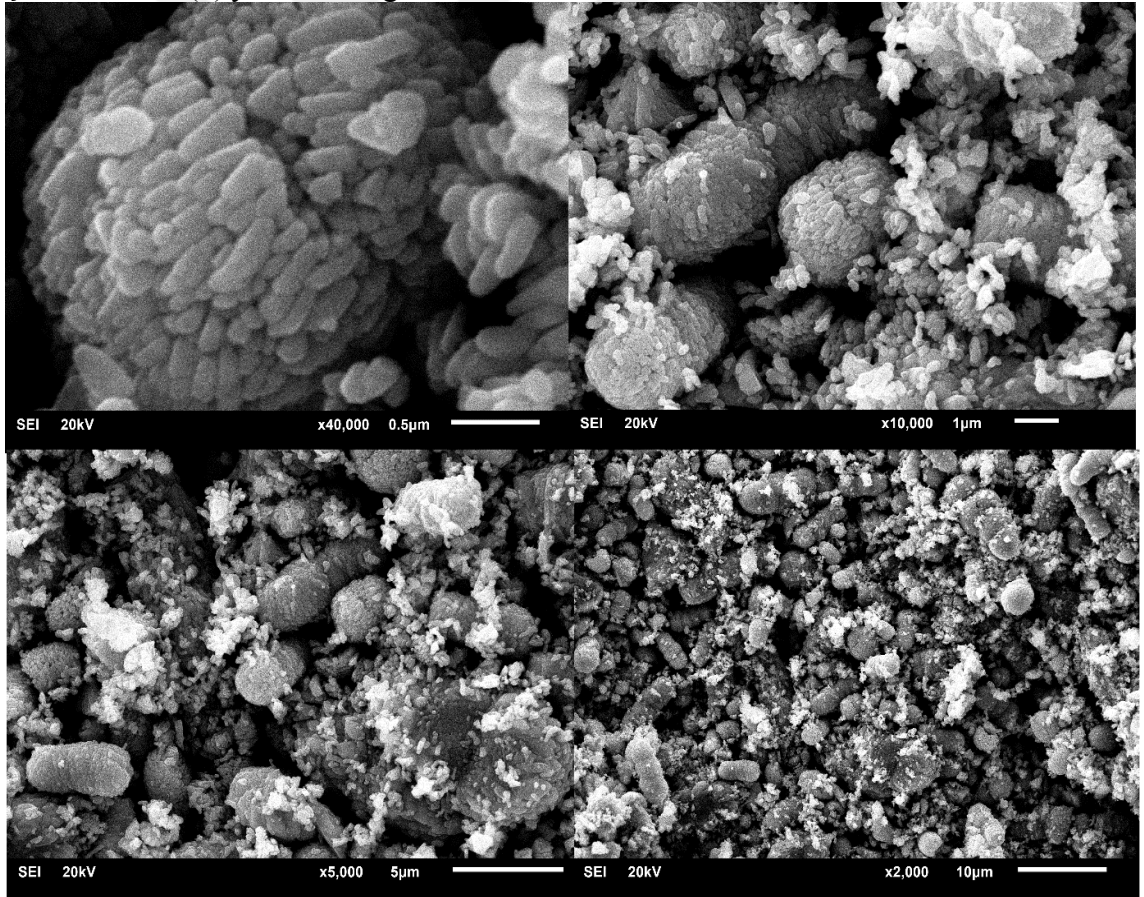
3.2.1. Elektron Mikroskobu Bulguları



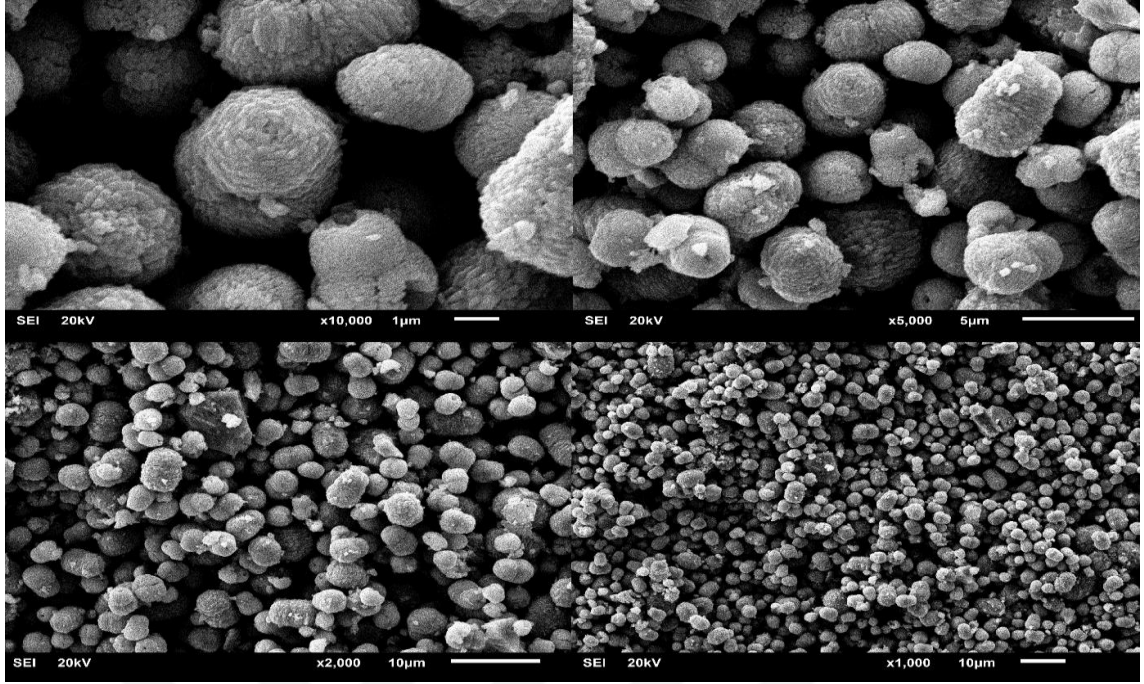
Şekil 40. ZnO(1)'e ait SEM görüntüleri.



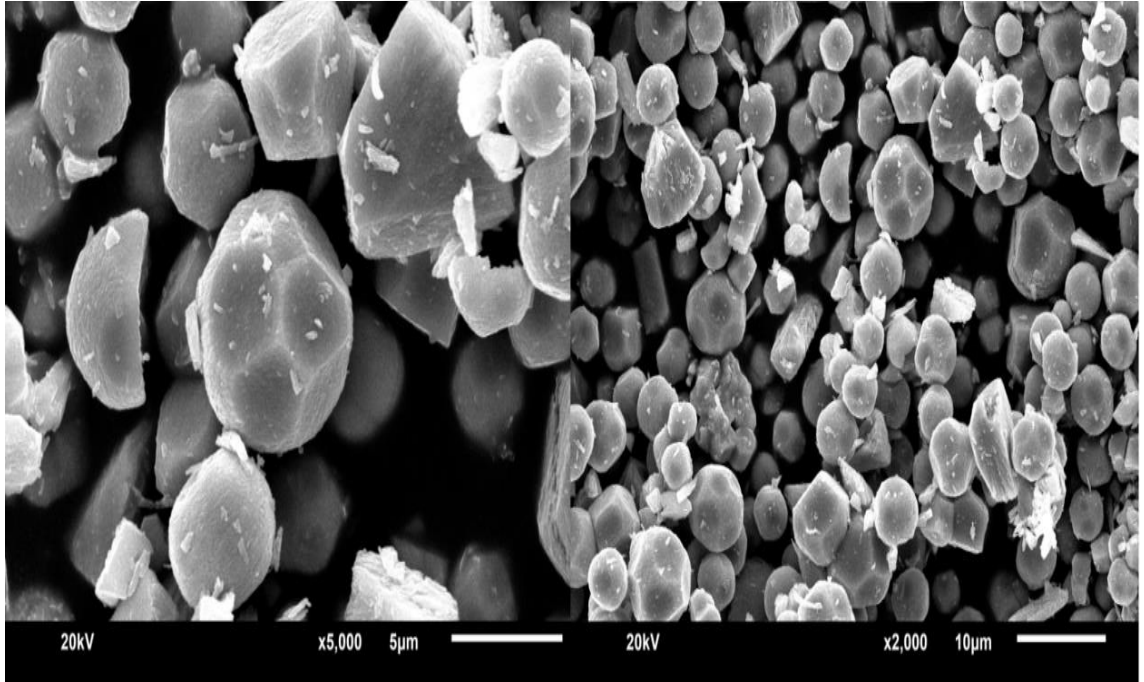
Şekil 41. ZnO(2)'ye ait SEM görüntüleri.



Şekil 42. ZnO(3)'e ait SEM görüntüleri

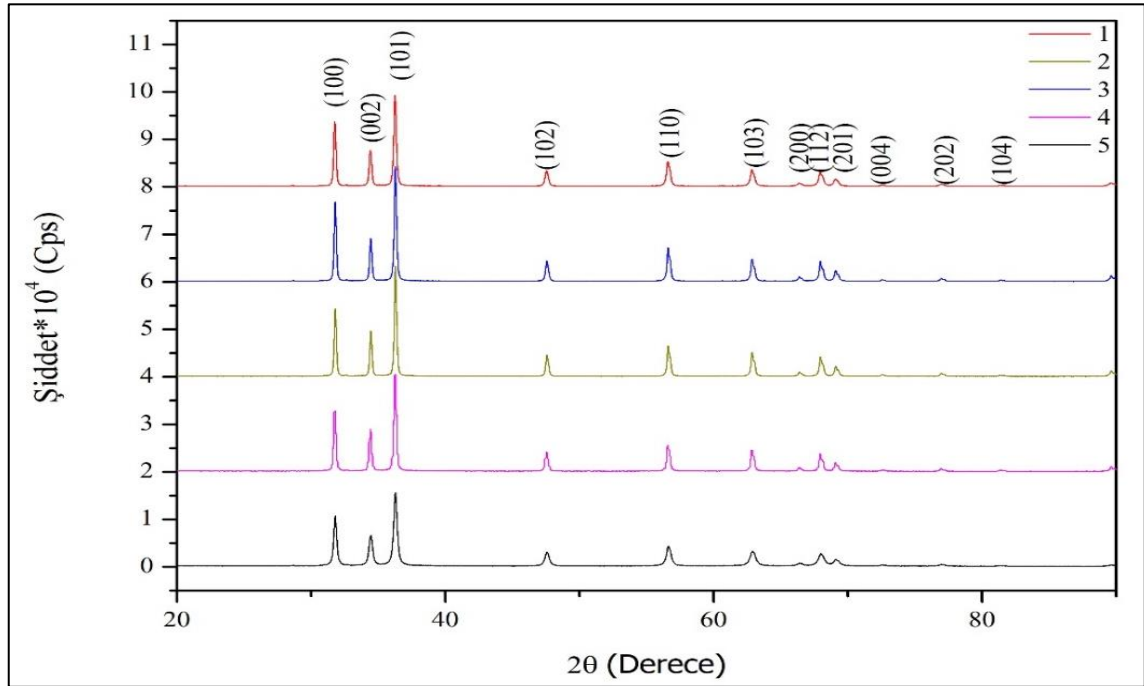


Şekil 43. ZnO(4)'e ait SEM görüntüleri



Şekil 44. ZnO(5)'e ait SEM görüntüleri

3.2.2. X-ışını Kırınım Bulguları



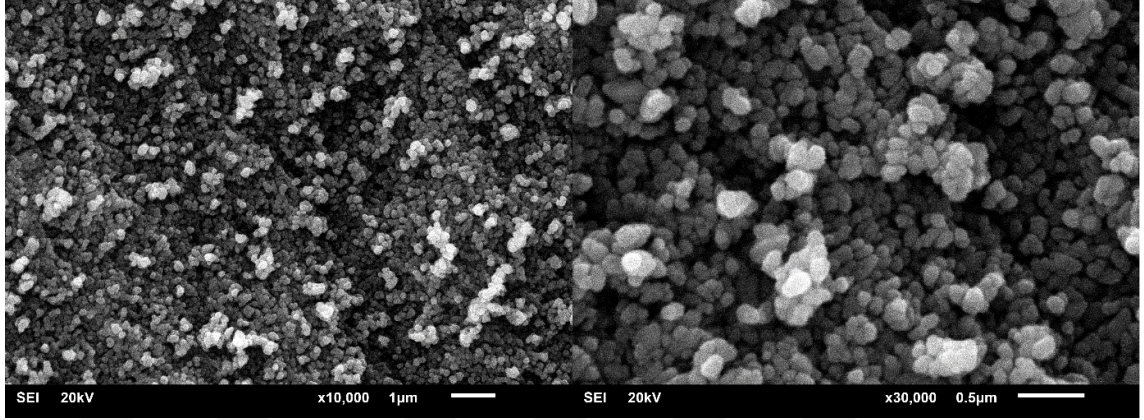
Şekil 45. ZnO(1), ZnO(2), ZnO(3), ZnO(4) ve ZnO(5) örneklerine ait olan X ışını kırınım desenleri

Tablo 3. Malzemelere ait parçacık büyüklükleri

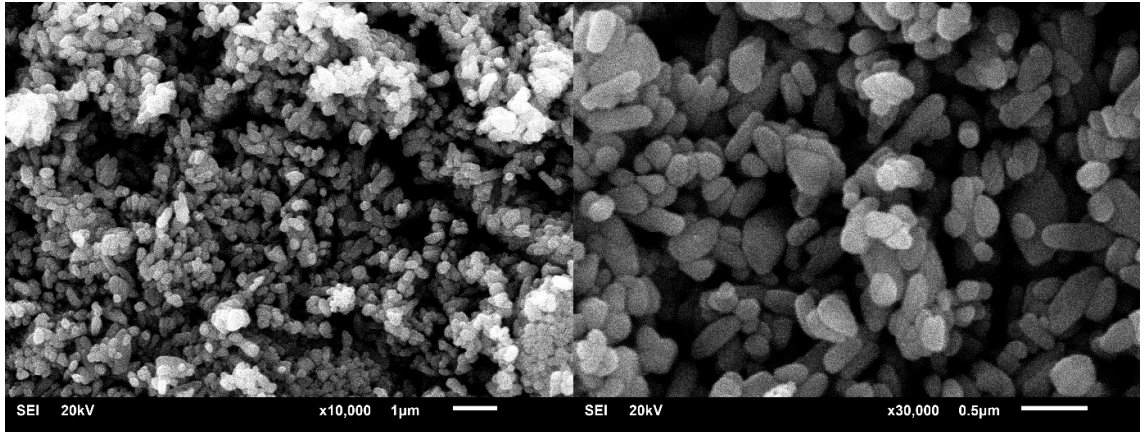
Numune	Debye-Scherer Metodu ile belirlenen Kristalin	Williamson-Hall Metodu ile belirlenen Kristalin	Yüzde Fark (%)
	Boyutu (nm)	Boyutu (nm)	
ZnO(1)	35,26	33,76	4,2
ZnO(2)	39,46	38,11	3,4
ZnO(3)	38,20	36,55	3,8
ZnO(4)	32,63	30,91	5,2
ZnO(5)	29,55	27,02	8,5

3.3. ZnO-TFI-Zn(1-5) Hibrit Malzemelerle İlgili Bulgular

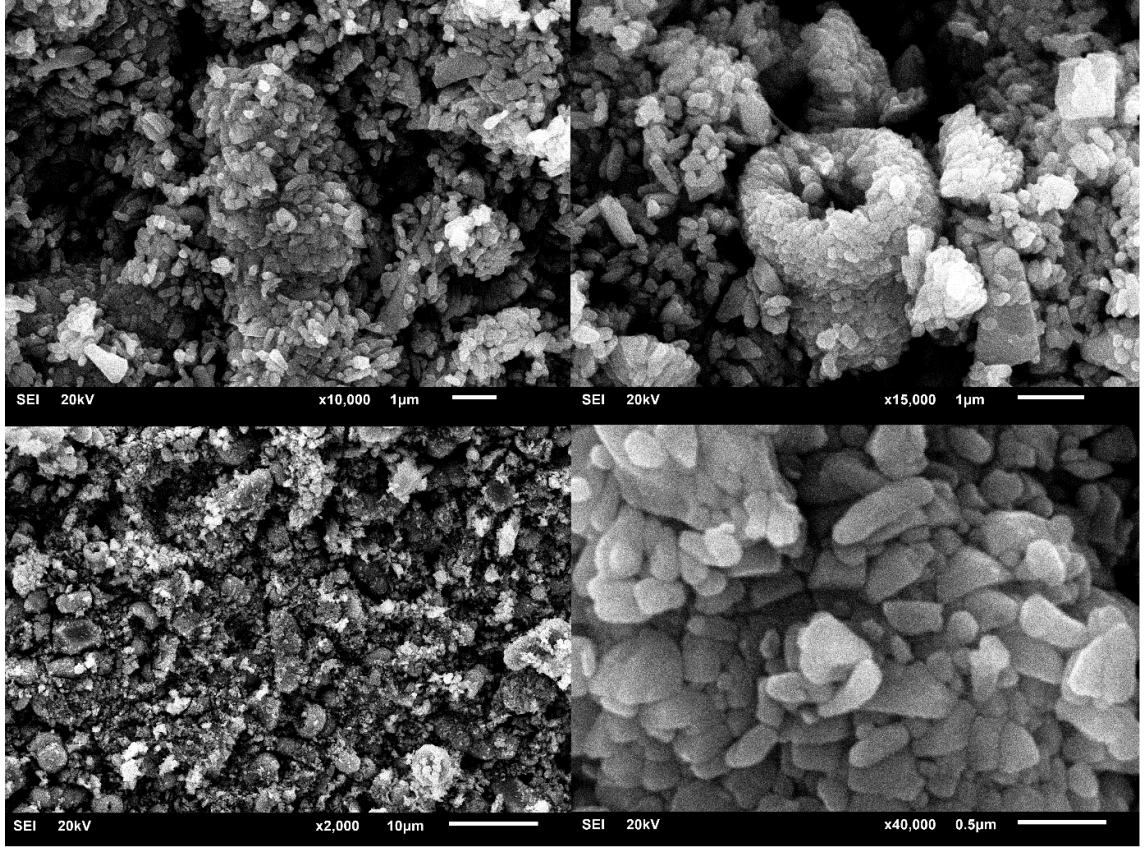
3.3.1. Elektron Mikroskobu Bulguları



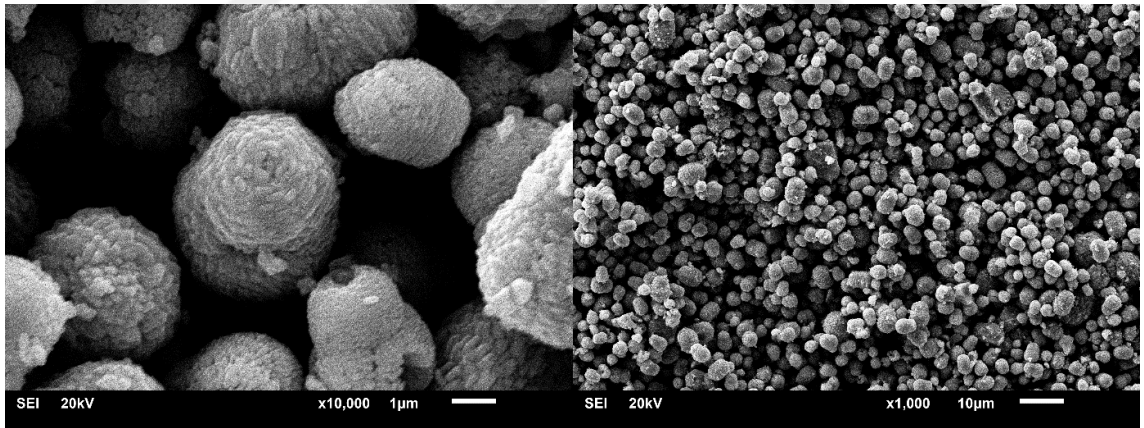
Şekil 46. ZnO-TFI-Zn(1)'e ait SEM görüntüsü



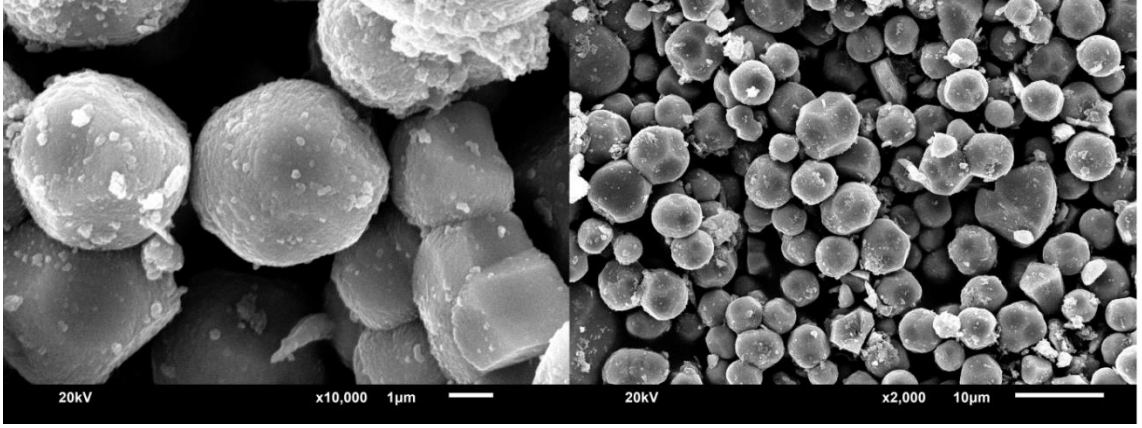
Şekil 47. ZnO-TFI-Zn(2)'ye ait SEM görüntüsü



Şekil 48. ZnO-TFI-Zn(3)'e ait SEM görüntüsü

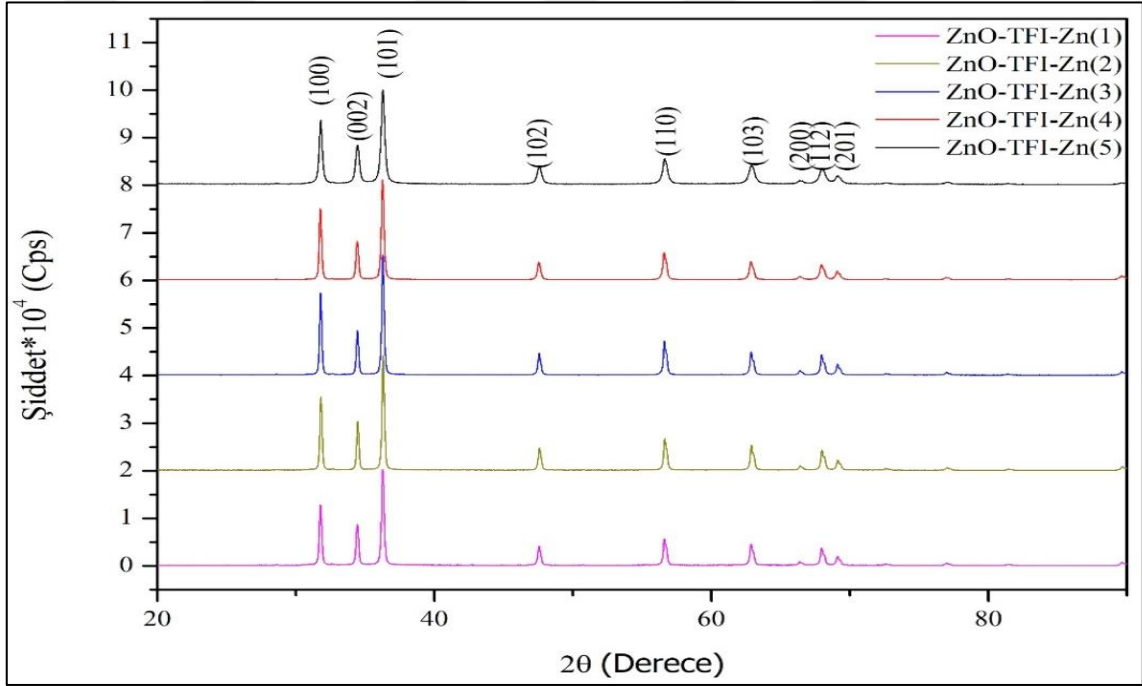


Şekil 49. ZnO-TFI-Zn(4)'e ait SEM görüntüsü



Şekil 50. ZnO-TFI-Zn(5)'e ait SEM görüntüsü

3.3.2. X-ışını Kırınım Çalışmaları



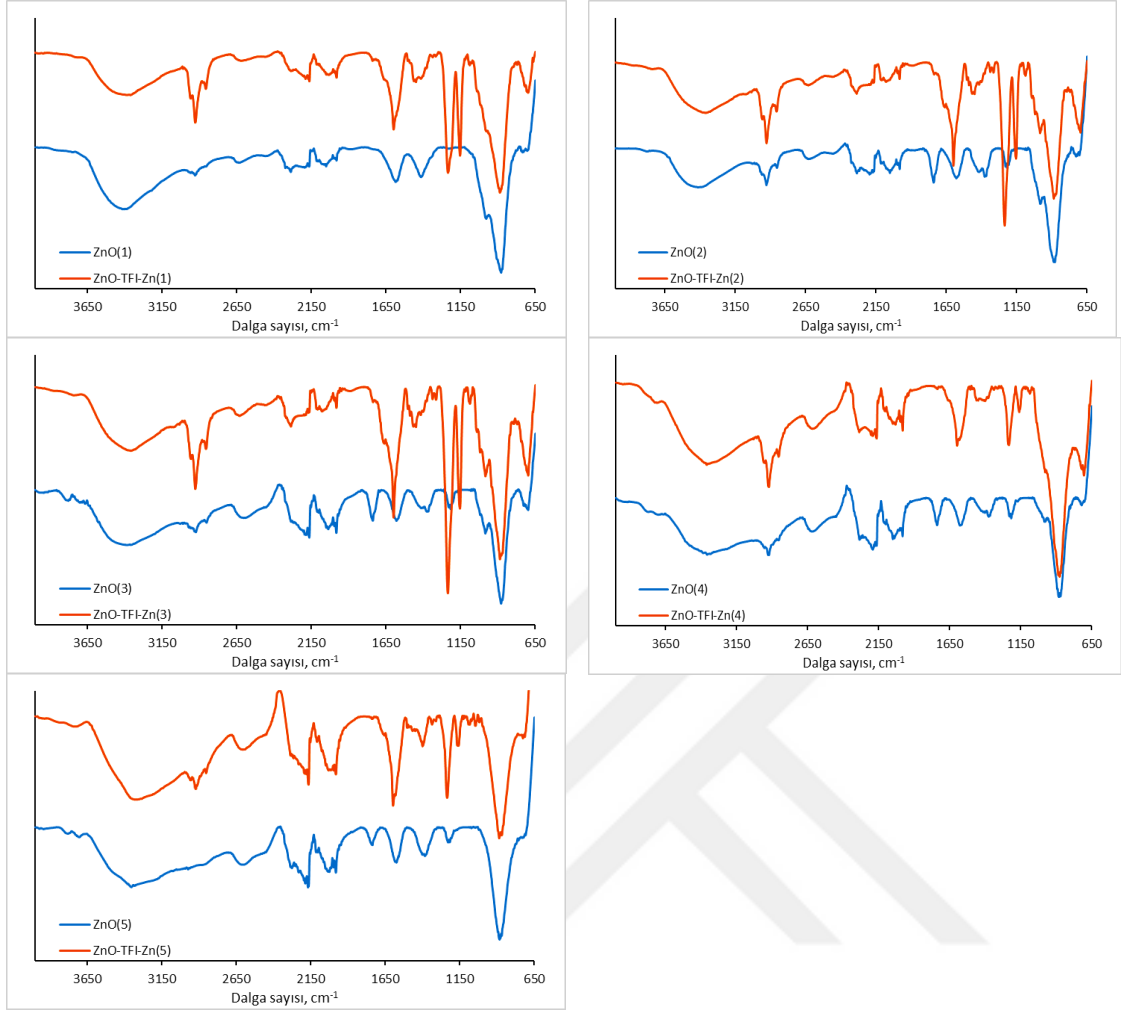
Şekil 51. ZnO-TFI-Zn(1-5) 'e ait X ışını kırınım desenleri ve bu desenlerin içinde bulunan ZnO altıgen wurtzite fazına ait hkl düzlemleri

Tablo 4. ZnO-TFI-Zn(1-5)'e ait parçacık büyüklükleri.

Numune	Debye-Scherer Metodu ile belirlenen Kristalin Boyutu (nm)	Williamson-Hall Metodu ile belirlenen Kristalin Boyutu (nm)	Yüzdesel Fark (%)
ZnO-TFI-Zn(1)	51,55	47,85	7,1
ZnO-TFI-Zn(2)	55,98	52,26	6,6
ZnO-TFI-Zn(3)	49,10	45,56	7,2
ZnO-TFI-Zn(4)	42,40	39,18	7,5
ZnO-TFI-Zn(5)	38,46	36,22	5,8

Tablo 5. ZnO(1-5) ve ZnO-TFI-Zn(1-5) maddelerine ait FT-IR spektral verileri

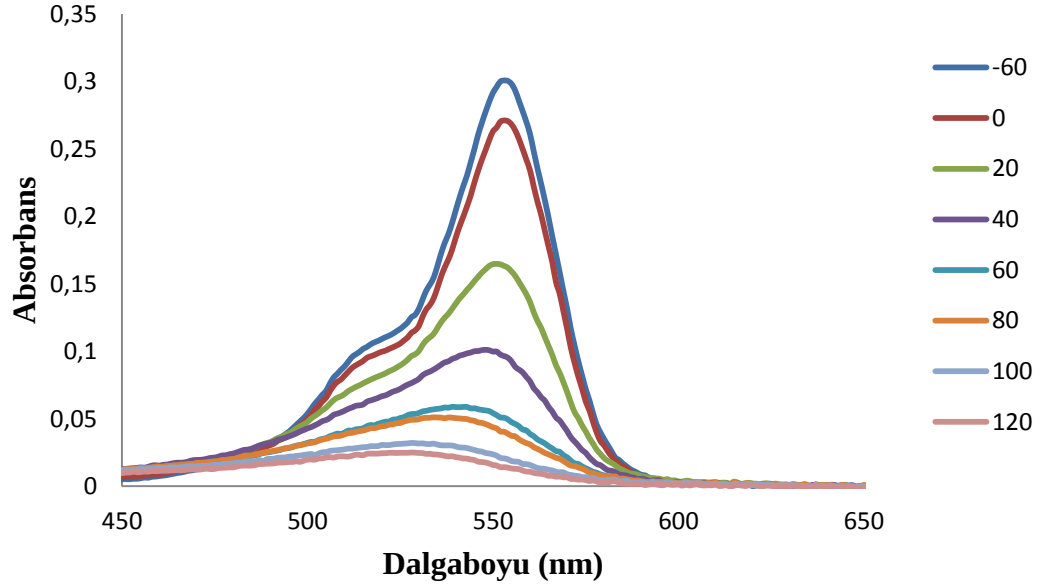
ZnO (1-5)	Titreşim Türü	ZnO-TFI-Zn(1-5)	Titreşim Türü
3400, 3408, 3386, 3346, 3351	-OH	3377, 3367, 3291, 3356, 3314	-OH
2921, 2921, 2911, 2921, 2922	-CH	2926, 2926, 2925, 2920, 2911	-CH
2228, 2278, 2177, 2182, 2156	O=C=O	2283, 2163, 2273, 2172, 2298	O=C=O
1737, 1737, 1732, 1734, 1734	C=O	1598, 1598, 1598, 1592, 1597	C=C, C=N
1585, 1575, 1580, 1575, 1577	C=O	1234, 1235, 1211, 1233, 1235	O-C-O
1410, 1416, 1370, 1375, 1388	C-O		



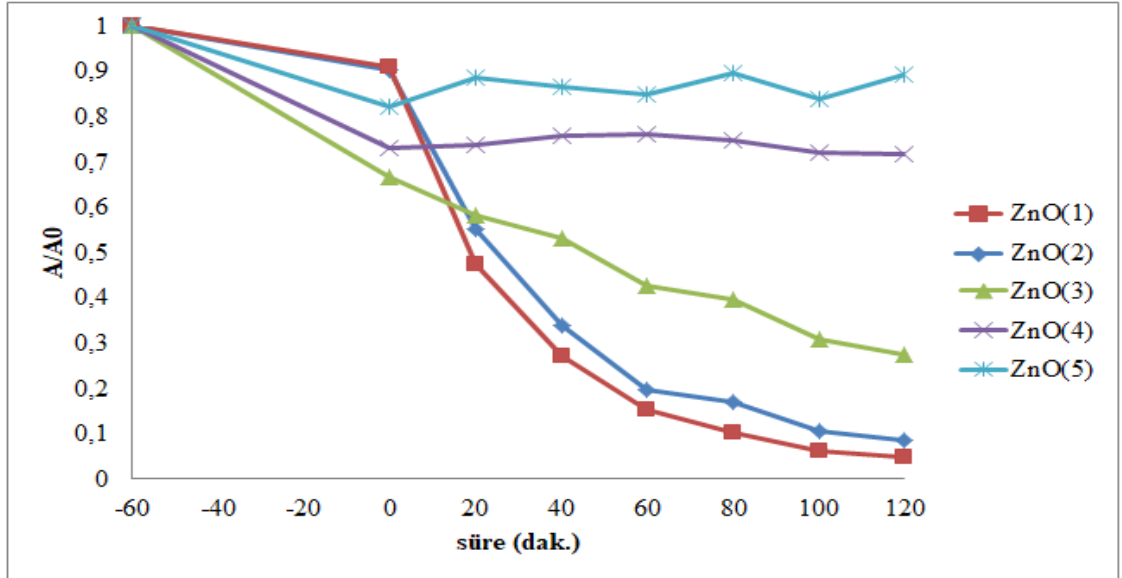
Şekil 52. ZnO(1-5) ve ZnO-TFI-Zn(1-5) bileşiklerine ait FT-IR spektrumları

3.4. ZnO-TFI-Zn ve ZnO Partiküllerin Fotokatalitik Aktivite Bulguları

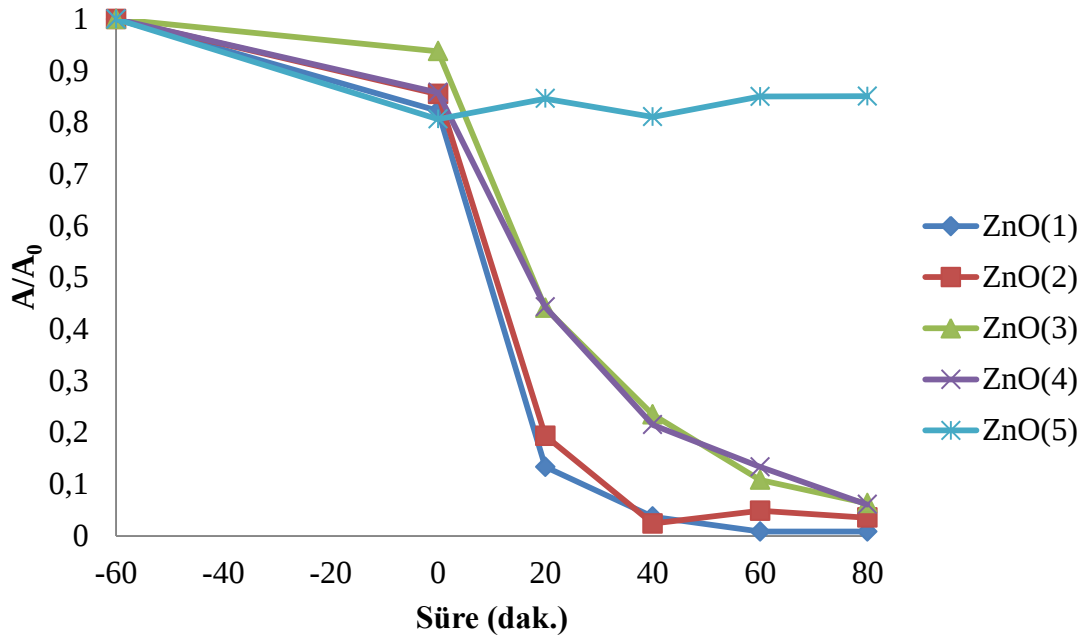
3.4.1. ZnO(1-5) ve ZnO-TFI-Zn(1-5) Hibrit Malzemelerin Fotokatalitik Bozundurma Bulguları



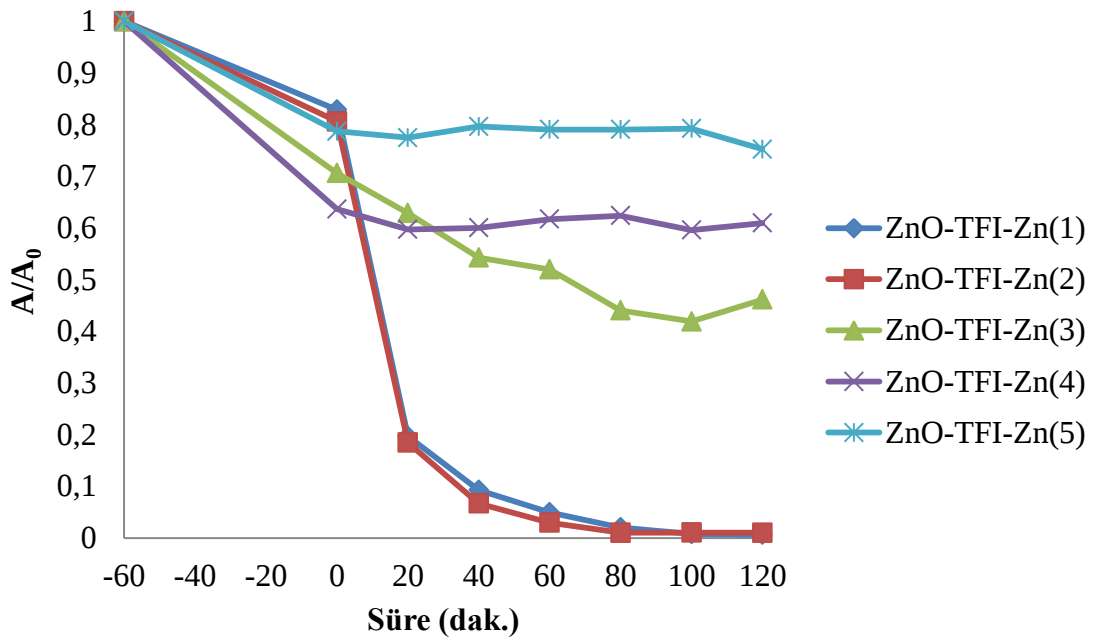
Şekil 53. 10^{-5} M Rodamin B'nin 100 ppm ZnO(1) katalizörlüğünde bozunmasına ait UV-Vis spektrumu



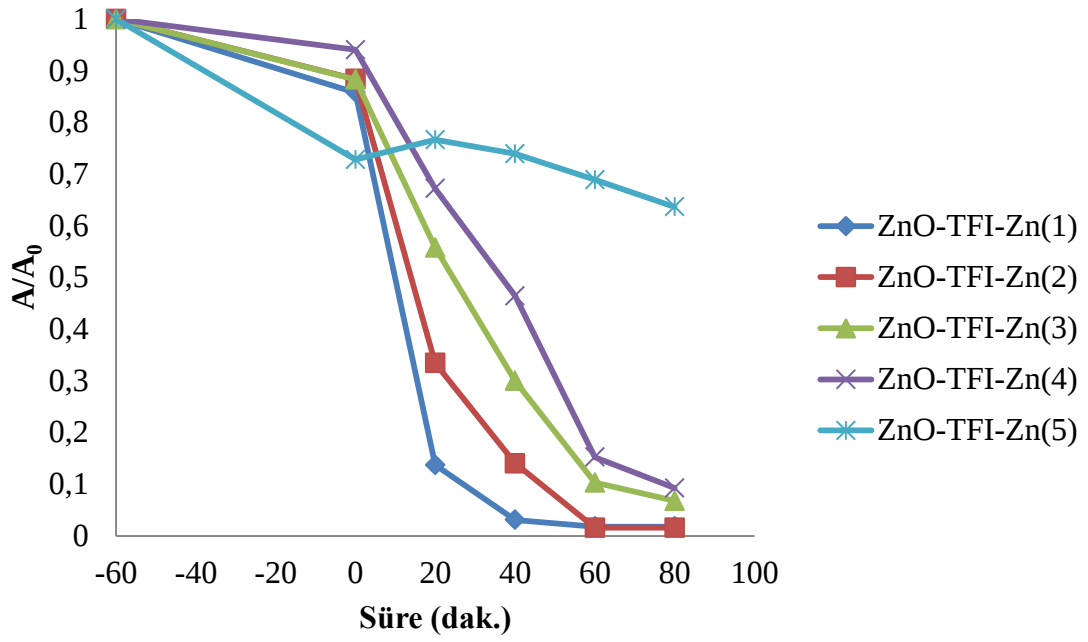
Şekil 54. 100 ppm ZnO(1-5) kullanılarak 10^{-5} M Rodamin B'nin 18 W UV-A lamba altında fotobozunma grafiği (A: Fotobozunma sonrası absorbans, A_0 :Başlangıç absorbansı)



Şekil 55. 500 ppm ZnO(1-5) kullanılarak 10^{-5} M Rodamin B'nin 18 W UV-A lamba altında fotobozunma grafiği (A: Fotobozunma sonrası absorbans, A_0 :Başlangıç absorbansı)



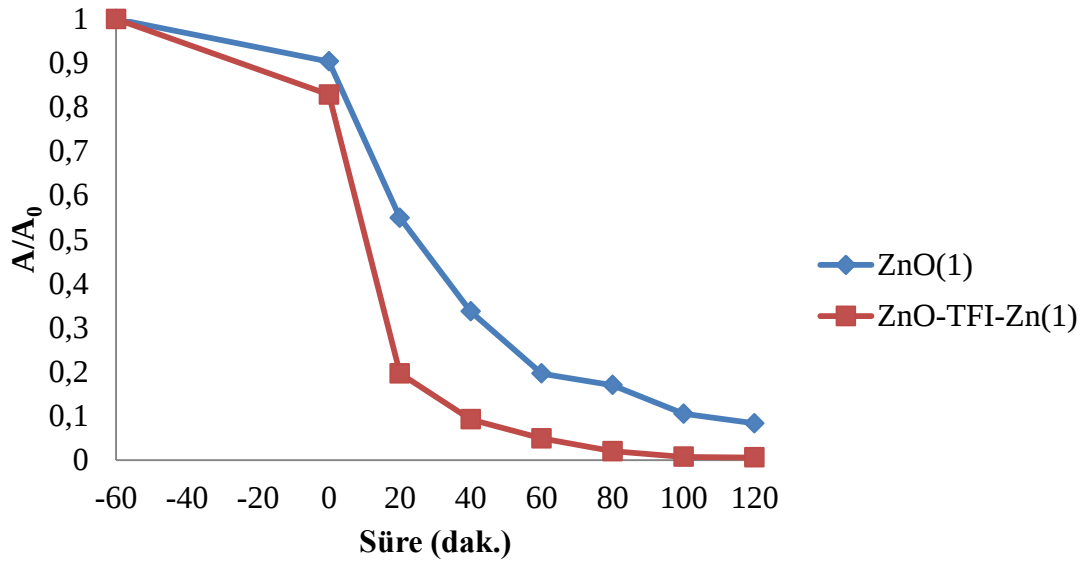
Şekil 56. 100 ppm ZnO-TFI-Zn(1-5) kullanılarak 10^{-5} M Rodamin B'nin 18 W UV-A lamba altında fotobozunma grafiği (A: Fotobozunma sonrası absorbans, A_0 :Başlangıç absorbansı)



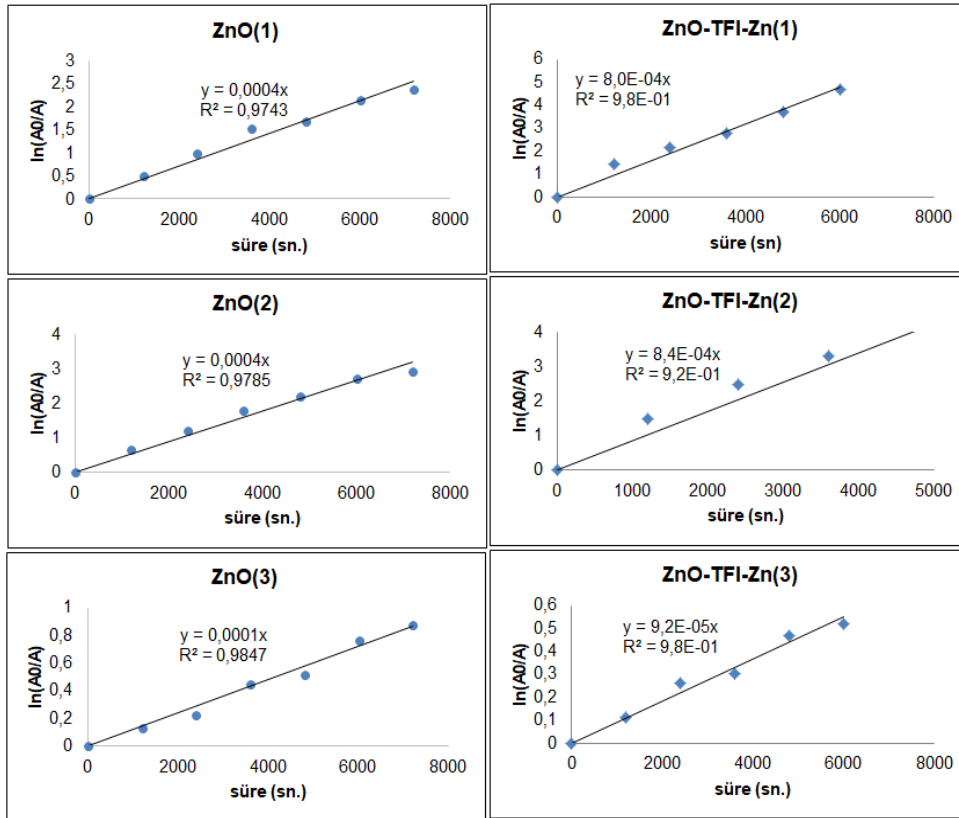
Şekil 57. 500 ppm ZnO-TFI-Zn(1-5) kullanılarak 10^{-5} M Rodamin B'nin 18 W UV-A lamba altında fotobozunma grafiği (A: Fotobozunma sonrası absorbans, A_0 :Başlangıç absorbansı).

Tablo 6. Tüm katalizör örneklerine ait fotobozunma verimleri.

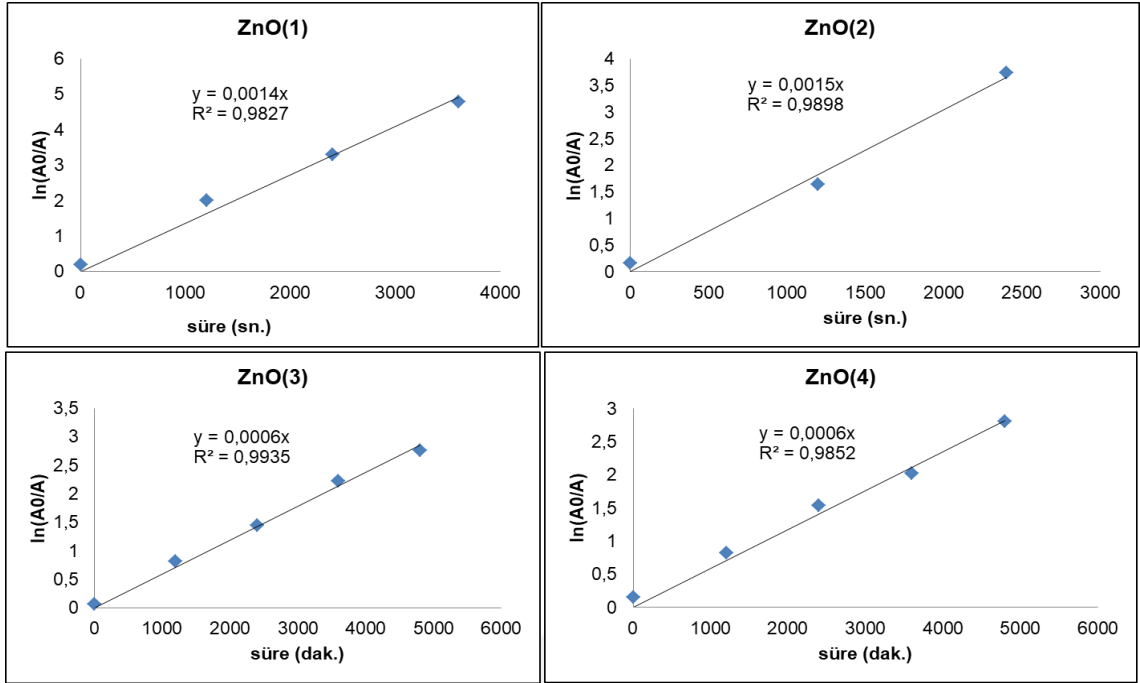
Numune	100 ppm Katalizör		500 ppm Katalizör	
	Fotobozunma hızı, sn^{-1}	Bozunma miktarı, %	Fotobozunma hızı, sn^{-1}	Bozunma miktarı, %
ZnO(1)	4.0×10^{-4}	91,67	1.4×10^{-3}	96,83
ZnO-TFI-Zn (1)	8.0×10^{-4}	98,60	1.3×10^{-3}	96,83
ZnO(2)	4.0×10^{-4}	95,13	1.5×10^{-3}	96,50
ZnO-TFI-Zn (2)	8.0×10^{-4}	98,37	1.0×10^{-3}	96,50
ZnO(3)	1.0×10^{-4}	72,47	6.0×10^{-4}	93,70
ZnO-TFI-Zn (3)	9.0×10^{-5}	53,87	6.0×10^{-4}	93,23
ZnO(4)	-	28,50	6.0×10^{-4}	93,93
ZnO-TFI-Zn (4)	-	39,07	3.0×10^{-4}	90,77
ZnO(5)	-	10,67	-	14,93
ZnO-TFI-Zn (5)	-	24,80	-	36,33



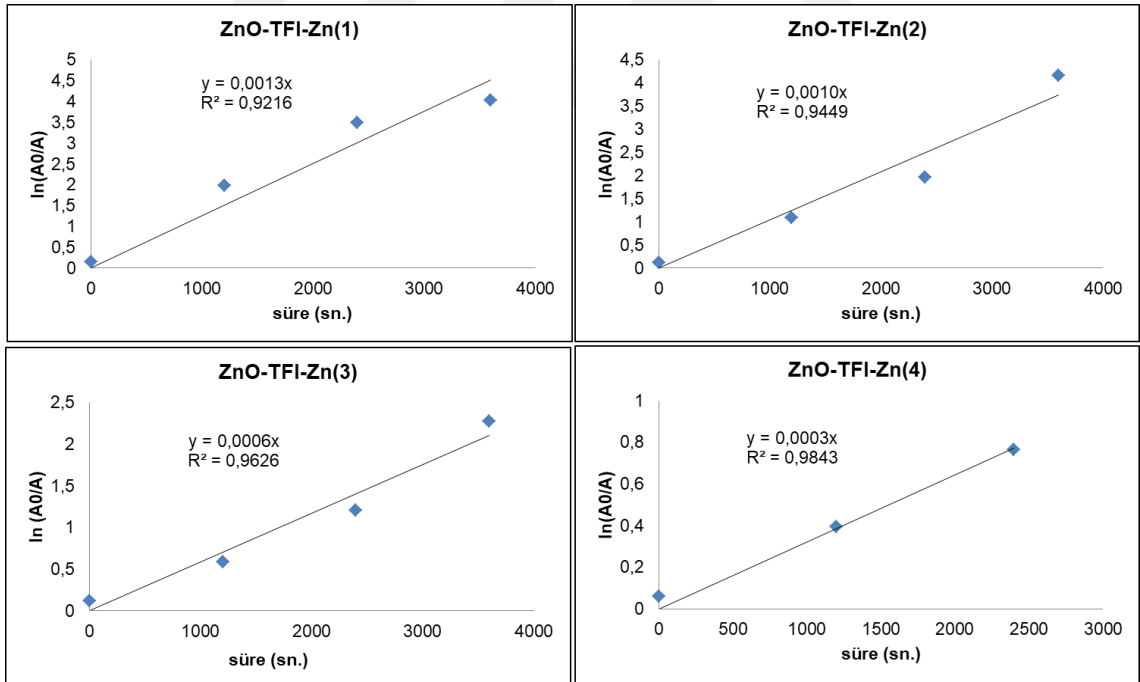
Şekil 58. 100 ppm ZnO-TFI-Zn(1) ve ZnO(1) kullanılarak 10^{-5} M Rodamin B'nin 18 W UV-A lamba altında fotobozunma grafiği (A: Fotobozunma sonrası absorbans, A_0 :Başlangıç absorbansı).



Şekil 59. 100 ppm ZnO ve ZnO-TFI-Zn'nin fotobozundurma reaksiyonlarına ait fotobozunma hızı grafiği.

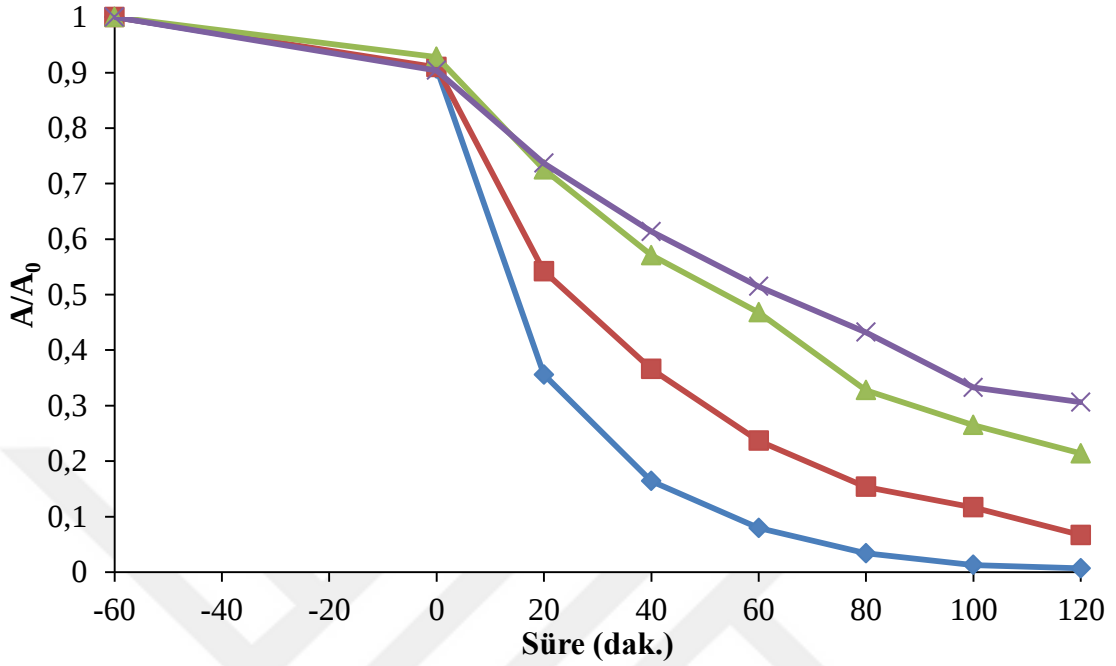


Şekil 60. 500 ppm ZnO'nun fotobozundurma reaksiyonlarına ait fotobozunma hızı grafiği.



Şekil 61. 500 ppm ZnO-TFI-Zn'nin fotobozundurma reaksiyonlarına ait fotobozunma hızı grafiği

3.4.2. Fotokatalitik Aktiviteye Rodamin B Derişiminin Etkisine Ait Bulgular

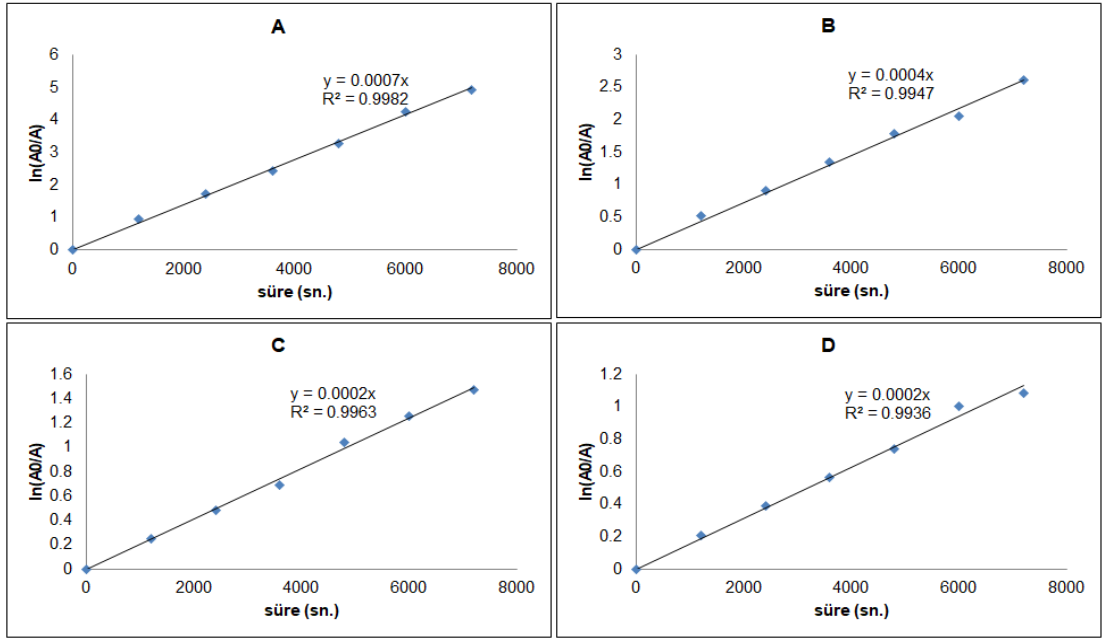


Şekil 62. ZnO-TFI-Zn(1) fotokatalizörü kullanılarak değişen Rodamin B derişimine (◆: 3×10^{-5} ; ■: 5×10^{-5} ; ▲: 7×10^{-5} ve ×: 9×10^{-5}) karşı 553 nm dalga boyundaki absorbans değerinin zamanla değişimi.

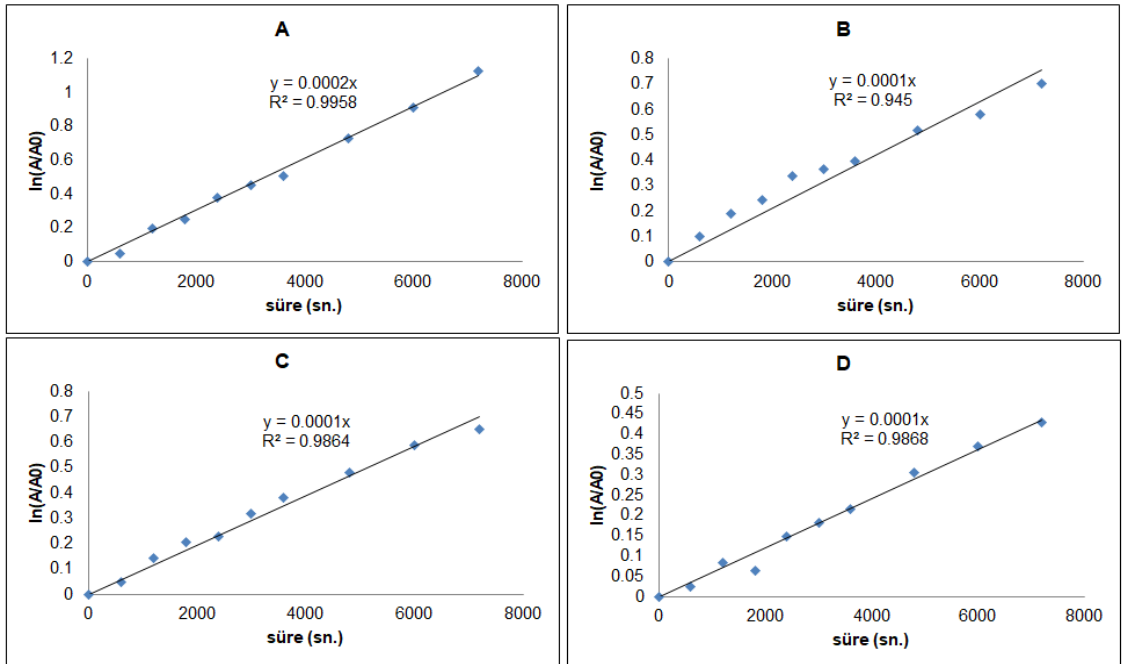
Tüm fotokatalizör bileşenleri için $\ln(A_0/A)$ değerine karşı zaman grafik çizilmiş (Şekil 66–Şekil 68) ve tepkime hızları belirlenerek Tablo 7 'de verilmiştir.

Tablo 7. Değişen Rodamin B derişimine bağlı olarak fotokataliz tepkime hızları (s^{-1}) ve % dönüşüm miktarı

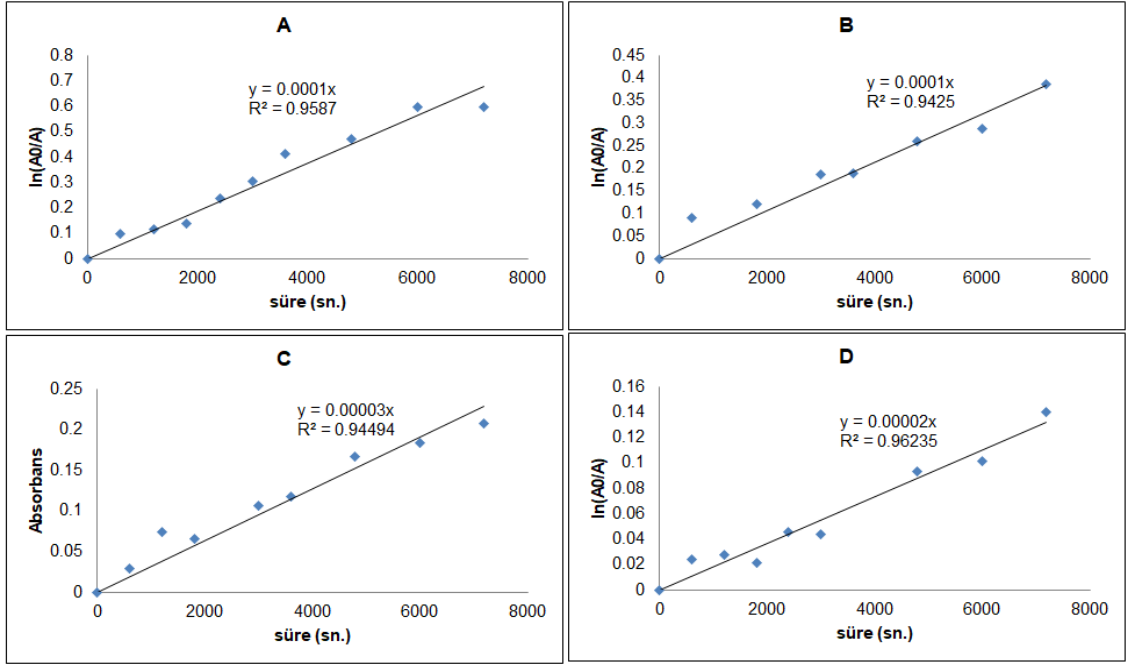
Numune	Derişim (mol/L)							
	3×10^{-5}		5×10^{-5}		7×10^{-5}		9×10^{-5}	
	s^{-1}	%	s^{-1}	%	s^{-1}	%	s^{-1}	%
ZnO-TFI-Zn(1)	7×10^{-4}	99,37	4×10^{-4}	93,89	2×10^{-4}	80,45	2×10^{-4}	75,40
ZnO-TFI-Zn(2)	2×10^{-4}	73,10	1×10^{-4}	58,89	1×10^{-1}	56,86	1×10^{-4}	49,92
ZnO-TFI-Zn(3)	1×10^{-4}	44,03	1×10^{-4}	35,64	3×10^{-5}	22,60	2×10^{-5}	13,45



Şekil 63. ZnO-TFI-Zn(1) fotokatalizörü kullanılan tepkime için değişen derişimlerdeki (A: 3×10^{-5} ; B: 5×10^{-5} ; C: 7×10^{-5} ve D: 9×10^{-5}) $\ln(A_0/A)$ değerine karşı zaman grafikleri

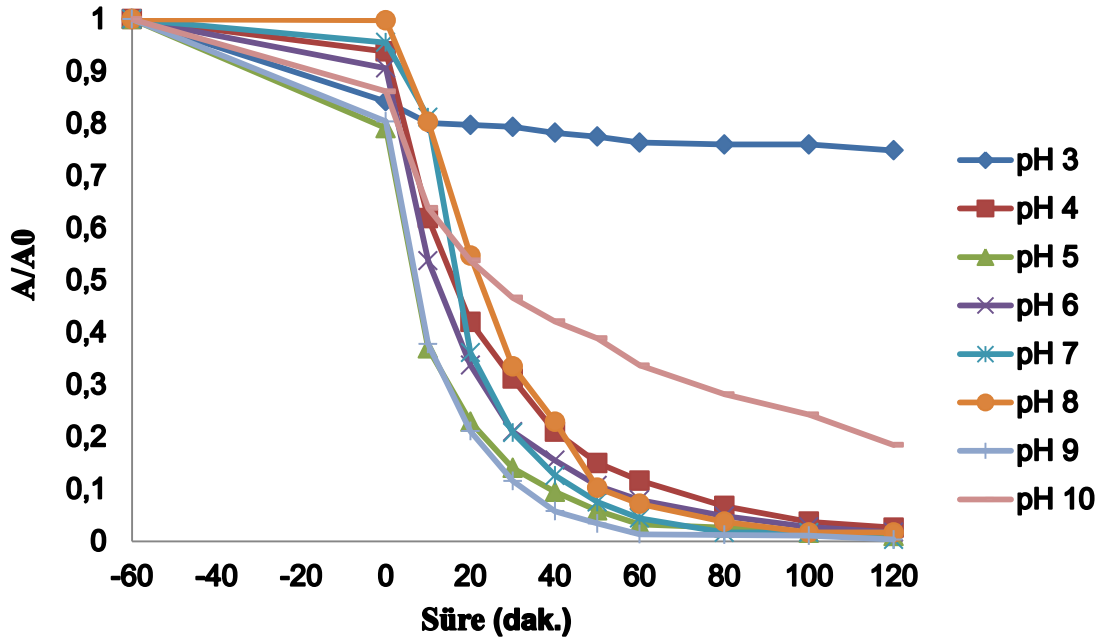


Şekil 64. ZnO-TFI-Zn(2) fotokatalizörü kullanılan tepkime için değişen derişimlerdeki (A: 3×10^{-5} ; B: 5×10^{-5} ; C: 7×10^{-5} ve D: 9×10^{-5}) $\ln(A_0/A)$ değerine karşı zaman grafikleri

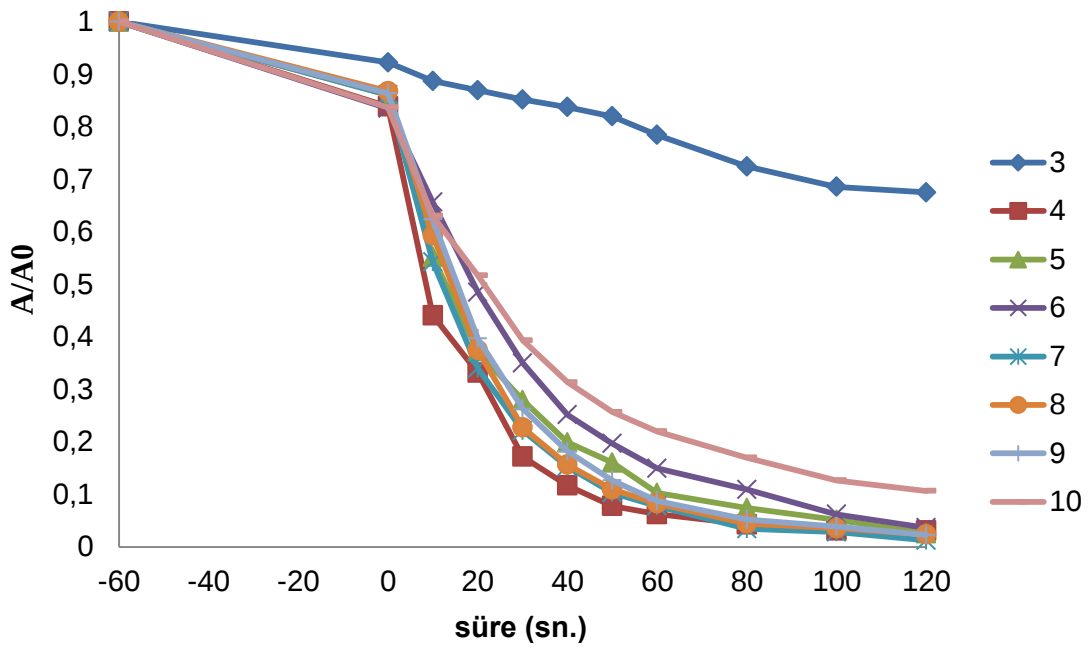


Şekil 65. ZnO-TFI-Zn(3) fotokatalizörü kullanılan tepkime için değişen derişimlerdeki (A: 3×10^{-5} , B: 5×10^{-5} , C: 7×10^{-5} ve D: 9×10^{-5}) $\ln(A_0/A)$ değerine karşı zaman grafikleri.

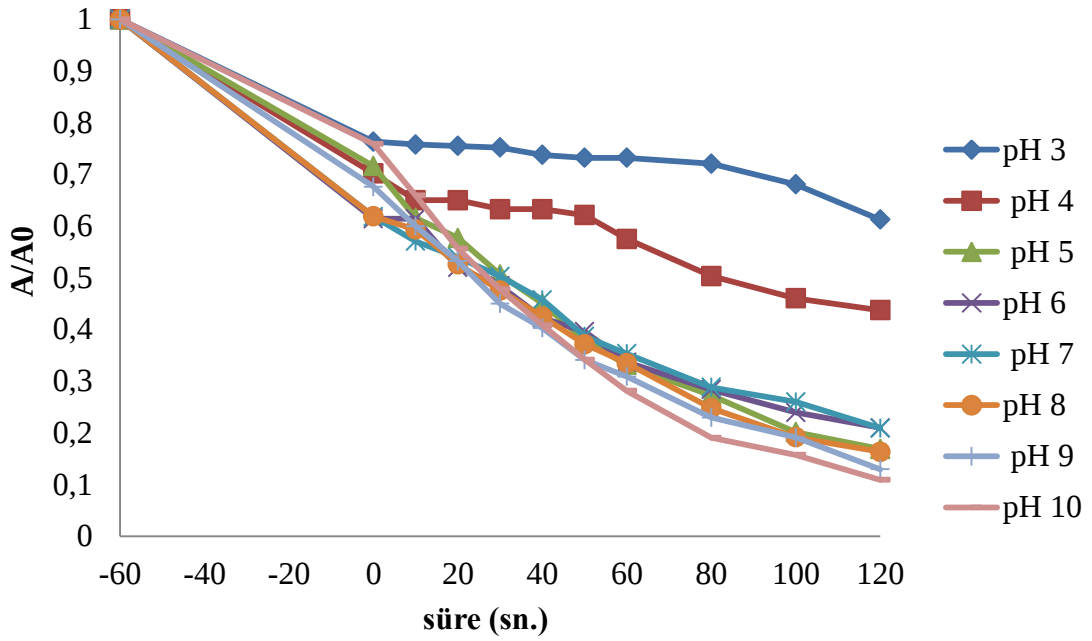
3.4.3. Fotokatalitik Aktiviteye pH Etkisine Ait Bulgular



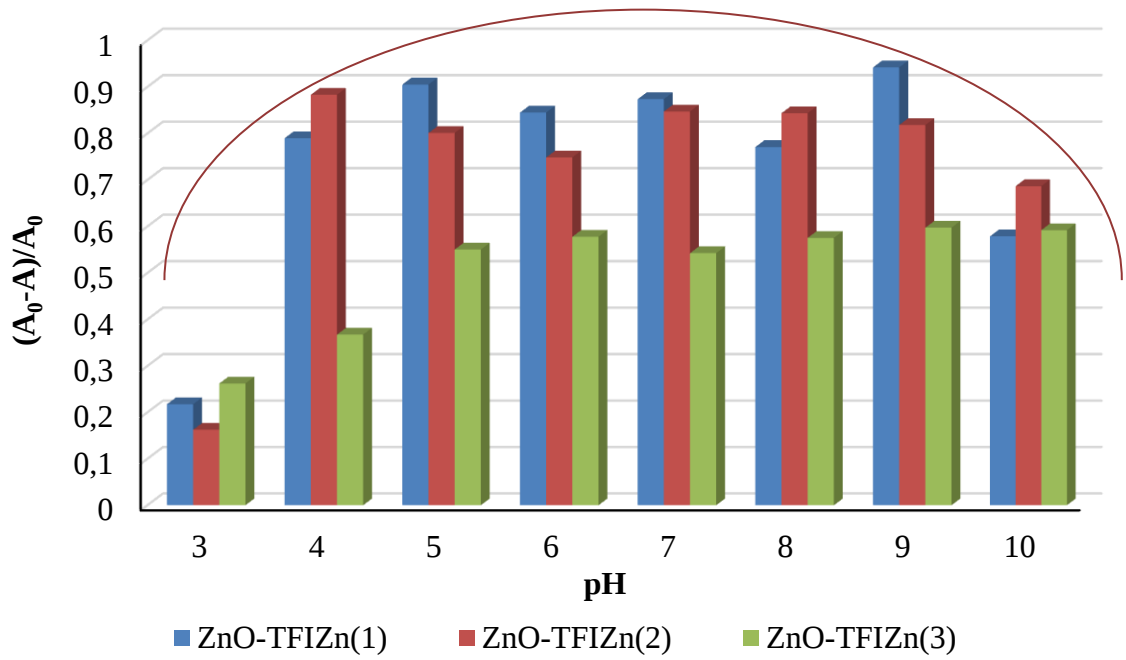
Şekil 66. ZnO-TFI-Zn(1) bileşığının farklı pH'larda Rodamin B bileşigini fotobozundurma kinetiğı.



Şekil 67. ZnO-TFI-Zn(2) bileşiğinin farklı pH'larda Rodamin B bileşiğini fotobozundurma kinetiği.



Şekil 68. ZnO-TFI-Zn(3) bileşiğinin farklı pH'larda Rodamin B bileşiğini fotobozundurma kinetiği.

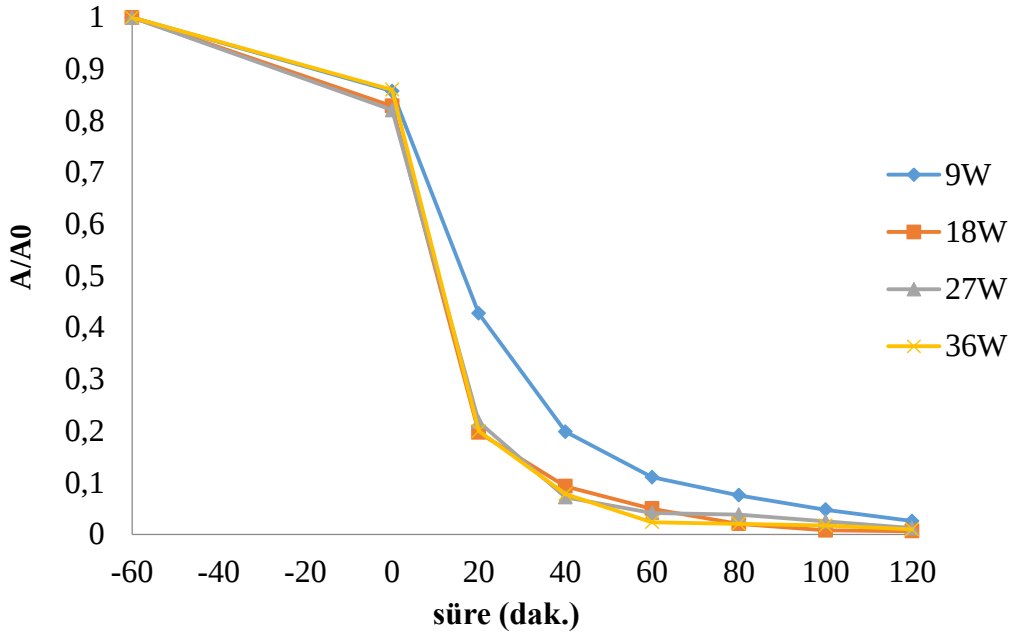


Şekil 69. Değişen pH değerlerine karşılık fotokatalitik etkinlik.

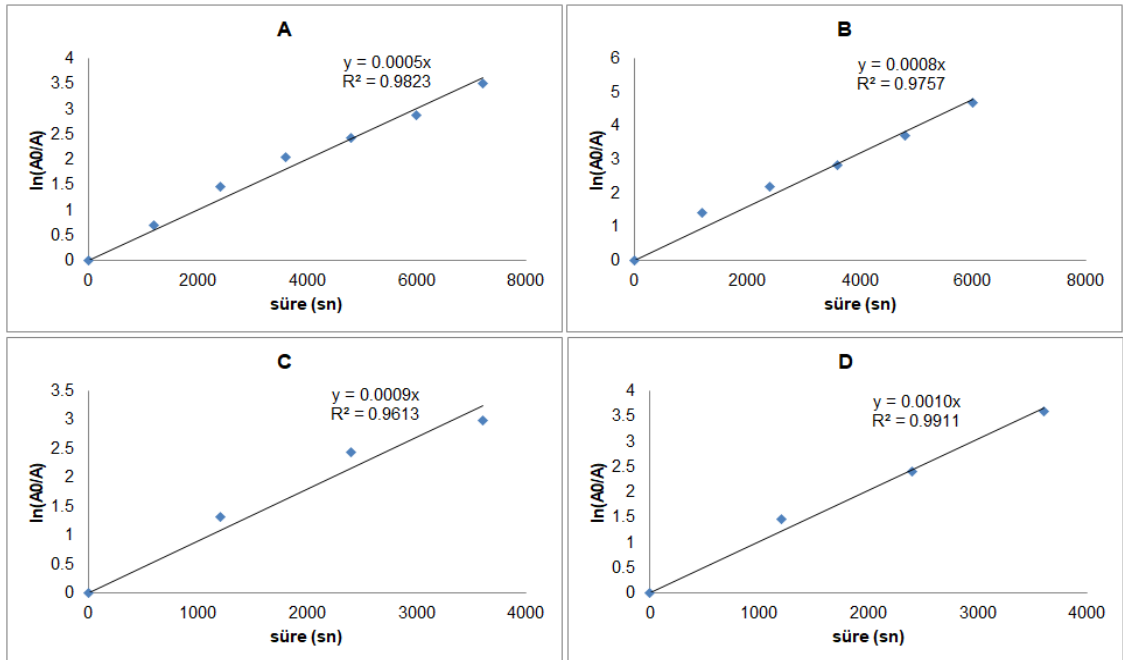
Tablo 8. Farklı pH değerlerine göre fotokatalitik tepkime hızları (s⁻¹) ve % bozunma miktarı

pH	ZnO-TFI-Zn(1)		ZnO-TFI-Zn(2)		ZnO-TFI-Zn(3)	
	s ⁻¹	%	s ⁻¹	%	s ⁻¹	%
3	-	25,12	5x10 ⁻⁵	32,51	1x10 ⁻⁵	38,76
4	6x10 ⁻⁴	97,37	8x10 ⁻⁴	96,88	6x10 ⁻⁵	56,30
5	8x10 ⁻⁴	99,01	6x10 ⁻⁴	97,43	3x10 ⁻⁴	83,13
6	7x10 ⁻⁴	98,28	5x10 ⁻⁴	96,35	3x10 ⁻⁴	79,04
7	8x10 ⁻⁴	99,65	7x10 ⁻⁴	98,75	3x10 ⁻⁴	79,11
8	7x10 ⁻⁴	98,29	7x10 ⁻⁴	97,63	3x10 ⁻⁴	83,69
9	1x10 ⁻³	99,66	6x10 ⁻⁴	97,73	3x10 ⁻⁴	87,07
10	3x10 ⁻⁴	81,53	3x10 ⁻⁴	89,33	3x10 ⁻⁴	89,12

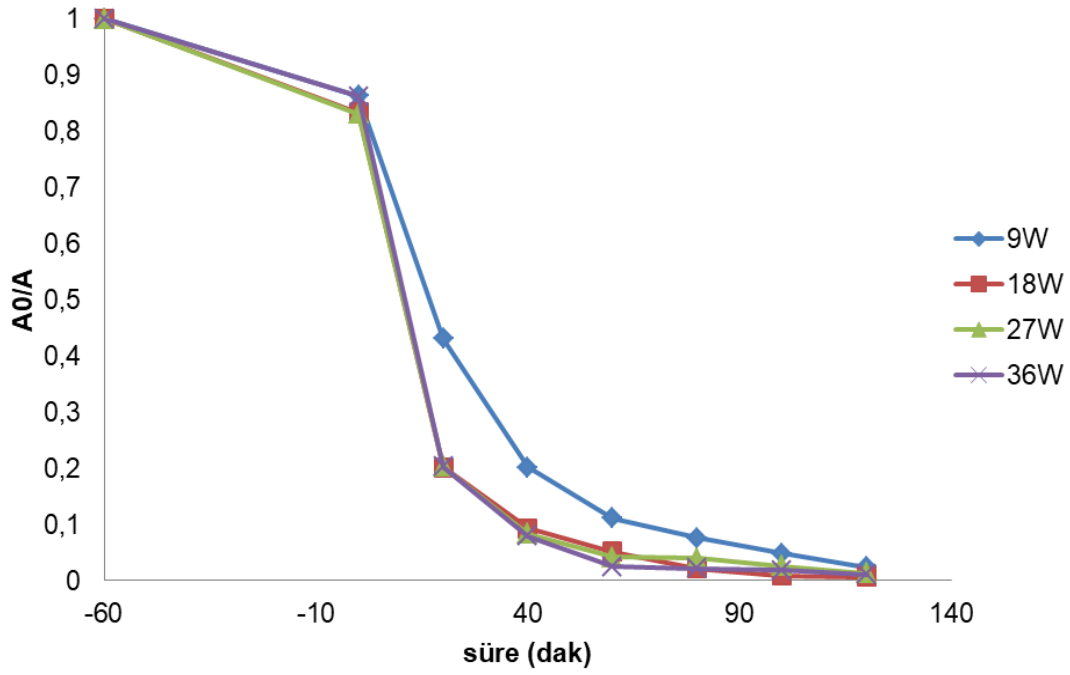
3.4.4. Işık Şiddetinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisine Ait Bulgular



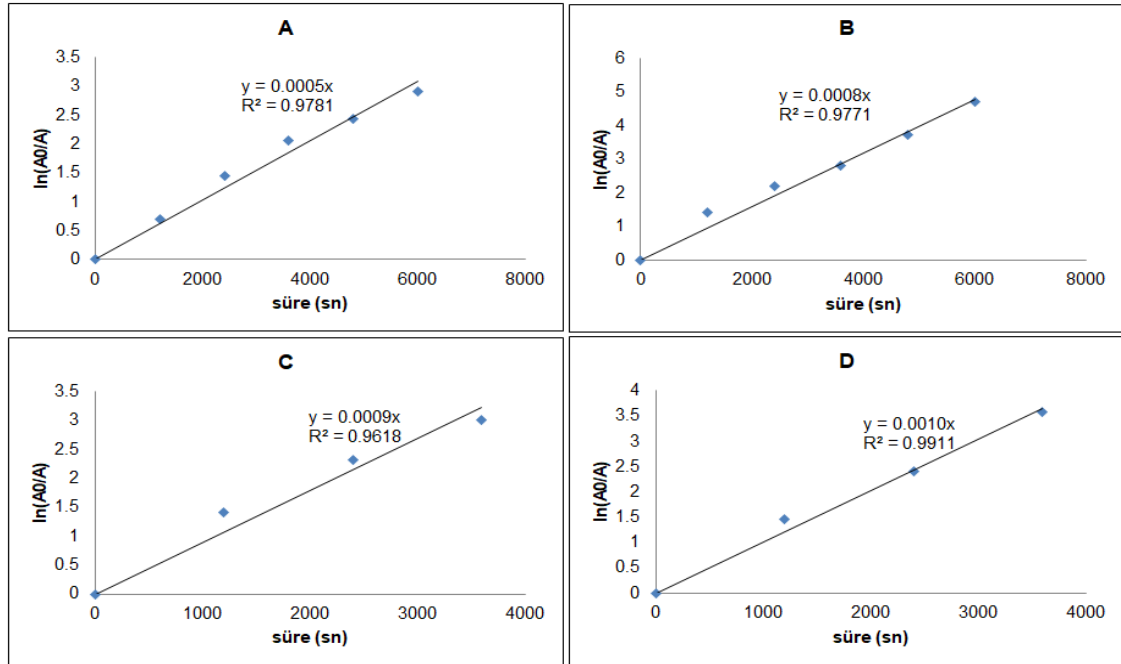
Şekil 70. ZnO-TFI-Zn(1) bileşiğinin farklı ışık şiddetlerinde Rodamin B bileşiğini fotobozundurma kinetiği.



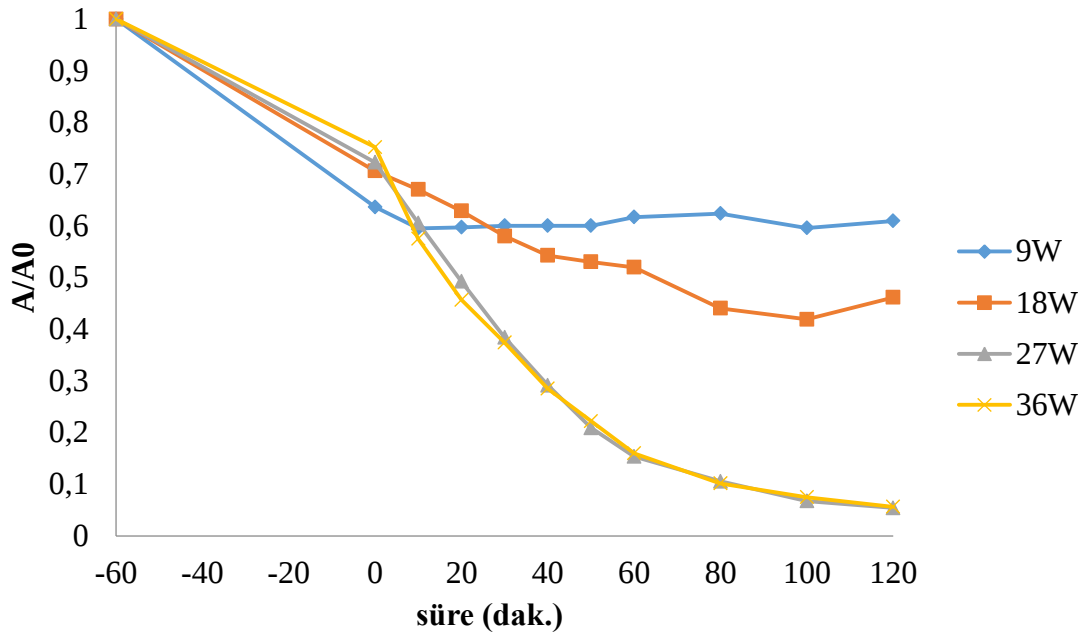
Şekil 71. ZnO-TFI-Zn(1) fotokatalizörü kullanılan tepkime için değişen ışık şiddetindeki (A: 9W, B: 18W, C: 27W ve D: 36W) $\ln(A_0/A)$ değerine karşı zaman grafikleri.



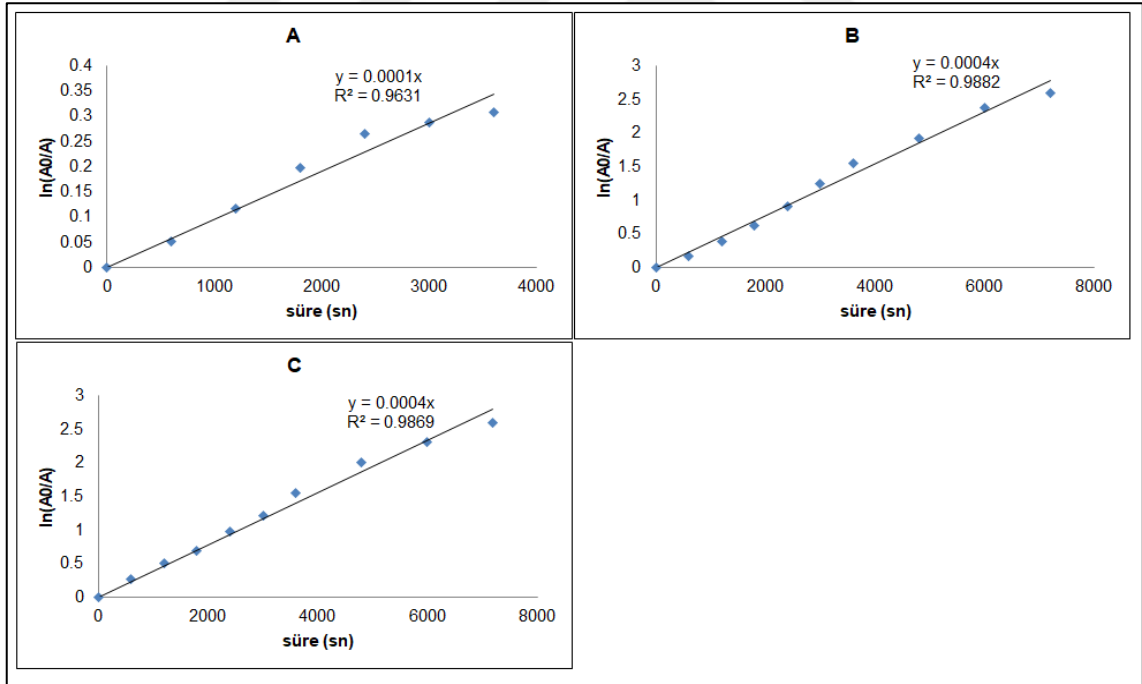
Şekil 72. ZnO-TFI-Zn(2) bileşiğinin farklı ışık şiddetlerinde Rodamin B bileşiğini fotobozundurma kinetiği.



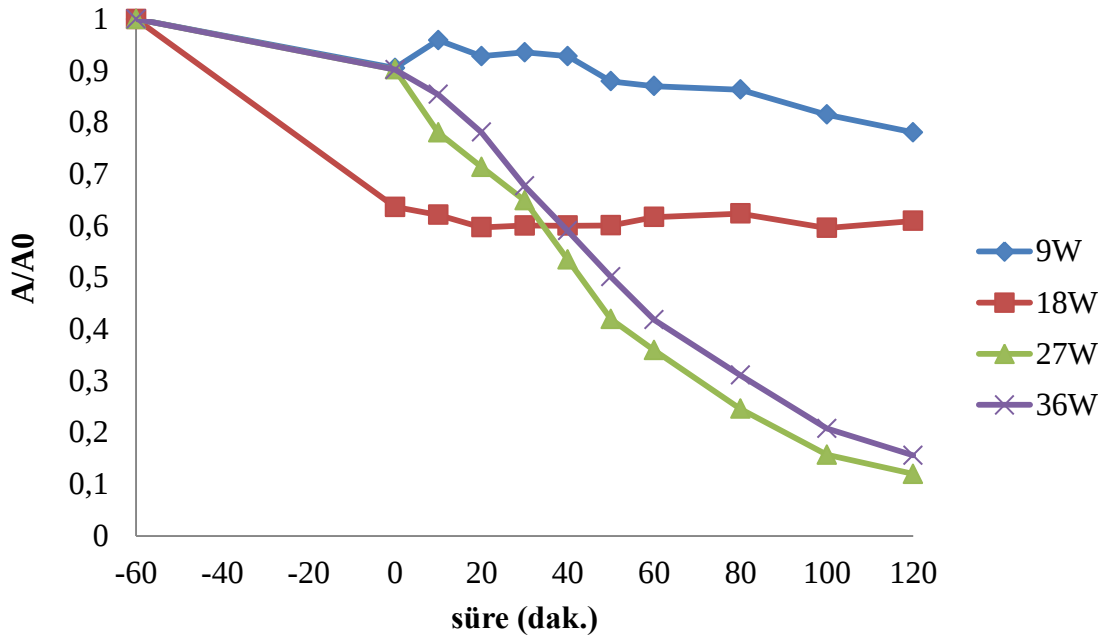
Şekil 73. ZnO-TFI-Zn(2) fotokatalizörü kullanılan tepkime için değişen ışık şiddetindeki (A: 9W, B: 18W, C: 27W ve D: 36W) $\ln(A_0/A)$ değerine karşı zaman grafikleri.



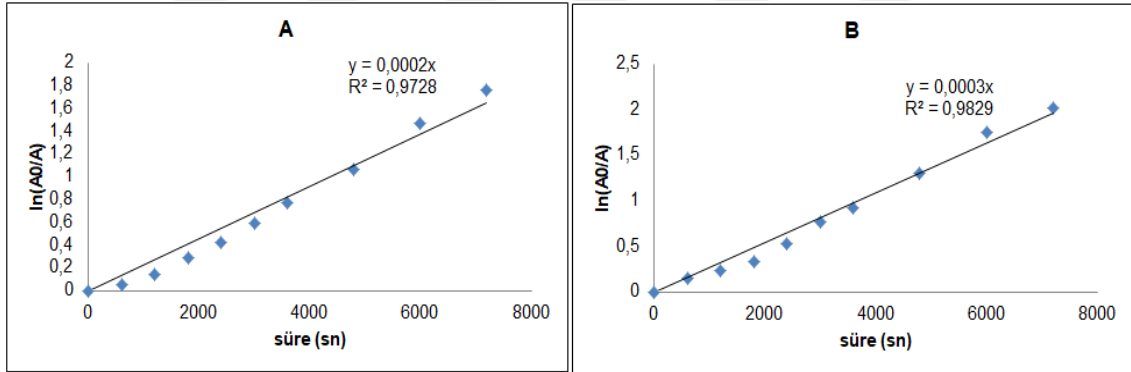
Şekil 74. ZnO-TFI-Zn(3) bileşiğinin farklı ışık şiddetlerinde Rodamin B bileşiğini fotobozundurma kinetiği.



Şekil 75. ZnO-TFI-Zn(3) fotokatalizörü kullanılan tepkime için değişen ışık şiddetindeki (A: 18W; B: 27W ve C: 36W) $\ln(A_0/A)$ değerine karşı zaman grafikleri.



Şekil 76. ZnO-TFI-Zn(4) bileşiğinin farklı ışık şiddetlerinde Rodamin B bileşiğini fotobozundurma kinetiği.



Şekil 77. ZnO-TFI-Zn(3) fotokatalizörü kullanılan tepkime için değişen ışık şiddetindeki (A:27W ve B: 36W) $\ln(A_0/A)$ değerine karşı zaman grafikleri.

Tablo 9. Farklı ışık şiddetlerine göre fotokatalitik tepkime hızları.

Fotokatalizör	Işık kaynağı							
	9W		18W		27W		36W	
	s ⁻¹	%	s ⁻¹	%	s ⁻¹	%	s ⁻¹	%
ZnO-TFI-Zn(1)	5x10 ⁻⁴	97,43	8x10 ⁻⁴	99,40	9x10 ⁻⁴	98,80	1x10 ⁻³	99,06
ZnO-TFI-Zn(2)	5x10 ⁻⁴	97,12	8x10 ⁻⁴	98,89	9x10 ⁻⁴	98,85	1x10 ⁻³	98,88
ZnO-TFI-Zn(3)	-		1x10 ⁻⁴	53,86	4x10 ⁻⁴	94,60	4x10 ⁻⁴	94,36
ZnO-TFI-Zn(4)	-		-		2x10 ⁻⁴	84,43	3x10 ⁻⁴	88,03
ZnO-TFI-Zn(5)	-		-		-		-	

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapısal Karakterizasyonu

TFI-CN bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 25) 2232 cm^{-1} 'de gözlenen keskin bandın $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine, 1245 cm^{-1} 'de gözlenen keskin ve şiddetli titreşim bandının fenolik oksijen üzerinden süstitüsyon sonucu oluşan eterik C-O-C gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. 3067 cm^{-1} aromatik C-H gerilme titreşimleri, 1595, 1584, 1561 cm^{-1} 'de C=N ve C=C gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bileşiğin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 26, Şekil 27) yapının tümüyle aromatik halkalardan oluşması nedeniyle alifatik/aromatik protonların integrasyon oranlarından faydalanılamamıştır. 8,108-8,085, 7,802 ve 7,403-7,381 ppm'de gözlenen birer protona karşılık gelen sırası ile dublet, singlet ve dublet sinyaller ftalonitril grubuna ait aromatik CH sinyalleri olarak tanımlanmıştır. Diğer protonlar bu protonlara göre integre edildiğinde aromatik bölgedeki tüm protonların sayısı (22H) doğrulanmaktadır. Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 28) 109,157; 115,796; 116,298 ve 117,212 ppm'de gözlenen sinyallerin CN ve C-CN karbonlarına ait olduğu düşünülmektedir. TFI-CN bileşiğinin kütle spektrumunda (Şekil 29) 514,85 Da'da gözlenen pikin $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyonuna ait olduğu düşünülmektedir. Bunun yanında 1028,96 Da'da gözlenen zayıf pikin $[2\text{M}+\text{H}]^+$ dimerik moleküler iyon piki olduğu düşünülmektedir. Elde edilen spektroskopik veriler sentezlenen bileşiğin hedeflenen TFI-CN bileşiği olduğunu göstermektedir. Bileşiğe ait sentez yolu Şekil 30'da verilmiştir (Bayrak 2016; Akçay vd., 2012; Demirbaş vd., 2013; Yalçın vd., 2017).

TFI-Zn bileşiğinin spektroskopik analiz verileri incelendiğinde bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil 31) kaybolan $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimi ve 1600 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli C=N gerilme titreşimi önerilen yapıyı desteklemektedir. Bunun yanında 3068 cm^{-1} 'de aromatik CH gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bileşiğin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 32, Şekil 33) temel yapıda bir değişiklik olmaması sebebiyle TFI-CN bileşiğine benzer bir ^1H -NMR spektrumu gözlenmiştir. ^1H -NMR spektrumunda yapıdaki tüm aromatik protonlar 8,694-8,556 (6H); 8,263-8,212 (6H); 7,929 (4H); 7,651-7,564 (20H); ve 7,247 (52H) ppm'de integrasyonları uyumlu olarak

gözlenmiştir. Bileşiğe ait MALDI-TOF spektrumunda 2119,91'de gözlenen pik (Şekil 34) TFI-Zn bileşiğine ait monoizotopik kütleyi $[M]^+$ doğrulamaktadır. Ayrıca bileşiğin C_8H_5N elementel analiz sonuçlarında da elementel bileşim bakımından oldukça uygun sonuçlar elde edilmiştir. (Şekil 35). Ftalosiyaninlere ait en temel tanı yöntemlerinden biri UV-Vis spektroskopisidir. Ftalosiyaninler UV-Vis spektrumunda 670 nm civarında Q bandı ve 350 nm civarında B bandı olarak adlandırılan karakteristik birer absorpsiyon bandı verir. TFI-Zn bileşiğinin DMF (10^{-5} M) çözeltisinin UV-Vis absorpsiyon spektrumunda Q ve B bantları sırasıyla 678 nm ve 351 nm'de gözlenmiştir (Şekil 37). (Bayrak 2016; Akçay vd., 2012; Demirbaş vd., 2013; Yalçın vd., 2017).

TFI-Zn bileşiğinin çeşitli çözücülerde (DMSO, DMF, piridin, THF, kloroform, toluen, etanol) hazırlanan 10^{-5} M'lık çözeltilerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları Şekil 37 'de verilmiştir. Çözeltilerin hazırlanmasında 10^{-3} M'lık DMF stoğu kullanılmıştır. Şekil 37'de etanol çözeltisi haricinde hazırlanan tüm ftalosiyanin çözeltilerinde keskin ve karakteristik Q bantları görülmektedir. Etanol çözeltisinde gerek absorpsiyondaki düşüş gerekse Q bandındaki yayvanlaşma çözünürlükteki düşüşe ve agregasyona işaret etmektedir. Spektrumların Q ve B bandı maksimumları, Tablo 2'de verilmiştir. TFI-Zn'nin agregasyon davranışı, farklı konsantrasyonlarda DMF çözeltileri hazırlanarak UV-Vis absorpsiyon spektrumlarında Q bandı maksimumlarının konsantrasyona karşı grafiğinin doğrusalılığı incelenerek belirlenmiştir (Şekil 38, Şekil 39). Belirlenen konsantrasyon aralığında Q bantlarında yayvanlaşma olmadığı gibi Q bandı maksimumlarının konsantrasyona karşı çizilen grafiğinin Lambert-Beer kanununa uygun olarak doğrusal oluşu belirlenen konsantrasyon aralığında agregasyon olmadığını göstermiştir.

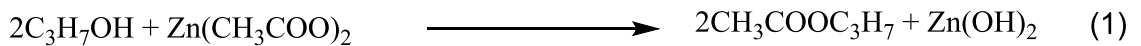
4.2. ZnO(1-5) Malzemelerin Karakterizasyonu

4.2.1. ZnO(1-5) Elektron Mikroskobu Analizi

İncelenen ZnO tabanlı sistemlerinin yüzey (ikincil elektron detektörü) ve faz (geri saçılan elektron detektörü) analizi yüksek çözünürlükteki SEM elektron mikroskobunda haritalandırma yöntemiyle gerçekleştirildi. Ürünlerin SEM görüntüleri incelendiğinde

artan DMAE miktarının partikül çapının büyümesine neden olduğu görülmüştür. Esasında XRD verilerinden yola çıkılarak elde edilen sonuçlar, başlangıçta oluşan partiküllerin nano boyutta olduğunu ancak artan DMAE miktarı ile nano partiküllerin bir araya gelerek küresel formasyon oluşturduğunu göstermektedir. En yüksek DMAE konsantrasyonunda meydana gelen küresel partiküllerin yüzeylerinde çok yüzlü yapıları andıran düz kesitler olduğu gözlenmiştir. Bunun muhtemel sebebi küresel partiküllerin solvotermal büyüme esnasında birbirine değen ve kararsız salkım benzeri yapılar meydana getirmesi olarak yorumlanmıştır. SEM görüntülerinin tamamı incelendiğinde artan DMAE konsantrasyonunun ZnO nano-kristalin yapılarının boyutlarında önemli bir değişiklik meydana getirmediği buna rağmen kristalin yapıların bir araya gelmesi ile giderek küresel form kazanan yapıların olduğu görülmüştür. Partiküllere ait SEM görüntüleri Şekil 40-44'de verilmiştir. TFI-Zn ile katkılanırılan ZnO malzemelerin SEM görüntüleri incelendiğinde DMF çözücüsünde TFI-Zn ilavesine rağmen katkılı ZnO malzemelerin tanecik geometrilerini ve nanopartikül yapılarını koruduğu görülmüştür (Şekil 46-Şekil 50).

Literatür incelendiğinde, ZnO'nun hazırlanma yöntemine ve kullanılan Zn tuzunun karşıt anyonuna bağlı olarak geometrik yapının değiştiği görülmektedir. Küresel formdaki ZnO partiküllerin oluşumu için önerilen mekanizmalar Denklem 1 ve 2'de verilmiştir. ZnO malzemelerin hazırlanmasında kullanılan yöntem de partikül şeklini de doğrudan etkilemektedir. $Zn(CH_3COO)_2$ tuzu kullanılarak yapılan çalışmalarda sulu ortamda baz olarak amonyağı kullanılması ile çubuk/iğne şekilli kristaller olduğu tespit edilmiştir. (Johnny vd., 2017). Ancak çözücü olarak alkolün seçildiği ve yardımcı solvent olarak aminoalkollerin kullanıldığı solvotermal reaksiyonlarda küresel formda partiküllerin olduğu görülmüştür (Razali vd., 2011).



4.2.2. ZnO(1-5) X-ışını Kırınım Analizi

Farklı metodolojik yöntemlerle hazırlanan "ZnO" tabanlı nanopartiküllerin kristal yapılarını ve parçacık büyüklüklerini belirlemek için X-ışını toz kırınım (XRD) yöntemi kullanılmıştır. XRD deneyleri, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan RİGAKU SMARTLAB kırınım metresinde hizmet alımı şeklinde yapılmıştır. Hazırlanan "ZnO" nanopartiküllerin XRD kırınım desenleri $2\theta=20$ ile 90° arasında alınmıştır. Tüm ZnO'lerin piklerinin "ZnO altıgen wurtzite" fazında indekslenmekte olduğu bulunmuştur (Powder Diffraction Card Number- PDF Number:01-089-0510). Şekil 45'de gösterildiği gibi, $2\theta=70^\circ$ 'ye kadar olan kırınım deseninde 9 adet tepe değeri gözlemlenmektedir. Benzer şekilde, Şekil 48'de elde edilen tüm kırınım desenlerinde, elde edilen ZnO malzeme ile XRD deseni pikleri sayısı ve hkl düzlemleri neredeyse aynı sonuçları vermekte ve ZnO altıgen wurtzite faz oluşumunu göstermektedir.

XRD deseni maksimum yarı genişliklerindeki büyüme ya da küçülme, örneklerde küçük nanokristallerin bulunduğu açıkça göstermektedir. Üretilen ZnO nanokristallerin XRD desenlerine göre, toplu kalıntılanma, kirlilik ya da herhangi bir safsızlığa rastlanmamıştır. Ayrıca keskin Bragg kırınım pikleri, hazırlanan ZnO örneklerinin iyi kristallendiğini göstermektedir. Farklı yöntemlerle hazırlanmış olan ZnO malzemelerin;

a) Düzlemler arası mesafesi;

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

b) Hacim;

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{3} = 0,866a^2c \quad (4)$$

ve birim hücre parametreleri Denklem (3 ve 4) yoluyla hesaplanarak Ek Tablo 1 ve Ek Tablo 2’de verilmiştir (Cullity, 1956).

Elde edilen ZnO malzemelerin kristalin yapılarının boyutu Debye-Scherer (D-B) ve Williamson-Hall (W-H) Yöntemiyle belirlenmiştir.

Debye-Scherer yönteminde temel olarak, pik genişlemesini, dislokasyondan kaynaklanan kristalit büyüklüğünü değerlendirmek için kullanılabilir (Cullity, 1956). ZnO nanoparçacıkların partikül kristalin yapılarının boyutu, X-ışını çizgisi genişletme metodu ile Scherrer denklemi kullanılarak belirlenmiştir.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos\theta} \quad (5)$$

- D : Nanometre cinsinden parçacık büyüklüğü,
λ : Gelen x-ışının dalga boyu (1.54056 Å).
k : 0,94 (CuK_α radyasyonu için)
β_D : Yarı maksimum yoğunlukta pik genişliği
θ : Pik tepe pozisyonu değeri

Bragg pozisyonun en yüksek noktasının yarı genişliği terimi, hem enstrüman hem de örnek bağımlı etkilerin birleşimidir. Bu katkıları ayırmak için, araçsal genişlemeyi belirlemek üzere silikon gibi standart bir malzemenin hat genişlemesinden bir kırınım modelinin toplanması gereklidir. Bu ölçüm gerçekleştirilmiş ve Denklem (3) yardımıyla bu yarı maksimum yoğunlukta pik genişlemeleri bulunmuştur. Debye-Scherer yöntemiyle bulunan parçacık büyüklükleri Tablo 3'te verilmektedir.

$$\beta_D = [\beta_{ZnO}^2 \text{ ölçülen} - \beta_{Silikon Referans}^2] \quad (6)$$

Williamson-Hall (W-H) yöntemi temel olarak, kristal kusurlardan ve bozulmadan kaynaklanan gerilime bağlı genişleme terimi " $\epsilon = \beta_s / \tan\theta$ " ile ilişkilidir. Denklem (5)

kırınım açısı sadece θ 'ya bağımlıdır. W-H yöntemi, Scherrer denklemindeki gibi $1/\cos\theta$ bağımlılığını takip etmez, bunun yerine $\tan\theta$ ile değişir. Bu temel fark hem mikro-yapısal nedenler hem de küçük kristalit büyüklüğü ve mikrostrain birlikte meydana geldiğinde, Bragg kırınım genişlemesinin ayrılmasını sağlamaktadır. Bilindiği gibi bu genişlemenin, bir Bragg tepe noktasının toplam integral genişliğinin ek bileşenlerinden oluştuğunu varsaymaktadır (Cullity, 1956). Her iki etkinin ayrı q bağımlılıkları, Williamson ve Hall'un analizinde boyut ve gerilme genişlemesinin ayrılması için temel oluşturmaktadır. Scherrer denklemi ve $\epsilon = \beta_s/\tan\theta$ ilavesi aşağıdaki denklemlerde sonuçlanır:

$$\beta_{hkl} = \beta_s + \beta_D \quad (7)$$

$$\beta_{hkl} = \left(k\lambda / D \cos\theta \right) + 4\epsilon \tan\theta \quad (8)$$

Denklem (8), tüm malzemelerin özelliklerinin ölçüldüğü yönden bağımsız olduğu kristalin izotropik yapısı göz önünde bulundurulur. Terim $(\beta, \cos\theta)$, ZnO-nanoparçacıkların wurtzit altıgen fazı ile tercih edilen oryantasyon pikleri için “ $4\sin\theta$ ” ile verilmektedir. Williamson-Hall yöntemiyle bulunan parçacık büyüklükleri Tablo 3'te verilmektedir. W-H yöntemiyle elde edilen parçacık büyüklükleri genel itibari ile D-B metoduyla bulunan parçacıklardan daha küçük olarak bulunmuştur. Zorlanma teriminin matematiksel terime katkısından dolayı bu doğal kabul edilmektedir. Bu iki yöntemin sonucunda bulunan değerlerin farkı yüzdesel olarak % 10'un altındadır. Bu da sonuçlarımızın kayda değer olduğunu ve bu fark değerinin üretim esnasında zorlanmanın büyüklüğüyle orantılı olduğunu göstermektedir.

4.3. ZnO-TFI-Zn(1-5) Hibrit Malzemelerin Karakterizasyonu

4.3.1. ZnO-TFI-Zn(1-5) Elektron Mikroskobu Analizi

İncelenen ZnO-TFI-Zn(1-5) tabanlı sistemlerinin yüzey (ikincil elektron detektörü) ve faz (geri saçılan elektron detektörü) analizi yüksek çözünürlükteki SEM

elektron mikroskopunda haritalandırma yöntemiyle gerçekleştirildi. Şekil 46-50'de görüldüğü gibi TFI-Zn ilavesi ZnO(1-5) partiküllerin yüzey şekillerinde bir değişikliğe yol açmamıştır. ZnO-TFI-Zn(1)'den ZnO-TFI-Zn(5)'e kadar partikül boyutunun ZnO(1-5)'te olduğu gibi arttığı bunun yanında partikülleri meydana getiren nano formlarında varlığını koruduğu görülmektedir. TFI-Zn molekülünün ZnO ile kimyasal bir etkileşime girmemiş olması nedeniyle bu sonucun normal olduğu düşünülmektedir.

4.3.2. ZnO-TFI-Zn(1-5) X-ışını Kırınım Analizi

Farklı yöntemlerle hazırlanan ZnO-TFI-Zn(1-5) tabanlı örneklerin kristal yapısını ve parçacık büyüklüklerini belirlemek için ilk bölümdekine benzer şekilde X-ışını toz kırınım (XRD) yöntemi kullanılmıştır. Aynı şekilde XRD deneyleri, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan RİGAKU SMARTLAB kırınım metresinde hizmet alımı şeklinde yapılmıştır. ZnO nanoparçacıklar için uygulanan metodolojik ölçüm yöntemi, bu bölümde hazırlanan ZnO-TFI-Zn(1-5) tabanlı örneklerle de uygulanmıştır. Buna göre, XRD kırınım desenleri $2\theta=20$ ile 90° arasında alınmıştır. Tüm hazırlanan ZnO-TFI-Zn(1-5) piklerinin “ZnO altıgen wurtzite” fazında indekslenmekte olduğu bulunmuştur (Powder Diffraction Card Number- PDF Number:01-089-0510). Şekil 51'de gösterildiği gibi, $2\theta=70^\circ$ 'ye kadar olan kırınım deseninde 9 adet tepe değeri gözlemlenmektedir. Benzer şekilde, Şekil 51'de elde edilen tüm kırınım desenlerinde, elde edilen ZnO malzeme ile XRD desenleri piklerin sayısı ve hkl düzlemleri neredeyse aynı sonuçları vermekte ve ZnO altıgen wurtzite faz oluşumu göstermektedir.

İlk bölümde incelenmiş olan ZnO nanoparçacıklar için elde edilen sonuçlara benzer şekilde, XRD desenin maksimum yarı genişliklerindeki büyüme ya da küçülme, örneklerde küçük nanokristallerin bulunduğu açıkça göstermektedir. Üretilen ZnO-TFI-Zn(1-5) örneklerin XRD desenlerine göre, toplu kalıntılanma, kirlilik ya da herhangi bir safsızlığa rastlanmamıştır. Ayrıca keskin Bragg kırınım pikleri, hazırlanan örneklerin parçacıklarının iyi kristalizasyonunu göstermektedir.

Yeni yöntem ile hazırlanmış olan ZnO-TFI-Zn(1), ZnO-TFI-Zn(2), ZnO-TFI-Zn(3), ZnO-TFI-Zn(4) ve ZnO-TFI-Zn(5) tabanlı örneklerin düzlemler arası mesafesi; hacmi ve birim hücre parametreleri bölüm 3.2.2’de yer alan (3) ve (4) no’lu denklemler kullanılarak hesaplanmıştır (Ek Tablo 3 ve Ek Tablo 4) (Cullity, 1956).

Elde edilen ZnO-TFI-Zn(1-5) malzemelerin kristalin yapılarının boyutu 2 farklı yöntem ile belirlenmiştir.

- Debye-Scherrer (D-B) Yöntemi
- Williamson-Hall (W-H) Yöntemi

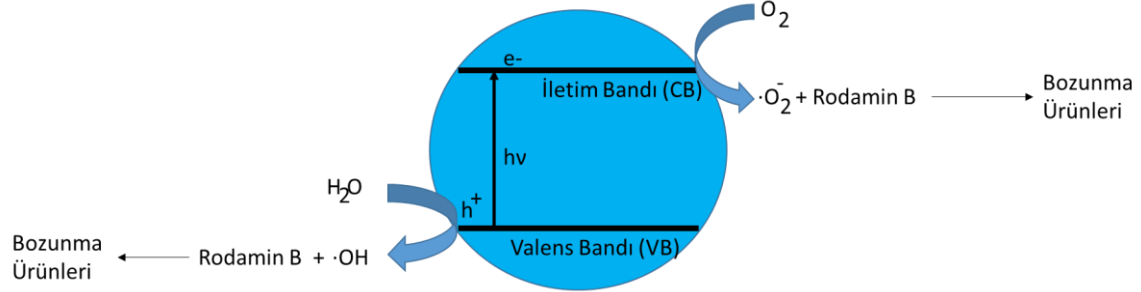
Debye-Scherrer yöntemiyle bulunan parçacık büyüklükleri Tablo 4’te verilmektedir. Beklendiği gibi TFI-Zn ile katkılanan örneklerin nanoparçacık boyutları katkılanmadan önceki duruma göre artmıştır. Williamson-Hall yöntemiyle bulunan parçacık büyüklükleri Tablo 4’te verilmektedir. W-H yöntemiyle bulunan parçacık büyüklüklerinde beklediği gibi D-S yöntemine göre nanoparçacık boyutları daha küçük çıkmaktadır. Bunun nedeni W-H yönteminde üretim esnasında gözlemlenen zorlama etkisinin matematiksel yöntemle eklenmesidir.

4.4. ZnO-TFI-Zn ve ZnO Partiküllerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

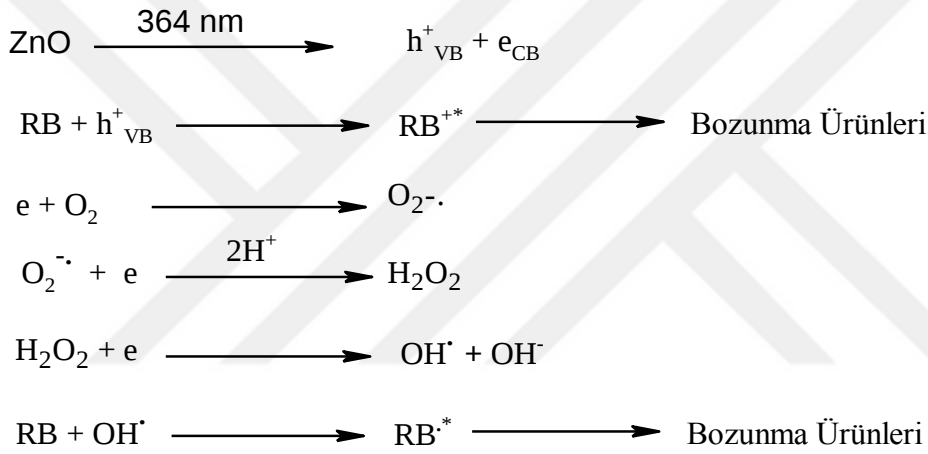
Tez çalışmasının bu aşamasında beşi ftalosiyanın katkılı olmak üzere toplam on adet ZnO malzemenin fotokatalitik özellikleri, ZnO’nun yasak enerji aralığına denk gelen 365 nm dalgaboylu ışına yapan UV-A tipi bir ışık kaynağı ile incelenmiştir.

ZnO’nun fotobozundurma reaksiyonu için birkaç basamak üzerinden gelişen farklı reaksiyon yolları önerilmektedir. Şekil 78’te görüldüğü gibi UV ışıkla uyarım neticesinde meydana gelen elektron geçişinin hem valens bandında bıraktığı pozitif yüklü boşluğun ortamdaki su ile hem de iletim bandına geçen elektronun ortamdaki oksijenle verdiği reaksiyon sonucunda fotobozundurma reaksiyonundan sorumlu $\cdot O_2^-$ ve $\cdot OH$ radikalleri meydana gelmektedir. Bu radikallerin model boyu Rodamin B ile reaksiyona girerek dietilasyon ile başlayıp molekülün tamamının bozunmasına kadar

giden bir süreci başlattığı düşünülmektedir. ZnO'nun fotobozundurma etkisine ilişkin mekanizma Şekil 79 ve Şekil 80'de verilmiştir.



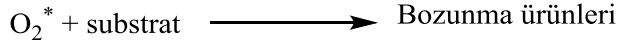
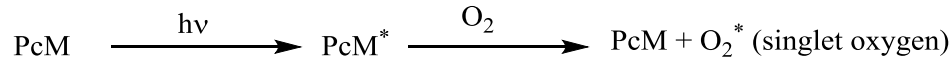
Şekil 78. UV-A ışık ile uyarım mekanizması.



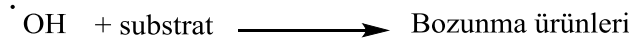
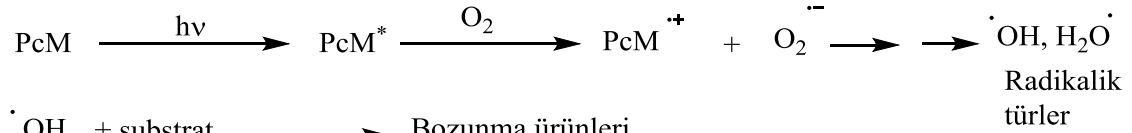
Şekil 79. ZnO bileşiğinin fotobozundurma mekanizması.

Diamagnetik metal taşıyan ftalosiyanimlerinde singlet oksijen meydana getirmek suretiyle katalitik aktivite gösterdiği bilinmektedir (Marais vd., 2007). Yapılan çalışmalarda ftalosiyanimlerin çeşitli organik kirleticiler üzerindeki fotokatalitik aktivitesi bulunduğu gösterilmiştir (Chen vd., 2007; Kluson vd., 2007; Marais vd., 2007; Shinohara vd., 2006; Zhang vd., 2011). Ftalosiyanimlerin fotokatalitik etkisinin iki farklı reaksiyon üzerinden yürüyebildiği bilinmektedir. Bunlardan ilki singlet oksijen üzerinden ikincisi ise radikalik hidroksit oluşumu üzerinden gerçekleşir. Şekil 80'de bu reaksiyonlar şematik olarak gösterilmiştir (Ion vd., 2011).

1. Mekanizma (Radikalik olmayan)



2. Mekanizma (Radikalik)



Şekil 80. Ftalosiyanın kaynaklı reaktif oksijen türlerinin oluşum mekanizmaları.

ZnO-TFI-Zn hibrit malzemelerinin ZnO malzemelere göre daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği, TFI-ZnPc kullanılarak hazırlanan ZnO hibrit malzemelerinin UV-A ışına altında fotokatalitik bozunma hızlarının sadece ZnO kullanılarak yapılan fotokatalitik deneylere göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

4.4.1. ZnO(1-5) ve ZnO-TFI-Zn(1-5) Hibrit Malzemelerin Fotokatalitik Bozundurma Verimlerinin İncelenmesi

Fotokatalizör örneğinden 100 ppm ve 500 ppm konsantrasyonunda olacak şekilde (1 mg ve 5 mg) 10 ml Rodamin B'nin 10^{-5} M konsantrasyonundaki çözeltisine ilave edildi. Karışım ultrasonik banyoda 15 dak. bekletildikten sonra 60 dak. boyunca adsorbsiyon dengesinin kurulması için karanlıkta manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Ardından çözeltiden 200 µL örnek çekilerek ependorf tüpüne alındı ve santrifüj edilerek elde edilen supernatantın UV-Vis spektrumu 0,3 cm ışın yollu bir mikropilaka okuyucuda başlangıç spektrumu olarak kaydedildi. Bundan sonra çözelti iki adet 9W'lık ve 365 nm ışın yayan Philips UV-A lamba ile fotoreaktör kabini içinde uyarıldı ve her 20 dakikada bir 200 µL örnek 10.000 rpm'de santrifüj edilerek UV-Vis spektrumu mikropilaka okuyucuda kaydedildi. Elde edilen Rodamin B'nin fotobozunma reaksiyonuna ait UV-Vis spektrumlarında 553 nm'deki maksimum absorbans kaydedilerek fotobozunma hızı hesaplandı. Rodamin B'nin bozunmasına ait örnek bir

UV-Vis spektrumu Şekil 53'te görülmektedir. Fotokatalizörlerin iki farklı konsantrasyonda kullanılması ile elde edilen fotobozunma-zaman grafikleri Şekil 54-57'de verilmiştir.

Wu ve Zhang yaptıkları bir çalışmada, Rodamin B bileşiğinin sulu ortamda fotokatalitik bozunması tepkimesinin yalancı-birinci dereceden olduğunu belirlemişlerdir (Wu ve Zhang, 2004). Yalancı-birinci dereceden tepkime kinetiği Denklem 9'a uymaktadır.

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -kt \quad (9)$$

ZnO(1-5) ve ZnO-TFI-Zn(1-5) numuneleri kullanılarak rodamin B'nin fotobozunma reaksiyonu ve katalizörlerin bozundurma etkinliği incelenmiş, bundan sonra yapılacak çalışmalar için uygun katalizör konsantrasyonu belirlenmiştir. Öncelikle ZnO sentezinde artan DMAE miktarına bağlı olarak partikül çapındaki artışın fotobozundurma aktivitesini düşürdüğü gözlenmiştir. Bu durumun muhtemel sebebi mikron düzeyinde küresel formlar kazanan çinko oksit (3), (4), (5) malzemelerin fotokatalitik yüzeyinin küçülerek katalitik etkinliği azaltması olarak yorumlanmıştır. (1) ve (2) olarak numaralandırılan katkılı ve katkısız tüm örneklerde daha yüksek ve birbirine nispeten yakın katalitik aktiviteler görülmektedir (Tablo 6). 500 ppm katalizör kullanılarak gerçekleştirilen fotobozunma reaksiyonlarında, (3) ve (4) nolu katalizörler fotokatalitik aktivite gösterirken sadece (5) nolu katalizörler katalitik aktivite göstermemiştir.

Yapılan çalışmada öncelikle ZnO'nun tetrafenilimidazol çinko(II) ftalosiyanın ile katkılılandırılmasının fotokatalitik aktiviteye bir etkisi olup olmadığı incelenmiştir. Tablo 6 incelendiğinde 5 mg (500 ppm) katalizör kullanılarak yürütülen reaksiyonlar için ftalosiyanın ilavesinin fotobozunma yüzdesinde ve hızında önemli bir değişikliğe sebep olmadığı görülmüştür. Bu durumun muhtemel sebebi, 500 ppm katalizör konsantrasyonunun çok yüksek olması nedeniyle katalizörün katkılı ya da katkısız oluşunun fotokatalitik bozunma verimi açısından bir önemi kalmaması olarak

düşünülmüştür. Bunun üzerine daha düşük katalizör konsantrasyonunda bir farklılık oluşup oluşmadığını incelemek amacıyla katalizör miktarı 1 mg'a (100 ppm) düşürülmüştür. Düşük katalizör konsantrasyonu kullanılarak yapılan fotobozunma çalışmalarında TFI-Zn bileşiği ile katkılandırılan ZnO-TFI-Zn(1) ve ZnO-TFI-Zn (2) yapılarının katkısız hallerine oranla daha yüksek fotobozunma verimlerine sahip oldukları görülmüştür. Fotobozunma hız sabitinin hesaplanması için $\ln(C_0/C)$ 'ya karşı reaksiyon süreleri grafiğe geçirilerek grafiğin lineer olduğu aralık seçilmiştir. Bu aralıkta grafiklerin eğiminden fotokatalitik hız sabitini hesaplanmıştır (Şekil 59–Şekil 61). Rodamin B'nin fotokatalitik bozundurulması reaksiyonunun başlangıcında adsorbsiyon dengesinin sağlanması için 60 dak. karanlıkta karıştırma işlemi uygulanmıştır. Bu uygulama neticesinde serbest rodamin-B çözeltisine ait spektrofotometrik karşılığın 60 dak. sonra alınan ölçümlerde azalması ZnO yüzeyine bir miktar rodamin B'nin adsorblandığına yorumlanmıştır (Şekil 54 - Şekil 57). Tablo 6'da yüzde bozunma miktarı olarak ifade edilen kısım rodamin B'nin reaksiyon süresi sonunda elde edilen absorbansı ile başlangıçtaki absorbansları oranlanarak hesaplanmıştır. Çalışmada (4) ve (5) nolu katalizörlerin 100 ppm konsantrasyonda foto-bozundurma göstermediği ve düşük adsorbsiyon gösterdiği tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada ZnO-TFI-Zn(1)'nin fotobozunma hız sabitinin ZnO(1)'e göre daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 58).

Çalışmanın ilerleyen kısımlarında kullanılacak optimum katalizör bileşiminin belirlenmesinde fotokatalizör sentezinde kullanılan DMAE miktarı ve katalizör kütlesi parametreleri değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgular neticesinde çalışmanın bundan sonraki kısmına 100 ppm'lik ZnO-TFI-Zn örnekleri ile devam edilmesine karar verilmiştir.

4.4.2. Fotokatalitik Aktiviteye Rodamin B Derişiminin Etkisi

Fotokatalizör etkinliğine Rodamin B derişiminin etkisi 18 W UV-A ışığı altında ultra saf su ortamında incelenmiştir. Çalışmada 100 ppm fotokatalizör kullanılarak, değişen Rodamin B derişimine (1×10^{-5} , 3×10^{-5} , 5×10^{-5} , 7×10^{-5} ve 9×10^{-5}) karşılık Rodamin B bileşiğine ait 553 nm dalga boyundaki absorbans değerinin zamanla

değişimi incelenmiştir (Şekil 62). Çalışmada adsorpsiyon dengesinin kurulması için tepkime bileşenleri karanlıkta 60 dakika karıştırılmıştır.

ZnO(2) ve ZnO(3) fotokatalizörleri kullanıldığında da artan Rodamin B derişimiyle tepkime hızının düştüğü görülmektedir. Ayrıca çalışmanın diğer bölümlerinde olduğu gibi parçacık morfolojisine bağılı olarak fotobozunma hızı düşmektedir. Çalışmada fotokatalizörlerin tepkime hızlarının $ZnO(1) > ZnO(2) > ZnO(3)$ şeklinde değiştiğı, ZnO(4) ve ZnO(5) katalizörlerinin kayda değer bir fotokatalitik aktiviteye sahip olmadığı görülmüştür.

Şekil 63-65’de görüldüğü gibi artan Rodamin B derişimine bağılı olarak tepkime hızı azalmaktadır. Tepkime hızındaki bu düşüşün sebebinin, çözeltide artan rodamin B konsantrasyonunun optik geçirgenliğı düşürerek ışığın fotokatalizörle etkileşmesini engellemesi olduğu düşünülmüştür. Sonuç olarak artan boya konsantrasyonunun fotokatalitik bozunma hızını düşürdüğü görülmüştür. (Byrappa vd., 2006).

4.4.3. Fotokatalitik Aktiviteye pH Etkisi

Rodamin B bileşiğinin foto-bozundurma aktivitesi ZnO-TFI-Zn(1-5) fotokatalizörleri kullanılarak pH 3-10 aralığında ortam pH’sını ayarlama da HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Deneylerde 1 mg fotokatalizör pH’sı 3-10 aralığında ayarlanmış Rodamin B’nin 1×10^{-5} M 10 mL çözeltisine ilave edilmiş ve 18 W UV-A ışığı altında Rodamin B fotobozunmaya uğratılmıştır. Çözelti, adsorpsiyon dengesinin sağlanması için karanlıkta 60 dakika karıştırılmış ardından fotobozundurma süreci başlatılmıştır. Fotobozundurma tepkimesinin 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 ve 120 dakikalarında 1 mL örnek alınmış ve efendorf tüpüne aktarılmıştır. Tüpler 9000 rpm hızda santrifüjlenmiş ve süpernatant ayrılarak Rodamin B bileşiğinin 553 nm dalga boyundaki değişen absorbans değeri kaydedilerek analiz edilmiştir.

Şekil 66-Şekil 68’de görüldüğü gibi fotokatalitik aktivite çalışmalarında 40. dakikadan itibaren absorbans değerinde önemli bir değişiklik meydana gelmemektedir. Tepkime üzerine pH’nın etkisini ifade etmek için 40. dakikadaki absorbans değerinin

başlangıç absorbansına bölünmesiyle (A/A_0), her bir pH değeri için karşılık gelen fotobozunma etkinliği belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda ZnO-TFI-Zn(1-3) bileşikleri fotokatalitik aktivite gösterirken, ZnO-TFI-Zn(4) ve ZnO-TFI-Zn(5) bileşiklerinin tüm pH değerlerinde kayda değer bir fotokatalitik aktivite göstermediği belirlenmiştir. Bu nedenle bu türevlere ait fotobozundurma grafiklerine çalışmada yer verilmemiştir. Şekil 69 ve Tablo 8’de ZnO-TFI-Zn(1-3) bileşiklerinin fotobozundurma verimleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 72’te görüldüğü gibi ZnO-TFI-Zn(1) ve ZnO-TFI-Zn(2) bileşikleri ılıman pH aralığında (pH 4-9) birbirleri ile büyük farklılık içermeyen yüksek fotokatalitik aktivite göstermişlerdir. Fotokatalitik aktiviteye pH etkisi çalışmalarında da parçacık morfolojisine bağlı olarak ZnO-TFI-Zn(3) fotokatalitik bozundurma aktivitesinin düştüğü görülmektedir (Alberici ve Jardim, 1994).

Asidik ortam tepkimeleri: Literatürde asidik ortamda fotokatalitik tepkimeler sonucunda perhidroksil radikalının oluştuğu rapor edilmiştir (Byrappa vd., 2006). Bir seri fotokatalitik tepkimenin ilk basamağında katalizör yüzeyinde süperoksit radikali oluşmaktadır (Denklem 11). Bu tepkimenin ardından perhidroksi radikali ($\text{HOO}\cdot$) asidik ortamda süperoksit radikalının protonasyonu ile oluşmaktadır (Denklem 12). Perhidroksil radikali hidrojen peroksit oluşturacak şekilde tepkime vermekte (Denklem 13) ve hidrojen peroksitin bir elektron kazanmasıyla veya ışık etkisiyle oluşan hidroksil radikali derişimi artmaktadır (Denklem 14-16) (Reutergårdh ve Iangphasuk, 1997; Stylidi, vd., 2004). Oluşan hidroksil radikalleri rhodamin B boyasını bozmaktadır (Denklem 17) (Akpan ve Hameed, 2009).



Bazik ortam tepkimeleri: ZnO-TFI-Zn(1-3) türevlerinin oluşturduğu h^+_{VB} bazik ortamda hidroksit anyonu ile tepkimeye girerek hidroksit radikali meydana getirir (Denklem 18) (Yu vd., 2004). Meydana gelen hidroksil radikali Rodamin B nin bozunmasından sorumludur (Denklem 17).



4.4.4. Işık Şiddetinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

UV-A ışığının fotokatalitik reaksiyona etkisi farklı ışık şiddetlerinde incelenmiştir. Bu amaçla 100 ppm fotokatalizör içeren 10 ml rodamin B çözeltisinin (1×10^{-5} M) fotobozunma hızı 9, 18, 27, 36W'lık UV-A ışık kaynakları altında incelenmiştir. Çalışmada adsorpsiyon dengesinin kurulması için tepkime bileşenleri karanlıkta 60 dakika karıştırılmış daha sonra belirli aralıklara reaksiyon ortamından alınan çözelti santrifüj edilerek süpernatantın UV-Vis spektrumu alınmış ve rodamin B bileşiğine ait 553 nm dalga boyundaki absorbans değerinin zamanla değişimi incelenmiştir. Elde edilen verilerden yola çıkılarak her bir ışık şiddeti için ZnO-TFI-Zn(1), ZnO-TFI-Zn(2), ZnO-TFI-Zn(3) bileşiklerinin fotobozunma hızları hesaplanmıştır.

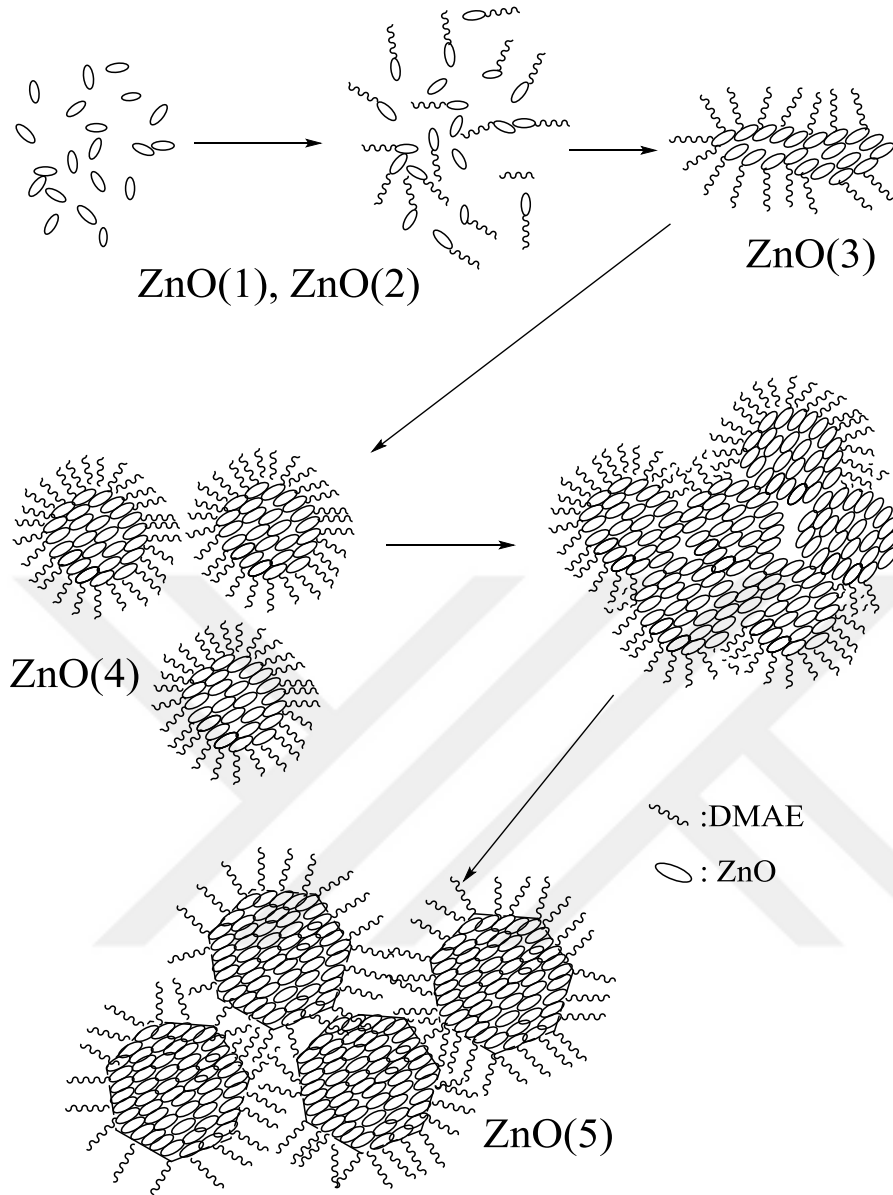
ZnO-TFI-Zn(1) ve ZnO-TFI-Zn(2) 'nin değişen ışık şiddetinin değişimi karşısında birbirine oldukça yakın özellikler göstermişlerdir. Gerek bozunma hızları, gerekse bozunma kinetiğine ait grafikler (Şekil 70–Şekil 77, Tablo 9) her iki fotokatalizöründe 9W için daha düşük fotokatalitik aktivite gösterirken 18, 27, 36W'lık UV-A ışık kaynaklarında birbirine yakın fotokatalitik aktiviteler gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum 18W'lık ışık kaynağından sonra artan ışık şiddetinin fotokatalitik aktiviteyi arttırmadığını ve bozunma süresini kısaltmadığını göstermiştir. Buna göre ZnO-TFI-Zn(1) ve ZnO-TFI-Zn(2) için ışık şiddeti açısından sınırlayıcı miktarın 18W olduğu görülmüştür. ZnO-TFI-Zn(3) fotokatalizöründe ise artan ışık şiddetinin fotokatalitik bozunma hızını arttırdığını görülmüştür. ZnO-TFI-Zn(3) 9W, 18W ve 27W'lık ışık

kaynakları altında artan fotokatalitik aktivite gösterdiği ancak 36W ışık kaynağı altında fotokatalitik aktivitenin artık artmadığı görülmüştür. Bu durum ZnO-TFI-Zn(3) için ışık kaynağı açısından sınırlayıcı ışık miktarının 27W olduğunu göstermektedir. Yine de elde edilen fotobozunma hızları (Tablo 9) incelendiğinde ZnO-TFI-Zn(3)'ün tatmin edici bir fotobozunma hızına sahip olmadığı görülmektedir.

Sonuç olarak, bu tez çalışması kapsamında hedeflenen bileşiklerin tamamı başarıyla sentezlenerek yapıları enstrümental yöntemlerle aydınlatılmıştır. Solvotermal yöntemle hazırlanan ZnO(1-5) malzemelerinin XRD karakteristikleri incelendiğinde yapıların tamamının birbirine çok yakın boyutta nano-kristalin ZnO'lardan meydana geldiği görülmüştür. Bu malzemelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, artan DMAE konsantrasyonu ile nano-kristallerin bir araya gelerek küresel formları meydana geldiği sonucuna varılmıştır.



Önerilen oluşum mekanizmasına göre $Zn(OH)_2$ 'nin hidrolizi ile oluşan ZnO partiküller çözeltideki DMAE ile etkileşerek misel yapılar meydana getirir. Elde edilen ZnO(1-5) malzemelerin SEM görüntüleri incelendiğinde başlangıçta nano boyutta oluşan (Şekil 40 ve Şekil 41) partiküllerin artan DMAE konsantrasyonuna bağlı olarak önce bir araya gelerek kümeleşme meydana getirdiği (Şekil 42) daha sonrada bu kümelerden küresel formların (Şekil 43) oluştuğu görülmektedir. Şekil 44'de görülen yüzeyi düz kesitli küresel formların, doyuma ulaşan birleşme eğilimdeki küresel yapılardan meydana geldiği düşünülmektedir. ZnO yapıların oluşumuna ait önerilen model Şekil 82'de verilmiştir (Razali vd., 2011).



Şekil 81. ZnO yapıların oluşumuna ait önerilen model

Hibrit katalizörlerin hazırlanması çalışmalarında TFI-Zn ile ZnO(1-5) malzemeleri çözelti ortamında karıştırılarak TFI-Zn'nin ZnO(1-5) malzemelere fiziksel adsorbsiyon yolu ile tutunması sağlanmıştır. Elde edilen ürünlerin XRD desenlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemesi ZnO(1-5)'in kristal yapısının korunduğunu göstermektedir. Bunun yanında malzemelerin FT-IR spektrumunda gözlenen ve TFI-Zn bileşiğinden kaynaklanan pikler hedeflenen hibrit malzemelerin oluştuğunu göstermektedir (Gorduk vd., 2018).

Hazırlanan ZnO-TFI-Zn(1-5) fotokatalizörlerinin katalitik verimleri kendi aralarında karşılaştırılmış ve artan partikül boyutunun fotokatalitik bozunma hızını ve verimini düşürdüğü görülmüştür. Öyle ki küresel formların oluştuğu ZnO-TFI-Zn(4-5) malzemelerinde fotokatalitik etkinin tamamen ortadan kalktığı görülmüştür.

Ftalosiyanın katkılı ZnO ve TiO₂ malzemelerin fotokatalitik verimlerindeki artışla ilgili olarak literatürde net bir açıklama bulunamamıştır. Elde edilen somut fotobozundurma verilerinden yola çıkıldığında TFI-Zn bileşiğinin kendi başına fotokatalitik aktivite göstermediği, ZnO partiküllerle sinerjik bir etkileşime girerek fotokatalitik verimi arttırdığı görülmüştür.

Farklı reaksiyon şartlarının fotokatalitik verime etkisini incelemek amacıyla farklı rodamin B konsantrasyonu, pH, UV-A ışık şiddeti parametrelerinin hibrit malzemelerin fotokatalitik verimine etkisi incelenmiştir. Yapılan pH çalışmalarında hazırlanan hibrit malzemelerden ZnO-TFI-Zn(4) ve ZnO-TFI-Zn(5)'in farklı pH'larda fotokatalitik etki göstermediği tespit edilmiştir. ZnO-TFI-Zn(1) ve ZnO-TFI-Zn(2)'nin fotokatalitik bozunma hızlarının önemli bir ayrım ortaya koyulamayacak şekilde genel olarak birbirine yakın olduğu görülmüştür. Her iki katalizöründe pH aralığının uç değerleri olan pH 3 ve pH 10'da fotokatalitik reaksiyon hızlarının ve dönüşüm verimlerinin belirgin biçimde düştüğü görülmüştür. Bu katalizörler için en yüksek bozunma hızları ZnO-TFI-Zn(1) için pH 5, 7 ve 9'da ZnO-TFI-Zn(2) için pH 4, 7 ve 8'de olduğu görülmüştür. ZnO-TFI-Zn(3) için elde edilen bozunma hızlarının diğer katalizörlere göre oldukça düşük ve birbirine yakın olduğu görülmüştür (Tablo 8). Esasında farklı pH'larda yapılan çalışmaların sonuçlarının ultrasafsu ile yapılan çalışmaların sonuçlarına oldukça yakın olması fotokatalitik reaksiyonların ortamın pH'ından önemli ölçüde etkilenmediği sonucunu ortaya çıkarmıştır.

Artan Rodamin B konsantrasyonunun fotokatalitik dönüşüm miktarını ve hızını nasıl değiştirdiği incelenmiş ve beklendiği gibi artan Rodamin B konsantrasyonunun hem % dönüşümü hem de fotokatalitik reaksiyon hızını belirgin biçimde düşürdüğü gözlenmiştir. Şekil 66-Şekil 68'de görüldüğü gibi artan Rodamin B derişimine bağlı olarak tepkime hızı azalmaktadır. ZnO-TFI-Zn(1) 3×10^{-5} ve 5×10^{-5} M Rodamin B

konsantrasyonlarında düşük fakat kabul edilebilir reaksiyon hızları ve dönüşüm verimlerine sahipken diğer katalizörlerin tümünde artan Rodamin B konsantrasyonunun tepkime hızını ve dönüşüm verimini önemli ölçüde düşürdüğü görülmüştür (Tablo 7). Bunun muhtemel sebebinin artan Rodamin B konsantrasyonunun optik geçirgenliği düşürmesi ve gönderilen ışığın fotokatalizörle etkileşmesini engellemesi olduğu düşünülmüştür. Sonuç olarak artan Rodamin B konsantrasyonunun fotokatalitik bozunma hızını düşürdüğü görülmüştür (Byrappa vd., 2006).

Kullanılan ışık miktarının fotokataliz hızına etkisi incelendiğinde 9W ışık kaynağına ZnO-TFI-Zn(3) bileşiğinin fotokatalitik etki göstermediği bunun dışında ZnO-TFI-Zn(1) ve ZnO-TFI-Zn(2) bileşiklerinin 18W'lık ışık kaynağına göre fotokatalitik reaksiyon hızının yarı yarıya düşmesine rağmen kabul edilebilir dönüşüm verimleri elde edildiği görülmüştür. 18W'ın üzerindeki ışık kaynaklarında ise ışık miktarındaki artışın zaten yeterince yüksek olan fotokatalitik verimi daha fazla yükseltmediği görülmüştür. Öte yandan 27 W'lık ve 36 W'lık ışık kaynaklarının ZnO-TFI-Zn(3) bileşiğinin % dönüşümlerini ve fotokatalitik reaksiyon hızlarını arttırdığı görülmüştür (Tablo 9, Şekil 70-Şekil 77).

Sonuç olarak bu tez çalışması kapsamında hazırlanan ZnO-TFI-Zn hibrit malzemelerin UV-A ışık altında yalnızca ZnO malzemeye göre daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği, elde edilen hibrit malzemenin farklı pH koşullarında kullanılabildiği ve bu malzemelerle yürütülen fotokatalitik reaksiyonlar için 9W' ıla 18W'lık ışık kaynaklarının yeterli olduğu görülmüştür. Literatür incelendiğinde bu tip hibrit malzemelerin genellikle görünür bölgede çalışabilmesinin amaçlandığı görülmektedir. Bu çalışmalarda kullanılan güçlü ışık kaynaklarına rağmen fotokatalitik reaksiyon hızlarının düşük olduğu bozunma sürelerinin nispeten yüksek oluşundan anlaşılmaktadır (Ju vd., 2016; Ma vd., 2016; Mesgari vd., 2012; Pascariu vd., 2016; Yarahmadi ve Sharifnia, 2014). Yine de bu çalışmalar çevresel açıdan zararlı organik bileşiklerin gün ışığı altında bozundurulabilmesinin araştırılması açısından oldukça önemli görülmektedir. Çalışmanın zayıf görülen yönlerinden biri de kullanılan nano ZnO hibrit katalizörlerin ekosistem içinde diğer nano partiküller gibi toksik etki gösterme potansiyelinin bulunmasıdır. Son yıllarda nano partiküllerin çevresel açıdan

yol açtığı olumsuz etkiler üzerine önemli çalışmalar yürütülmektedir (Rajput vd., 2018; Wang vd., 2016(a)). Bu bakımdan ZnO ve türevi malzemelerin reaksiyon ortamından ayrılabilmesi son derece önemlidir. Bu ayırma işinin malzemenin nano boyutta olması sebebiyle oldukça zor olması çalışmanın uygulamasında bir dezavantaj olarak görülmektedir. Nano Manyetitin (Fe_3O_4) ZnO ile kaplanması ile manyetik olarak yönlendirilebilir malzemelerin hazırlanması veya ZnO'nun çeşitli yüzeylere kaplanması ile hazırlanan katı faz mikro reaktörlerle bu sorunun üstesinden gelinebilir (Feng vd., 2018; Park vd., 2016; Rodríguez vd., 2010; Tu Le vd., 2015; Wang vd., 2016(b))



KAYNAKLAR

- Adl, A.H., Kar, P., Farsinezhad, S., Sharma, H. and Shankar, K., 2015.** Effect of sol stabilizer on the structure and electronic properties of solution-processed ZnO thin films. *RSC Advances*, 5(106), 87007–87018.
- Akçay H.T., 2012.** Trifenil İmidazol Grubu Taşıyan Yeni Periferal Tip Ftalosiyanınların Sentezi Karakterizasyonu ve Spektroskopik İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 110 s., 56.
- Akçay, H.T., Bayrak, R., Karslıoğlu, S., and Şahin, E., 2012.** Synthesis, characterization and spectroscopic studies of novel peripherally tetra-imidazole substituted phthalocyanine and its metal complexes, the computational and experimental studies of the novel phthalonitrile derivative. *Journal of Organometallic Chemistry*, 713, 1–10.
- Aksoy, S., 2006.** Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 78 s., 3-4.
- Aktürk, C., 2013.** ZnO Nano Sistemlerinin Sentezlenmesi ve Manyetik Özelliklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans (Epr) Spektroskopisi İle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 158 s., 2-8.
- Akpan, U.G., and Hameed, B.H., 2009.** Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3), 520–529.
- Albay, C., Koç, M., Altın, İ., Bayrak, R., Değirmencioğlu, İ. and Sökmen, M. 2016.** New dye sensitized photocatalysts: Copper(II)-phthalocyanine/TiO₂ nanocomposite for water remediation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 324, 117–125.
- Alberici, R.M., and Jardim, W.F., 1994.** Photocatalytic degradation of phenol and chlorinated phenols using Ag-TiO₂ in a slurry reactor. *Water Research*, 28(8), 1845–1849.
- Ali, R., Razi, S.S., Srivastava, P., and Misra, A., 2015.** Tetrasubstituted imidazole core containing ESIPT fluorescent chemodosimeter for selective detection of cyanide in different medium. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, 1236–1247.

- Alias, S.S., Ismail, A.B. and Mohamad, A.A., 2010.** Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol-gel centrifugation. *Journal of Alloys and Compounds*, 499(2), 231–237.
- Alvi M.A., Al-Ghamdi A.A. and ShaheerAkhtar M., 2017** Synthesis of ZnO nanostructures via low temperature solution process for photocatalytic degradation of rhodamine B dye. *Materials Letters*. 204, 12–15.
- Ambrožič, G., Škapin, S. D., Žigon, M. and Orel, Z. C., 2010.** The synthesis of zinc oxide nanoparticles from zinc acetylacetonate hydrate and 1-butanol or isobutanol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 346(2), 317–323.
- Ayudhya, S.K.N., Tonto P., Mekasuwandumrong O., Pavarajarn V. and Praserttham P., 2006.** Solvothermal Synthesis of ZnO with Various Aspect Ratios Using Organic Solvents, *Crystal Growth and Design*, 6, 11, 2446-2450.
- Bandyopadhyay, S., Paul, G.K., Roy, R., Sen, S.K. and Sen, S., 2002.** Study of structural and electrical properties of grain-boundary modified ZnO films prepared by sol-gel technique. *Materials Chemistry and Physics*, 74(1), 83–91.
- Bayrak, R., Albay C., Koç M., Altın İ., Değirmencioğlu İ. and Sökmen, M., 2016.** Preparation of Phthalocyanine/TiO₂ Nanocomposites for Photocatalytic Removal of Toxic Cr(VI) Ions. *Process Safety and Environment Protection*, 102, 294-302.
- Byrappa, K., Subramani, A., Ananda, S., and Rai, K., 2006.** Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO. *Bulletin of Materials*, 29(5), 433–438.
- Castanedo-Pérez, R., Jiménez-Sandoval, O., Jiménez-Sandoval, S., Márquez-Marín, J., Mendoza-Galván, A., Torres-Delgado, G. and Maldonado-Alvarez, A., 1999.** Influence of annealing temperature on the formation and characteristics of sol-gel prepared ZnO films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 17(4), 1811–1816.
- Chen, W., Chen, S., Lü, S., Yao, Y., and Xu, M., 2007.** Photocatalytic oxidation of phenol in aqueous solutions with oxygen catalyzed by supported metallophthalocyanine catalyst. *Science in China, Series B: Chemistry*, 50(3), 379–384.
- Chidawanyika, W.J.U., 2010.** Photophysicochemical Studies of d10 Metallophthalocyanines and Their Interaction with Nanoparticles, *Doktora Tezi*, Rhodes University, Grahamstown, Güney Afrika, 256 p., 128.
- Cullity, B.D., 1956.** *Elements of X-ray Diffraction* No Title. Addison-Wesley Publishing Company Inc., California.

- Çoğal, S., 2009.** Mikrodalga ve Otoklava Dayalı Farklı Kristal Yapılarında ZnO Nanoparçacıkların Sentezi ve Optik-Elektronik Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye, 124 s., 1-3.
- Demirbaş, Ü., Bayrak, R., Pişkin, M., Akçay, H.T., Durmuş, M., and Kantekin, H. (2013).** Synthesis, photophysical and photochemical properties of novel tetra substituted metal free and metallophthalocyanines bearing triazine units. *Journal of Organometallic Chemistry*, 724, 225–234.
- Dinçer, A.S., 2017.** Geçiş Metalleri ile Katkılanmış ZnO Nano Çubuk Sentezi ve I-V Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 80 s., 18.
- Esen, B., 2011** Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 83 s., 28.
- Feng, Q., Li, S., Ma, W., Fan, H., Wan, X., Lei and Y. Qin, B., 2018.** Synthesis and characterization of Fe₃O₄/ZnO-GO nanocomposites with improved photocatalytic degradation methyl orange under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 737, 197–206.
- Güy, N., 2017.** Metal Katkılı ve Kompozit ZnO Nanokatalizörlerin Geliştirilmesi ve Uygulamaları. Doktora Tezi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye, 172 s., 19-21.
- Görduk, S., Avciata, O. and Avciata, U., 2018.** Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation by non-peripherally tetra substituted phthalocyanine-TiO₂ nanocomposites. *Inorganica Chimica Acta*, 471, 137–147.
- Huang, Z., Chai, C. and Cao, B., 2007.** Temperature-Dependent Emission Shifts of Peanutlike ZnO Microrods Synthesized by a Hydrothermal Method. *Crystal Growth & Design*, 7(9), 1686–1689.
- Huang Z., Zheng B., Zhu S., Yaon Y., Ye Y., Lu W. and Chen W., 2014.** Photocatalytic activity of phthalocyanine-sensitized TiO₂-SiO₂ microparticles irradiated by visible light. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 25, 148-152.
- Ion, R., 2011.** Phthalocyanines and Some Current Applications. In Y. Yılmaz (Ed.), (pp. 190–201). Intech.
- İkizler B., 2012.** Determination of the chemical and mechanical stability of ZnO nanorods grown on different surfaces for photocatalytic applications. Doktora Tezi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye, p., 206, 60.

- Jia, Y., Yu, X., Luo, T., Jin, Z., Sun, B., Liu, J. and Huang, X., 2014.** Study on the microheterogeneity of aqueous alcohol solutions: formation mechanism of inner pores of ZnO nanostructures. *RSC Advances*, 4(22), 11124.
- Jiang, C., Zhang, W., Zou, G., Yu, W. and Qian, Y., 2005.** Precursor-Induced Hydrothermal Synthesis of Flowerlike Cupped-End Microrod Bundles of ZnO. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(4), 1361–1363.
- Johny, L.M., Nirmala Jothi, N.S., and Sagayaraj, P., 2017.** Facile Synthesis, Formation Mechanism and Optical Properties of ZnO Nanostructures. *Recent Trends in Materials Science and Applications*, 313–326.
- Ju, L., Wan, Y., Wang, X., Liang, Q., Li, Z., and Xu, S., 2016.** Efficient visible light photocatalytic activity of tetranitro substituted cobalt phthalocyanines–attapulgitite hybrid materials fabricated by ultrasonic impregnation method. *Optik*, 127(8), 4127–4130.
- Khoza, P., and Nyokong, T., 2015.** Visible light transformation of Rhodamine 6G using tetracarbazole zinc phthalocyanine when embedded in electrospun fibers and in the presence of ZnO and Ag particles. *Journal of Coordination Chemistry*, 68(7), 1117–1131.
- Kluson, P., Drobek, M., Strasak, T., Krysa, J., Karaskova, M. and Rakusan, J., 2007.** Sulphonated phthalocyanines as effective oxidation photocatalysts for visible and UV light regions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 272(1-2), 213–219.
- Kolodziejczak-Radzimska A., and Jesionowski T., 2014.** Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials*, 7, 2833-2881.
- Kuo, T., Lin, C., Kuo, C. and Huang, M.H., 2007.** Growth of Ultralong ZnO Nanowires on Silicon Substrates by Vapor Transport and Their Use as Recyclable Photocatalysts. *Chemistry of Materials*, 19(21), 5143–5147.
- Lapok, L., 2006.** Synthesis and Photocatalytic Properties of New Water-Soluble Phthalocyanines and Related Compounds, Doktora Tezi, Der Universitat Bremen, Des Fachbereichs Biologie/Chemie, Bremen, Almany, 239 p., 65.
- Li, S., Li, Y., Yang, F., Liu, Z., Gao, R. and Zhao, J., 2015.** Photocatalytic oxidation desulfurization of model diesel over phthalocyanine/La 0.8 Ce 0.2 NiO₃. *Journal of Colloid and Interface Science*, 460, 8–17.
- Liua, L., Gea, M., Liub, H., Guoa C., Wanga, Y. and Zhouc, Z., 2009.** Controlled synthesis of ZnO with adjustable morphologies from nanosheets to microspheres. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 348, 124–129.

- Lu, W., Xu, T., Wang, Y., Hu, H., Li, N., Jiang, X. and Chen, W., 2016.** Synergistic photocatalytic properties and mechanism of g-C₃N₄ coupled with zinc phthalocyanine catalyst under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 20–28.
- Luna-Flores A., M. Valenzuela A., Luna-López J. A., A. Hernández de la Luz D., Muñoz-Arenas L. C., Méndez-Hernández M. and Sosa-Sánchez J. L., 2017.** Synergetic Enhancement of the Photocatalytic Activity of TiO₂ with Visible Light by Sensitization Using a Novel Push-Pull Zinc Phthalocyanine, *International Journal of Photoenergy*, 1604753, 9-19.
- Ma, Q., Lv, X., Wang, Y. and Chen, J., 2016.** Optical and photocatalytic properties of Mn doped flower-like ZnO hierarchical structures. *Optical Materials*, 60, 86–93.
- Marais, E., Klein, R., Antunes, E., and Nyokong, T., 2007.** Photocatalysis of 4-nitrophenol using zinc phthalocyanine complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 261(1), 36–42.
- Mclaren, A., Valdes-Solis, T., Li, G., and Tsang, S. C., 2009.** Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity. *Journal of the American Chemical Society*, 131(35), 12540–12541.
- Mesgari, Z., Gharagozlou, M., Khosravi, A., and Gharanjig, K., 2012.** Spectrophotometric studies of visible light induced photocatalytic degradation of methyl orange using phthalocyanine-modified Fe-doped TiO₂ nanocrystals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 92, 148–153.
- Modibane, K.D., 2009.** Synthesis and Photophysical Properties of Antimonyl and Lead Phthalocyanines, Yüksek Lisans Tezi, Rhodes University, Grahamstown, Güney Afrika, 156 p., 38.
- Mondal, K., and Sharma IITK, A., 2014.** Nanoscience & Technology for Mankind. The National Academy of Science, ISBN: 9788190554862, pp. 36–72.
- Morkoç, H. and Özgür, Ü. 2009.** Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 978-3-527-40813-9, Chapter 1: General Properties of ZnO, 1-76.
- Nakatani, H., Motokucho, S. and Miyazaki, K., 2015.** Difference in polystyrene oxo-biodegradation behavior between copper phthalocyanine modified TiO₂ and ZnO paint photocatalyst systems. *Polymer Degradation and Stability*, 120, 1–9.
- Neelgund, G. M., Oki, A. and Luo, Z. 2014.** ZnO and cobalt phthalocyanine hybridized graphene: Efficient photocatalysts for degradation of rhodamine B. *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 257–264.

- Özbay E., 2014.** Çinko Oksit Nanopartiküllerinin Üretimi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, Türkiye, 68 s., 25.
- Park, S., Kwon, O., Kim, S., Park, S., Choi, M., Cha, M. and Jang, D., 2005.** Imidazole-Based Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Materials: Synthesis and Amplified Spontaneous Emission from a Large Single Crystal. *Journal of the American Chemical Society*, 127(28).
- Park, T. J., Pawar, R. C., Kang, S. and Lee, C. S., 2016.** Ultra-thin coating of g-C 3 N 4 on an aligned ZnO nanorod film for rapid charge separation and improved photodegradation performance. *RSC Advances*, 6(92), 89944–89952.
- Pascariu, P., Airinei, A., Olaru, N., Olaru, L. and Nica, V., 2016.** Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye using ZnO–SnO 2 electrospun ceramic nanofibers. *Ceramics International*, 42(6), 6775–6781.
- Qin, H., Li, W., Xia, Y. and He, T., 2011.** Photocatalytic Activity of Heterostructures Based on ZnO and N-Doped ZnO. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(8), 3152–3156.
- Rahman Q.I., Ahmad M., Misra S.K. and Lohani M., 2012.** Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles. *Materials Letters*, 91, 170–174.
- Rai, P., Kwak, W.-K. and Yu, Y., 2013.** Solvothermal Synthesis of ZnO Nanostructures and Their Morphology-Dependent Gas-Sensing Properties, *Applied Material and Interfaces*, 5, 3026-3032.
- Rajput, V.D., Minkina, T.M., Behal, A., Sushkova, S. N., Mandzhieva, S., Singh, R. and Movsesyan, H.S., 2018.** Effects of zinc-oxide nanoparticles on soil, plants, animals and soil organisms: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 9, 76–84.
- Razali, R., Zak, A.K., Majid, W.H.A. and Darroudi, M., 2011.** Solvothermal synthesis of microsphere ZnO nanostructures in DEA media. *Ceramics International*, 37(8), 3657–3663.
- Reutergårdh, L.B., and Iangphasuk, M., 1997.** Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: A comparison between TiO₂ and us photocatalysis. *Chemosphere*, 35(3), 585–596.
- Rodríguez, J., Paraguay-Delgado, F., López, A., Alarcón, J. and Estrada, W., 2010.** Synthesis and characterization of ZnO nanorod films for photocatalytic disinfection of contaminated water. *Thin Solid Films*, 519(2), 729–735.

- Salinas-Guzmán, R. R., Guzmán-Mar, J.L., Hinojosa-Reyes, L., Peralta-Hernández, J. M. and Hernández-Ramírez, A., 2010.** Enhancement of cyanide photocatalytic degradation using sol-gel ZnO sensitized with cobalt phthalocyanine. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 54(1), 1–7.
- Sayılkan, F., 2007** Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi. Doktora tezi. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, Türkiye, 123 s., 7.
- Sharma, D., Steen, G., Kortarik, J.P., García-Iglesias, M., Vázquez, P. and Torres, T., Huijser, A. 2013.** Impact of the anchoring ligand on electron injection and recombination dynamics at the interface of novel asymmetric push-pull zinc phthalocyanines and TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(48), 25397–25404.
- Sherwood, A.N., Nikolic. M., Humphrey, J.W. and Oleson J.P., 2009.** Greek and Roman Technology: A Sourcebook: Annotated Translations of Greek and Latin texts and documents. Taylor and Francis e-Library, ISBN: 9780415061377, 211.
- Shinohara, H., Tsaryova, O., Schnurpfeil, G. and Wöhrle, D., 2006.** Differently substituted phthalocyanines: Comparison of calculated energy levels, singlet oxygen quantum yields, photo-oxidative stabilities, photocatalytic and catalytic activities. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 184(1-2), 50–57.
- Stylidi, M., Kondarides, D.I., and Verykios, X.E., 2004.** Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(3), 189–201.
- Şenadım Tüzemen, E. 2007.** ZnO İnce Filmlerinin Eldesi ve Aygıt Üretimi İçin Parametrelerinin Optimizasyonu, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 226 p., 56.
- Tu Le, T.N., Pham, T.T., Ngo, Q.M., and Thu Vu, T.H., 2015.** Electrochemical Synthesis of ZnO Nanorods/Nanotubes/Nanopencils on Transparent Aluminium-Doped Zinc Oxide Thin Films for Photocatalytic Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(9), 6568–6575.
- Türkyılmaz Ş.Ş., Güy N. and Özacar M., 2017.** Photocatalytic efficiencies of Ni, Mn, Fe and Ag doped ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal method: The synergistic/ antagonistic effect between ZnO and metals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 341, 39–50.
- Wang, C., Lu, J., Zhou, L., Li, J., Xu, J., Li, W. and Wang, T., 2016(a).** Effects of Long-Term Exposure to Zinc Oxide Nanoparticles on Development, Zinc Metabolism and Biodistribution of Minerals (Zn, Fe, Cu, Mn) in Mice. *PLOS ONE*, 11(10), e0164434.

- Wang, J., Yang, J., Li, X., Wang, D., Wei, B., Song, H., and Fu, S., 2016(b).** Preparation and photocatalytic properties of magnetically reusable $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ core/shell nanoparticles. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 75, 66–71.
- Wang, M., Wang, J., Chen, W., Cui, Y. and Wang, L., 2006.** Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 97(2-3), 219–225.
- Wang, X., Zhang, Q., Wan, Q., Dai, G., Zhou, C., and Zou, B., 2011.** Controllable ZnO Architectures by Ethanolamine-Assisted Hydrothermal Reaction for Enhanced Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(6), 2769–2775.
- Wu, J., and Zhang, T., 2004.** Photodegradation of rhodamine B in water assisted by titania films prepared through a novel procedure. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162(1), 171–177.
- Yarahmadi, A. and Sharifnia, S., 2014.** Dye photosensitization of ZnO with metallophthalocyanines (Co, Ni and Cu) in photocatalytic conversion of greenhouse gases. *Dyes and Pigments*, 107, 140–145.
- Yi, S., Cui, J., Li, S., Zhang, L., Wang, D. and Lin, Y., 2014.** Enhanced visible-light photocatalytic activity of Fe/ZnO for rhodamine B degradation and its photogenerated charge transfer properties. *Applied Surface Science*, 319, 230–236.
- Yu, D., Cai, R. and Liu, Z., 2004.** Studies on the photodegradation of Rhodamine dyes on nanometer-sized zinc oxide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(7), 1617–1624.
- Zhang, M., Shao, C., Guo, Z., Zhang, Z., Mu, J., Zhang, P. and Liu, Y., 2011.** Highly efficient decomposition of organic dye by aqueous-solid phase transfer and in situ photocatalysis using hierarchical copper phthalocyanine hollow spheres. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3(7), 2573–2578.
- Zhao, X., Li, M. and Lou, X., 2014.** Sol–gel assisted hydrothermal synthesis of ZnO microstructures: Morphology control and photocatalytic activity. *Advanced Powder Technology*, 25(1), 372–378.

EKLER

Ek Tablo 1. ZnO(1-5) için hesaplanan birim hücre parametreleri

Numune	Kristal Yapı	hkl	d_{hkl}	FWHM (°)	Örgü Parametresi a (nm)	Örgü parametresi c(nm)	Hacim (nm ³)
ZnO(1)	Hekzagonal	101	2,477 (3)	0,181	0,3255	0,5324	48,82
ZnO(2)	Hekzagonal	101	2,478 (4)	0,163	0,3268	0,5332	49,31
ZnO(3)	Hekzagonal	101	2,471 (5)	0,168	0,3247	0,5321	48,58
ZnO(4)	Hekzagonal	101	2,465 (2)	0,193	0,3240	0,5320	48,36
ZnO(5)	Hekzagonal	101	2,462 (2)	0,199	0,3235	0,5322	48,32

Ek Tablo 2. ZnO(1-5) için hesaplanan detaylı birim hücre parametreleri

ZnO (1)					
Pik (20)	θ	θ (Radyan)	Sin θ	d (Å)	hkl
31.75	15.875	0.277071	0.273539554	2.816046	100
34.42	17.21	0.300371	0.295874773	2.603466	002
36.25	18.125	0.316341	0.311091141	2.476123	101
47.47	23.735	0.414254	0.402507048	1.913755	102
56.61	28.305	0.494015	0.474165043	1.62454	110
62.87	31.435	0.548644	0.521530939	1.476998	103
66.41	33.205	0.579537	0.547636243	1.406591	200
68.02	34.01	0.593586	0.559337589	1.377165	112
69.12	34.56	0.603186	0.567268949	1.35791	201

ZnO (2)					
Pik (20)	θ	θ (Radyan)	Sin θ	d (Å)	hkl
31.77	15.885	0.277246	0.273707	2.814319	100
34.46	17.23	0.30072	0.296208	2.600536	002
36.26	18.13	0.316428	0.311174	2.475463	101
47.49	23.745	0.414428	0.402667	1.912996	102
56.64	28.32	0.494277	0.474396	1.623751	110
62.89	31.445	0.548819	0.52168	1.476576	103

Ek Tablo 2 (devam)

66.44	33.22	0.579798	0.547855	1.406028	200
68.04	34.02	0.593761	0.559482	1.376809	112
69.16	34.58	0.603535	0.567556	1.357222	201

ZnO (3)					
Pik (20)	θ	θ (Radyan)	Sin θ	d (Å)	hkl
31.78	15.89	0.277333	0.273791359	2.813456	100
34.45	17.225	0.300633	0.296124841	2.601268	002
36.25	18.125	0.316341	0.311091141	2.476123	101
47.5	23.75	0.414516	0.40274669	1.912617	102
56.65	28.325	0.494365	0.474472345	1.623488	110
62.9	31.45	0.548906	0.521754297	1.476365	103
66.45	33.225	0.579886	0.547928279	1.405841	200
68.05	34.025	0.593848	0.559554586	1.376631	112
69.17	34.585	0.603622	0.567628229	1.35705	201

ZnO (4)					
Pik (20)	θ	θ (Radyan)	Sin θ	d (Å)	hkl
31.77	15.885	0.277246	0.273707	2.814319	100
34.46	17.23	0.30072	0.296208	2.600536	002
36.25	18.125	0.316341	0.311091	2.476123	101
47.51	23.755	0.414603	0.402827	1.912237	102
56.67	28.335	0.494539	0.474626	1.622962	110
62.91	31.455	0.548993	0.521829	1.476155	103
66.46	33.23	0.579973	0.548001	1.405654	200
68.06	34.03	0.593936	0.559627	1.376453	112
69.18	34.59	0.603709	0.5677	1.356878	201

ZnO (5)					
Pik (20)	θ	θ (Radyan)	Sin θ	d (Å)	hkl
31.79	15.895	0.27742	0.27387529	2.812594	100
34.48	17.24	0.300895	0.296374888	2.599073	002
36.29	18.145	0.31669	0.311422867	2.473486	101
47.53	23.765	0.414777	0.402986304	1.911479	102
56.67	28.335	0.494539	0.474625974	1.622962	110
62.92	31.46	0.549081	0.521903182	1.475944	103

Ek Tablo 2 (devam)

66.47	33.235	0.58006	0.548074272	1.405466	200
68.06	34.03	0.593936	0.55962691	1.376453	112
69.19	34.595	0.603797	0.567771911	1.356707	201

Ek Tablo 3. ZnO-TFI-Zn(1-5) için hesaplanan birim hücre parametreleri.

Numune	Kristal Yapı	hkl	d_{hkl}	FWHM (°)	Örgü Parametresi a (nm)	Örgü parametresi c (nm)	Hacim (nm ³)
ZnO-TFI-Zn(1)	Hekzagonal	001	2,477 (3)	0,173	0,3254	0,5328	46,14
ZnO-TFI-Zn(2)	Hekzagonal	101	2,478 (4)	0,154	0,3264	0,5330	46,15
ZnO-TFI-Zn(3)	Hekzagonal	101	2,471 (5)	0,157	0,3249	0,5327	48,69
ZnO-TFI-Zn(4)	Hekzagonal	101	2,465 (2)	0,182	0,3245	0,5326	48,56
ZnO-TFI-Zn(5)	Hekzagonal	101	2,462 (2)	0,226	0,3237	0,5327	48,33

Ek Tablo 4. ZnO-TFI-Zn(1-5) için hesaplanan detaylı birim hücre parametreleri

ZnO-TFI-Zn(1)					
Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)
31,77	31,77	31,77	31,77	31,77	31,77
34,45	34,45	34,45	34,45	34,45	34,45
36,27	36,27	36,27	36,27	36,27	36,27
47,55	47,55	47,55	47,55	47,55	47,55
56,64	56,64	56,64	56,64	56,64	56,64
62,9	62,9	62,9	62,9	62,9	62,9
66,49	66,49	66,49	66,49	66,49	66,49
68,03	68,03	68,03	68,03	68,03	68,03
69,15	69,15	69,15	69,15	69,15	69,15

ZnO-TFI-Zn(2)					
Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)
31,78	31,78	31,78	31,78	31,78	31,78
34,48	34,48	34,48	34,48	34,48	34,48
36,22	36,22	36,22	36,22	36,22	36,22

Ek Tablo 4 (devam)

47,55	47,55	47,55	47,55	47,55	47,55
56,62	56,62	56,62	56,62	56,62	56,62
62,95	62,95	62,95	62,95	62,95	62,95
66,41	66,41	66,41	66,41	66,41	66,41
68,03	68,03	68,03	68,03	68,03	68,03
69,16	69,16	69,16	69,16	69,16	69,16

ZnO-TFI-Zn(3)					
Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)
31,79	31,79	31,79	31,79	31,79	31,79
34,49	34,49	34,49	34,49	34,49	34,49
36,24	36,24	36,24	36,24	36,24	36,24
47,58	47,58	47,58	47,58	47,58	47,58
56,61	56,61	56,61	56,61	56,61	56,61
62,95	62,95	62,95	62,95	62,95	62,95
66,4	66,4	66,4	66,4	66,4	66,4
68,09	68,09	68,09	68,09	68,09	68,09
69,11	69,11	69,11	69,11	69,11	69,11

ZnO-TFI-Zn(4)					
Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)
31,76	31,76	31,76	31,76	31,76	31,76
34,41	34,41	34,41	34,41	34,41	34,41
36,3	36,3	36,3	36,3	36,3	36,3
47,49	47,49	47,49	47,49	47,49	47,49
56,61	56,61	56,61	56,61	56,61	56,61
62,83	62,83	62,83	62,83	62,83	62,83
66,4	66,4	66,4	66,4	66,4	66,4
68,09	68,09	68,09	68,09	68,09	68,09
69,11	69,11	69,11	69,11	69,11	69,11

ZnO-TFI-Zn(5)					
Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)	Pik (20)
31,85	31,85	31,85	31,85	31,85	31,85
34,41	34,41	34,41	34,41	34,41	34,41
36,29	36,29	36,29	36,29	36,29	36,29

Ek Tablo 4 (devam)

47,55	47,55	47,55	47,55	47,55	47,55
56,52	56,52	56,52	56,52	56,52	56,52
62,77	62,77	62,77	62,77	62,77	62,77
66,45	66,45	66,45	66,45	66,45	66,45
68,09	68,09	68,09	68,09	68,09	68,09
69,19	69,19	69,19	69,19	69,19	69,19



ÖZGEÇMİŞ

Hanife TURAN, 06/10/1988 tarihinde Rize’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul’da Alyatçeşme İlköğretim Okulunda ve İdealtepe Hasan Şadoğlu Lisesinde tamamladı. 2012 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nden mezun oldu. 2015 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans eğitime başladı. 2017 yılında özel bir eğitim kurumunda öğretmen olarak göreve başladı. Halen aynı kurumda öğretmenlik görevine devam etmektedir.

