

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**ZnS/g-C₃N₄ NANO-HETEROYAPILARIN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK
UYGULAMALARI**

Bilge DOĞAN

Danışman: Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**ERZİNCAN
2024**

Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

Doktora Tezi

ZnS/g-C₃N₄ NANO-HETEROYAPILARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI

Bilge DOĞAN

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

Bu çalışmada g-C₃N₄, ZnS nanopartikülleri ve ZnS/g-C₃N₄ nanokompoziti sentezlendi ve sentezlenen bu numuneler görünür ışık altında sulu çözeltideki rodamin B, diklofenak ve trimetoprim kirleticilerinin fotodegradasyonu için fotokatalizör olarak kullanıldı. g-C₃N₄, ZnS nanopartikülleri ve ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitinin yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal özellikleri XRD, FTIR, SEM-EDX, TEM, UV-DRS, PL, EIS ve BET teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Saf ZnS ve g-C₃N₄ ile karşılaştırıldığında, ZnS/g-C₃N₄ nanokompoziti, fotojenlenmiş elektron iletiminin artması yoluyla arayüzünde fotojenlenmiş boşluk-elektron rekombinasyon oranının azalması nedeniyle rodamin B, diklofenak ve trimetoprim kirleticilerinin fotodegradasyonu için son derece yüksek fotokatalitik aktivite sergiledi. Ayrıca pH, katalizör dozajı ve farklı su kaynaklarının nanokompozitin fotokatalitik performansına etkisi detaylı olarak incelendi. Radikal temizleyici çalışmaları, süperoksit radikallerinin tüm kirleticilerin fotodegradasyonunda ana rol oynadığını, boşlukların ise ikincil türler olarak hareket ettiğini gösterdi. Deneylerden elde edilen verilere göre kirleticilerin fotodegradasyonu için makul bir mekanizma önerildi. Ayrıca kinetik çalışmalar, yalancı birinci dereceden kinetik modelin elde edilen deneysel sonuçlara iyi uyum sağladığını tespit etti ve bu model kullanılarak reaksiyon hız sabitleri hesaplandı. ZnS/g-C₃N₄ nanokompoziti, dört döngüden sonra rodamin B, diklofenak ve trimetoprim kirleticilerinin fotodegradasyonu için mükemmel yeniden kullanılabilirlik ve stabilite gösterdi.

2024, 86 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Diklofenak, Fotokataliz, g-C₃N₄, Nanokompozit, Rodamin B, Trimetoprim, ZnS nanoparçacık

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS OF ZnS/g-C₃N₄ NANO-HETEROSTRUCTURES

Bilge DOĞAN

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

In this study, g-C₃N₄, ZnS nanoparticles, and ZnS/g-C₃N₄ nanocomposite were fabricated and these synthesized samples were used as photocatalysts for photodegradation of rhodamine B, diclofenac, and trimethoprim contaminants in aqueous solution under visible light irradiation. The structural, morphological, and electrochemical features of g-C₃N₄, ZnS nanoparticles, and ZnS/g-C₃N₄ nanocomposite were characterized by using XRD, FTIR, SEM-EDX, TEM, UV-DRS, PL, EIS and BET techniques. Compared to pure ZnS and g-C₃N₄, the ZnS/g-C₃N₄ nanocomposite exhibited extremely high photocatalytic activity for the photodegradation of rhodamine B, diclofenac and trimethoprim contaminants due to the decrease of photogenerated hole-electron recombination rate via increases of the photogenerated electron transmission at its interface. Furthermore, the effects of pH, catalyst dosage, and different water sources on the photocatalytic performance of nanocomposite were investigated in detail. The radical scavenger studies indicated that superoxide radicals played a main role in the photodegradation of all contaminants whereas the holes acted as secondary species. According to the obtained data from experiments, a plausible mechanism was proposed for the photodegradation of contaminants. In addition, the kinetic studies showed that the pseudo-first-order kinetic model was determined to fit well the obtained experimental results, and reaction rate constants were calculated using this model. The ZnS/g-C₃N₄ nanocomposite demonstrated excellent reusability and stability for photodegradation of rhodamine B, diclofenac, and trimethoprim contaminants after four times cycle.

2024, 86 Pages

Keywords: Diclofenac, g-C₃N₄, Nanocomposite, Photocatalysis, Rhodamine B, Trimethoprim, ZnS nanoparticle

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca bilgileri, tecrübeleri ile daima yanımda ve yol göstericim olan çok değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR'a bu süreçte göstermiş olduğu sabrından ve başarılı olacağıma olan güveninden dolayı sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca akademik hayatın içindeki tecrübelerini manevi olarak benimle paylaşan sayın Prof. Dr. Sema ÇAĞLAR hocama da sonsuz teşekkür ederim.

Tezin yapılması ve geliştirilmesi hususunda yapmış oldukları katkılardan dolayı tez izleme komitesindeki kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK'a ve sayın Doç. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR'a, tez yazım sürecinde sağlamış olduğu desteklerden dolayı sayın Dr. Öğr. Üyesi Agah Oktay ÖZDEMİR hocama, laboratuvar çalışmalarım sırasında manevi desteğinden dolayı sayın Doç. Dr. Eda KELEŞ GÜNER hocama ve çalışmalarımı daha kolay sürdürebilmem için her türlü ortamı ve imkânı sağlamış olan Kimya Bölümü öğretim üyesi hocalarıma çok teşekkür ederim.

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi YÖK 100/2000 “Mikro ve Nanoteknoloji” öncelikli alanlar doktora burs programı tarafından desteklenen tez çalışmamdan dolayı Yükseköğretim Kurulu'na teşekkür ederim.

Doktora sürecim boyunca TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB) 2211-Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı kapsamında sağladıkları burstan dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Ayrıca doktoramın belli süreçlerinde TÜBİTAK ARDEB-1001 projelerinde bursiyer olarak yer almamı sağlayan sayın Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK ve sayın Prof. Dr. Salih DOĞAN hocalarıma da teşekkür ederim.

Son olarak, lisansüstü eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle daima yanımda olan ve bana olan inancını hiçbir zaman kaybetmeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bilge DOĞAN

Haziran, 2024

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	x
SİMGELER ve KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Rodamin B' nin Fotodegradasyonu.....	5
2.2. Trimetoprim'in Fotodegradasyonu	6
2.3. Diklofenak' ın Fotodegradasyonu	9
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	12
3.1. Materyal	12
3.2. Yöntem.....	12
3.2.1. ZnS Nanoparçacık sentezi.....	12
3.2.2. g-C ₃ N ₄ sentezi	12
3.2.3. ZnS/g-C ₃ N ₄ nanokompozit sentezi	12
3.2.4. Fotokatalitik aktivite çalışmaları.....	13
3.2.5. Elektrokimyasal ölçümler	14
3.2.6. HPLC çalışmaları	14
3.2.7. Bilimsel atık suyun hazırlanması	15
3.2.8. Karakterizasyon ve analiz	15
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	17
4.1. 1. Bölüm	17
4.1.1. Numunelerin XRD verilerinin değerlendirilmesi.....	17
4.1.2. Numunelerin FTIR verilerinin değerlendirilmesi	20
4.1.3. Numunelerin XPS Verilerinin Değerlendirilmesi	21
4.1.4. Numunelerin SEM-EDX verilerinin değerlendirilmesi	24
4.1.5. Numunelerin TEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi.....	29

4.1.6. Numunelerin Yüzey Alanı Ölçümleri	33
4.1.7. Numunelerin UV-görünür Dağınık Yansıma Spektrumları	36
4.1.8. Numunelerin fotoluminesans (PL) spektrumları	37
4.1.9. Trimetoprimin fotokatalitik bozunma aktiviteleri	38
4.1.10. Diklofenakın fotokatalitik bozunma aktiviteleri	46
4.1.11. Fotokatalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği	54
4.1.12. Fotokatalitik bozunma mekanizması	58
4.1.13. Elektrokimyasal karakterizasyon	59
4.2. 2. Bölüm	61
4.2.1. Numunelerin Fotokatalitik Aktivitelerinin Ölçümü	61
4.2.2. Numunelerin SEM-EDX analizi	62
4.2.3. Rodamin B'nin fotokatalitik bozunması	64
5. SONUÇLAR	73
KAYNAKLAR	76

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. ZnS ve CdS nanoparçacıklarının şematik bant yapısı (Soltani vd., 2012).....	4
Şekil 2.1. Rodamin B	5
Şekil 2.2. Trimethoprim	6
Şekil 2.3. Çevrede bulunan ilaçların muhtemel kaynakları ve süreçleri (Quadra, vd., 2017).....	7
Şekil 2.4. Diklofenak.....	9
Şekil 4.1. (a) g-C ₃ N ₄ , (b) ZnS nanoparçacık ve (c) ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 nanokompozitinin XRD spektrumları	17
Şekil 4.2. (a) ZnS nanoparçacık, (b) g-C ₃ N ₄ ve (c) ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 nanokompozitinin FTIR spektrumları	20
Şekil 4.3. ZnS/g-C ₃ N ₄ nanokompozitinin, ZnS nanoparçacıklarının ve g-C ₃ N ₄ 'ün (a) C1s, (b) N1s, (c) Zn2p ve (d) S2p'deki XPS spektrumları	22
Şekil 4.4. g-C ₃ N ₄ 'ün SEM görüntüleri.....	24
Şekil 4.5. g-C ₃ N ₄ 'ün EDX spektrumu.....	24
Şekil 4.6. ZnS nanoparçacıklarının SEM görüntüleri	25
Şekil 4.7. ZnS nanoparçacıklarının EDX spektrumu	25
Şekil 4.8. ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 nanokompozitinin SEM görüntüleri	26
Şekil 4.9. ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 nanokompozitinin EDX spektrumu.....	27
Şekil 4.10. ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 nanokompozitinin elementel haritalama görüntüleri.....	28
Şekil 4.11. g-C ₃ N ₄ 'ün TEM görüntüleri	30
Şekil 4.12. ZnS nanoparçacıklarının TEM görüntüleri.....	31
Şekil 4.13. ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 nanokompozitinin TEM görüntüleri.....	32
Şekil 4.14. Numunelerin N ₂ adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi.....	33
Şekil 4.15. Numunelerin gözenek yarıçap dağılım eğrileri.....	34
Şekil 4.16. a) g-C ₃ N ₄ , b) ZnS nanoparçacık, c) ZnS/g-C ₃ N ₄ nanokompozite ait tauc Eg grafikleri ve d) Numunelerin absorpsiyon spektrumları	36
Şekil 4.17. ZnS nanoparçacık, g-C ₃ N ₄ ve ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 nanokompozitinin Fotoluminesans (PL) spektrumları	37

Şekil 4.18. 5 mg/L derişimli TMP'nin ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 nanokompoziti varlığında farklı katalizör dozajlarında bozunmasına ait HPLC kromatogramları a) 0,4 gL ⁻¹ , b) 1 gL ⁻¹ , c) 1,4 gL ⁻¹ ve d) 2 gL ⁻¹	39
Şekil 4.19. 5 mg/L derişimli TMP'nin ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 nanokompoziti varlığında farklı katalizör dozajlarında bozunmasına ait a) Fotokatalitik bozunması b) Yalancı birinci derece kinetik grafikleri.....	39
Şekil 4.20. 5 mg/L derişimli TMP'in ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 nanokompoziti varlığında 1 gL ⁻¹ katalizör dozajında bozunmasına ait HPLC kromatogramları a) Atık su, b) Çeşme suyu	41
Şekil 4.21. TMP'nin oda sıcaklığında 1 gL ⁻¹ ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 varlığında a) saf su, atık su ve çeşme suyunun bozunması üzerine etkisi b) saf su, atık su ve çeşme suyunu bozunması üzerine etkisinin Yalancı birinci derece kinetiği (TMP nin başlangıç konsantrasyonu: 5 mgL ⁻¹ , 25 mL).....	42
Şekil 4.22. TMP'nin oda sıcaklığında 1gL ⁻¹ ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 varlığında bozunması üzerine a) pH=3 b) pH=7 c) pH=9 etkisine ait HPLC kromatogramları (TMP nin başlangıç konsantrasyonu: 5 mgL ⁻¹ , 25 mL)	43
Şekil 4.23. TMP'nin oda sıcaklığında 1 gL ⁻¹ ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 varlığında bozunması üzerine a) pH ın etkisi b) pH etkisinin Yalancı birinci derece kinetiği (TMP nin başlangıç konsantrasyonu: 5 mgL ⁻¹ , 25 mL).....	44
Şekil 4.24. TMP'nin oda sıcaklığında fotoliz, 1 gL ⁻¹ katalizör dozajında ZnS, g-C ₃ N ₄ ve ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 varlığında a) Fotokatalitik bozunması b) Yalancı birinci derece kinetik grafikleri	45
Şekil 4.25. 5 mg/L derişimli DFC'nin ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 nanokompoziti varlığında farklı katalizör dozajlarında bozunmasına ait HPLC kromatogramı a) 0,4 gL ⁻¹ , b) 1 gL ⁻¹ , c) 1,4 gL ⁻¹ ve d) 2 gL ⁻¹	47
Şekil 4.26. 5 mg/L derişimli DFC'nin ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 nanokompoziti varlığında farklı katalizör dozajlarında bozunmasına ait a) Fotokatalitik bozunması b) Yalancı birinci derece kinetik grafikleri.....	48
Şekil 4.27. 5 mg/L derişimli DFC'nin ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 nanokompoziti varlığında 2 gL ⁻¹ katalizör dozajında bozunmasına ait HPLC kromatogramları a) Atık su, b) Çeşme suyu	49

Şekil 4.28. DFC'nin oda sıcaklığında 2 gL^{-1} ZnS/g- C_3N_4 1:1 varlığında a) saf su, atık su ve çeşme suyunun bozunması üzerine etkisi b) saf su, atık su ve çeşme suyunu bozunması üzerine etkisinin Yalancı birinci derece kinetiği (DFC'nin başlangıç konsantrasyonu: 5 mgL^{-1} , 25 mL).....	50
Şekil 4.29. DFC'nin oda sıcaklığında 2 gL^{-1} ZnS/g- C_3N_4 1:1 varlığında bozunması üzerine a) pH=3 b) pH=7 c) pH=9 etkisine ait HPLC kromatogramları (DFC'nin başlangıç konsantrasyonu: 5 mgL^{-1} , 25 mL)	51
Şekil 4.30. DFC'nin oda sıcaklığında 2 gL^{-1} ZnS/g- C_3N_4 1:1 varlığında bozunması üzerine a) pH ın etkisi b) pH etkisinin Yalancı birinci derece kinetiği (DFC'nin başlangıç konsantrasyonu: 5 mgL^{-1} , 25 mL).....	52
Şekil 4.31. DFC'nin oda sıcaklığında fotoliz, 2 gL^{-1} katalizör dozajında ZnS, g- C_3N_4 ve ZnS/g- C_3N_4 1:1 varlığında a) Fotokatalitik bozunması b) Yalancı birinci derece kinetik grafikleri	54
Şekil 4.32. Görünür ışık altında DFC ve TMP'nin fotobozunmasından sonra fotokatalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği	55
Şekil 4.33. Fotobozunmadan sonra ZnS/g- C_3N_4 1:1 fotokatalizörünün SEM görüntüsü	56
Şekil 4.34. Fotobozunmadan sonra ZnS/g- C_3N_4 1:1 fotokatalizörünün FTIR spektrumu	57
Şekil 4.35. Fotobozunmadan sonra ZnS/g- C_3N_4 fotokatalizörünün XRD spektrumu	57
Şekil 4.36. Görünür ışık ışınlaması altında 1:1 oranında hazırlanan ZnS/g- C_3N_4 üzerinde DFC ve TMP'nin bozunması boyunca reaktif türün tutulma deneyleri.....	58
Şekil 4.37. FTO üzerine kaplanmış saf g- C_3N_4 , saf ZnS nanoparçacıklarının ve ZnS/g- C_3N_4 1:1 nanokompozitinin görünür ışık altında açık/kapalı fotoakım spektrumu	59
Şekil 4.38. FTO üzerine kaplanmış saf g- C_3N_4 , saf ZnS nanoparçacıklarının ve ZnS/g- C_3N_4 1:1 nanokompozitinin elektrokimyasal empedans spektrumu	60
Şekil 4.39. ZnS/g- C_3N_4 1:2 nanokompozitinin SEM görüntüleri	63
Şekil 4.40. ZnS/g- C_3N_4 2:1 nanokompozitinin SEM görüntüleri	63
Şekil 4.41. Saf ZnS nanoparçacıklarının, saf g- C_3N_4 'ün, ZnS/g- C_3N_4 1:2, ZnS/g- C_3N_4 1:1 ve ZnS/g- C_3N_4 2:1 nanokompozitlerinin elementel EDX spektrumları ve atomik % değerleri	64

Şekil 4.42. ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:2; 1:1 ve 2:1 oranlarında ki fotokatalizör varlığında farklı katalizör dozajlarının ve konsantrasyonun RhB'nin bozunması üzerine etkisi	65
Şekil 4.43. 5 mgL ⁻¹ konsantrasyonuna sahip Rodamin B'nin fotobozunma öncesi ve sonrası.....	66
Şekil 4.44. RhB'nin oda sıcaklığında fotoliz, 2 gL ⁻¹ katalizör dozajında ZnS, g-C ₃ N ₄ ve ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:2; 1:1 ve 2:1 oranları varlığında a) Fotokatalitik bozunması b) Yalancı birinci derece kinetik grafikleri.....	67
Şekil 4.45. RhB'nin oda sıcaklığında 2 gL ⁻¹ ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 varlığında a) saf su, atık su ve çeşme suyunun bozunması üzerine etkisi b) saf su, atık su ve çeşme suyunu bozunması üzerine etkisinin Yalancı birinci derece kinetiği (RhB'nin başlangıç konsantrasyonu: 5 mgL ⁻¹ , 25 mL).....	68
Şekil 4.46. RhB'nin oda sıcaklığında 2 gL ⁻¹ ZnS/g-C ₃ N ₄ 1:1 varlığında bozunması üzerine a) pH ın etkisi b) pH etkisinin Yalancı birinci derece kinetiği (RhB'nin başlangıç konsantrasyonu: 5 mgL ⁻¹ , 25 mL).....	69
Şekil 4.47. Görünür ışık ışınlaması altında belli oranlarda hazırlanan ZnS/g-C ₃ N ₄ üzerinde RhB nin bozunması boyunca reaktif türün tutulma deneyi	71
Şekil 4.48. Görünür ışık altında RhB' fotobozunmasında kullanılan fotokatalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği.....	72

TABLolar LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. Numunelerin bazı yüzey alanı ve dokusal parametreleri.....	34
Tablo 4.2. Görünür ışık (420 nm) altında katalizör miktarına bağlı olarak TMP'nin bozunması için görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2).....	40
Tablo 4.3. Görünür ışık (420 nm) altında TMP'nin bozunması üzerine saf su, atık su ve çeşme suyunun etkisinin görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2).....	42
Tablo 4.4. Görünür ışık (420 nm) altında TMP'nin bozunması üzerine pH'ın etkisinin görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2).....	45
Tablo 4.5. Görünür ışık (420 nm) altında TMP'nin bozunması üzerine fotoliz, ZnS, g-C ₃ N ₄ ve ZnS/g-C ₃ N ₄ katalizörlerinin etkisinin görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2).....	46
Tablo 4.6. Görünür ışık (420 nm) altında katalizör miktarına bağlı olarak DFC'nin bozunması için görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2).....	48
Tablo 4.7. Görünür ışık (420 nm) altında DFC'nin bozunması üzerine saf su, atık su ve çeşme suyunun etkisinin görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2).....	50
Tablo 4.8. Görünür ışık (420 nm) altında DFC'nin bozunması üzerine pH'ın etkisinin görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2).....	53
Tablo 4.9. Görünür ışık (420 nm) altında DFC'nin bozunması üzerine fotoliz, ZnS, g-C ₃ N ₄ ve ZnS/g-C ₃ N ₄ katalizörlerinin etkisinin görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2).....	54
Tablo 4.10. Görünür ışık (420 nm) altında ZnS, g-C ₃ N ₄ ve ZnS/g-C ₃ N ₄ nanokompozitlerin oranlarına bağlı olarak RhB'nin bozunması için görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2).....	68

Tablo 4.11. Görünür ışık (420 nm) altında RhB'nin bozunması üzerine saf su, atık su ve çeşme suyunun etkisinin görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2).....	69
Tablo 4.12. Görünür ışık (420 nm) altında RhB'nin bozunması üzerine pH'ın etkisinin görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2)	70



SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

$\text{\AA}$	Angstrom
C_o	Işınlamadan Önce Kirleticinin Başlangıç Konsantrasyonu
C_t	İlgili Işınlama Zamanında Kirleticinin Konsantrasyonu
D	Difüzyon Katsayısı
E_g	Enerji Bandı Boşluğu
eV	Elektron Volt
$k_{gör}$	Yalancı Birinci Dereceden Görünen Hız Sabiti
t	Işınlama Süresi
v	Potansiyel Tarama Hızı

Kısaltmalar

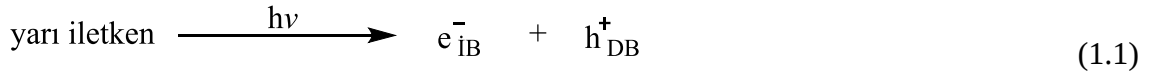
DFC	Diklofenak
EDTA	Etilendiamin tetraasetik asit
EG	Etilen glikol
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FTO	Florin Katkılı Kalay Oksit
LA	L-askorbik asit
PL	Fotoluminesans Spektroskopisi
RhB	Rodamin B
SEM-EDX	Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi
TBA	tert-Bütil alkol
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TMP	Trimethoprim
UV-DRS	UV-vis Dağınık Yansıma Spektroskopisi
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	Toz X-ışını Kırınımı

1. GİRİŞ

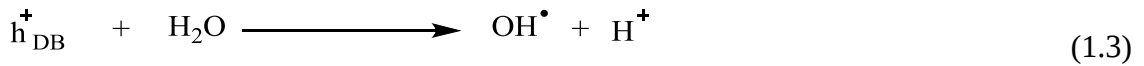
Endüstriyel atıkların doğrudan su kütlelerine boşaltılması, pestisitlerin, gübrelerin, boyalar, bifeniller gibi organik bileşiklerin, antibiyotikler gibi farmasötik artıkların aşırı kullanımı, su ekosistemindeki organizmaların yanı sıra insanlar için mevcut tatlı su miktarını ciddi şekilde azaltmıştır (Janani vd., 2021). Bu nedenle, atık sudaki boya ve ilaç gibi kirleticilerin uzaklaştırılması için adsorpsiyon, pıhtılaşma, flokülasyon, ozonlama, çökeltme, ultra sonikasyon, biyoremediasyon, oksidasyon, membran filtrasyonu ve fotokataliz gibi çok sayıda kimyasal, fiziksel, biyolojik, ileri ve birleşik teknikler geliştirilmiştir (Caglar vd., 2021). Kirli suyun arıtılması için kullanılan çeşitli teknikler arasında, yarı iletken malzemelerle fotokataliz, kirleticilerin sudan uzaklaştırılması için yaygın olarak kabul edilen ucuz ve verimli bir yöntem olduğunu kanıtlamaktadır (Janani vd., 2021). Fotokatalitik teknikte, yük taşıyıcıları olarak boşluk-elektron çiftleri, yarı iletkenlerin uygun enerji ışığı ile fotokatalist olarak maruz bırakılmasının bir sonucu olarak üretilir ve reaktif oksijen üretmek için çözünmüş gaz halindeki oksijen ve çözücü su molekülleri süper oksit ve hidroksil radikalleri gibi türler ile bir dizi indirgeme ve oksidasyon reaksiyonlarını başlatır (Irfan,2019; Dror, 2020).

Fotokatalizör kullanımı homojen ve heterojen süreç olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Homojen fotokatalitik işlemlerde foton ve termal koşullar altında, metal iyon komplekslerinin daha yüksek oksidasyon durumu ile hidroksil radikalleri üretilir ve bu hidroksil radikalleri organik madde ile reaksiyona girerek kirleticilerin oksidasyonunu sağlar (Yakar, 2020). Heterojen fotokataliz de ise yüksek derecede reaktif geçici türleri ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, $\bullet\text{HO}_2$) oluşturarak, uygun bir dalga boyunun ışığı ile ışınlanmış yarı iletken katalizörün kullanılması ile organik safsızlıkların mineralizasyonunu içerir (Göl, 2021). Heterojen fotokatalizde etkili olan yarı iletken fotokatalizörlerde “Band Teorisi” olarak adlandırılan elektronik geçişler bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak açıklamaktadır. İletken maddelerde valans bandı ve iletkenlik bandı örtüşürken, yalıtkanlarda ise durum tam tersidir ve iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Bant aralığının oldukça büyük olması, valans bandından iletkenlik bandına elektron geçişini engeller ve iletkenlik sağlanamaz. Yarı iletkenlerde ise bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha küçüktür ve valans bandı (VB) elektronlarla dolu iken, iletkenlik bandında (CB) boşluklar vardır. Band teorisine göre

yarı iletkenlerde düşük enerjili band ve yüksek enerjili band olarak ifade edilen yasak geçişler bulunur. Bu yasak geçiş, yarı iletken yüzeyi en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton ($h\nu$) ile uyarılarak, valans (değerlik) bandındaki bir elektronun iletkenlik bandına geçmesi sağlanır. Elektronun uyarılması sonucu iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e^-_{IB}) oluşurken valans bandında ise elektron boşluğu (h^+_{DB}) oluşur “Denk. 1.1” .



Oluşan bu reaktif türler kararsız olması nedeniyle, ya bir araya gelerek yeniden birleşip kararlı yapı oluşturur ya da katalizör yüzeyindeki kirleticilerle reaksiyona girerek redoks tepkimelerine sebep olur. Bu indirgen ve yükseltgen türler sulu çözeltilerde su ve moleküler oksijenle reaksiyona girerek hidroksil radikali ($\bullet OH$) “Denk. 1.2”, hidroperoksil radikali ($HO_2\bullet$) ve süperoksit gibi ($\bullet O_2^-$) farklı yükseltgeyici reaktif türleri oluştururlar “Denk. 1.3” (Descorme, 2017).

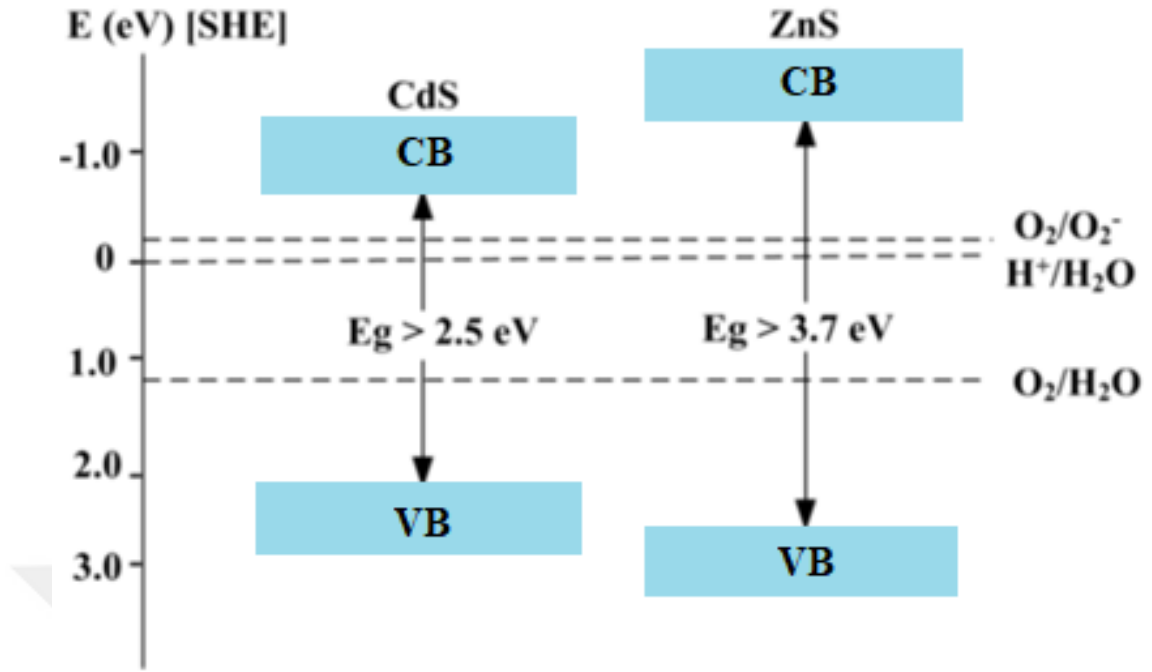


Bu redoks tepkimesine göre uyarılan elektronlar indirgen, elektron boşlukları ise yükseltgen reaktif olarak davranır ve iletkenlik bandına elektronun geçmesiyle oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, indirgeme gücünden fazladır (Linsebigler vd., 1995).

Yarı iletkenler katkılama işlemine göre n-tipi ve p-tipi yarı iletkenler olmak üzere ikiye ayrılır. Periyodik tablonun IV. Grup elementlerinden olan dört değerlikli silisyum (Si) veya germanyum (Ge) kristaline V. Grup elementlerinden biri (P, As, Sb, ...) olan beş değerlikli elementlerden biri katkılanarak kovalent bağ yapmasıyla çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olur. Bu şekilde bir atom katkılandırıldığında atomun dört elektronu kovalent bağ yaparken, besinci elektron zayıf bir bağla safsızlık atomuna bağlanır ve bağ yapamayan elektronlar da iletkenlik bandının hemen altında bir enerji seviyesine ulaşır. Donör olarak adlandırılan safsızlıklara ait elektronlar az bir enerjiyle iletkenlik bandına geçebilir ve bu durum değerlik bandında da boşluklar oluşturmaz. iletkenlik

bandındaki elektron sayısının değerlik bandındaki boşluklardan fazla olması da iletkenlikte çoğunluk taşıyıcılarının elektronlar olmasına sebep olur. Bu tür yarı iletkenler n- tipi yarı iletkenler olarak adlandırılır. Periyodik cetvelin IVA grubuna ait Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) gibi dört değerlikli yarı iletkenler III-A grubundan (Al, Ga...) gibi safsızlıklar eklenirse oluşan kovalent bağda bir elektron eksik olacaktır ve elektron geçişiyle değerlik bandının hemen üzerinde olan, bant aralığı içinde enerji seviyesi oluşturan safsızlık atomu içinde hareket edebilen taşıyıcıları boşluklar sağlar. Boşluk kristal içerisinde hareket edebilir ancak iletim bandına bir elektron çıkamaz ve boşluğun hareketi iletkenliği sağlamış olur (Şener, 2006). Bu tür yarı iletkenlere p- tipi yarı iletkenler denir.

Yarı iletken fotokataliz, etkinliği ve potansiyel olarak geniş uygulanabilirliği sayesinde toksik kimyasalların tamamen ortadan kaldırılması için potansiyel sunar. Son zamanlarda, geçiş metali sülfürleri, özellikle ZnS ve CdS, TiO₂'ye kıyasla benzersiz katalitik fonksiyonları nedeniyle yoğun bir şekilde incelenmiştir. Bu çalışmalar, ZnS nanokristallerinin (NC'ler), foto-uyarılma yoluyla hızlı elektron-boşluk çiftleri üretimi ve uyarılmış elektronların oldukça negatif indirgeme potansiyellerinin bir sonucu olarak iyi fotokatalizörler olduğunu ortaya koymuştur (Hu vd., 2005). ZnS'nin önemli bir uygulaması, organik kirleticilerin ve zehirli su kirleticilerin uzaklaştırılması yoluyla çevrenin korunmasında fotokatalist olarak kullanılmasıdır. ZnS nanomalzemeler, atık su arıtımında boyalar, p-nitrofenol ve halojenli benzen türevleri gibi organik kirleticilerin fotokatalitik bozunması için kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar, yüksek yüzey/hacim oranlarına sahip nano gözenekli malzemelerin çeşitli kataliz, çevre mühendisliği ve sensör sistemlerinde başarıyla kullanılabileceğini göstermiştir (Hu vd., 2005). ZnS, dalga boyları 380 nm'nin altında olan ışığı absorbe edebilen ~3.7 eV geniş bant aralığına sahip bir II-VI bileşik yarı iletken malzeme türüdür.

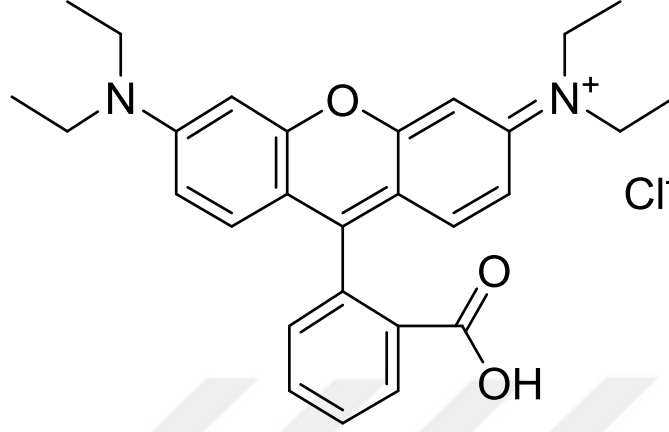


Şekil 1.1. ZnS ve CdS nanoparçacıklarının şematik bant yapısı (Soltani vd., 2012)

Genel olarak, yarı iletken malzemelerin fotokatalitik aktivitesi, yapılarından ve parçacık boyutunun en önemli faktör olduğu parçacık boyutundan güçlü bir şekilde etkilenebilir (Li vd., 2008). Nano boyutlu yarı iletkenlerin reaktivitesi, redoks potansiyellerindeki boyuta bağlı değişiklikler ve büyük yüzey-hacim oranıyla ilişkili aktif yüzey durumlarının yüksek yoğunluğu nedeniyle, yığın muadillerine göre genellikle değiştirilir veya geliştirilir. Ayrıca, yarı iletken parçacık içindeki elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonu, parçacık boyutu küçüldükçe büyük ölçüde azalır (Pouretedal, 2009; Taghvaei, 2010).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Rodamin B' nin Fotodegradasyonu

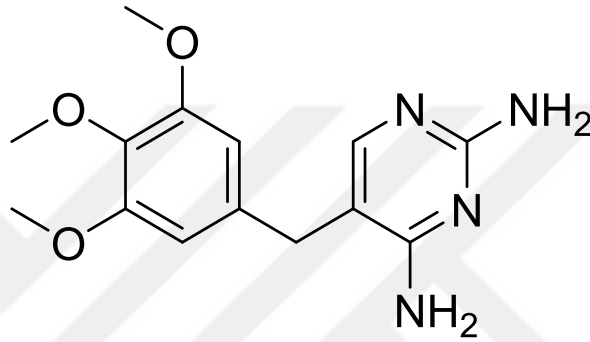


Şekil 2.1. Rodamin B

Son yıllarda, atık sudaki sağlık sorunlarına yol açan tehlikeli organik kirleticiler, önemli küresel sorunlar haline geldi (Razi ve Sheibani, 2021). Rodamine B ve metilen mavisi, tekstil, kimya, ilaç, gıda ve kozmetik endüstrilerinden yoğun bir şekilde boşaltılan ve çevresel atık sulara tehlikeli maddeler salan katyonik özelliklere sahip organik kirleticilerdir (Al-Ghouti, 2003; Fil, 2012; Sohrabian, 2023). Sonuç olarak, atık sudan zehirli kirleticileri ortadan kaldırmanın etkili bir yolunun bulunması önemli bir konu haline geldi. Yarı iletken fotokatalizörlerle ayrıştırmanın, geleneksel fiziksel, biyolojik ve kimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında yeşil, uygun maliyetli ve verimli bir teknik olduğu ortaya çıkmıştır (Qadri, 2009; He, 2010; Zhou, 2010; Xiong, 2013; Ajmal, 2014). Birkaç çalışma, oksit bazlı, sülfid bazlı ve nitrür bazlı malzemeler gibi çeşitli fotokatalizör tiplerini bildirmiştir (Ahadi, 2019; Kong, 2021; Nami, 2021; Alirezazadeh, 2022; Jalali, 2022). Metal sülfürler, nispeten dar bant boşlukları ve Vis-ışık absorpsiyonuna büyük tepkileri nedeniyle uygun fotokatalitik performans sergilemiştir (Amin, 2014; Alimohammadi, 2023). Farklı sülfid bazlı yarı iletkenler arasında, kadmiyum sülfid (CdS), 2.4 eV'lik dar bant aralığı nedeniyle Vis-ışık'a maruz kalma ile aktive edilen ve kolay ışıkla uyarılma sağlayan bir fotokatalizör olarak tanımlanmıştır (Amin, 2014; Rao, 2019). Bununla birlikte, saf CdS'nin kapsamlı uygulamaları, elektron boşluklarının ve fotokorozyonun kolaylaştırılmış rekombinasyonu nedeniyle, uygunsuz fotokatalitik aktivite ve stabiliteye yol açarak durdurulmuştur (Zhang, 2010; Gao, 2012;

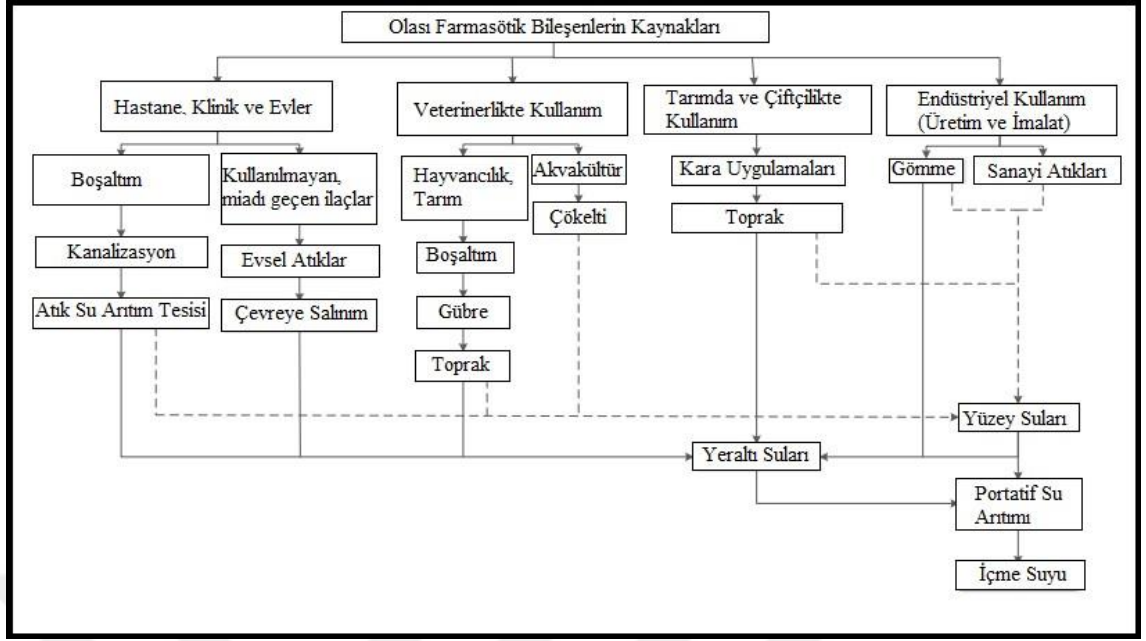
Yang, 2012; Chen, 2015). Günümüzde, CdS'nin diğer yarı iletkenlerle birleştirilmesi Bessekhoud vd. (2006), Alikarami vd. (2022a; 2022b), metal iyonlarının dopinglenmesi Huang vd. (2013) ve dekorasyon Zou vd. (2013), Alikarami vd. (2023c) gibi bazı yaklaşımlar, fotoindüklenmiş elektron boşluklarının rekombinasyonunun üstesinden gelmek için çözümlerdir. Bu yaklaşımlar, aktif bölgelerin sayısını artırır ve saf CdS'nin Vis-ışık absorpsiyonunu destekler (Alikarami vd., 2023d).

2.2. Trimetoprim'in Fotodegradasyonu



Şekil 2.2. Trimethoprim

Parlamento ve Avrupa Konseyi, ekosistemi olumsuz etkileyen ve insan sağlığına zarar veren kimyasal kirleticilerin sayısını azaltarak küresel su kalitesini iyileştirmek için protokoller uygulamıştır. 16 Aralık 2008 tarihinde, su politikası alanında çevresel kalite standartlarına ilişkin direktif (2008/105/EC) kabul edilmiştir (Parlamento, 2008). Eritromisin, klaritromisin (CLR) ve azitromisin gibi antibiyotikler de dâhil olmak üzere sudaki kimyasal kirleticiler için kalite standartlarını belirleyen sözde bir "izleme listesi" oluşturuldu. Çeşitli projelerden ve makalelerden toplanan verilere dayanarak, 2018 yılında AB Komisyonu direktifine göre ikinci bir izleme listesi oluşturuldu ve bu listeye iki ilave antibiyotik eklendi - beta-laktam grubundan amoksisilin (AMX) ve siprofloksasin (CIP) florokinolon grubundan (2018/840) (Felis vd., 2022). Ortak Araştırma Merkezi (JRC) ayrıca 2020'de sülfametoksazol (SMX) ve trimetoprimi ekleyen üçüncü bir izleme listesi yayınladı (Felis vd., 2022). Seçilen antibiyotikler, su ortamına yönelik potansiyel tehdide yönelik risk faktörlerine göre belirlendi. Liste aynı zamanda antimikrobiyal dirence karşı Avrupa Tek Sağlık eylem planıyla da uyumludur.



Şekil 2.3. Çevrede bulunan ilaçların muhtemel kaynakları ve süreçleri (Quadra, vd., 2017)

Trimetoprim ($C_{14}H_{18}N_4O_3$, TMP), dihidrofolat redüktaz inhibitörleri olarak bilinen bir kemoterapötik ajan grubuna ait, kronik bronşitin akut ataklarında da kullanılmasına rağmen, esas olarak idrar yolu enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılan bakteriyostatik bir antibiyotiktir (Liu vd., 2017). TMP, terapötik süreç sırasında tamamen metabolize olmaz ve yaklaşık %80'i farmakolojik olarak aktif formunda atılır (Ji, 2016; Zhang, 2016). Suda eser miktarda bile olsa TMP'nin varlığı, suda yaşayan organizmalar üzerindeki ekotoksikolojik etkileri ve tatlı su mikroalglerinin büyümesini engellemesi nedeniyle su ekosistemi için risk oluşturur (González vd., 2019). Bekçi vd. (2006) yaptığı çalışmada montmorillonitin gramı başına 0.14-0.44 mmol TMP adsorpsiyonu olduğunu rapor etmiştir. Bu çalışmada, titanyum sütunlu ve Cr^{3+} veya Fe^{3+} katkılı montmorillonit ile katalize edilen sulu çözeltide trimetoprimin fotokatalitik bozunması incelenmiştir. Bu katalizörler, fizikokimyasal özelliklerine dayalı olarak bir dizi katkılı Ti-sütunlu katılardan seçilmiştir, karşılaştırma amacıyla ana montmorillonit referans olarak kullanılmıştır (González-Rodriguez vd., 2015; González vd., 2017).

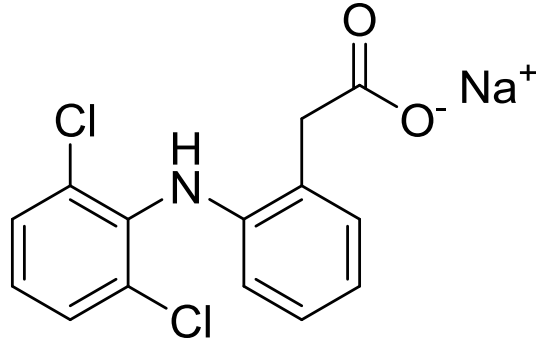
Sirtori vd. (2010) farklı su matrislerinde (demineralize ve simüle edilmiş deniz suyu) trimetoprimin doğrudan fotolizi ve solar TiO_2 fotokatalizini incelemiştir. Doğrudan fotolizin, her iki su matrisinde de benzer, yavaş bir TMP bozunma oranı ve çok kararlı foto-dönüşüm ürünlerinin oluşumunu sağladığını görmüşlerdir. Çözünmüş organik

karbon, uzun süreli ışınlamadan sonra hafifçe azalmıştır. TiO_2 fotokatalizi sırasında, TMP her iki su matrisinde de benzer oranda tamamen elimine edilmiş, ancak deniz suyunda mineralizasyon oranı önemli ölçüde azalmış, bu da hidroksil radikal temizleyiciler olarak hareket eden ve fotokatalitik etkinliği doğrudan etkileyen inorganik türlerin varlığıyla açıklanmıştır. Trimethoprim fotobozunması için yapılan bir başka çalışmada TiO_2 yüzeyinde metal nanopartiküller modifiye edilmiş ve fotoaktivitesi değerlendirilmiştir. Değerlendirilen tüm fotokatalizörlerin, aynı metal yüklemesini ve hemen hemen aynı parçacık boyutlarını içermesi sağlanmıştır. Sonuçlar, titanya yüzeyinde metalik parçacıkların varlığının, $\text{Au} \approx \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Ni}$ sırasını izleyerek trimetoprim mineralizasyonu için aktiviteyi arttırdığını göstermiştir. Bu fotokatalizörlerin trimetoprim bozunmasını gerçekleştirme yeteneği, nanopartiküllerin metalik halinin kararlılığına ve ayrıca metalin elektron ilgisi ve elektronegatifliği gibi elektronik özelliklerine bağlıdır. Çünkü $(\text{OH}\cdot)$ radikalleri trimetoprimin oksidasyonunda bir elektron yutucu görevi sergilemiştir. Metalik durumunu koruma yeteneği ve yüksek elektron afinitesi nedeniyle, TiO_2 üzerinde biriken Au ve Ag nanoparçacıkları en yüksek bozunma verimlerini sergilediği görülmüştür (Oros-Ruiz vd., 2013).

Adsorpsiyon iyi bilinen bir süreç olmasına rağmen, son on yılda antibiyotik giderimi için uygulanan bu teknolojiye ilişkin çalışmalar fazla genişlememiştir (Homem ve Santos, 2011). Adams vd. (2002) ve Méndez-Díaz vd. (2010), sırasıyla imidazollerin ve sülfonamidlerin aktif karbon üzerinde trimetoprim ile yığın(batch) adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu iki çalışmada yaklaşık % 90 giderim sağlanmıştır. Benzer bir çalışma Kim vd. (2010) tarafından geliştirilmiştir.

Sekar vd. (2021) trimethoprimin görünür ışık ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) ışınlaması altında Cu_2O fotokatalizörleri üzerinde fotokatalitik bozunmasını araştırmıştır. Hiyerarşik (Hierarchical) Cu_2O nanoparçacıkları, trimetoprimin fotokatalitik oksidatif bozunmasında uygulamış ve görünür ışık altında ortaya çıkan bozunma aktivitesinin, daha önce yüksek enerji ve/veya yoğunlukta UV ışığı altında bildirilene benzer olduğunu görmüşlerdir.

2.3. Diklofenak' ın Fotodegradasyonu



Şekil 2.4. Diklofenak

Yaşam kalitesi, bir insanın genel sağlığı ve refahı için çok önemlidir. Modern yaşam tarzı ve çevre kirliliği, son birkaç on yılda sağlık sorunlarını önemli ölçüde artırmıştır (D'Souza vd., 2022). Hastalık Kontrol ve Önleme Merkezi (CDC), sadece Amerika'da insanların %47'sinin periodontal hastalıklardan muzdarip olduğunu, çeşitli kanser türlerinin ortaya çıkmasıyla ilişkili risklerin de birçok kez arttığını bildirmiştir (Murthy, 2016). Sağlığa ilişkin giderek artan bu endişeler, sağlık hizmeti uygulayıcılarının hastalıkların tedavilerini iyileştirmelerini gerektirmiştir. Etkili ağrı kontrolü önemli bir tedavi stratejisidir, çünkü insanlar genellikle ilişkili ağrı nedeniyle tedavilerini geciktirmekte ve sağlık sorunlarını uzatmaktadır. Ayrıca, ağrı oluşmadan önce ağrının önlenmesinin daha etkili olduğu düşünülmektedir (Latif vd., 2023).

Diklofenak sodyum, çeşitli tedavilerde ağrıyı iyileştirmek için yaygın olarak kullanılan bir anti-enflamatuar ilaçtır. Bu ağrı kesicinin dikkate değer potansiyeli, aşırı kullanımına ve dolayısıyla kalıcı bir su kirleticisi olmasına yol açmaktadır. Sulu kütlelerdeki varlığı hem insanlar hem de çevre için tehlikelidir çünkü suda ilaca dirençli zararlı bakterilerin üremesine neden olur (Latif vd., 2023). Ne yazık ki, bu ilacın aşırı kullanımı, tüketildikten sonra su atıklarında denetlenmeyen salınımına neden olmuştur. Evsel atıklar, hastane atıkları ve farmasötik üniteler ilacın salınımının başlıca kaynaklarıdır (Alessandretti vd., 2021). Bu ilacın ve metabolitlerinin sürekli varlığı sucul yaşamı ciddi şekilde tehdit etmektedir (Bonnefille vd., 2018). Diklofenak ayrıca yüzey suyuna ve nihayetinde içme suyuna da karışarak insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilir (Sathishkumar vd., 2020; Shamsudin vd., 2022). Hindistan alt kıtasında akbaba popülasyonu ile yapılan çalışmalar, diklofenak ile kontamine olmuş sığır karkaslarının

yutulmasının neden olduğu ölümleri göstermiştir (Nambirajan vd., 2018). Mevcut senaryoda, bu tür tehdit edici kirleticileri tedavi etmek için etkili ve çevreyle uyumlu yollar bulmak çok önemlidir.

Çevre üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle, farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri yeni kirletici türleri olarak toplumun dikkatini çekmiştir (Moradi vd., 2021). Ayrıca, ilaç ve kişisel bakım ürünleri endüstrileri, organik bileşiklerin yüksek kompleks karışımına sahip atık su üretmektedir. Diklofenak (DFC) veya sodyum tuzu (diklofenak-Na) bileşiğı, insan tıbbi bakımında yaygın olarak analjezik, antiartritik, antiromatizmal olarak kullanılan nonsteroid antiinflatuar ilaçlar grubuna aittir (Smaali vd., 2021). Nonsteroidal anti-enflatuar ilaçlar grubu, yüzlerce ton olduğu tahmin edilen yıllık üretim hacmi ile en yaygın kullanılan nonsteroidal ilaçlardan biridir. Günlük 100 mg'lık doza göre, küresel yıllık DFC tüketiminin 940 ton olduğu tahmin edilmektedir (Qiu vd., 2020). Çok düşük konsantrasyonlarda bile, DFC farklı organizmalarda olumsuz etkilere sahiptir. Karaciğer, böbrek ve solungaçlarda sitolojik değışikliklerin gözleendiğı en düşük konsantrasyon 5 mg.L⁻¹'dir (Smaali vd., 2021). Yüksek konsantrasyonlarda (340 ila 680 mg.L⁻¹), diklofenak DNA kırılmalarına, hücresel toksisiteye, genotoksik etkilere ve oksidatif strese neden olur (Parolini vd., 2011; Toufexi vd., 2016). DFC kalıntıları gıda zincirleri yoluyla taşınabilir ve birçok türe ciddi zarar verebilir.

Steroid olmayan bir antiinflatuar ilaç (NSAID) olan diklofenak (2-(2,6-diklorofenilamino)fenilasetik asit), çevredeki yaygın mevcudiyeti nedeniyle en önemli çevresel ilgi alanlarından biridir (Kovacic vd., 2016). Yıllık dünya diklofenak tüketiminin 940 ton veya daha fazla olduğu tahmin edilmektedir (Feito vd., 2012; Zhao vd., 2017; Zhao vd., 2019). Yüksek tüketimin bir sonucu olarak, büyük miktarda diklofenak endüstriyel, evsel ve hastane atık suları yoluyla su ortamına geçebilir. Literatür çalışmaları, yüzey suyundaki diklofenak konsantrasyonunun µg/L seviyelerinde ve içme suyu/yeraltı suyunda ng/L aralığında olduğunu göstermektedir (Coelho vd., 2009; Feito vd., 2012; McRae vd., 2018). Diklofenak asit ayrışma sabiti pKa = 4,05 ve oktanol/su katsayısı, log Kow 4 ile 5 arasında olan zayıf bir asittir (Feito vd., 2012; Kovacic vd., 2016; McRae vd., 2018; Jurado vd., 2019). Oktanöl/su katsayısı, lipofiliklik gibi potansiyel çevresel davranışı değerlendirmede anahtar parametrelerden biridir. 3'ün üzerindeki bir log Kow değeri lipofilik olarak kabul edilir

ve diklofenak, bildirilen lipofilikliği nedeniyle organizmaların dokularında biyolojik olarak birikebilir (Kovacic vd., 2016). Bu nedenle diklofenak, suda yaşayan organizmalar, yaban hayatı ve insan sağlığı için ciddi tehditlere neden olabilen önemli bir çevresel kirleticisi olarak kabul edilebilir. Diklofenakın çevrede her yerde bulunması, çeşitli çevresel türler için önemli tehditler oluşturmıştır. Örneğin, akut böbrek yetmezliği nedeniyle *G. indicus* ve *G. tenuirostris* (Zhang vd., 2011; Moreira vd., 2018; Peltzer vd., 2019). Zebra balığı Feito vd. (2012), *Galaxias maculatus* McRae vd. (2018) ve gökkuşağı alabalığı Mehinto vd. (2010) üzerinde yapılan çalışmalar, diklofenakın balıkların biyokimyasal fonksiyonları üzerindeki etkisini bildirmektedir. Ek olarak, Arjantin'den iki amfibi türü, *Trachycephalus typhonius* ve *Physalaemus albonotatus*, diklofenaka maruz kaldıktan sonra birkaç morfolojik anormallik göstermiştir (Peltzer vd., 2019). Bu anormallikler, önemli ölçüde değişmiş vücut eksen, kondrokranyum, hipobranşiyal iskelet ve kardiyak hipoplazi, yanlış bağırsaklar, asimetrik olarak ters bağırsaklar ve kolesistit dahil olmak üzere organ anormalliklerini içeriyordu. Diklofenak, güneş ışığı, su ve mineraller gibi çeşitli koşullara maruz kaldığında çevrede farklı biyotik ve abiyotik bozunma yollarına maruz kalabilir (Kovacic vd., 2016). Sonuç olarak diklofenak, ana diklofenaktan çok sayıda bozunmuş bileşik üretebilir. Çevrede diklofenakla parçalanmış bileşiklerin bilgisi yeterince çalışılmamıştır. Ortaya çıkan bu kirleticilerin akıbetlerini, dönüşümlerini ve sağlık üzerindeki etkilerini tahmin etmek için bozunma mekanizmalarını anlamak çok önemlidir (Ellepola vd., 2022).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Çinko nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), tiyoasetamid ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$), sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), diklofenak sodyum tuzu ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NNaO}_2$), (TBA) tert-Bütıl alkol, etanol Sigma'dan, trimetoprim BLDpharma'dan satın alındı. Etilen glikol Carlo Erba Reagents'den, melamin Alfa Aesar'dan, metanol Merck'den satın alındı. Deneysel çalışmalar sırasında saf su kullanıldı. Elektrokimyasal ölçümler sırasında Solaronix TCO22-//LI marka flor katkılı kalay oksit (FTO) kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. ZnS Nanoparçacık sentezi

ZnS nanoparçacıkları sentezi için, 0,004 mol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,012 mol tiyoasetamid, 30 mL etilen glikol (EG) içinde ayrı ayrı çözöldü. Çözönmüş haldeki tiyoasetamid çözönmüş olan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözöltisi içerisine yavaş bir şekilde damla damla eklendi. 1 saat oda sıcaklığında yüksek devirde karıştırıldıktan sonra elde edilen homojen çözölti, Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarıldı. Otoklavda 170 °C'de 14 saat tutuldu ve daha sonra hızla oda sıcaklığına soğutulduktan sonra damıtılmış su ve etanol ile üç kez ayrı ayrı yıkanarak süzöldü. Katı numune 80 °C'de 12 saat kurutuldu, kırık beyaz renginde toz bir numune elde edildi.

3.2.2. g-C₃N₄ sentezi

5 g melamin ağzı açık bir krozeeye alındı. Kül fırını içerisinde Ar gazı geçirildikten sonra, ısıtma hızı 3 dk, 25 °C'den 3 saatte 580 °C'ye çıkacak, 580 °C'de 30 dk bekleyecek ve 30 dk'da da soğuyacak şekilde programlandı ve krozeeye alınan melamin bu şartlarda tavlandı. Tavlama işlemi sonrası açık sarı toz bir numune elde edildi.

3.2.3. ZnS/g-C₃N₄ nanokompozit sentezi

0,004 mol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 25 mL etilen glikol (EG) içinde çözöldü. 390 mg g-C₃N₄ 10 mL etilen glikol (EG) içinde iyice dağıtıldı ve çözönmüş olan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

çözeltisine eklendi. Karışım bu şartlar altında 30 dk karıştırıldı. 25 mL etilen glikol (EG) içinde çözülen tiyoasetamid, hazırlanan karışıma yavaş bir şekilde damla damla eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığında, yüksek devirde 1 saat boyunca karıştırıldı. 1 saat sonunda elde edilen homojen çözelti, Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarıldı. Otoklavda 170 °C'de 14 saat tutuldu ve daha sonra hızla oda sıcaklığına soğutulduktan sonra damıtılmış su ve etanol ile üç kez ayrı ayrı yıkanarak süzüldü. Katı numune 80 °C'de 12 saat kurutuldu ve ZnS/g-C₃N₄ nanokompozit 1:1 oranında elde edilmiş oldu. Benzer sentez yöntemi kullanılarak, 195 mg g-C₃N₄ kullanıldığında 2:1 oranında ZnS/g-C₃N₄ nanokompozit, 780 mg g-C₃N₄ kullanıldığında 1:2 oranında ZnS/g-C₃N₄ nanokompozit elde edildi.

3.2.4. Fotokatalitik aktivite çalışmaları

ZnS nanoparçacıkların, g-C₃N₄'ün ve ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitinin fotokatalitik aktiviteleri, 420 nm görünür ışık altında bir boyarmadde olan RhB, birer organik kirletici olan diklofenak ve trimetoprim ilaçlarının fotobozunmasına dayalı olarak gerçekleştirildi. Fotobozunma çalışmaları UVA lambasından oluşmuş bir foto reaktörde (420 nm dalga boyu) gerçekleştirildi. RhB' nin fotokatalitik bozunmasına fotokatalizör miktarının etkisini araştırmak için pH=6,36 ve 5 mg/L boyar madde konsantrasyonunda ZnS/g-C₃N₄ 1:1 fotokatalizör miktarları 1, 2 ve 3 g/L alınarak çalışıldı. RhB'nin fotobozunması üzerine başlangıç boya konsantrasyonunu belirlemek için pH=6,36 ve 2g/L katalizör miktarı varlığında boya başlangıç konsantrasyonu 5, 10 ve 15 mg/L alınarak çalışıldı. Belirlenen bu optimum koşullarda (5mg/L çözelti konsantrasyonu, 2g/L katalizör miktarı, pH=6,36) saf g-C₃N₄, saf ZnS ve ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitinin fotokataliz aktiviteleri görünür ışık altında karşılaştırmalı olarak incelendi. Daha sonra 2 g/L katalizör miktarı, 5 mg/L çözelti konsantrasyonu için pH=9 ve pH=3 olmak üzere iki farklı pH noktası çalışıldı. Ayrıca yine bu optimum koşullarda (5mg/L çözelti konsantrasyonu, 2g/L katalizör miktarı, pH=6,36) atık su ve çeşme suyu ile hazırlanan RhB çözeltilerinde de ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitinin fotokataliz aktiviteleri incelendi. Işınlamadan önce, boya moleküllerinin fotokatalizör yüzeylerinde adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinin sağlanması için RhB boya maddesi ve fotokatalizörler karanlıkta 60 dakika karıştırılmıştır. RhB boya maddesinin başlangıç konsantrasyonunun (C₀) belirlenmesi için, 2 mL süspansiyon çıkarıldı ve

adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinden kısa bir süre sonra santrifüj kullanılarak çözeltiden ayrıldı. Daha sonra süspansiyon sabit bir hızda karıştırılarak 150 dakika boyunca ışınlamaya maruz bırakıldı. Belirlenen bir zaman aralığında, 2 mL süspansiyon alındı ve fotokatalizörü uzaklaştırmak için 10000 rpm de santrifüjleme ile ayrıldı ve bu kalan boyanın 554 nm'de UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak absorbansının ölçülmesiyle konsantrasyonu (C_t) hesaplandı. RhB'nin foto bozunma verimliliği “Denk. 3.1” e göre belirlendi.

$$\text{Foto bozunma verimliliği} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

3.2.5. Elektrokimyasal ölçümler

Tüm elektrokimyasal ölçümler, üç elektrot sisteminden oluşmuş Gamry referene 1000 potansiyostat ile yapıldı. Ag / AgCl, Pt tel ve FTO sırasıyla referans, karşıt ve çalışma elektrotları olarak kullanıldı. FTO tabanların ölçüleri 1cm x 1cm kaplanacak şekilde karbit uçlu cam kesici ile kesildi. FTO tabanlar iki aşamada temizlendi. İlk aşamada, FTO taban sadece aseton dolu beher içerisine alınarak yüksek frekansa ayarlanan ultrasonik banyoda 15 dakika süre ile temizlendi. İkinci aşamada, FTO taban saf su dolu behere dik olarak daldırılmış, beher ultrasonik banyoda 15 dakika boyunca temizlendi. İki aşamadan geçirilerek temizlenen FTO tabanlar 80 °C'ye programlanan etüvde bir saat kurutuldu. FTO tabanlar; ZnS, g-C₃N₄ ve ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitin ayrı ayrı olmak üzere 10 mg tartılarak 10 mL saf su içerisinde ultrasonik prob yardımıyla dağıtıldıktan sonra her biri 1'er mL olmak üzere ısıtıcı üzerinde FTO yüzeylerine damlatılıp kurutulmasıyla hazırlandı. Hazırlanan FTO tabanlar 10 mM K₄Fe(CN)₆ ve 10 mM K₃Fe(CN)₆'nın saf su içerisinde tek bir çözelti olarak hazırlanmasından sonra stok çözeltiden 50 mL alınarak çalışıldı.

3.2.6. HPLC çalışmaları

HPLC çalışmaları için alınan örneklerin her biri 5 ppm olarak hazırlandı. Trimethoprim ve diklofenak için hazırlanan çözeltiler belirlenen miktarlardaki katalizörlerin eklenmesiyle trimethoprim için 30 dakika, diklofenak için 60 dakika olmak üzere adsorpsiyon/desorpsiyon dengesini elde etmek için karanlıkta bırakıldı. Daha sonra

görünür bölge ışık kullanılarak trimethoprim için 80 dakika boyunca, diklofenak için 50 dakika boyunca belirlenen sürelerde HPLC’de çalışılmak üzere örnekler alındı. Her iki kirletici için en iyi katalizör miktarı belirlendikten sonra aynı yöntem kullanılarak pH=3-7-9 noktalarında kirleticilerin fotobozunmalarında ki değişiklikler incelendi. En iyi pH’nın da belirlenmesinden sonra 5ppm olmak üzere en iyi fotokatalist özelliği gösteren katalizör miktarlarıyla bilimsel olarak hazırlanmış atık su ve çeşme suyu içerisinde de benzer fotobozunma işlemleri yapıldı.

HPLC uygulamaları sırasında diklofenak için mobil faz olarak 30°C’ de % 100 oranla (%25 fosfat tamponu pH=2,5 çözeltisi, %75 metanol) pH=4 olarak ayarlanan fosfat tamponu çözeltisi kullanıldı. Trimethoprim için ise %20 asetonitril %80 tampon çözelti (pH=6,2 fosfat tamponu) kullanıldı.

3.2.7. Bilimsel atık suyun hazırlanması

Stok 1; NaNO₃ (1731,7mg/L), Stok 2; K₂HPO₃ (44,37 mg/L), KHCO₃ (967,96 mg/L), K₂CO₃ (707,30 mg/L), NaHCO₃ (714,36 mg/L), Stok 3; MgCl₂.6H₂O (317,85 mg/L), MgSO₄.7H₂O (160,73 mg/L), Stok 4; CaCl (319,26 mg/L), Stok 5; FeSO₄.7H₂O (7940 mg/L), MnCl₂.4H₂O (525,9mg/L), CuSO₄.5H₂O (67,9 mg/L), CrCl₃.6H₂O (247,6 mg/L), CdCl.H₂O (13,1 mg/L), NiCl₂.6H₂O (186,3 mg/L), PbCl₂ (124,2 mg/L), Al₂(SO₄)₃.16H₂O (459,4 mg/L), Na₂MoO₄.2H₂O (15,7 mg/L) olarak stok çözeltiler hazırlandı. Yaklaşık 900 mL H₂O’ya, sürekli karıştırarak, belirtilen sıraya göre 10 mL Stok 1,2,3,4’ten, Stok 5’ten ise 1mL eklendi ve son hacim 1L’ye tamamlandı. Çökmeyi önlemek için asetik asit ve NaOH kullanarak pH’ı 8,45’e ayarlandı. Kapaklı bir şişeye alınarak buzdolabında muhafaza edildi.

3.2.8. Karakterizasyon ve analiz

ZnS nanopartiküllerinin, g-C₃N₄’ün ve ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitin toz X-ışını kırınımı (PXRD) deseni, oda sıcaklığında Ni filtreli CuK α dönüşümü ($\lambda = 1.54050\text{\AA}$; 45kV ve 40 mA) ile PANalytical Empyrean difraktometresi kullanılarak kaydedildi. Numunenin SEM görüntüleri, Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (Quanta FEG 450-FEI) kullanılarak alındı ve enerji dağılımlı X-ışını (EDX) verileri, SEM görüntülerinin tam yapısından elde edildi. Toz numunenin Fourier-dönüşümlü kızılötesi spektroskopi

(FTIR) spektrumu, 4 cm^{-1} çözünürlük ile 4.000 ile 400 cm^{-1} arasında bölgede Thermo Nicolet 6700 spektrofotometresi ile toplandı. Numunelerin manyetik özellikleri, oda sıcaklığında titreşimli manyetometresi (VSM, LakeShore 7407) ile ölçüldü. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri, bir monokromatik Al anotlu X-ışını tabancası kullanılarak Thermo Scientific, KAlpha cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Quantachrome Autosorb-IQ-2 analizler (Florida, ABD) ekipmanı, azot adsorpsiyon / desorpsiyon izotermelerini ölçmek için kullanıldı ve ölçümlerden önce numuneden $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat süreyle vakumdan dışarı atılmıştır. Spesifik yüzey alanının hesaplanması, bir kısmi basınçta (P / P_0) = 0,005-0,35 olan Brunauer-Emmett-Teller (BET) modeli adsorpsiyon verilerine dayandırıldı. Mikro gözenek yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi, Harkins ve Jura denklemi kullanılarak t-plot analizi ile hesaplanırken, mezogözenek yüzey alanı ve hacmi BJH yöntemi ile belirlendi. Numunelerin UV-Görünür difüze yansıma spektrumları Shimadzu UV-3600 Plus UV-VIS-NIR spektrofotometre ile ölçüldü. Numunelerin floresans yoğunlukları, 400 nm uyarım dalga boyunda Shimadzu RF-5301PC spektrofluorofotometre kullanılarak gerçekleştirildi. Elektrokimyasal ölçümler için üç elektrot sisteminden oluşan Gamry referene 1000 potansiyostat kullanıldı. Fotokatalitik bozunmada kullanılan ilaçların analizleri Thermo Scientific marka ve Dionex Ultimate 3000 model Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazı ile çalışıldı. Kolon olarak Inertsil C8 5µm 4.6x150 mm kullanıldı.

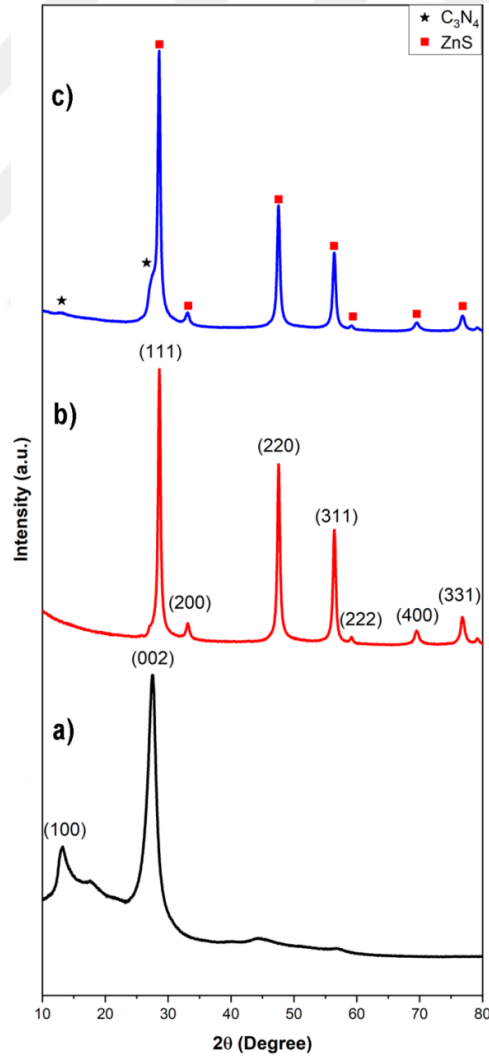
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölüm iki farklı bölüm olarak açıklandı. 1. Bölüm’de DFC ve TMP için araştırma bulguları verilir yorumlanırken, 2. Bölüm’de ise RhB’ye ait araştırma bulguları verilmiş ve yorumlanmıştır.

4.1. 1.Bölüm

4.1.1. Numunelerin XRD verilerinin değerlendirilmesi

ZnS nanoparçacık, g-C₃N₄, ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitin kristal yapıları ve faz bileşimlerini tanımlamak için toz XRD desenleri alındı ve Şekil 4.1 (a-c)’de verilmiştir.



Şekil 4.1. (a) g-C₃N₄, (b) ZnS nanoparçacık ve (c) ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitinin XRD spektrumları

g-C₃N₄'ün XRD spektrumunda 12,95 ve 27,42 (2θ) değerlerinde sırasıyla 6,90 ve 3,25 Å mesafelerine sahip karakteristik iki pik g-C₃N₄ (100), (002) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir ve literatürdeki (JCPDS 87-1526) kart numarasıyla uyumdur (Hao vd., 2018). 12,95 (2θ)'da gözlenen ilk pik g-C₃N₄'ün tri-s-triazin birimlerinin yapısal düzenini sağlayan hidrojen bağlarıyla ilişkiliyken 27,42 (2θ)'da gözlenen pik ise aromatik sistemlerin tabakalar arası düzenlenmesinde etkili olan Van der Waals etkileşimleriyle meydana gelen grafitik yapının oluşumuna karşılık gelmektedir (Şekil 4.1a) (Shao, 2016; Lan, 2017; Yang, 2022).

ZnS nanoparçacıklarının Şekil 4.1b'de gösterilen XRD spektrumundaki 28,58; 33,29; 47,75; 56,53; 59,10; 69,48 ve 76,75 (2θ) değerlerindeki karakteristik kırınım pikleri ZnS'ün (111), (200), (220), (311), (222), (400) ve (331) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir. Kırınım pik değerleri ve şiddetleri literatürdeki (JCPDS 05-0566) kart numarasıyla uyumlu olup, ZnS'ün yüzey merkezli kübik sfalerit fazda kristallendiğini göstermektedir (Şekil 4.1b) (Hao, 2018; Yan, 2019). ZnS nanoparçacıklarının XRD piklerinin şiddetli, keskin ve dar görünümlü olması ZnS'ün yüksek özellikte kristallendiğini (kristalitesinin iyi olduğunu) gösterir. Buna ilaveten farklı ilave piklerin olmaması da yüksek saflıkta sentezlendiğini göstermektedir.

ZnS ve g-C₃N₄'ün kombinasyonu ile oluşan ZnS/g-C₃N₄ heteroeklem kompozitin XRD desenlerinde hem g-C₃N₄ hem de ZnS'ün karakteristik bütün piklerinin gözlenmesi ZnS/g-C₃N₄ heteroeklem kompozit yapılarının başarıyla elde edildiğini göstermektedir Şekil 4.1(a-c). Buna ilaveten gerek ZnS gerekse g-C₃N₄'ün XRD piklerinin aynı (2θ) değerlerinde ve aynı bağıl şiddetlerinde gözlenmesi kompozitteki ZnS ve g-C₃N₄'ün kristal yapısının korunduğunu göstermektedir Şekil 4.1c. Ayrıca farklı yeni piklerin oluşmaması ise kompozitin saflığını doğrulamaktadır. ZnS/g-C₃N₄ heteroeklem yapılarının XRD spektrumunda 12,95 (2θ)'da gelen (100) pikinin zayıflaması ve yayvanlaşması g-C₃N₄'ün yapısındaki tabakalar arasındaki hidrojen bağlarının gerek hidrotermal, gerekse ZnS ile etkileşmesi sonucu zayıflamasını göstermektedir (Hao, 2018; Yan, 2019).

Literatürdeki çalışmalara göre bu hidrojen bağ miktarlarındaki azalma g-C₃N₄'ü oluşturan tri-s-triazin birimleri arasındaki yük taşıyıcılarının geçişini kolaylaştırarak fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı bilinmektedir (Lan, 2017; Hao, 2018; Yan, 2019).

ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitin XRD verilerinde g-C₃N₄'ün (002) kırınımına karşılık gelen XRD piki, ZnS'ün (111) kırınımına karşılık gelen XRD piki ile çakışmasından ötürü omuz olarak gözlenmiştir. Ancak g-C₃N₄'ün (002) kırınım pikinin çok az miktarda daha yüksek (2θ) değerine kaymıştır. Bu durum g-C₃N₄ ve ZnS nanoparçacıkları arasındaki etkileşimleri sonucu g-C₃N₄ tabakalar arası mesafelerin azalmasıyla açıklanır “Denk. 4.1”.

Deby-Scherrer eşitliği XRD verilerinden faydalanılarak ZnS nanoparçacıkların boyutu

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4.1)$$

Burada;

K: Boyutsuzluk biçim faktörü. Kristalin şekline bağlıdır. Ayrıca Scherrer sabiti olarak da bilinir ve yaklaşık 0,94 olarak alınır.

λ: Kullanılan X ışınlarının dalga boyu

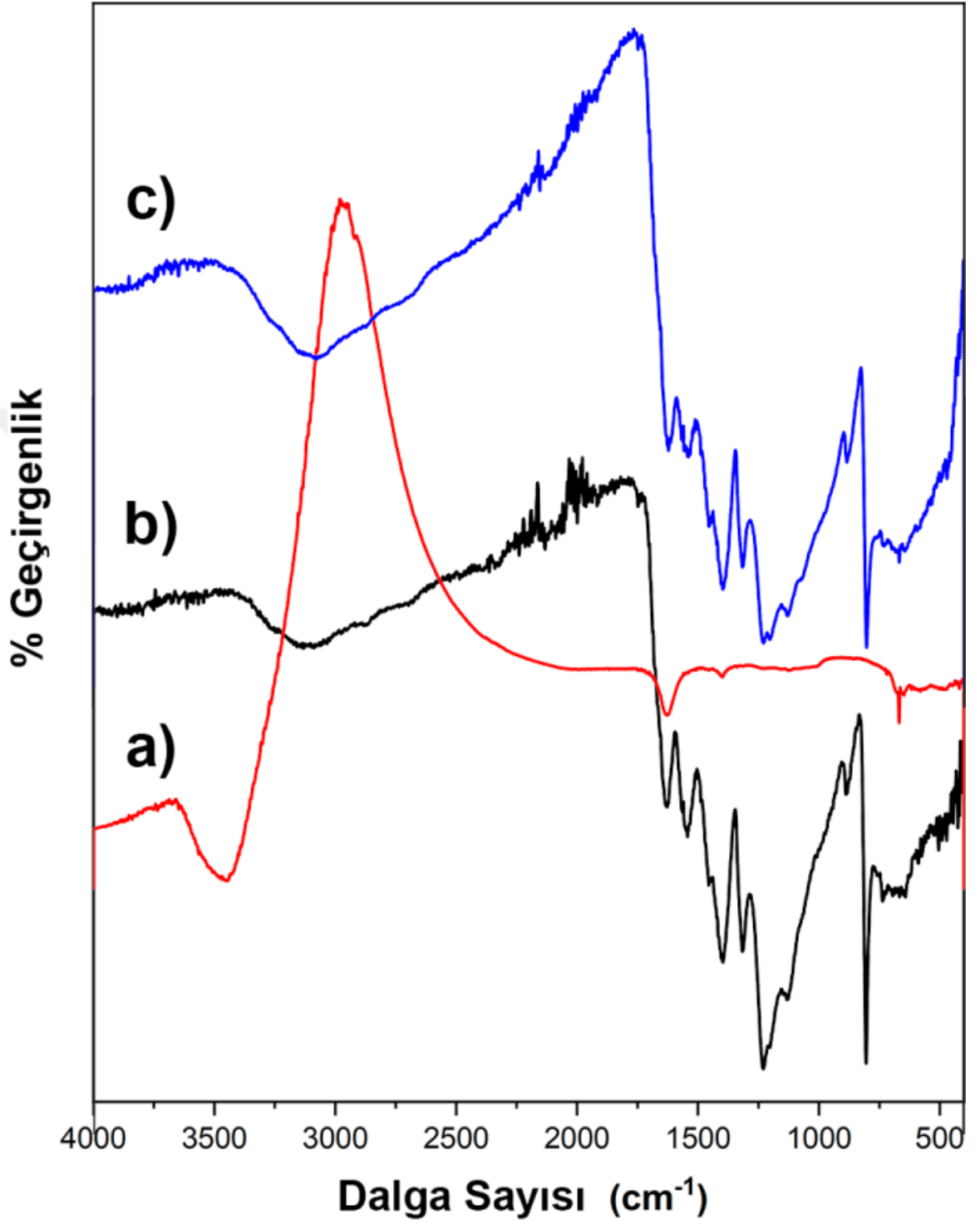
θ: İlgili XRD pikinin kırınım açısı

D: Parçacık boyutu (tanecik boyutunun çapı)

β: İlgili kırınım pikinin maksimum yarı genişlik

ZnS'ün (111) XRD kırınım piki verileri kullanılarak saf ZnS nanoparçacıkların ortalama tanecik boyutu Deby-Scherrer eşitliğine göre 33 nm olarak hesaplanmıştır. Bu veriler numunelerin SEM ve TEM görüntüleri ile uyum içerisindedir.

4.1.2. Numunelerin FTIR verilerinin değerlendirilmesi



Şekil 4.2. (a) ZnS nanoparçacık, (b) g-C₃N₄ ve (c) ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitinin FTIR spektrumları

ZnS, g-C₃N₄, ZnS/g-C₃N₄ 1:1 kompozitinin kimyasal bağ türlerini açıklamak ve kompozitin başarılı bir şekilde elde edildiğini doğrulamak için FTIR spektrumları alınmıştır (Şekil 4.2a-c).

g-C₃N₄'ün FTIR spektrumundaki 3000-3400 cm⁻¹ aralığındaki yayvan IR bandı aromatik halkadaki uç N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanırken 1628 cm⁻¹'deki IR piki ise C=N gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1543, 1397, 1316 ve 1230 cm⁻¹'deki IR pikleri yine aromatik halkanın C-N gerilmelerine atfedilir (Sunasee vd., 2019). Bunlara ilaveten 805 cm⁻¹'deki IR piki elde edilen g-C₃N₄'ün grafitik yapıda olduğunu gösteren karakteristik absorpsiyon pikidir. Bu pik tri-s-triazin (heptazin) halkalarına karşılık gelip heptazindeki C ve N atomlarının düzlem dışı birleşik salınma titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.2b).

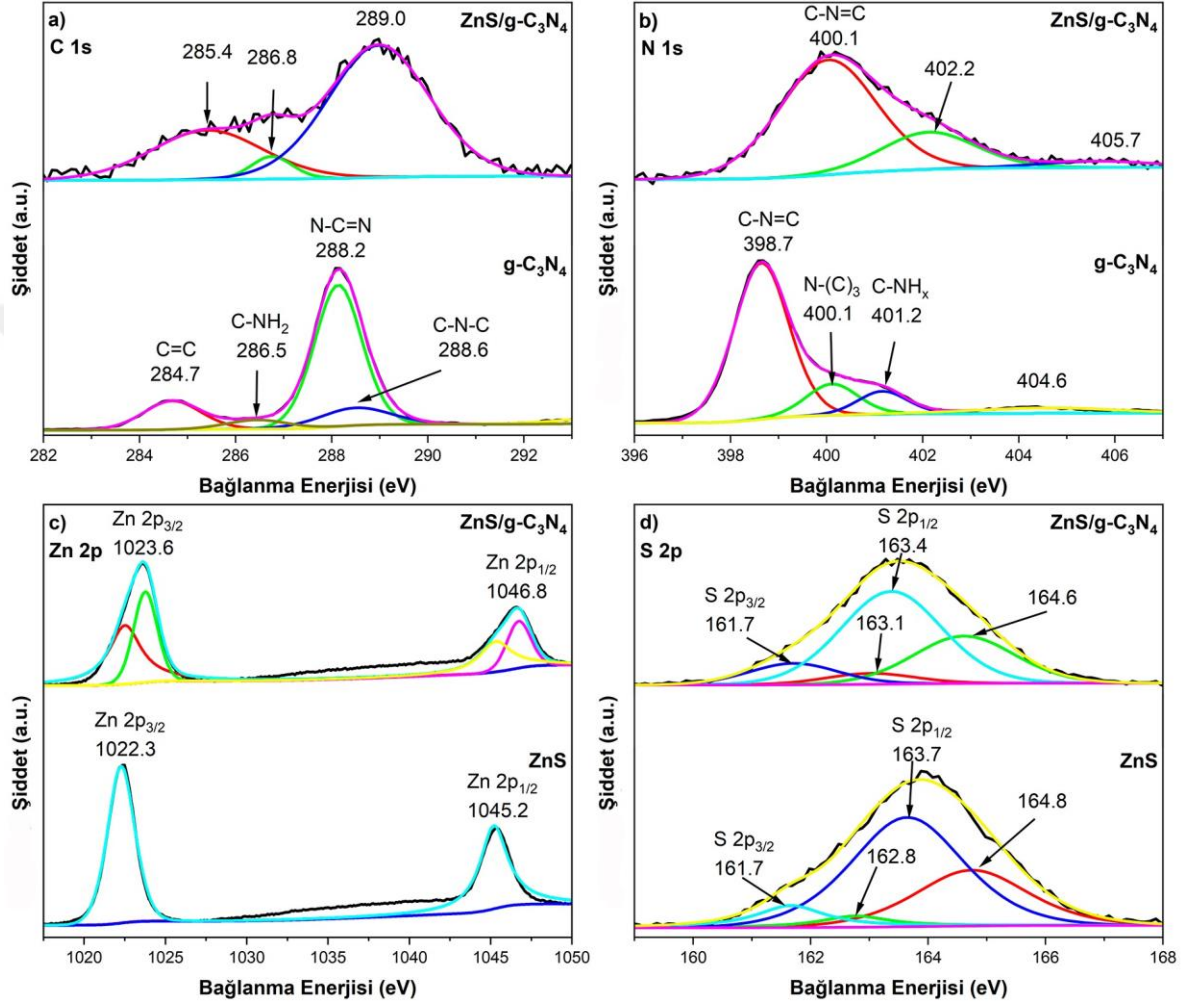
Şekil 4.2 (a)'da ki ZnS'ün IR spektrumundaki 3450 ve 1627 cm⁻¹'deki IR bantları sırasıyla OH gerilme ve adsorbe suyun OH eğilme titreşimlerinden kaynaklanırken 668 cm⁻¹'deki IR piki ise Zn-S gerilme titreşimine aittir (Salavati-Niasari vd., 2011).

ZnS/g-C₃N₄ 1:1 IR spektrumunda hem g-C₃N₄'ün hem de ZnS'ün karakteristik bantlarının gözlenmesi ve ilave piklerin gözlenmemesi kompozitin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ispatlamaktadır. Buna ilaveten g-C₃N₄'ün tri-s-triazin birimlerine ait 805 cm⁻¹'de IR pikinin daha düşük frekansa kayması ZnS ve g-C₃N₄'ün heteroeklemsi yapı oluşturduğunu göstermektedir. Bu durum XRD ve XPS verileri ile de uyum içerisindedir.

4.1.3. Numunelerin XPS Verilerinin Değerlendirilmesi

ZnS, g-C₃N₄ ve ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitin yüzey element bileşimi, elementlerin yükseltgenme basamakları ve ZnS/g-C₃N₄ heteroeklem yapının oluşumunu ispatlamak için numunelerin XPS analizleri alındı ve XPS genel tarama spektrumları Şekil 4.3 (a-d)'de verilmiştir. ZnS/g-C₃N₄ heteroeklem yapısının XPS genel tarama spektrumunda sadece C, N, Zn ve S elementlerinin varlığı heteroeklem yapının oldukça yüksek saflıkta sentezlendiğini göstermektedir. Saf g-C₃N₄'ün yüksek çözünürlükteki C1s spektrumunda 284,7; 286,5; 288,2 ve 288,6 eV bağlanma enerjilerinde dört pik tespit edilmiştir (Şekil 4.3a). 284,7 eV bağlanma enerjisinde gelen ilk pik referans olarak

kullanılan C ve g-C₃N₄'den kaynaklanırken 286,5, 288,2 ve 288,6 eV bağlanma enerjisindeki pikler ise sırasıyla heptazin birimindeki C-NH₂ gruplarından tri-s-triazin halkasındaki N-C=N gruplarının sp² hibrit karbonundan ve C-N-C gruplarından kaynaklanmaktadır (Hao vd., 2018).



Şekil 4.3. ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitinin, ZnS nanoparçacıklarının ve g-C₃N₄'ün (a) C1s, (b) N1s, (c) Zn2p ve (d) S2p'deki XPS spektrumları

Saf g-C₃N₄'ün yüksek çözünürlük N1s spektrumunda 398,7; 400,1; 401,2 ve 404,6 eV bağlanma enerjilerinde tespit edilen dört pik sırasıyla tri-s-triazin halkasındaki C-N=C gruplarının sp² hibritleşmiş N atomlarından, N-(C)₃ gruplarının N atomlarından, sp² hibritleşmiş karbon atomuna bağlı amino fonksiyonel gruplarından (C-NH_x) ve heterosiklik halkadaki pozitif yük dağılımından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.3b) (Yan vd., 2019).

Saf g-C₃N₄ ve ZnS/g-C₃N₄ heteroeklem yapısının XPS verilerinden elde edilen C/N atomik oranları sırasıyla 0,79 ve 0,89 olarak belirlenmiştir. Saf g-C₃N₄ için teorik C/N oranı atomik oranı 0,75'tir. Gerek g-C₃N₄ gerekse ZnS/g-C₃N₄ C/N atomik oranlarının bu teorik değerden büyük olması bu yapılarda N boşluklarının varlığını göstermektedir (Şekil 4.3).

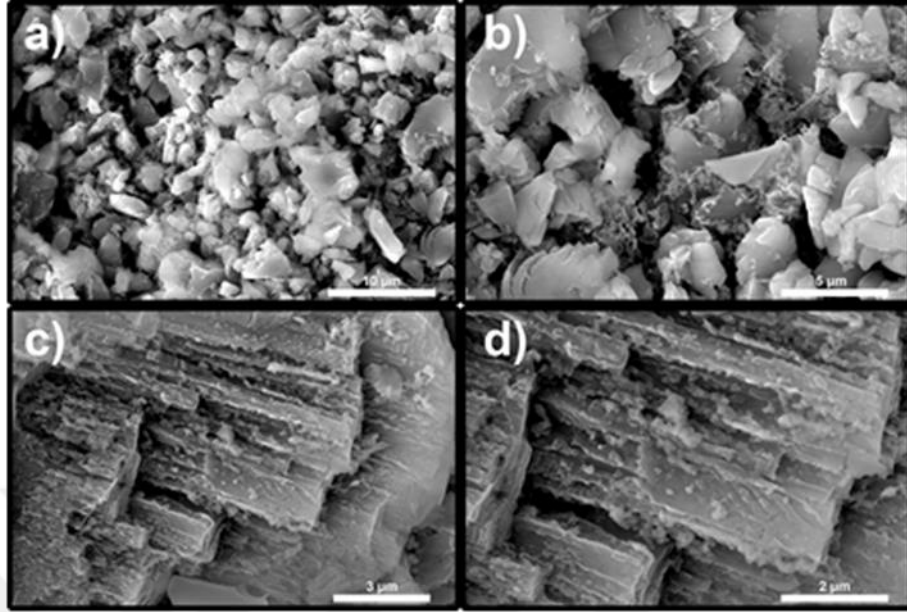
ZnS'ün yüksek çözünürlüklü Zn2p spektrumunda Zn2p_{3/2} ve Zn2p_{1/2} orbitallerine karşılık gelen sırasıyla 1022,3 ve 1045,2 eV bağlanma enerjilerinde iki güçlü pik gözlenmiştir (Şekil 4.3c). Buradan hesaplanan 23,1 eV'luk pik ayrımı ZnS nanoparçacıklarındaki Zn atomlarının Zn²⁺ yükseltgenme basamağında olduğunu göstermektedir (Yan vd., 2019).

Saf ZnS'ün yüksek çözünürlüklü S2p XPS spektrumunda 161,7; 162,8; 163,7 ve 164,8 eV bağlanma enerjilerinde dört pik tespit edilmiştir (Şekil 4.3d). 161,7 ve 163,7 eV bağlanma enerjilerindeki pikler sırasıyla S2p_{3/2} ve S2p_{1/2}'den kaynaklanır ve ZnS'deki S'lerin S²⁻ yükseltgenme basamağında olduğunu gösterir. 162,8 ve 164,8 eV bağlanma enerjisindeki pikler ise S boşluklarıyla ilişkilidir (Yan vd., 2019).

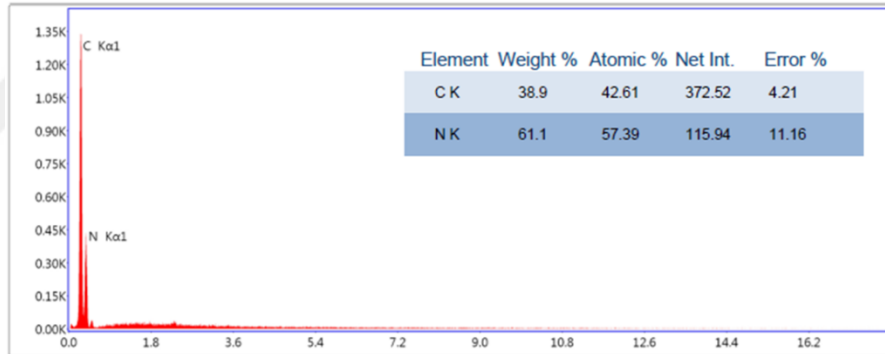
Saf ZnS ve ZnS/g-C₃N₄ heteroeklem yapısındaki Zn/S atomik oranlar XPS elementel analizinden sırasıyla 1,17:1 ve 1,09:1 olarak hesaplanmıştır. Saf ZnS bileşiği teorik Zn/S atomik oranı 1'dir. Bu numuneler için ölçülen değerlerin teorik orandan fazla olması S boşluklarının varlığını göstermektedir.

ZnS/g-C₃N₄'ün yüksek çözünürlük S2p XPS spektrumunda 161,7 ve 163,4 eV pikler sırasıyla saf ZnS'deki S2p_{3/2} ve S2p_{1/2} piklere nispeten daha düşük bağlanma enerjisinde gözlenmiştir. Literatürde bu bağlanma enerjilerindeki kaymalar heteroeklem yapıyı oluşturan bileşikler arasındaki elektron geçişine bağlı olarak yüzey elektron yoğunluğunun değişimi ile ilişkilidir (Yan vd., 2019). Elektron yoğunluğu arttıkça bağlanma enerjileri değerleri azalmaktadır.

4.1.4. Numunelerin SEM-EDX verilerinin değerlendirilmesi

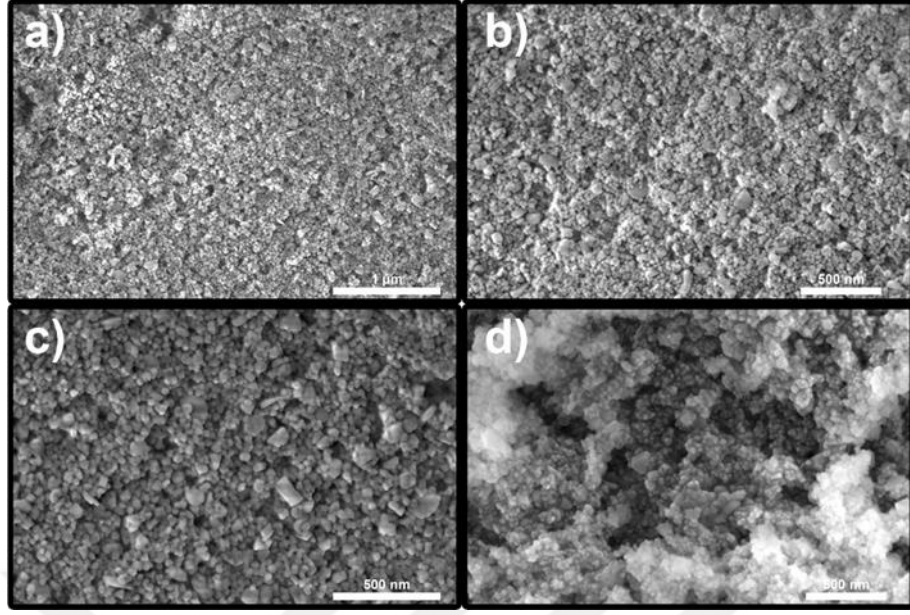


Şekil 4.4. g-C₃N₄'ün SEM görüntüleri

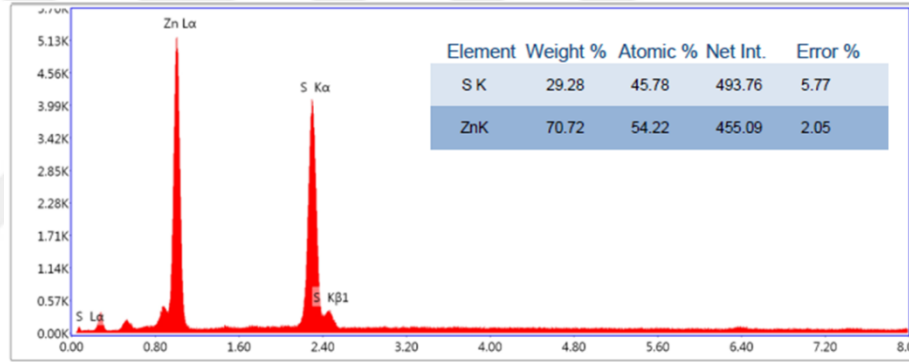


Şekil 4.5. g-C₃N₄'ün EDX spektrumu

Sentezlenen g-C₃N₄, ZnS ve ZnS/g-C₃N₄ heteroyapı numunelerinin yüzey morfolojilerini araştırmak için numunelerinin SEM analizleri alınmıştır ve farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.4-9'da verilmiştir. Şekil 4.4' de görüldüğü gibi, saf g-C₃N₄ pürüzlü bir yüzeye sahip nanokatmanların istiflenmesiyle oluşan nanotabakalı bir yapı sergilemektedir ve bu görünüm de grafitik karbon nitrürün başarıyla sentezlendiğini göstermektedir (Hao, 2018; Yan, 2019). g-C₃N₄'ün katmanlı ve pürüzlü yüzeye sahip olması ZnS nanoparçacıklarının dağılımı için bir avantaj sağlamaktadır (Yan vd., 2019).



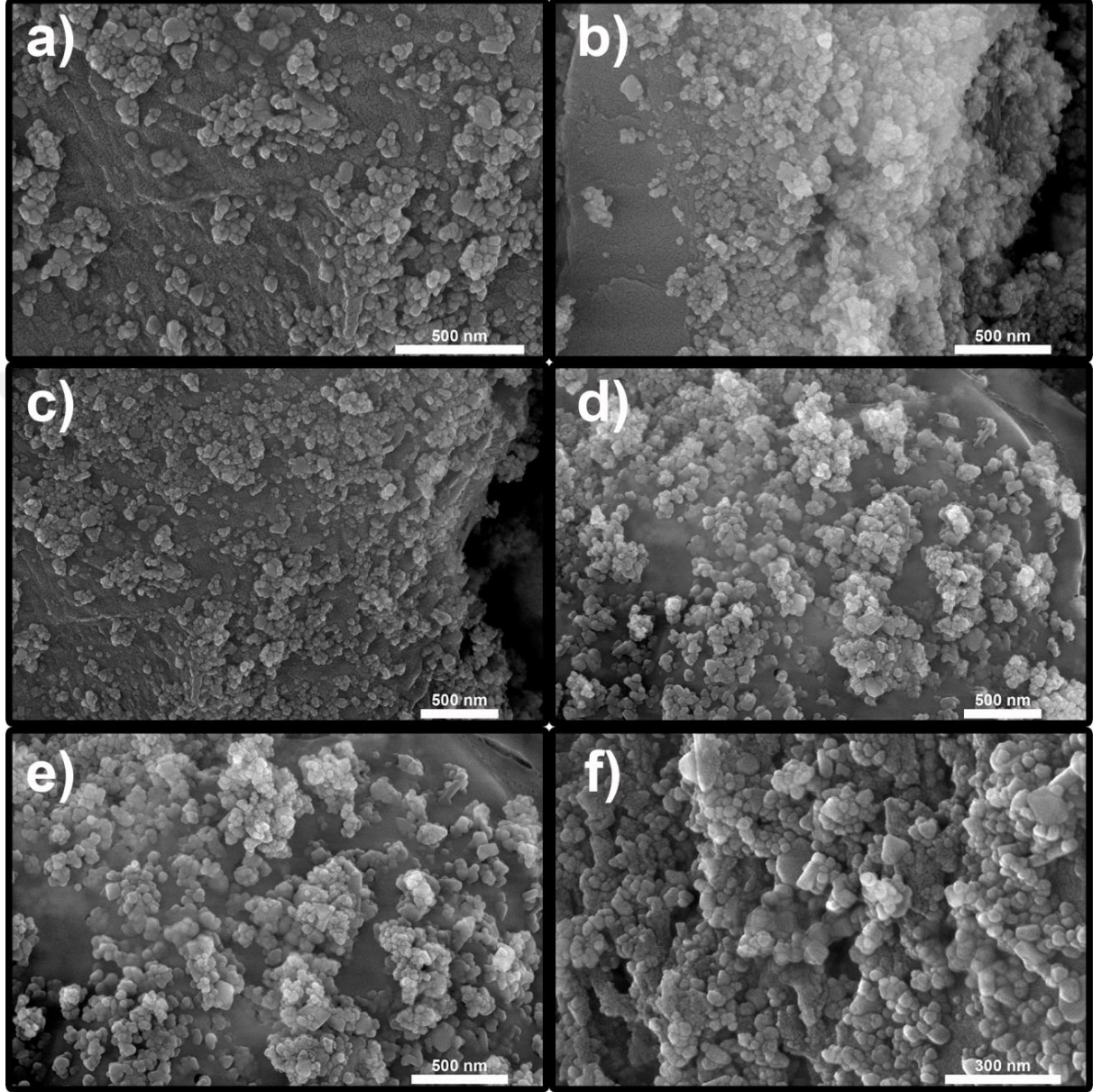
Şekil 4.6. ZnS nanoparçacıklarının SEM görüntüleri



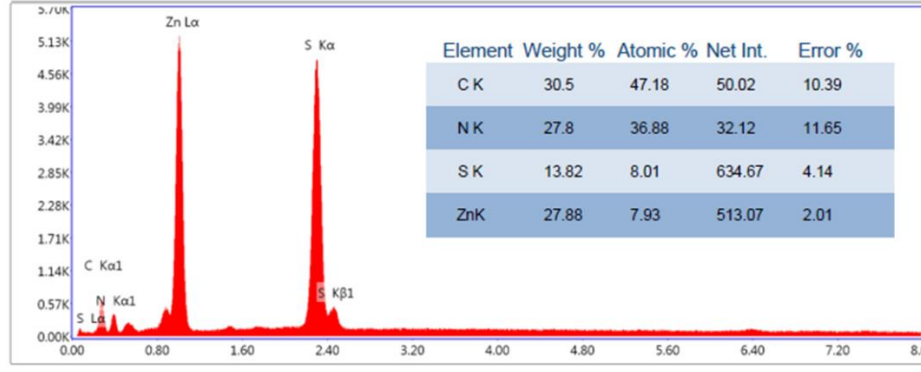
Şekil 4.7. ZnS nanoparçacıklarının EDX spektrumu

Saf ZnS nanoparçacıkları ise yüksek agregasyona sahip boyutları yaklaşık 50-80 nm aralığında değişen nano küresel taneciklerden oluşan görünüme sahiptirler (Şekil 4.6). Buna ilaveten nanokürelerin bir araya toplanmasına bağlı olarak az miktarda farklı boyutta ve şekilde parçacıklar da bulunmaktadır. ZnS/g-C₃N₄ heteroyapısının SEM görüntüsünde, ZnS nano-kürelerin g-C₃N₄ tabakları üzerinde açık bir şekilde dağıldığı görülmektedir ve bu durum heteroeklem yapının başarıyla elde edildiğini ispatlamaktadır. ZnS/g-C₃N₄ heteroyapısındaki ZnS nanoparçacıklarının saf ZnS nanoparçacıklarına nispeten agregasyonun ve tanecik boyutunun azaldığı tespit edilmiştir. ZnS/g-C₃N₄ heteroyapısında, hem ZnS nanoparçacıklarının tanecik boyutundaki ve agregasyondaki azalma hem de g-C₃N₄'ün varlığı fotokataliz için daha

fazla aktif merkezler sağlayarak heteroyapının fotokatalitik performansının artmasına da katkı sağlamaktadır (Yan vd., 2019).



Şekil 4.8. ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitinin SEM görüntüleri

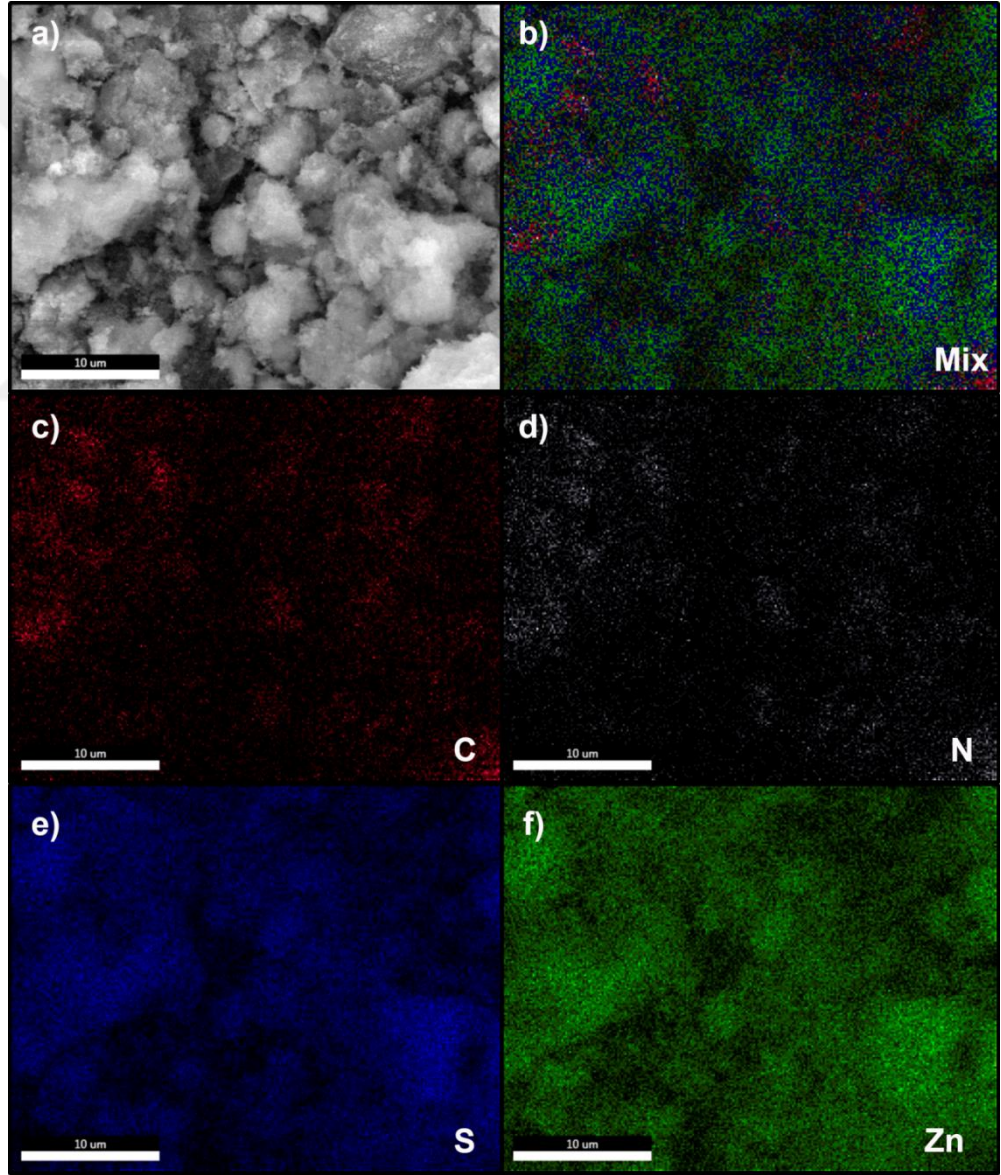


Şekil 4.9. ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitinin EDX spektrumu

g-C₃N₄ yüzeyinde ZnS nanoparçacıklarının dağılımını göstermek için C, N, Zn ve S elementleri için ZnS/g-C₃N₄ heteroyapısının EDX elementel haritalama görüntüleri alındı ve Şekil 4.9’ da verilmiştir. Bu görüntülerde C, N, Zn ve S elementlerinin düzgün bir şekilde dağıldı belirlenmiştir. Bu durumda ZnS nanoparçacıklarının g-C₃N₄ yüzeyinde oldukça homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. g-C₃N₄, ZnS nanoparçacıkları ve ZnS/g-C₃N₄ heteroyapı numunelerinin element bileşimini belirlemek için EDX analizleri alındı ve EDX spektrumları Şekil 4.9’ da verilmiştir. Numunelerin kütleli ve atomik yüzde (%) miktarları da ilgili spektrum içerisinde verilmiştir. Saf g-C₃N₄’ün EDX spektrumunda sadece C ve N elementlerinin varlığı tespit edilmiş ve EDX analizinde atomik C miktarı %42,61 ve atomik N miktarı %57,39 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.5). Bu değerlere göre C/N oranı 0,74 olup C₃N₄’ün stokiyometrik oranıyla (C/N=0,75) oldukça uyumludur. Saf ZnS’ün EDX spektrumunda ise sadece Zn ve S elementlerinin varlığı ve EDX analizinde atomik Zn miktarı %54,22 ve atomik S miktarı %45,78 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.7). Bu değerlere göre Zn/S oranı 1,18 olup ZnS’nin stokiyometrik oran değerine (Zn/S=1,00) yakındır. Bu Zn/S oranının teorik değere nispeten biraz fazla olması XPS sonuçlarında değerlendirildiği gibi S boşluklarının varlığını teyit etmektedir. Her iki numune için tespit edilen değerlerin teorik değerler ile oldukça uyumlu olmasına ilaveten gerek g-C₃N₄’de gerekse ZnS nanoparçacıklarında başka elementlerin olmaması numunelerin oldukça yüksek saflıkta elde edildiğini ispatlamaktadır.

g-C₃N₄ ve ZnS nanoparçacıklarının birleşimle oluşan ZnS/g-C₃N₄ heteroyapı numunesinin EDX spektrumlarında C, N, Zn ve S elementleri tespit edildi ve atomik % miktarları sırasıyla 47,18, 36,88, 7,93 ve 8,01 olarak belirlenmiştir. Bu verilere göre

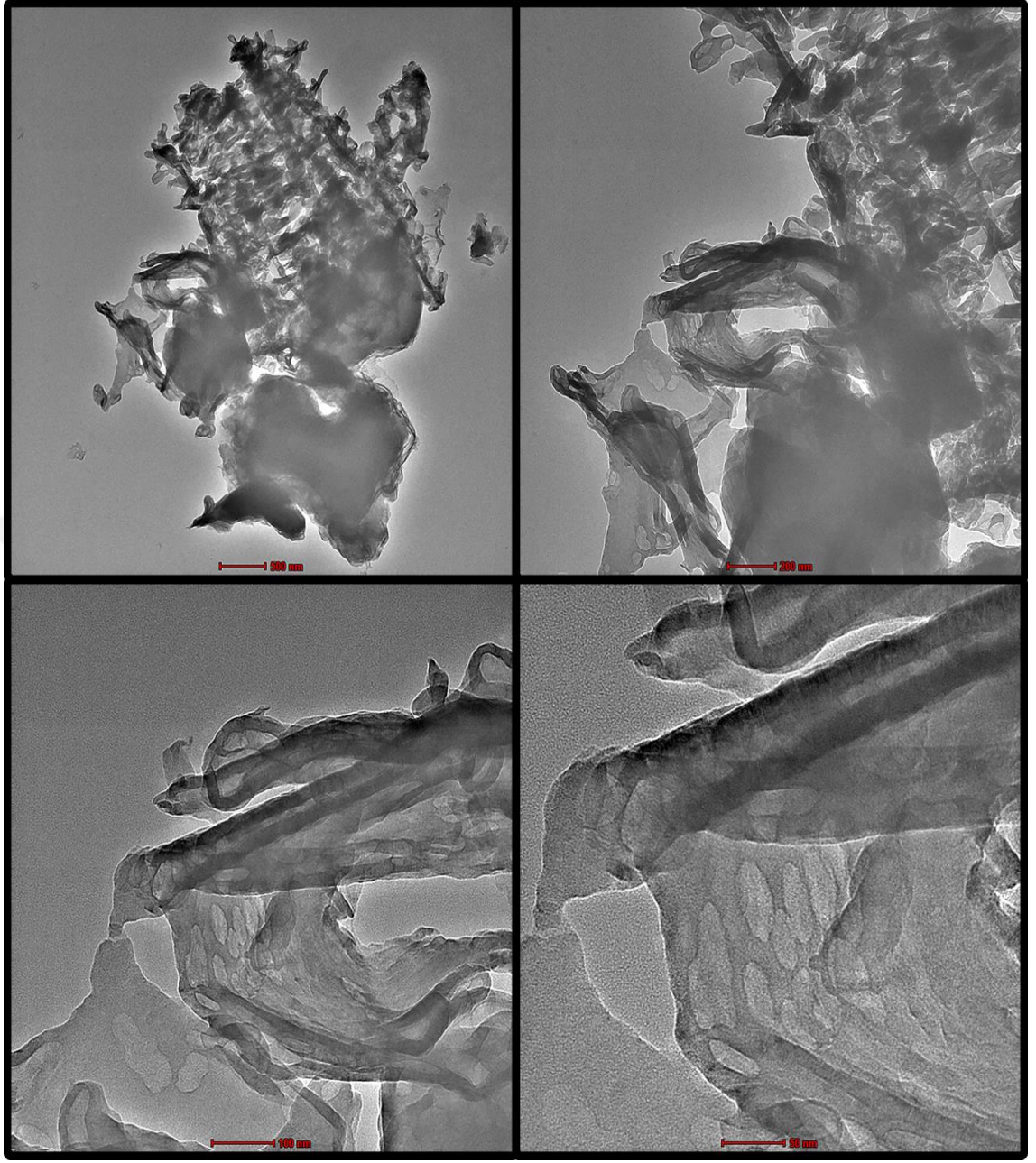
heteroeklem yapı için C/N oranı 1,23 ve Zn/S oranı ise 0,99'dur. Burada Zn/S oranını stokiometrik oranla uyumlu iken C/N oranının fazla olması ise ölçüm esnasında kullanılan karbon banttıan kaynaklandığı düşünölmektedir. EDX verilerinde farklı atomların olmaması ZnS/g-C₃N₄ heteroyapının yüksek saflıkta elde edildiğini göstermektedir. Buna ilaveten numunelerin EDX elementel haritalama görüntöleri alındı ve Şekil 4.10' da gösterilmiştir. Bu görüntöler diğer verilerle uyum içesinde, ZnS nanoparçacıklarının g-C₃N₄ yüzeyinde kısmi agregasyon olmaksızın oldukça homojen bir biçimde dağıldığını (kombine olduğunu) göstermektedir.



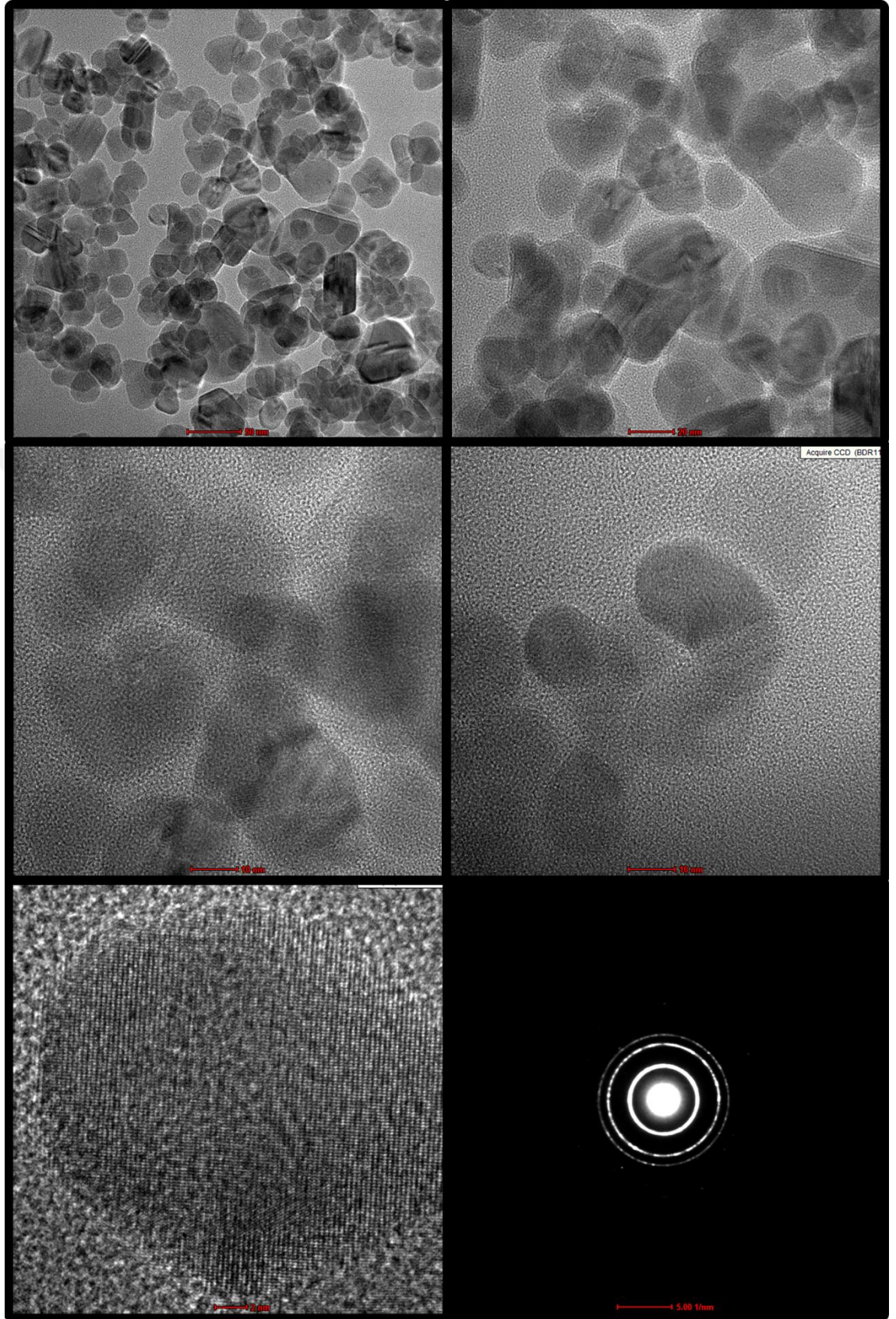
Şekil 4.10. ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitinin elementel haritalama görüntöleri

4.1.5. Numunelerin TEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi

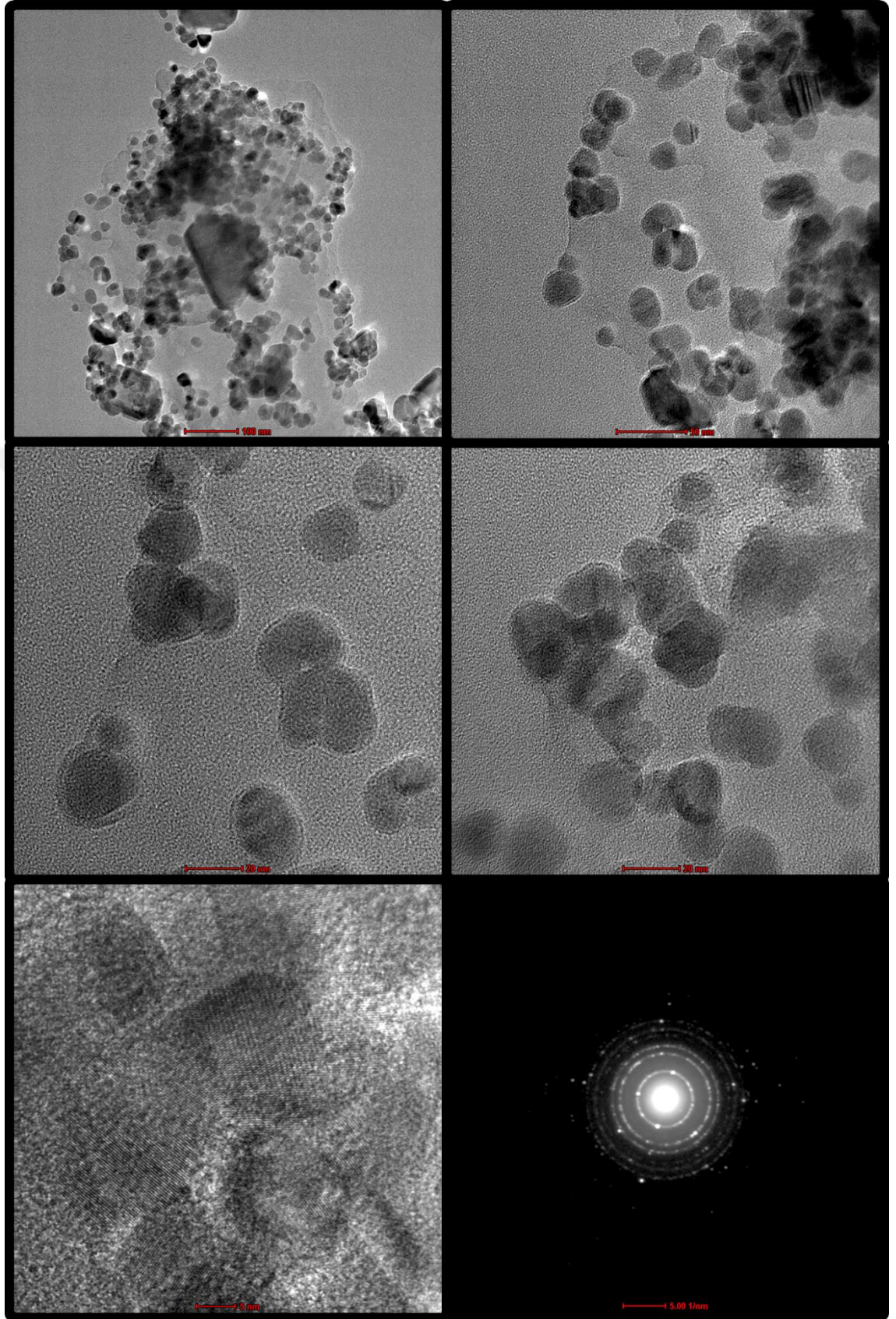
g-C₃N₄, ZnS ve ZnS/g-C₃N₄ heteroyapının numunelerinin yüzey morfolojilerini, tanecik boyutu ve kristal yapısını ait özelliklerin daha ileri araştırmak için TEM görüntüleri alınmıştır ve sırasıyla Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’ te verilmiştir. g-C₃N₄’ün TEM görüntüleri (Şekil 4.11) SEM görüntüleriyle uyumlu olarak kenarları katlanmış (kıvrımlı) ince tabakaların oluşturduğu tabakalı bir yapıya sahip olan şeffaf bir görünüm sergilemektedir (Hao, 2018; Luo, 2021). ZnS nanoparçacıkların TEM görüntülerinde parçacıkların tanecik boyutu 30-60 nm aralığında değişen ve tanecik şeklinin kısmen küresel parçacıklardan oluşan bir görünüm sergilediği görülmektedir (Şekil 4.12). Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) görüntülerinde ZnS’nin örgü düzlem şeritleri açık bir şekilde görülmektedir. Bu şeritler arası mesafe yaklaşık 3,12 Å değerine sahip olup ZnS’ün XRD verilerinden (111) düzlemine karşılık gelen düzlemler arası uzaklık ile uyum içerisindedir. Buna ilaveten seçilmiş alan elektron kırınım görüntüsü ZnS’ün polikristalin yapıya sahip olduğunu göstermektedir. ZnS/g-C₃N₄ heteroyapının TEM, HRTEM ve SAED görüntüleri Şekil 4.13’te verilmiştir. TEM görüntülerinden ZnS nanoparçacıklarının g-C₃N₄ yüzeyinde daha küçük boyutlarda dağıldığı ve morfolojik görünümünde dikkate değer bir farklılık olmadığı görülmektedir. Literatürde belirtildiği gibi nanoparçacıkların hem boyutunun küçülmesi hem de agregasyonunun azalması katalizörlerin fotokatalitik performansının arttığı bilinmektedir (Caglar vd., 2021). HRTEM görüntülerinde yine ZnS’ün örgü düzlem şeritleri görülmekte olup (111) düzlemine karşılık gelen düzlemler arası mesafeyle örtüşmektedir. Buna ilaveten ZnS/g-C₃N₄ heteroyapının SAED görüntüsü de polikristalin yapıya işaret etmektedir.



Şekil 4.11. g-C₃N₄'ün TEM görüntüleri



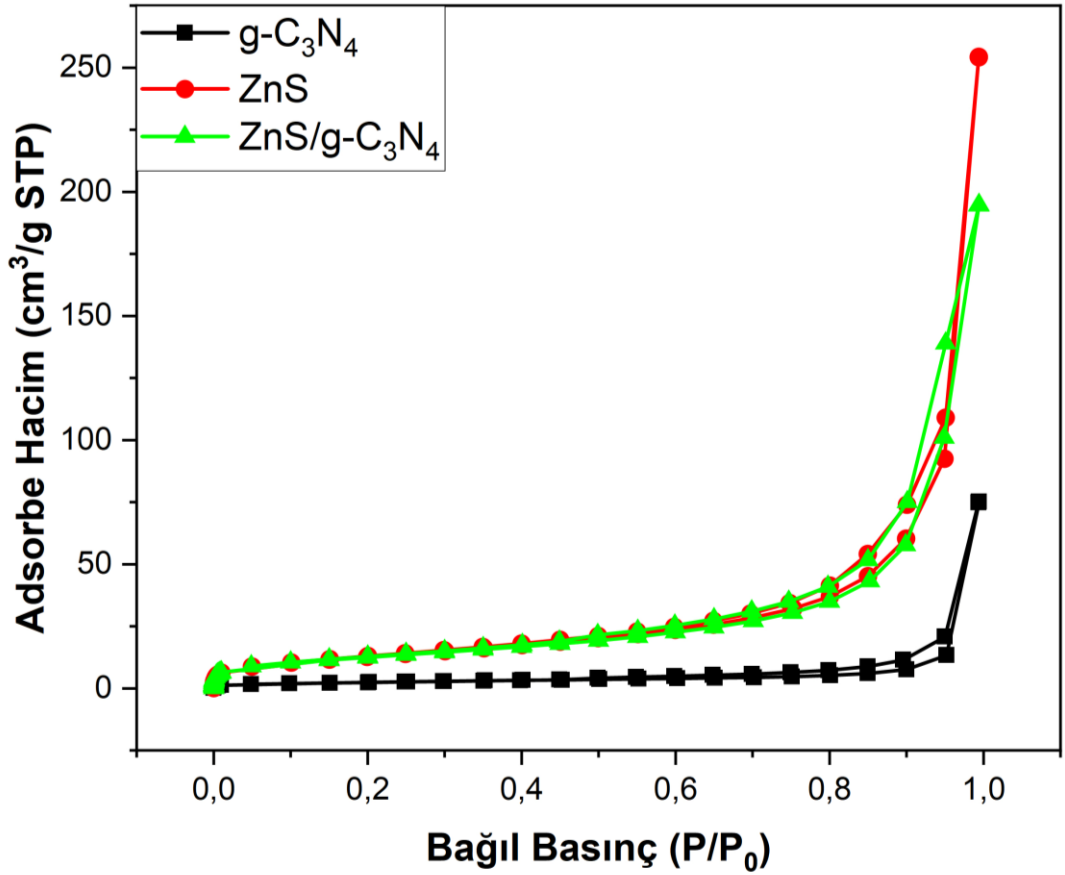
Şekil 4.12. ZnS nanoparçacıklarının TEM görüntüleri



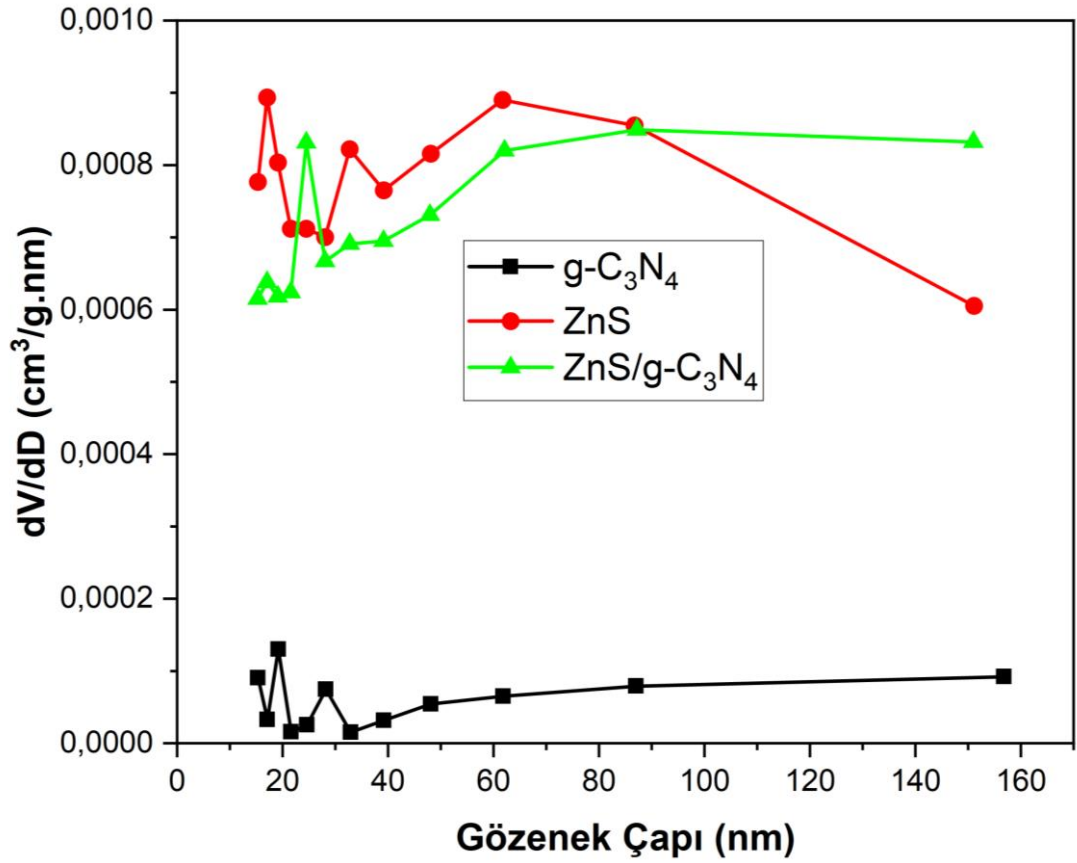
Şekil 4.13. ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitinin TEM görüntüleri

4.1.6. Numunelerin Yüzey Alanı Ölçümleri

Fotokataliz işleminde birer kirletici olan RhB, trimethoprim ve diklofenak maddelerinin bozunması, yüzey alanı ve dokusal özelliklerine de bağlı olan heterojen katalizörün adsorpsiyon kabiliyeti ve aktif katalitik bölgelerinin sayısı ile yüksek oranda ilişkilidir. Deneysel sonuçlardan üç numunenin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Tır IV izotermine uyduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.14). Bu tip izoterm, genel olarak mezogözenekli katılarda görülmektedir. Ayrıca izotermde görülen mezogözeneklerle karakterize edilen histerezisler de, dar ve uzun tipli gözenekli levha benzeri gevşek kümelenmiş parçacıkların varlığında gözlenebilen H3 tipi histerezis ile karakterize edebilir (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. Numunelerin N₂ adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi



Şekil 4.15. Numunelerin gözenek yarıçap dağılım eğrileri

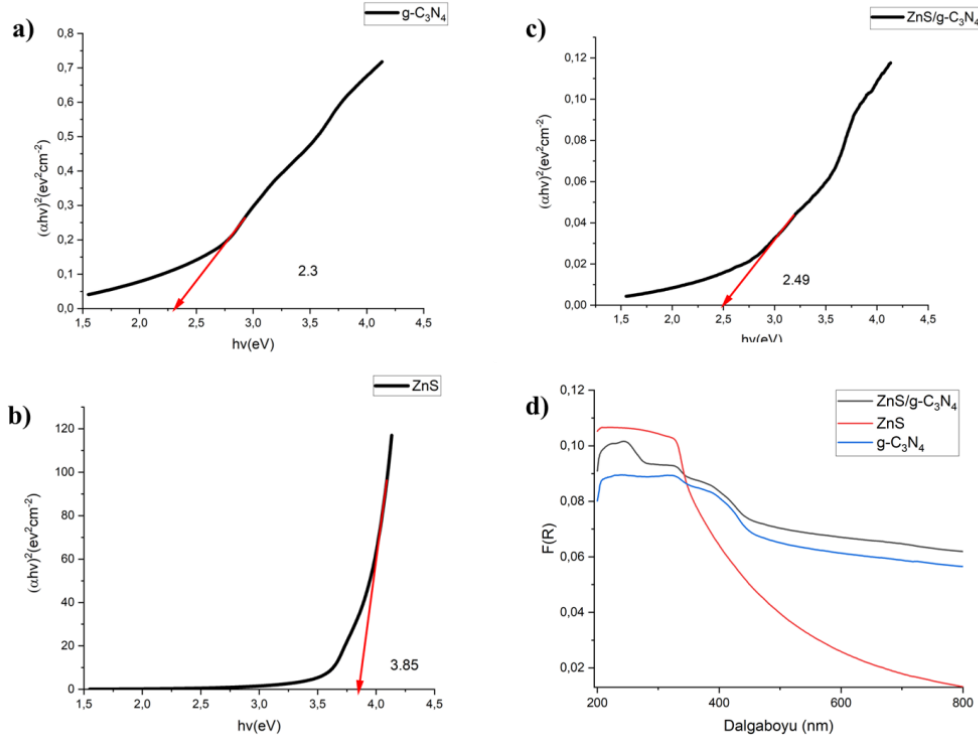
Tablo 4.1 değerleri detaylı incelendiğinde, ilk etapta g-C₃N₄'ün neredeyse hepsi ve diğer numunelerin tamamının mezogözeneklerden oluşan bir yapı sergilediği, mezogözenek varlığının grafitik karbon nitrürün (g-C₃N₄), ZnS ile kaplanmasıyla (ZnS/g-C₃N₄) daha baskın hale geldiği tespit edilmektedir. Bu sonuç ZnS ile dekore edilmiş grafitik karbon nitrürün (ZnS/g-C₃N₄), grafitik karbon nitrüre (g-C₃N₄) göre, hem daha büyük BET ve mezogözenek yüzey alanlarına; hem de daha büyük toplam gözenek hacmi ve mezogözenek hacimlerine sahip olması ile teyit edilmektedir.

Tablo 4.1. Numunelerin bazı yüzey alanı ve dokusal parametreleri

Örnek	S ^{BET} (m ² g ⁻¹)	t ^{S_{MP}} (m ² g ⁻¹)	B _{JH} S ^{MP} (m ² g ⁻¹)	t ^{V_{MP}} (cm ³ g ⁻¹)	B _{JH} V ^{MP} (cm ³ g ⁻¹)	V ^{Total} (cm ³ g ⁻¹)	APW (nm)
ZnS	45,963	0	45,963	0	0,394	0,394	34,24
g-C ₃ N ₄	8,755	0,35	8,405	0	0,116	0,116	53,08
ZnS/ g-C ₃ N ₄	44,71	0	44,71	0	0,300	0,300	26,96

Aynı zamanda adsorpsiyon izoterm eğrileri de g-C₃N₄'den ZnS/g-C₃N₄'e geçişte adsorplama kapasitesinin arttığını göstermektedir. Tüm bu sonuçları g-C₃N₄'ün ZnS ile kaplanmasıyla, baskın mezogözenek boyut dağılımına eşlik eden ZnS/g-C₃N₄'ün daha küçük ortalama gözenek boyutuna sahip olması da desteklemektedir (Şekil 4.15). ZnS nanoparçacıklarının mezogözenek alanı 45,963 m²g⁻¹'dir. Mikro gözenek alanının sıfır olması nedeniyle toplam özgül yüzey alanı mezogözenek alanından gelen 45,963 m²g⁻¹'dir. g-C₃N₄, 8,405 m²g⁻¹ mezogözenek alanı ve 0,35 m²g⁻¹ mikro gözenek alanı ile toplam 8,755 m²g⁻¹ özgül yüzey alanına sahiptir. ZnS nanoparçacıklarının g-C₃N₄ yüzeyine dekore edilmesinden sonra ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitinin yüzey alanı mikro gözenek alanının 0 olması nedeniyle mezo gözenek alanına eşit 44,71 m²g⁻¹ olduğu görülmüştür. ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitin ortalama gözenek genişliği (26,96 nm), ZnS (34,24 nm) ve g-C₃N₄ (53,08 nm) ile karşılaştırıldığında azaldığı gözlenmiştir. Sonuç olarak g-C₃N₄'ün ZnS ile kaplanması ile yüzey alanın artışı yanında, baskın mezogözenek varlığı ile toplam gözenek hacmini de arttırılarak, yüzeyin ve gözenekli yapının iyileştirildiği açıkça görülmektedir. Fotobozunma deneylerinde katalizörün yüzey alanındaki ve gözenek hacmindeki artışın ve gözenek genişliğindeki azalmanın bozunma miktarını arttırdığı bilinmektedir. Bu durum kirleticilerin katalizör yüzeyindeki aktif merkezlere tutunma miktarını artırması ve oluşan radikallerin bu tutunan moleküllere ulaşımını kolaylaştırması ve dolayısıyla molekülünün bozunmasındaki artış ile açıklanabilir. Bununla birlikte nano taneciklerin agregasyonundaki artış kirleticinin fotobozunmasını azaltmaktadır. ZnS nanoyapılarının yüzey alanının büyük olması yanında agregasyonun fazla olmasından ötürü fotokatalitik aktivesinin az olması bu durum ile açıklanabilir. ZnS/g-C₃N₄ kompozitte ise g-C₃N₄ üzerindeki ZnS nanoyapılarının agregasyonunun azalması neticesinde fotokatalitik etkinin arttığı görülmüştür.

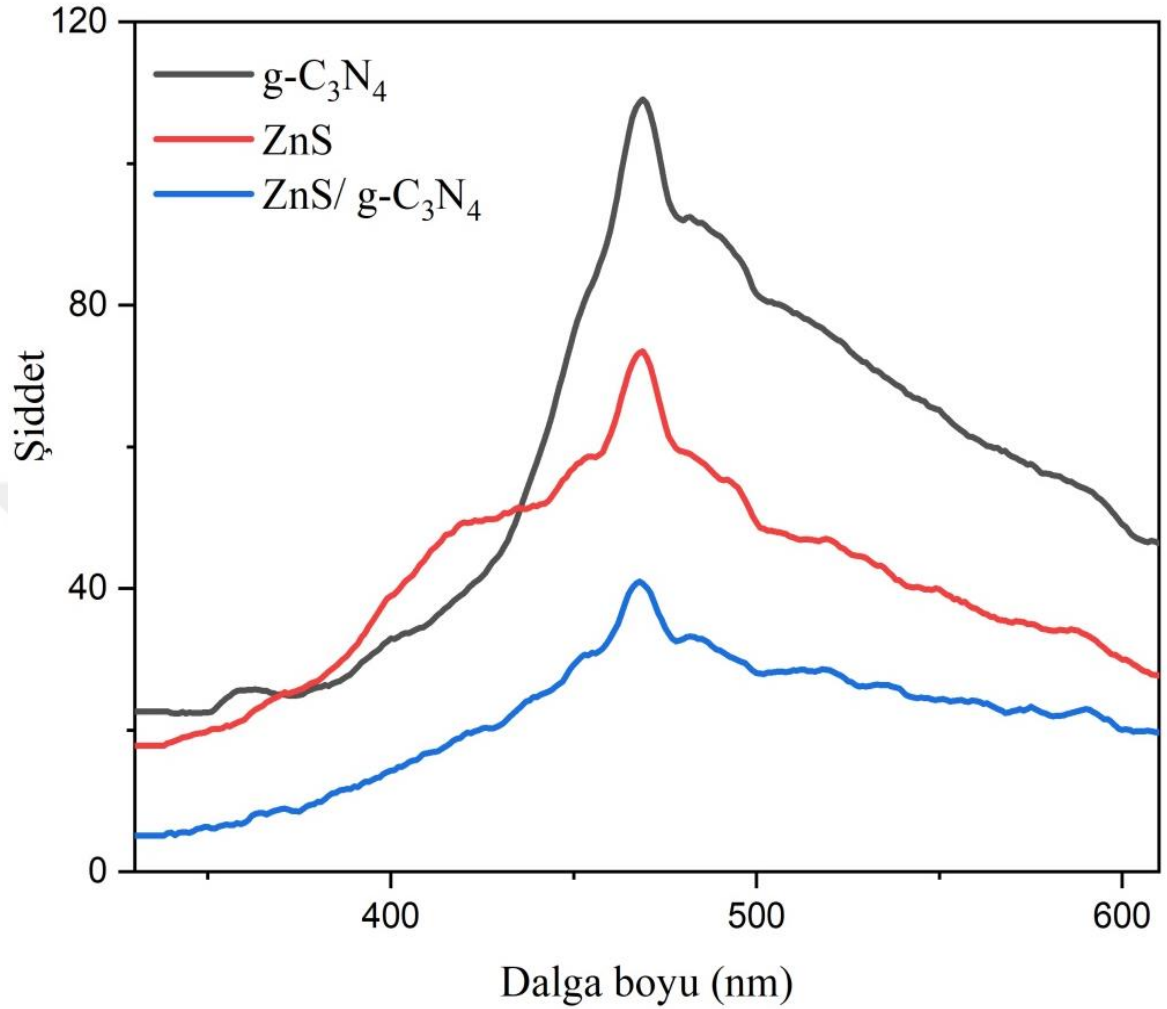
4.1.7. Numunelerin UV-görünür Dağılık Yansıma Spektrumları



Şekil 4.16. a) g-C₃N₄, b) ZnS nanoparçacık, c) ZnS/g-C₃N₄ nanokompozite ait tauc Eg grafikleri ve d) Numunelerin absorpsiyon spektrumları

ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitin bant aralığı konumu, UV-vis DRS ve XPS değerlik bandı (VB) spektrumları ile karakterize edildi. Şekil 4.16 (d)'de gösterildiği gibi g-C₃N₄ ve ZnS'nin bant aralığı absorpsiyon kenarları sırasıyla yaklaşık 430 ve 380 nm'dir. Özellikle g-C₃N₄ için, konjuge tri-s-triazin birimlerinin $n-\pi^*$ geçişlerine atfedilen 480 nm civarında herhangi bir absorpsiyon bandı gözlenmedi, bu da düzlemsel tri-s-triazin yapısının bozulmadığını doğrulamıştır (Wang vd., 2019). ZnS/g-C₃N₄ heteroekleminin oluşmasından sonra absorpsiyon kenarının kırmızıya kaydığı ve şiddetinin arttığı gözlemlendi. Heteroeklem oluşumu, ışık tepkisi kabiliyetini ve elektron transfer hızının artmasına sebep olarak, ışıktan tam olarak yararlanabilmeyi sağlar ve bu da mükemmel bir fotokatalitik aktivite elde etmek için daha fazla foto taşıyıcı üretilmesine neden olur (Shao, 2016; Sun, 2018; Yan, 2019). ZnS ve g-C₃N₄'ün bant aralığı enerjilerini tahmin etmek için $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı $h\nu$ 'nin Tauc grafikleri Şekil 4.16'da oluşturuldu. g-C₃N₄ ve ZnS'nin E_g değerleri sırasıyla 2,3 ve 3,85 eV olduğu gözlemlendi ve bu daha önce bildirilen sonuçlarla uyum içerisindedir (Lee, 2013; Li, 2017).

4.1.8. Numunelerin fotolüminesans (PL) spektrumları



Şekil 4.17. ZnS nanoparçacık, g-C₃N₄ ve ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitinin Fotolüminesans (PL) spektrumları

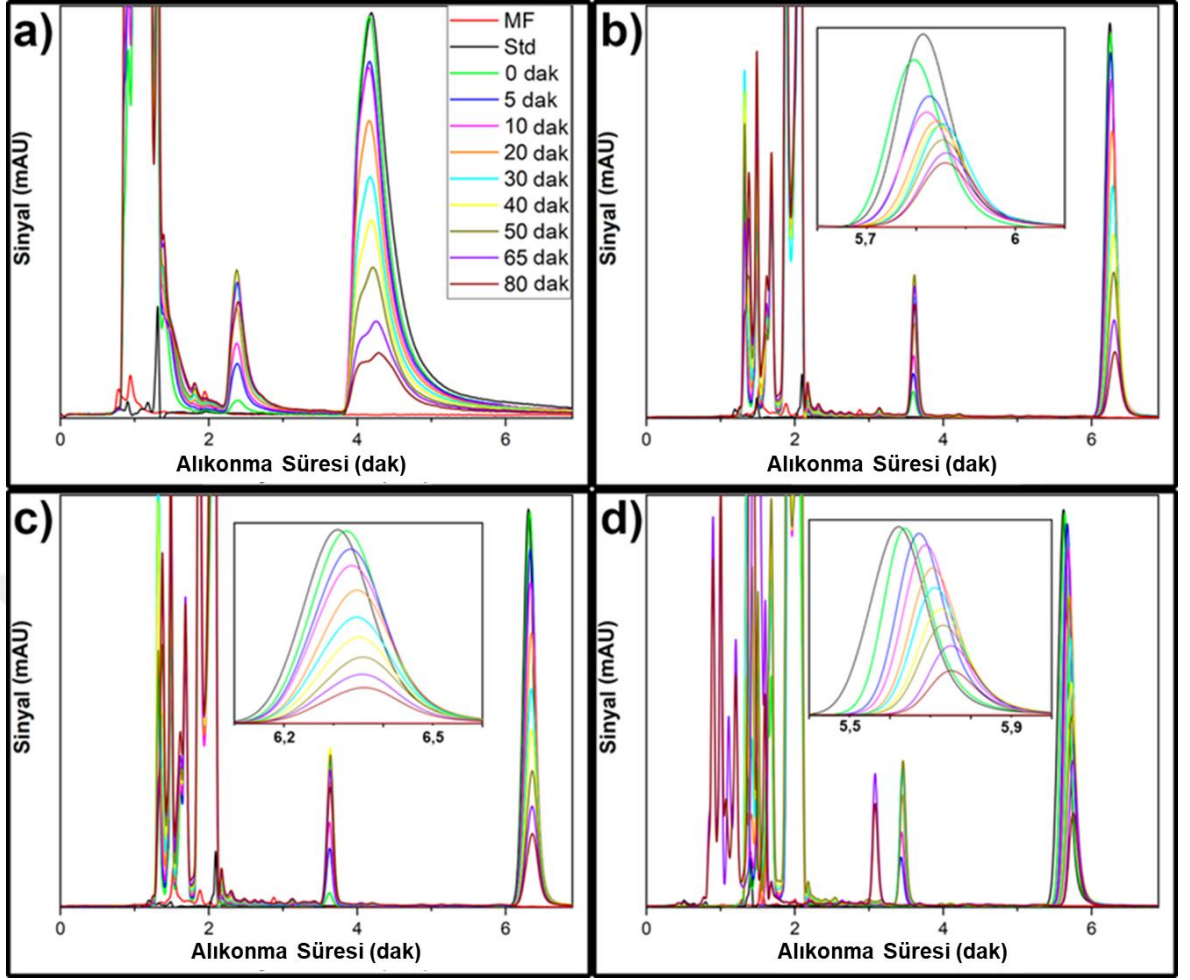
Fotolüminesans (PL) spektroskopisi, foton ile uyarılmış boşluk-elektron rekombinasyon olasılıklarını değerlendirmek için oldukça hassas bir tekniktir. Teknik ayrıca, kullanıcıların fotokatalitik katalizörlerdeki elektronik geçişleri ve yüzey kusurlarını tanımlanmasına da olanak tanır (Ma vd., 2022). Oda sıcaklığında 350 nm uyarma dalga boyuna sahip ZnS, g-C₃N₄ ve ZnS/g-C₃N₄ nanokompozit örneklerinin karşılaştırmalı PL spektrumlarını göstermektedir (Şekil 4.17). Saf ZnS numunesinin PL spektrumunun 469 nm merkezli bir emisyon tepe noktası gösterdiği gözlemlenmiştir; bu durum, kükürt boşluk verici seviyesindeki elektronların çinko boşluk alıcı seviyesinde hapsolmuş boşluklarda rekombinasyonuna atfedilebilir (Ma vd., 2022). 469 nm'de merkezlenmiş

saf g-C₃N₄'ün güçlü emisyon şiddetinin olması, uyarılmış elektron-boşluk çiftlerinin yüksek bir rekombinasyon olasılığını işaret etmektedir. ZnS/g-C₃N₄ nanoparçacıkları ile dekore edildiğinde, bu emisyon pik noktası aynı dalga boyunda daha düşük emisyon şiddeti ile gözlenir. Ayrıca, ZnS/g-C₃N₄ spektrumunun PL emisyon şiddeti, hem ZnS hem de g-C₃N₄' kinden önemli ölçüde düşüktür; bu da ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitinde uyarılmış boşluk-elektron çiftlerinin ayrımının arttığını başka bir ifadeyle elektron-boşluk rekombinasyonunun oranının etkili bir şekilde azaldığına işaret etmektedir. Bu durumda ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitin diğer numunelere nispeten daha iyi bir fotokatalitik performansa sahip olduğunu göstermektedir.

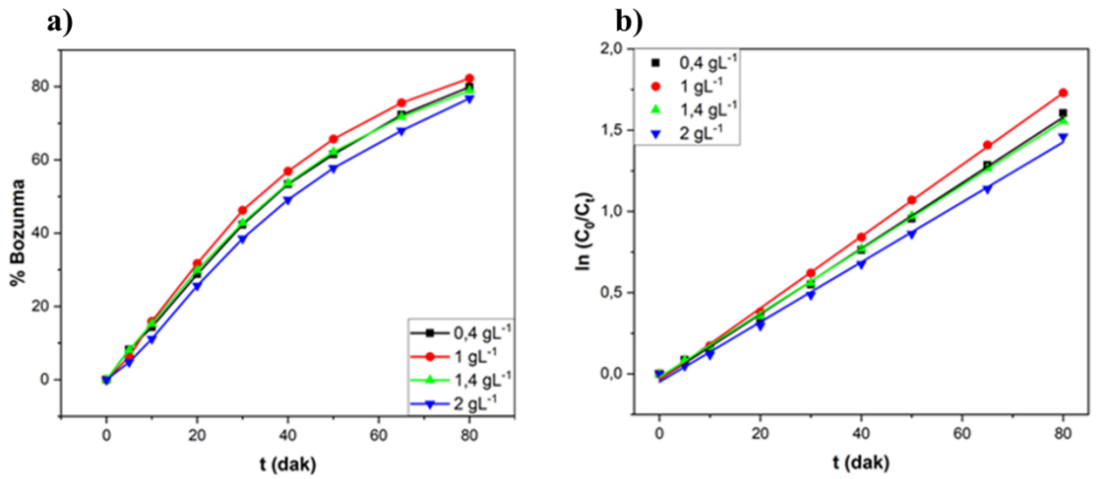
4.1.9. Trimetoprimin fotokatalitik bozunma aktiviteleri

Trimetoprime ait fotokatalitik bozunma çalışmalarının sonuçları HPLC grafikleri ve fotokataliz grafikleri olmak üzere iki farklı şekilde yorumlanmıştır.

Trimetoprimin fotokatalitik parçalanmasına fotokatalizör miktarının etkisini incelemek amacıyla uygulanan bir seri çalışma yapılmıştır. Fotokatalizör dozajının trimetoprimin fotodegradasyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla fotokatalizör dozajları pH 7'de 5 mg/L başlangıç trimetoprim konsantrasyonu için 0,4 gL⁻¹, 1 gL⁻¹, 1,4 gL⁻¹ ve 2 gL⁻¹ olarak alınmıştır. Katalizör dozajları 0,4 gL⁻¹, 1 gL⁻¹, 1,4 gL⁻¹ ve 2 gL⁻¹'ye artırıldığında trimetoprim moleküllerinin fotodegradasyonu ZnS/g-C₃N₄ 1:1 katalizör varlığında %80, %82 ve %79, %77 olarak hesaplanmıştır. Katalizör dozajı 2 gL⁻¹'den 1 gL⁻¹'ye azaltıldığında katalizörün fotodegradasyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Buna karşılık katalizör dozajı 0,4 gL⁻¹'ye azaltıldığında ise fotodegradasyon veriminin azaldığı bulunmuştur. Katalizör miktarındaki azalmanın fotokatalitik aktiviteye etkisini gösteren kromatogramlar Şekil 4.18' de görülmektedir.



Şekil 4.18. 5 mg/L derişimli TMP'nin ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompoziti varlığında farklı katalizör dozajlarında bozunmasına ait HPLC kromatogramları a) 0,4 gL⁻¹, b) 1 gL⁻¹, c) 1,4 gL⁻¹ ve d) 2 gL⁻¹



Şekil 4.19. 5 mg/L derişimli TMP'nin ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompoziti varlığında farklı katalizör dozajlarında bozunmasına ait a) Fotokatalitik bozunması b) Yalancı birinci derece kinetik grafikleri

Kinetik parametreleri belirlemek ve trimetoprim maddesinin fotobozunma hızını araştırmak için, yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetik modeli uygulanmıştır “Denk. 4.2”. Langmuir-Hinshelwood kinetik modelinden türetilen deneysel veriler üzerinde gerçekleştirilmiştir,

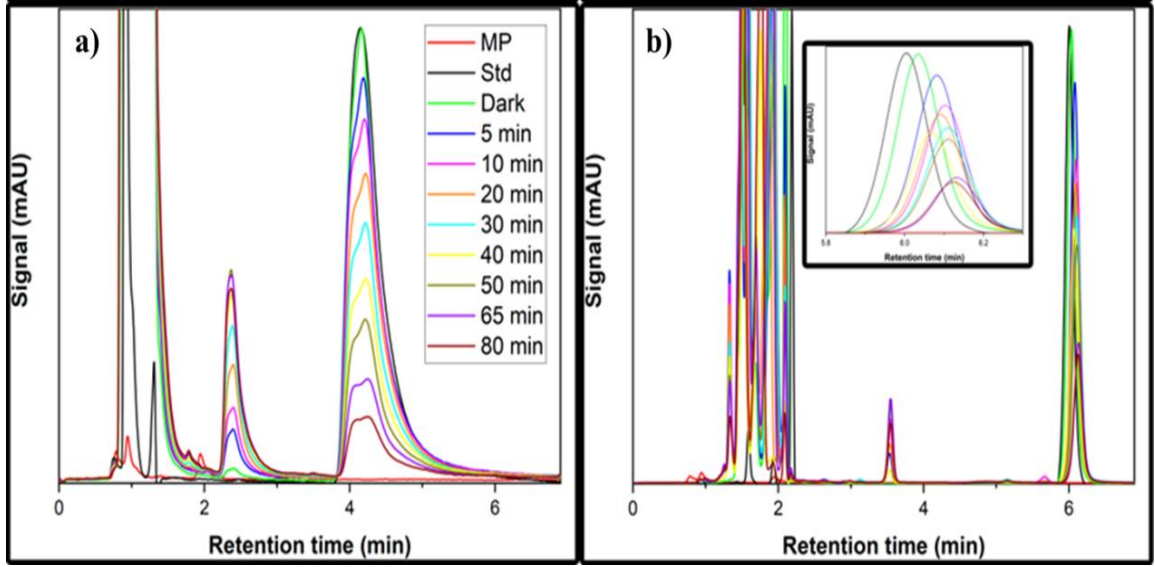
$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{\text{gör}} \times t \quad (4.2)$$

Bu denklemde, C_0 , adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinden hemen sonra ve ışınlamadan önce trimetoprimin başlangıç konsantrasyonudur, C_t , ilgili ışınlama zamanında trimetoprim konsantrasyonunu gösterir, $k_{\text{gör}}$, görünen yalancı birinci dereceden hız sabitidir (min^{-1}), ve t , ışınlama süresidir (dakika). $k_{\text{gör}}$ sabiti, Şekil 4.19'da gösterildiği gibi $\ln(C_0/C_t)$ ile zamana (t) karşı doğrusal grafiğinin eğiminden hesaplanabilir. Görünür ışık altında $0,4 \text{ gL}^{-1}$, 1 gL^{-1} , $1,4 \text{ gL}^{-1}$ ve 2 gL^{-1} nanokompozit miktarlarına bağlı olarak trimetoprimin bozunmasının hesaplanan görünür yalancı birinci derece hız sabitleri sırasıyla $0,02018$; $0,02208$; $0,01969$ ve $0,01844 \text{ dk}^{-1}$ 'dir. Katalizör dozajına bağlı olarak fotokatalitik bozunmaya karşılık gelen hızı sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 4.2 'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Görünür ışık (420 nm) altında katalizör miktarına bağlı olarak TMP'nin bozunması için görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2)

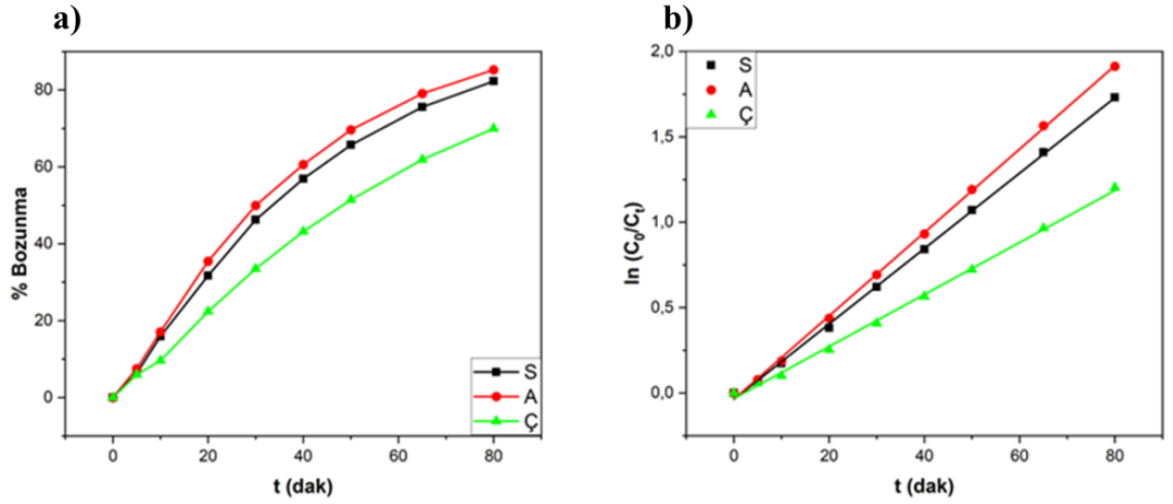
TMP	$k_{\text{gör}} (\text{dak}^{-1})$	R^2
$0,4 \text{ gL}^{-1}$	$0,02018$	$0,99832$
1 gL^{-1}	$0,02208$	$0,99924$
$1,4 \text{ gL}^{-1}$	$0,01969$	$0,99952$
2 gL^{-1}	$0,01844$	$0,9975$

Tablo 4.2' den görüldüğü gibi, nanokompozitin 1 gL^{-1} katalizör dozajındaki görünen hız sabiti ve bozunma hızı, görünür ışık altında aynı nanokompozitin diğer katalizör dozajlarından daha yüksektir. $\text{ZnS/g-C}_3\text{N}_4$ nanokompozitinin 1 gL^{-1} olarak kullanılan katalizör miktarının en yüksek fotokatalitik performansa sahip olduğu ve verilerinin yalancı birinci kinetik model ile oldukça uyumlu belirlenmiştir.



Şekil 4.20. 5 mg/L derişimli TMP'in ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompoziti varlığında 1 gL⁻¹ katalizör dozajında bozunmasına ait HPLC kromatogramları a) Atık su, b) Çeşme suyu

Katalizör dozajı çalışmasında trimetoprim giderimini en iyi sağlayan miktar 1 gL⁻¹ belirlendikten sonra başlangıç konsantrasyonu yine 5 mgL⁻¹ alınarak bilimsel olarak hazırlanan atık su ve çeşme suyu içerisinde olmak üzere iki farklı trimetoprim çözeltisi hazırlanmıştır. 1 gL⁻¹ ZnS/g-C₃N₄ katalizörü varlığında 30 dakika boyunca karanlıkta adsorpsiyon/desorpsiyon dengesi sağlandıktan sonra çözeltiler 80 dakika boyunca 420 nm'lik ışığa maruz bırakıldı. Belirlenen süre sonunda atık sudaki giderimin %85, çeşme suyundaki giderimin %70 olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.20). Optimum şartlarda (5 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 1 g/L katalizör dozajı ve pH=7) saf suda hazırlanan trimetoprim çözeltisinin giderimi ise %82 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla atık sudaki giderimin saf su ve çeşme suyundaki giderimden daha fazla olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.21).



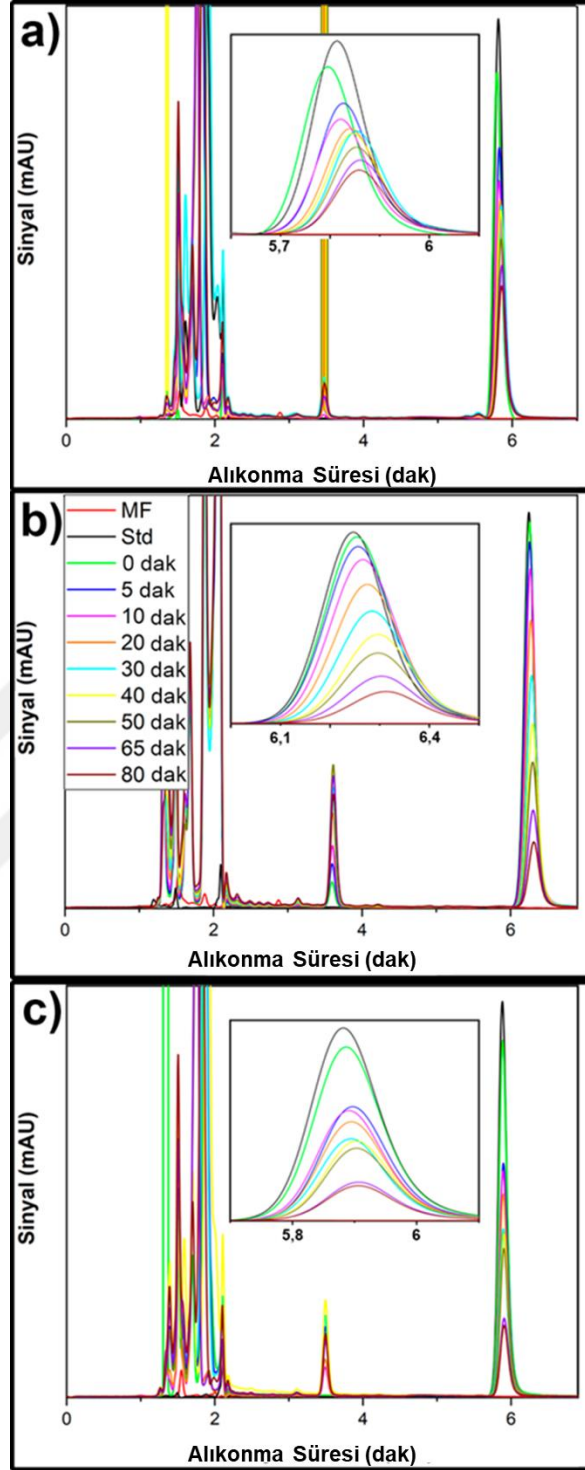
Şekil 4.21. TMP'nin oda sıcaklığında 1 gL^{-1} ZnS/g- C_3N_4 1:1 varlığında a) saf su, atık su ve çeşme suyunun bozunması üzerine etkisi b) saf su, atık su ve çeşme suyunu bozunması üzerine etkisinin Yalancı birinci derece kinetiği (TMP nin başlangıç konsantrasyonu: 5 mgL^{-1} , 25 mL)

Görünür ışık altında optimum şartlarda saf su, atık su ve çeşme suyu içerisindeki trimetoprim'in bozunmasının hesaplanan görünür yalancı birinci derece hız sabitleri sırasıyla 0,02208; 0,02442; $0,01523 \text{ dk}^{-1}$ 'dir. Saf su, atık su ve çeşme suyuna bağlı olarak fotokatalitik bozunmaya karşılık gelen hızı sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Görünür ışık (420 nm) altında TMP'nin bozunması üzerine saf su, atık su ve çeşme suyunun etkisinin görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2)

TMP	$k_{\text{gör}} (\text{dak}^{-1})$	R^2
Saf su	0,02208	0,99924
Atık su	0,02442	0,99936
Çeşme suyu	0,01523	0,99797

Tablo 4.3'ten görüldüğü gibi, nanokompozitin otimum şartlarda saf su, atık su ve çeşme suyunda kullanılmasında görünen hız sabiti ve bozunma hızı, görünür ışık altında en yüksek atık sudaki fotobozunmaya ait olduğu gözlemlendi. Atık su içerisindeki trimetoprim'e en yüksek fotokatalitik bozunmayı gösteren verilerinin yalancı birinci kinetik model ile oldukça uyumlu belirlenmiştir.

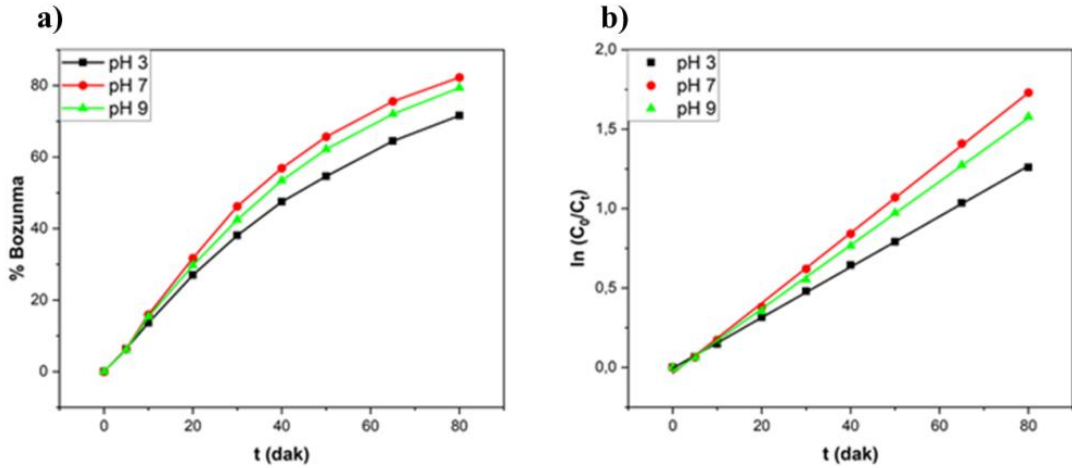


Şekil 4.22. TMP'nin oda sıcaklığında 1gL^{-1} $\text{ZnS/g-C}_3\text{N}_4$ 1:1 varlığında bozunması üzerine a) pH=3 b) pH=7 c) pH=9 etkisine ait HPLC kromatogramları (TMP nin başlangıç konsantrasyonu: 5mgL^{-1} , 25 mL)

Antibiyotiklerin giderimi ile ilgili olarak hem katalizörün hem de antibiyotiğin özellikleri değerlendirilerek farklı pH'larda pH etkisi açıklanabilmektedir (Elmolla,

2010; Aba-Guevara, 2017). Bu amaçla trimetoprimin 5 mgL⁻¹lik sulu çözeltisinde kendi pH'ından farklı olacak şekilde asidik ve bazik pH'da giderim çalışmaları yapıldı. pH=3 ve 9'da karanlıkta 30 dakika adsorbsiyon/desorpsiyon dengesi sağlandıktan sonra 80 dakika boyunca 420 nm'de görünür ışığa maruz bırakılarak giderim etkinlikleri belirlendi. Bu aşamada katalizör dozajı çalışmasında en etkin miktar olan 1 gL⁻¹ dozajı çalışılmıştır. pH çalışmalarına ait elde edilen veriler Şekil 4.22 ve Şekil 4.23' te verilmiştir.

1M NaOH ile pH=9'a ayarlanan 5 mgL⁻¹ trimetoprim çözeltisi için katalizör miktarı 1 gL⁻¹ alınarak 420 nm ışık ışınlamasına 80 dakika boyunca maruz bırakıldıktan sonra giderim %79 olarak bulunmuştur. pH'sı 1M HCl ile 3'e ayarlanan 5 mgL⁻¹ trimetoprim çözeltisi için de benzer şartlar uygulandıktan sonra giderim % 72 olarak hesaplanmıştır. Optimum şart olarak belirlenen pH=7'de ise giderimin %82 olarak bulunduğu yukarıdaki çalışmalarda verilmiştir (Şekil 4.18). Sonuçları gösteren kromatogram Şekil 4.22' de gösterilmiştir.



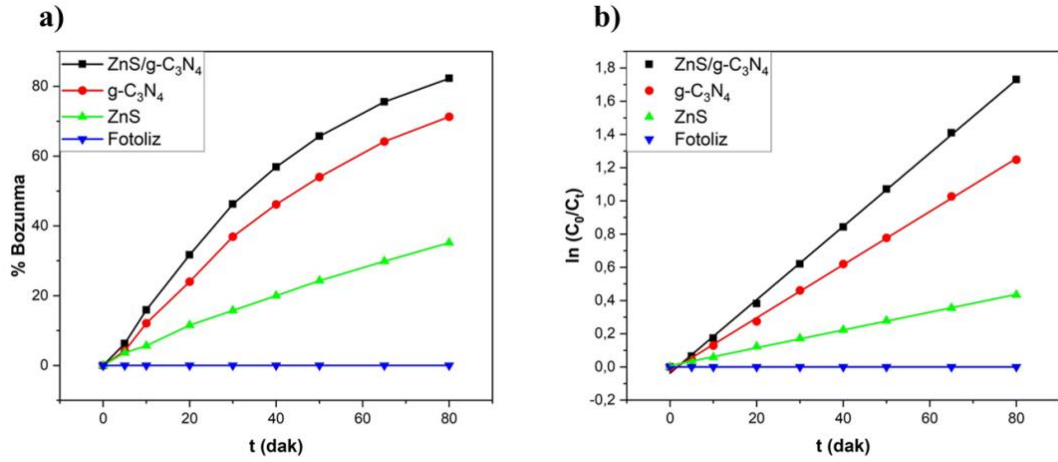
Şekil 4.23. TMP'nin oda sıcaklığında 1 gL⁻¹ ZnS/g-C₃N₄ 1:1 varlığında bozunması üzerine a) pH'ın etkisi b) pH etkisinin Yalancı birinci derece kinetiği (TMP'nin başlangıç konsantrasyonu: 5 mgL⁻¹, 25 mL)

Görünür ışık altında optimum şartlarda pH=3, pH=7 ve pH=9 noktalarında trimetoprimin bozunmasının hesaplanan görünür yalancı birinci derece hız sabitleri sırasıyla 0,01592; 0,02208; 0,02001 dk⁻¹'dir. pH=3, pH=7 ve pH=9 noktalarında bağlı olarak fotokatalitik bozunmaya karşılık gelen hızı sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Görünür ışık (420 nm) altında TMP'nin bozunması üzerine pH'nın etkisinin görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2)

TMP	$k_{\text{gör}}$ (dak ⁻¹)	R^2
pH=3	0,01592	0,99969
pH=7	0,02208	0,99924
pH=9	0,02001	0,99932

Tablo 4.4 'ten görüldüğü gibi, nanokompozitin otimum şartlarda pH=3, pH=7 ve pH=9 noktalarında kullanılmasında görünen hız sabiti ve bozunma hızı, görünür ışık altında en yüksek pH=7'de ki fotobozunmaya ait olduğu gözlemlendi. pH=7'de trimethoprimin en yüksek fotokatalitik bozunmasını gösteren verilerinin yalancı birinci kinetik model ile oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.24. TMP'nin oda sıcaklığında fotoliz, 1 gL⁻¹ katalizör dozajında ZnS, g-C₃N₄ ve ZnS/g-C₃N₄ 1:1 varlığında a) Fotokatalitik bozunması b) Yalancı birinci derece kinetik grafikleri

Saf g-C₃N₄, saf ZnS nanoparçacık ve ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitinin fotokatalitik aktivitelerini, belirlenen optimum koşullarda (5 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 1g/L katalizör dozajı ve pH=7) ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.24' te gösterilmektedir. TMP'nin fotolizi, herhangi bir katalizörün varlığı olmadan 80 dakika içinde görünür ışık altında %0 olarak tespit edildi. ZnS ve g-C₃N₄ katalizörlerinin varlığında, aynı koşullar altında TMP'nin fotodegradasyonu sırasıyla %35 ve %71 olarak bulunmuştur. ZnS/g-C₃N₄ heteroyapılarının fotokatalitik performansları, saf g-C₃N₄ ve ZnS ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. g-C₃N₄ ve ZnS arasında heteroeklem yapısının oluşması g-C₃N₄'ten ZnS'ye elektron geçişini kolaylaştırmış ve

böylece boşluk-elektron çiftlerinin rekombinasyonunun önlenmesiyle sonuçlanmış, bu da nanokompozitlerin fotokatalitik performansını arttırmıştır. ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompoziti, 80 dakika boyunca görünür ışık ışınlamasından sonra TMP moleküllerinin %82' sini bozan en iyi fotokatalitik performansı göstermiştir.

Tablo 4.5. Görünür ışık (420 nm) altında TMP'nin bozunması üzerine fotoliz, ZnS, g-C₃N₄ ve ZnS/g-C₃N₄ katalizörlerinin etkisinin görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{g\ddot{or}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2)

TMP	$k_{g\ddot{or}}$ (dak ⁻¹)	R^2
ZnS/g-C ₃ N ₄	0,02208	0,99924
g-C ₃ N ₄	0,016	0,99906
ZnS	0,00536	0,99909
Fotoliz	8,20024E-7	0,41778

Ayrıca hesaplanan $k_{g\ddot{or}}$ sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2) değerleri Tablo 4.5'te sunulmaktadır. ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitinin $k_{g\ddot{or}}$ ve R^2 değerleri g-C₃N₄ ve ZnS nanoparçacıklarına göre oldukça yüksektir. Dolayısıyla bu veriler, ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozit varlığında TMP' nin fotodegradasyonunun yalancı birinci derece kinetiğe çok iyi uyduğunu ve üstün fotokatalitik performansa sahip olduğunu göstermektedir.

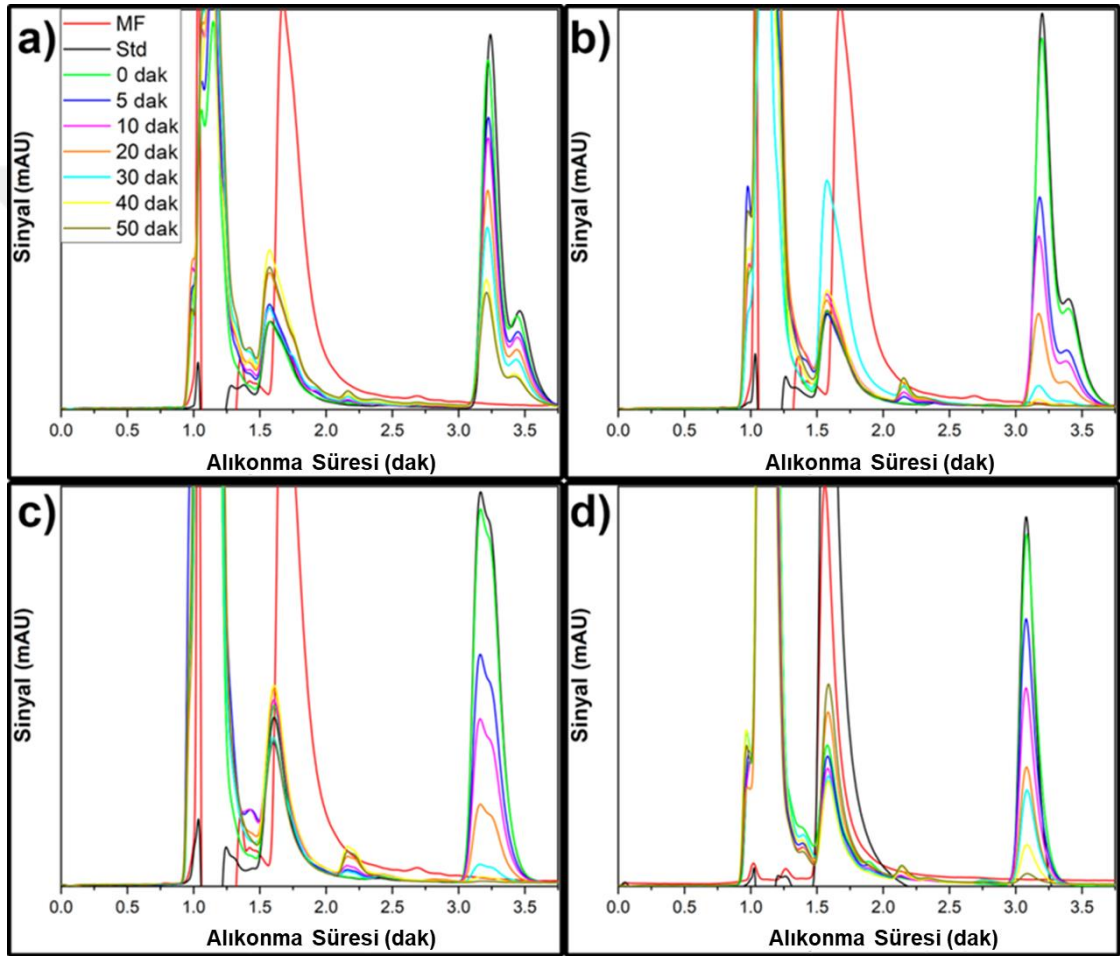
4.1.10. Diklofenakın fotokatalitik bozunma aktiviteleri

Diklofenaka ait fotokatalitik bozunma çalışmalarının sonuçları HPLC grafikleri ve fotokataliz grafikleri olmak üzere iki farklı şekilde yorumlanmıştır.

Diklofenakın fotokatalitik parçalanmasına fotokatalizör miktarının etkisini incelemek amacıyla uygulanan bir seri çalışma yapılmıştır. Fotokatalizör dozajının diklofenakın fotodegradasyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla fotokatalizör dozajları pH 7'de 5 mg/L başlangıç diklofenak konsantrasyonu için 0,4 gL⁻¹, 1 gL⁻¹, 1,4 gL⁻¹ ve 2 gL⁻¹ olarak alınmıştır. Katalizör dozajları 0,4 gL⁻¹, 1 gL⁻¹, 1,4 gL⁻¹ ve 2 gL⁻¹'ye artırıldığında DFC moleküllerinin fotodegradasyonu ZnS/g-C₃N₄ 1:1 katalizör varlığında %83, %99 ve %99,3, %100 olarak hesaplanmıştır. Katalizör dozajı 0,4 gL⁻¹'den 2 gL⁻¹'ye artırıldığında katalizörün fotodegradasyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Daha da önemlisi, katalizör miktarının artırılması, fotojenere edilmiş e⁻/h⁺

çiftlerinin oluşumu için absorbe edilen fotonların sayısını arttırmış ve üretilen aktif türler tarafından diklofenak moleküllerinin yok edilmesine yol açmıştır. Fotokatalitik çalışmalarda genellikle katalizör miktarı arttıkça giderim oranlarının arttığı rapor edilmektedir (Elmolla, 2010; Dimitrakopoulou, 2012).

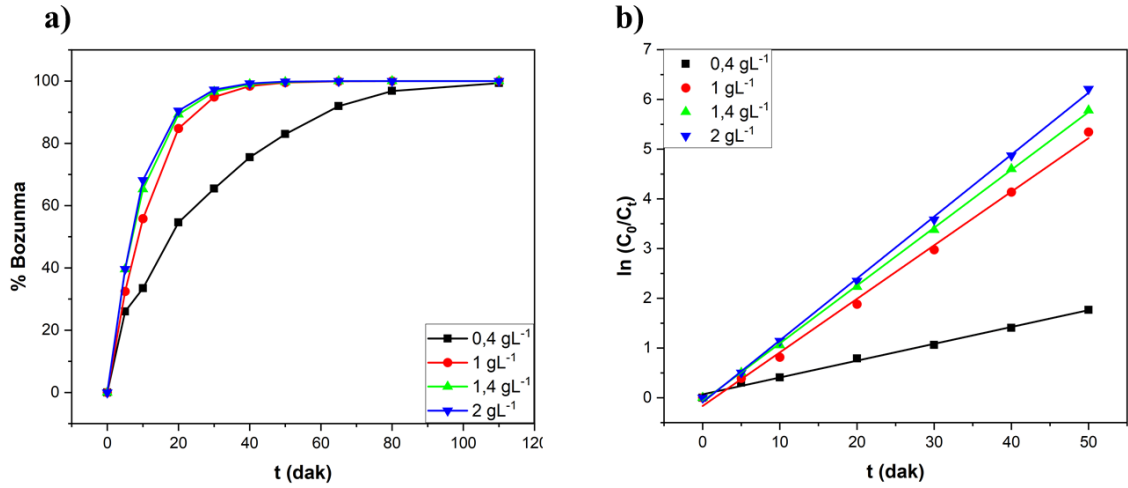
Katalizör miktarındaki arttırmanın fotokatalitik aktiviteye etkisini gösteren kromatogramlar Şekil 4.25'te görülmektedir.



Şekil 4.25. 5 mg/L derişimli DFC'nin ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompoziti varlığında farklı katalizör dozajlarında bozunmasına ait HPLC kromatogramı a) 0,4 gL⁻¹, b) 1 gL⁻¹, c) 1,4 gL⁻¹ ve d) 2 gL⁻¹

Kinetik parametreleri belirlemek ve diklofenak maddesinin fotobozunma hızını araştırmak için, yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetik modeli uygulanmıştır "Denk. 4.2". Langmuir-Hinshelwood kinetik modelinden türetilen deneysel veriler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu denklemde, C_o, adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinden

hemen sonra ve ışınlamadan önce DFC'nin başlangıç konsantrasyonudur, C_t , ilgili ışınlama zamanında DFC konsantrasyonunu gösterir, $k_{gör}$; görünen yalancı birinci dereceden hız sabitidir (min^{-1}) ve t , ışınlama süresidir (dakika).



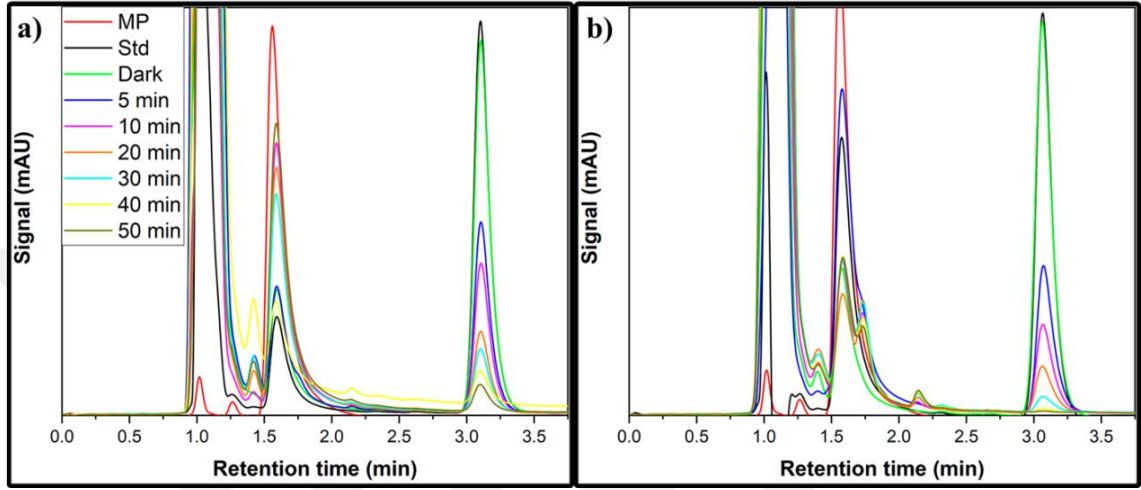
Şekil 4.26. 5 mg/L derişimli DFC'nin ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompoziti varlığında farklı katalizör dozajlarında bozunmasına ait a) Fotokatalitik bozunması b) Yalancı birinci derece kinetik grafikleri

Şekil 4.26' da gösterildiği gibi $\ln(C_0/C_t)$ ile zamana (t) karşı doğrusal grafiğinin eğiminden hesaplanabilir. Görünür ışık altında 0,4 gL⁻¹, 1 gL⁻¹, 1,4 gL⁻¹ ve 2 gL⁻¹ nanokompozit miktarlarına bağlı olarak diklofenak bozunmasının hesaplanan görünür yalancı birinci derece hız sabitleri sırasıyla 0,03388; 0,10772; 0,11631 ve 0,12451dk⁻¹'dir. Katalizör dozajına bağlı olarak fotokatalitik bozunmaya karşılık gelen hızı sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6. Görünür ışık (420 nm) altında katalizör miktarına bağlı olarak DFC'nin bozunması için görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{gör}$), ve korelasyon katsayıları (R^2)

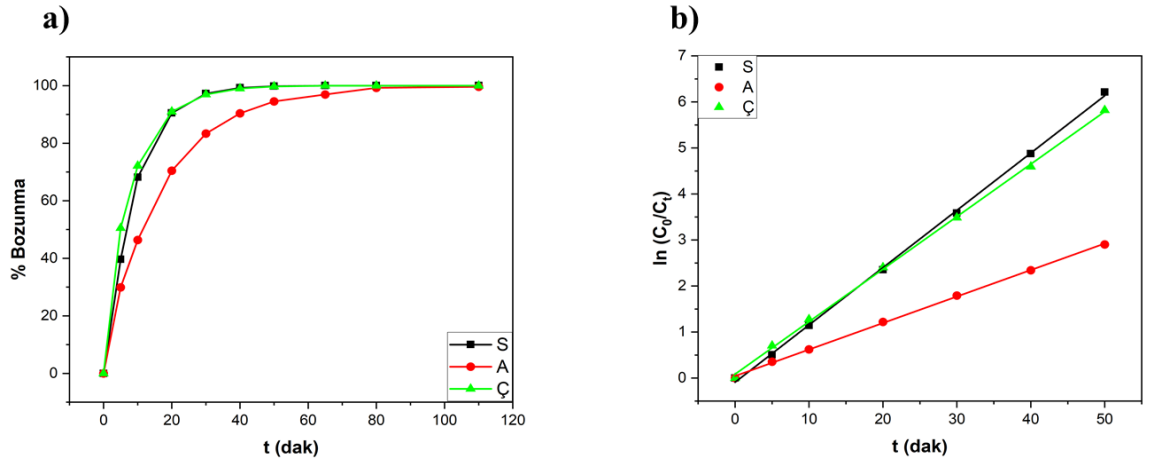
DFC	$k_{gör} (\text{dak}^{-1})$	R^2
0,4 gL ⁻¹	0,03388	0,99529
1 gL ⁻¹	0,10772	0,99706
1,4 gL ⁻¹	0,11631	0,99965
2 gL ⁻¹	0,12451	0,99935

Tablo 4.6'dan görüldüğü gibi, nanokompozitin 2 gL^{-1} katalizör dozajındaki görünen hız sabiti ve bozunma hızı, görünür ışık altında aynı nanokompozitin diğer katalizör dozajlarından daha yüksektir. $\text{ZnS/g-C}_3\text{N}_4$ nanokompozitinin 2 gL^{-1} olarak kullanılan katalizör miktarının en yüksek fotokatalitik performansa sahip olduğu ve verilerinin yalancı birinci kinetik model ile oldukça uyumlu belirlenmiştir.



Şekil 4.27. 5 mg/L derişimli DFC'nin $\text{ZnS/g-C}_3\text{N}_4$ 1:1 nanokompoziti varlığında 2 gL^{-1} katalizör dozajında bozunmasına ait HPLC kromatogramları a) Atık su, b) Çeşme suyu

Katalizör dozajı çalışmasında diklofenakın giderimini en iyi sağlayan miktar 2 gL^{-1} belirlendikten sonra başlangıç konsantrasyonu yine 5 mgL^{-1} alınarak bilimsel olarak hazırlanan atık su ve çeşme suyu içerisinde olmak üzere iki farklı diklofenak çözeltisi hazırlanmıştır. 2 gL^{-1} $\text{ZnS/g-C}_3\text{N}_4$ katalizörü varlığında 60 dakika boyunca karanlıkta adsorpsiyon/desorpsiyon dengesi sağlandıktan sonra çözeltiler 50 dakika boyunca 420 nm 'lik ışığa maruz bırakıldı. Belirlenen süre sonunda atık sudaki giderimin %94, çeşme suyundaki giderimin %99 olduğu gözlenmiştir. Optimum şartlarda (5 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 2 g/L katalizör dozajı ve $\text{pH}=7$) saf suda hazırlanan diklofenak çözeltisinin giderimi ise %100 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla saf sudaki giderimin atık su ve çeşme suyundaki giderimden daha fazla olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.27).



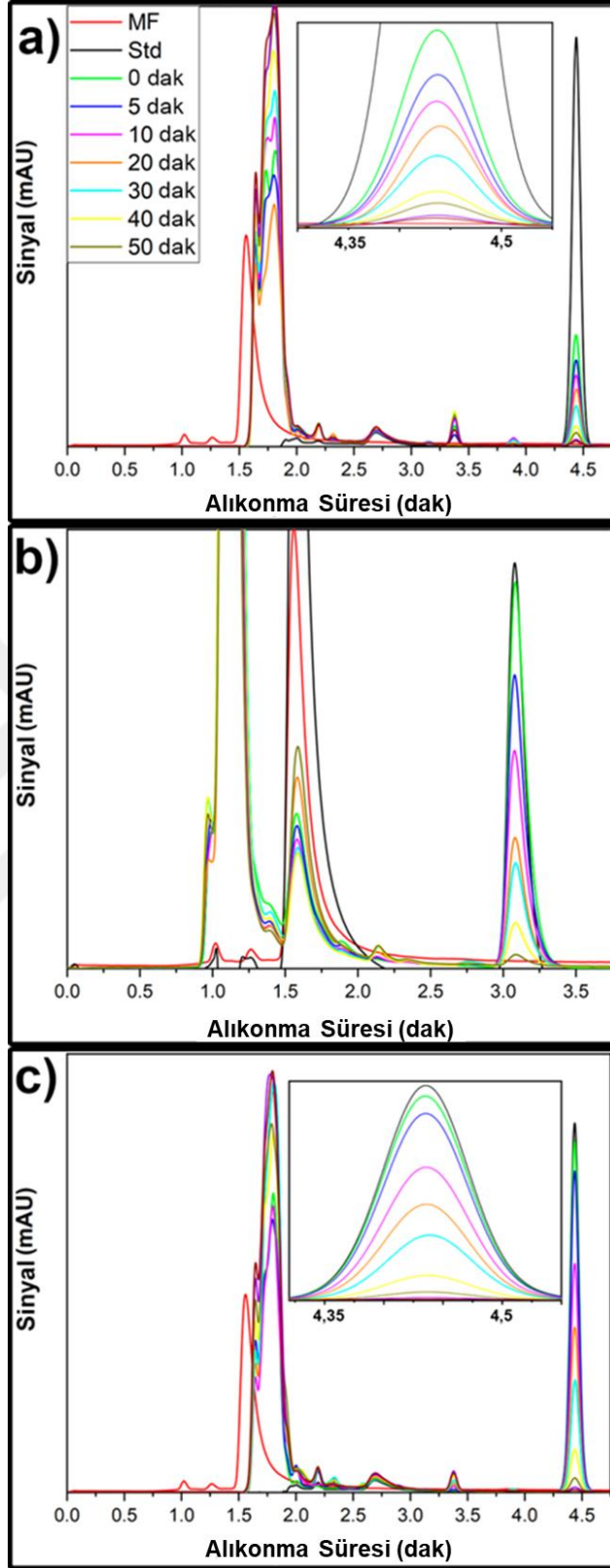
Şekil 4.28. DFC'nin oda sıcaklığında 2 gL^{-1} ZnS/g- C_3N_4 1:1 varlığında a) saf su, atık su ve çeşme suyunun bozunması üzerine etkisi b) saf su, atık su ve çeşme suyunu bozunması üzerine etkisinin Yalancı birinci derece kinetiği (DFC nin başlangıç konsantrasyonu: 5 mgL^{-1} , 25 mL)

Görünür ışık altında optimum şartlarda saf su, atık su ve çeşme suyu içerisindeki diklofenakın bozunmasının hesaplanan görünür yalancı birinci derece hız sabitleri sırasıyla 0,12451; 0,05759 ve 0,11409 dk^{-1} 'dir. Saf su, atık su ve çeşme suyuna bağlı olarak fotokatalitik bozunmaya karşılık gelen hızı sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7. Görünür ışık (420 nm) altında DFC'nin bozunması üzerine saf su, atık su ve çeşme suyunun etkisinin görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2)

DFC	$k_{\text{gör}}(\text{dak}^{-1})$	R^2
Saf su	0,12451	0,99935
Atık su	0,05759	0,99944
Çeşme suyu	0,11409	0,99934

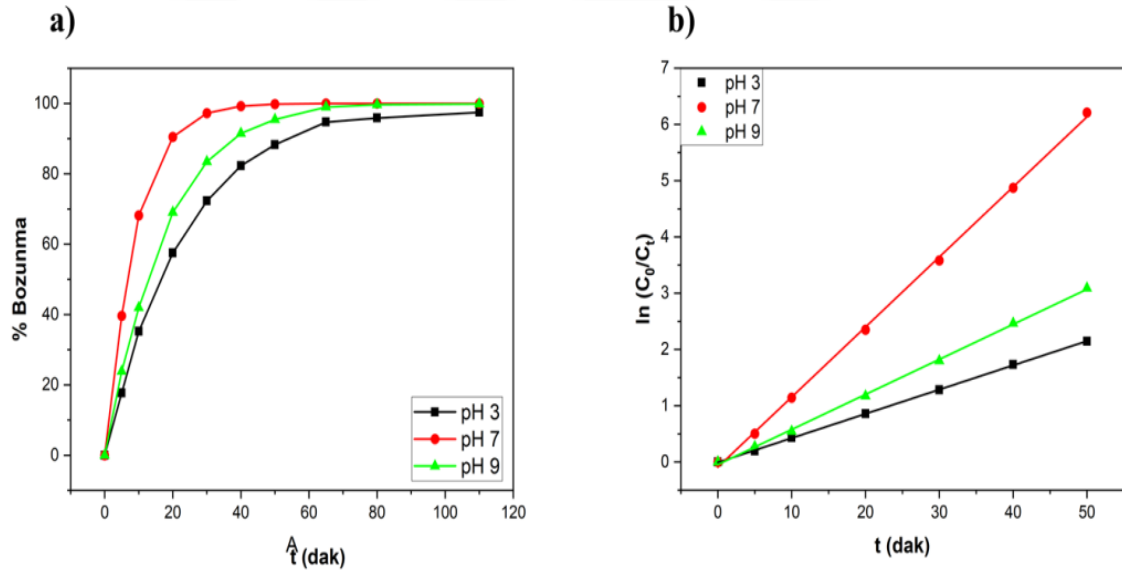
Tablo 4.7'den görüldüğü gibi, nanokompozitin otimum şartlarda saf su, atık su ve çeşme suyunda kullanılmasında görünen hız sabiti ve bozunma hızı, görünür ışık altında en yüksek saf sudaki fotobozunmaya ait olduğu gözlemlendi. Saf su içerisindeki diklofenaka ait en yüksek fotokatalitik bozunmayı gösteren verilerinin yalancı birinci kinetik model ile oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.29. DFC'nin oda sıcaklığında 2 gL^{-1} ZnS/g-C₃N₄ 1:1 varlığında bozunması üzerine a) pH=3 b) pH=7 c) pH=9 etkisine ait HPLC kromatogramları (DFC' nin başlangıç konsantrasyonu: 5 mgL^{-1} , 25 mL)

Diklofenakın 5 mgL^{-1} 'lik sulu çözeltisinde kendi pH'sından farklı olacak şekilde asidik ve bazik pH'da giderim çalışmaları yapıldı. pH=3 ve 9'da karanlıkta 60 dakika adsorbsiyon/desorpsiyon dengesi sağlandıktan sonra 50 dakika boyunca 420 nm 'de görünür ışığa maruz bırakılarak giderim etkinlikleri belirlendi. Bu aşamada katalizör dozajı çalışmasında en etkin miktar olan 2 gL^{-1} dozajı çalışılmıştır. pH çalışmalarına ait elde edilen kromatogramlar Şekil 4.29'da verilmiştir.

1M NaOH ile pH=9'a ayarlanan 5 mgL^{-1} diklofenak çözeltisi için katalizör miktarı 2 gL^{-1} alınarak 420 nm ışık ışınlamasına 50 dakika boyunca maruz bırakıldıktan sonra giderim %99 olarak bulunmuştur. pH'sı 1M HCl ile 3'e ayarlanan 5 mgL^{-1} diklofenak çözeltisi için de benzer şartlar uygulandıktan sonra giderim % 88 olarak hesaplanmıştır. Optimum şart olarak belirlenen pH=7'de ise giderimin %100 olarak bulunduğu yukarıdaki çalışmalarda verilmiştir. Sonuçları gösteren kromatogram Şekil 4.29'da gösterilmiştir.



Şekil 4.30. DFC'nin oda sıcaklığında 2 gL^{-1} ZnS/g- C_3N_4 1:1 varlığında bozunması üzerine a) pH ın etkisi b) pH etkisinin Yalancı birinci derece kinetiği (DFC' nin başlangıç konsantrasyonu: 5 mgL^{-1} , 25 mL)

Görünür ışık altında optimum şartlarda pH=3, pH=7 ve pH=9 noktalarında diklofenakın bozunmasında hesaplanan görünür yalancı birinci derece hız sabitleri sırasıyla 0,04313; 0,12451 ve 0,06233 dk^{-1} 'dir. pH=3, pH=7 ve pH=9 noktalarında bağlı olarak

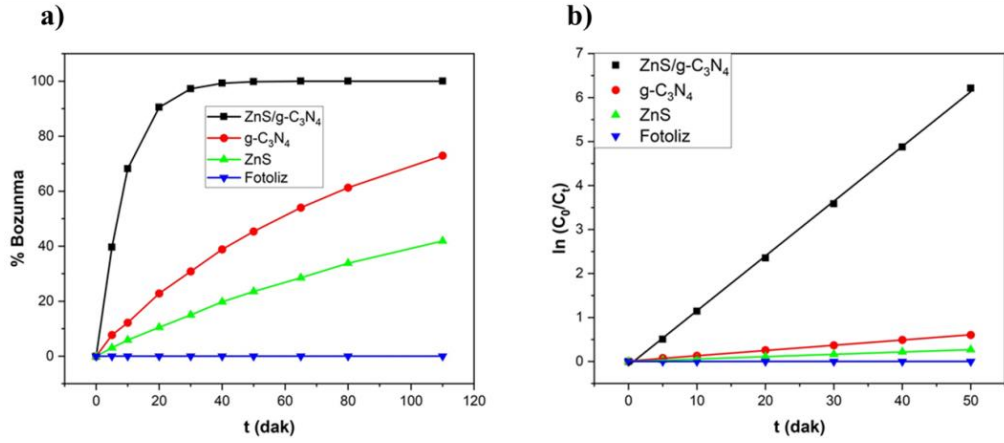
fotokatalitik bozunmaya karşılık gelen hızı sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8. Görünür ışık (420 nm) altında DFC'nin bozunması üzerine pH'ın etkisinin görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2)

DFC	$k_{\text{gör}} \text{ (dak}^{-1}\text{)}$	R^2
pH=3	0,04313	0,99987
pH=7	0,12451	0,99935
pH=9	0,06233	0,99934

Tablo 4.8'den görüldüğü gibi, nanokompozitin otimum şartlarda pH=3, pH=7 ve pH=9 noktalarında çalışıldığında görünen hız sabiti ve bozunma hızı, görünür ışık altında en yüksek pH=7'de ki fotobozunmaya ait olduğu gözlemlendi. pH=7'de diklofenakin en yüksek fotokatalitik bozunmasını gösteren verilerinin yalancı birinci kinetik model ile oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Saf g-C₃N₄, saf ZnS nanoparçacık ve ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitinin fotokatalitik aktivitelerini, belirlenen optimum koşullarda (5 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 2 g/L katalizör dozajı ve pH=7) ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.31' de gösterilmektedir. DFC' nin fotolizi, herhangi bir katalizörün varlığı olmadan 50 dakika içinde görünür ışık altında %0 olarak tespit edildi. ZnS ve g-C₃N₄ katalizörlerinin varlığında, aynı koşullar altında DFC' nin fotodegradasyonu sırasıyla %41 ve %73 olarak bulunmuştur. ZnS/g-C₃N₄ heteroyapılarının fotokatalitik performansları, saf g-C₃N₄ ve ZnS ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. g-C₃N₄ ve ZnS arasında heteroeklem yapısının oluşması g-C₃N₄'ten ZnS'ye elektron geçişini kolaylaştırmış ve böylece boşluk-elektron çiftlerinin rekombinasyonunun önlenmesiyle sonuçlanmış, bu da nanokompozitlerin fotokatalitik performansını arttırmıştır. ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompoziti, 50 dakika boyunca görünür ışık ışınlamasından sonra DFC moleküllerinin %100' ünü bozan en iyi fotokatalitik performansı göstermiştir.



Şekil 4.31. DFC'nin oda sıcaklığında fotoliz, 2 gL⁻¹ katalizör dozajında ZnS, g-C₃N₄ ve ZnS/g-C₃N₄ 1:1 varlığında a) Fotokatalitik bozunması b) Yalancı birinci derece kinetik grafikleri

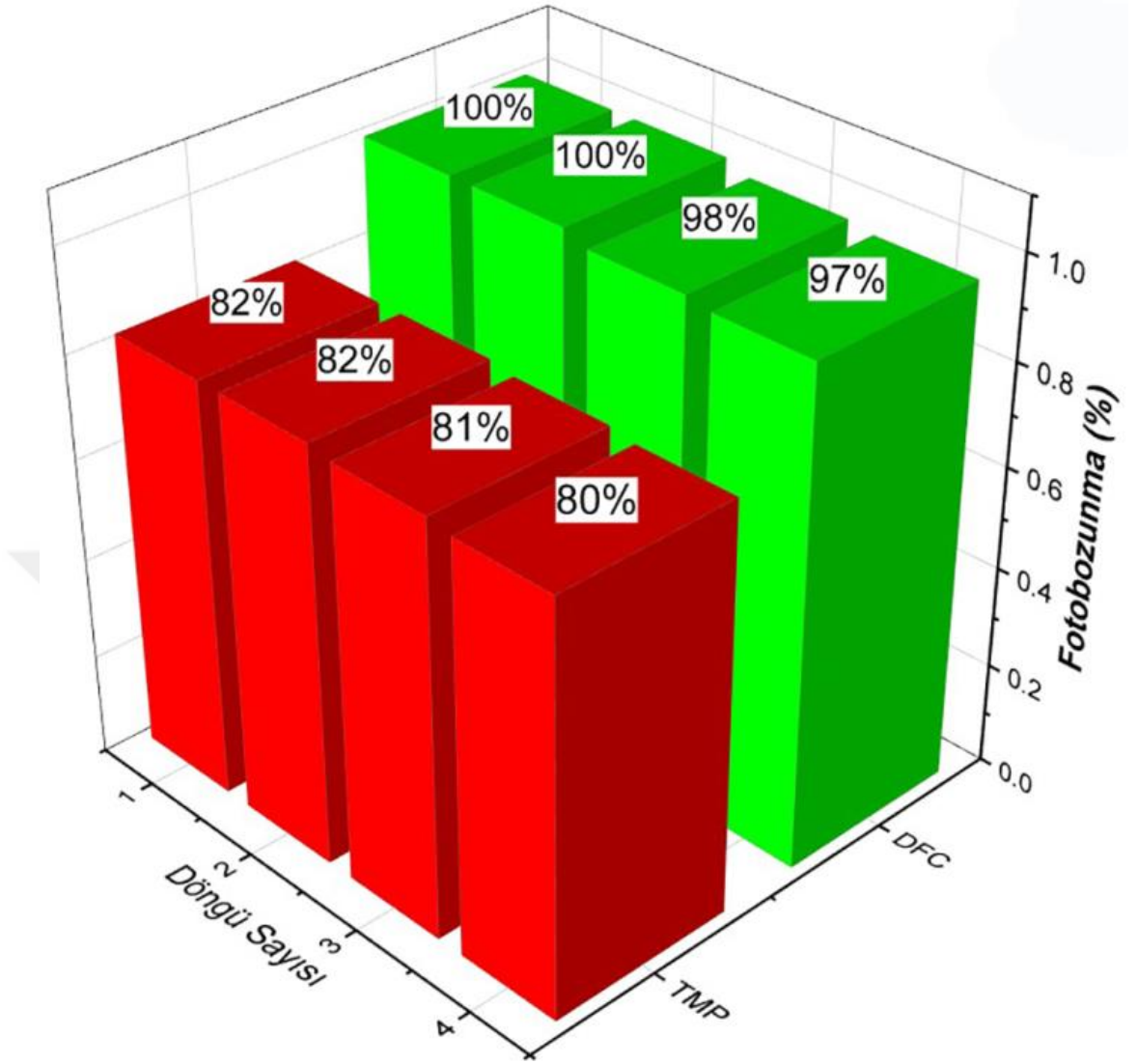
Tablo 4.9. Görünür ışık (420 nm) altında DFC'nin bozunması üzerine fotoliz, ZnS, g-C₃N₄ ve ZnS/g-C₃N₄ katalizörlerinin etkisinin görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{g\ddot{ö}r}$), ve korelasyon katsayıları (R^2)

DFC	$k_{g\ddot{ö}r}$ (dak ⁻¹)	R^2
ZnS/g-C ₃ N ₄	0,12451	0,99935
g-C ₃ N ₄	0,01195	0,99898
ZnS	0,00534	0,99933
Fotoliz	2,28604E-6	0,83668

Ayrıca hesaplanan $k_{g\ddot{ö}r}$ sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2) değerleri Tablo 4.9' da sunulmaktadır. ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitinin $k_{g\ddot{ö}r}$ ve R^2 değerleri g-C₃N₄ ve ZnS nanoparçacıklarına göre oldukça yüksektir. Dolayısıyla bu veriler, ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozit varlığında DFC' nin fotodegradasyonunun yalancı birinci derece kinetiğe çok iyi uyduğunu ve üstün fotokatalitik performansa sahip olduğunu göstermektedir.

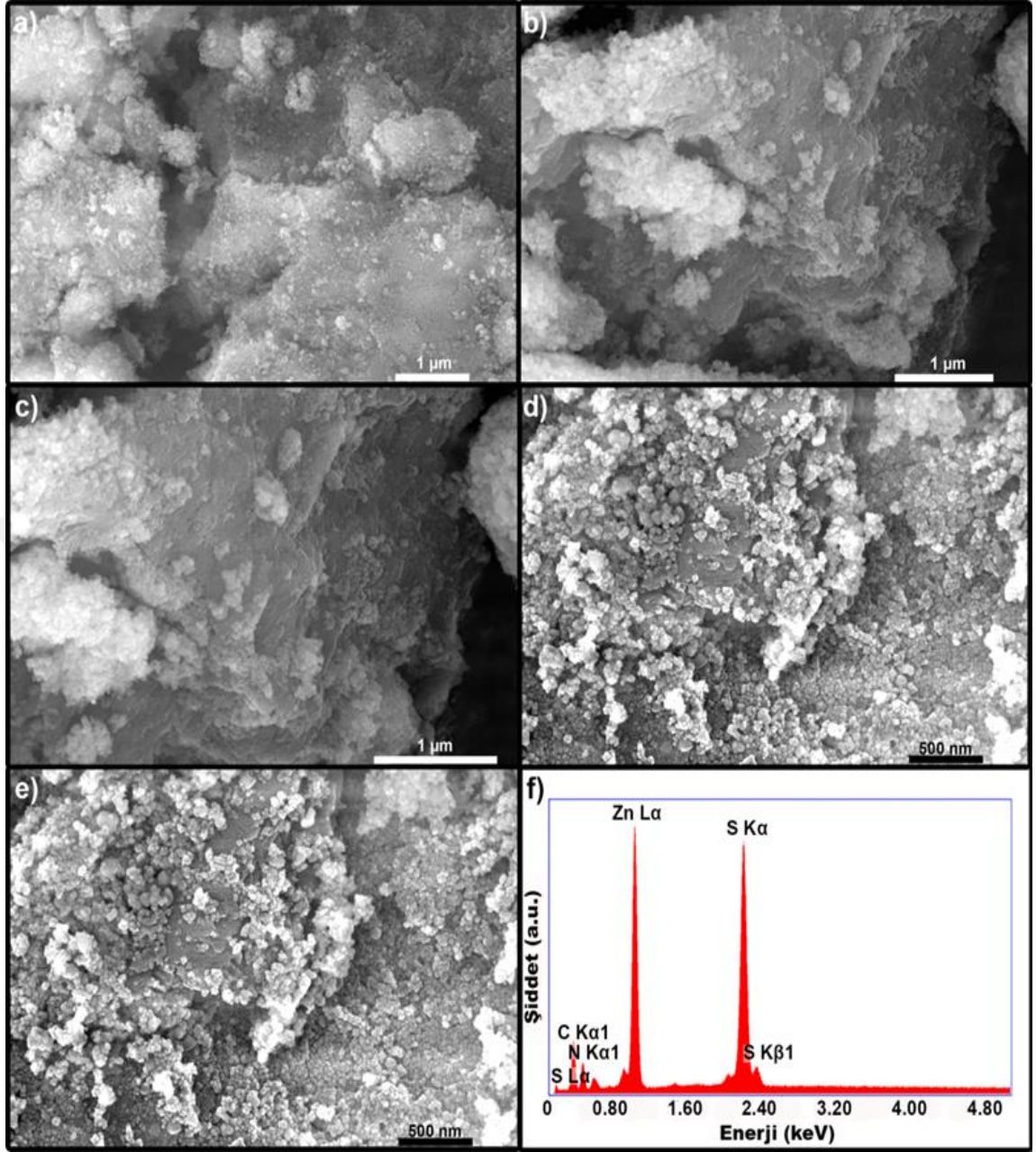
4.1.11. Fotokatalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği

Endüstriyel ve çevresel alanlardaki uygulamalarda fotokatalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği oldukça önemli parametrelerdir. ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitinin kararlılığını ve yeniden kullanılabilirliğini incelemek için, optimum koşullarda görünür ışık ışınlaması altında trimethoprim ve diklofenak bozunması için dört döngü gerçekleştirilmiştir ve elde edilen veriler Şekil 4.32'de verilmiştir.

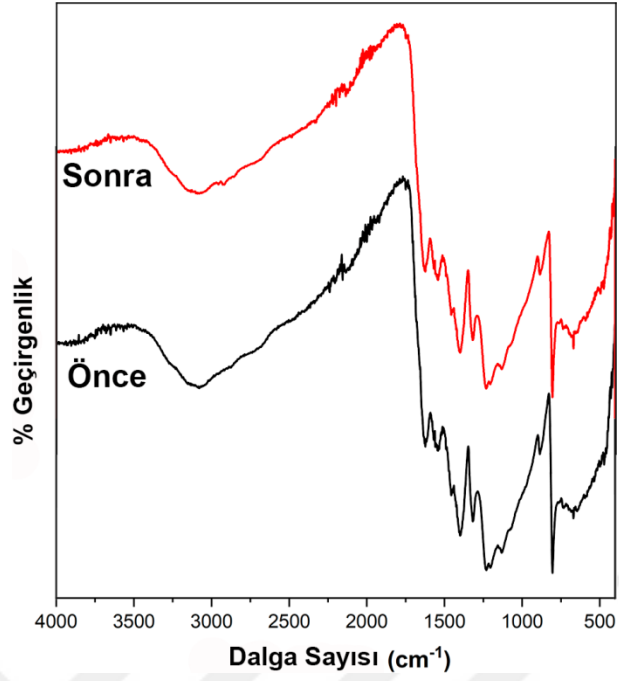


Şekil 4.32. Görünür ışık altında DFC ve TMP'nin fotobozunmasından sonra fotokatalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği

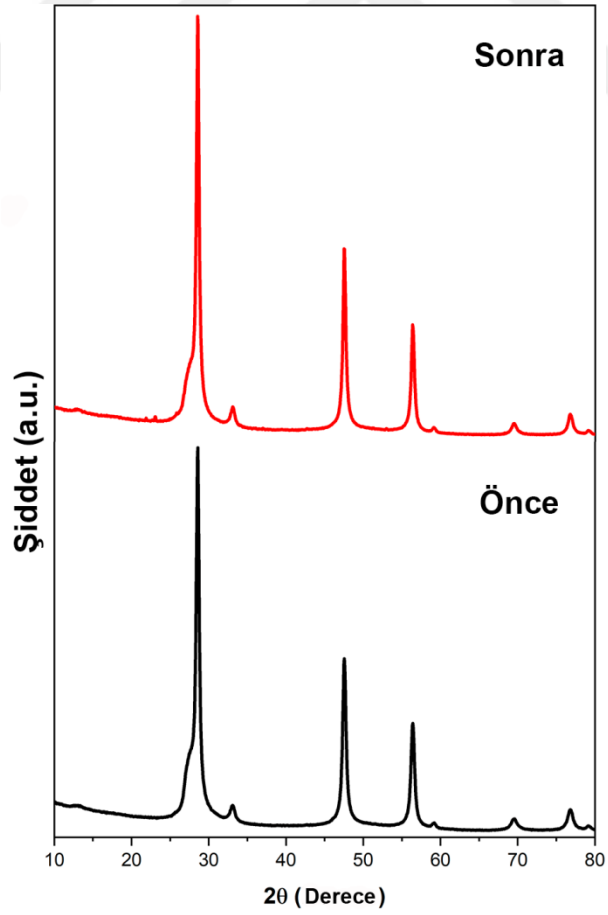
ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompoziti varlığında trimethoprimin fotobozunması, görünür ışık altında 1. 2. 3. ve 4. döngüler için bozunma verimleri sırasıyla %82, 82, 81 ve 80; diklofenakın fotobozunması, görünür ışık altında 1. 2. 3. ve 4. döngüler için bozunma verimleri sırasıyla %100, 100, 98 ve 97 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.32). Bu veriler, ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitinin fotobozunma sürecinde önemli kararlılık ve yeniden kullanılabilirlik özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, ZnS/g-C₃N₄ 1:1 fotokatalizörün kararlılığını doğrulamak için, dört döngüden sonraki katalizörün XRD (Şekil 4.35), FTIR spektrumu (Şekil 4.34) ve SEM görüntüleri (Şekil 4.33) alınmıştır.



Şekil 4.33. Fotobozunmadan sonra ZnS/g-C₃N₄ 1:1 fotokatalizörünün SEM görüntüsü



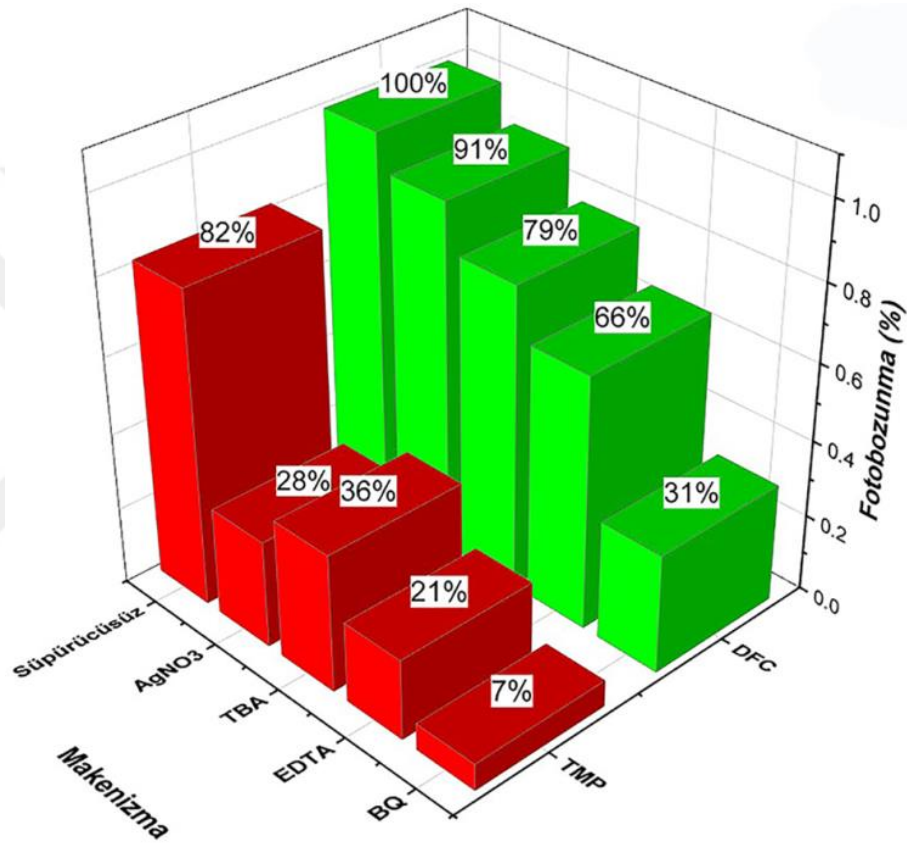
Şekil 4.34. Fotobozunmadan sonra ZnS/g-C₃N₄ 1:1 fotokatalizörünün FTIR spektrumu



Şekil 4.35. Fotobozunmadan sonra ZnS/g-C₃N₄ fotokatalizörünün XRD spektrumu

Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'te görüldüğü gibi, dört kullanımdan sonra ZnS/g-C₃N₄ 1:1 fotokatalizörünün gerek XRD piklerin konumları ve şiddetlerinin değişmemesi gerekse FTIR spektrumundaki piklerin konumlarının değişmemesi ve aynı SEM görüntüsüne sahip olması, saf sudaki trimethoprim ve diklofenak fotobozunması için ZnS/g-C₃N₄ 1:1 fotokatalizörünün yeniden kullanılabilirliğinin iyi olduğunu göstermektedir.

4.1.12. Fotokatalitik bozunma mekanizması

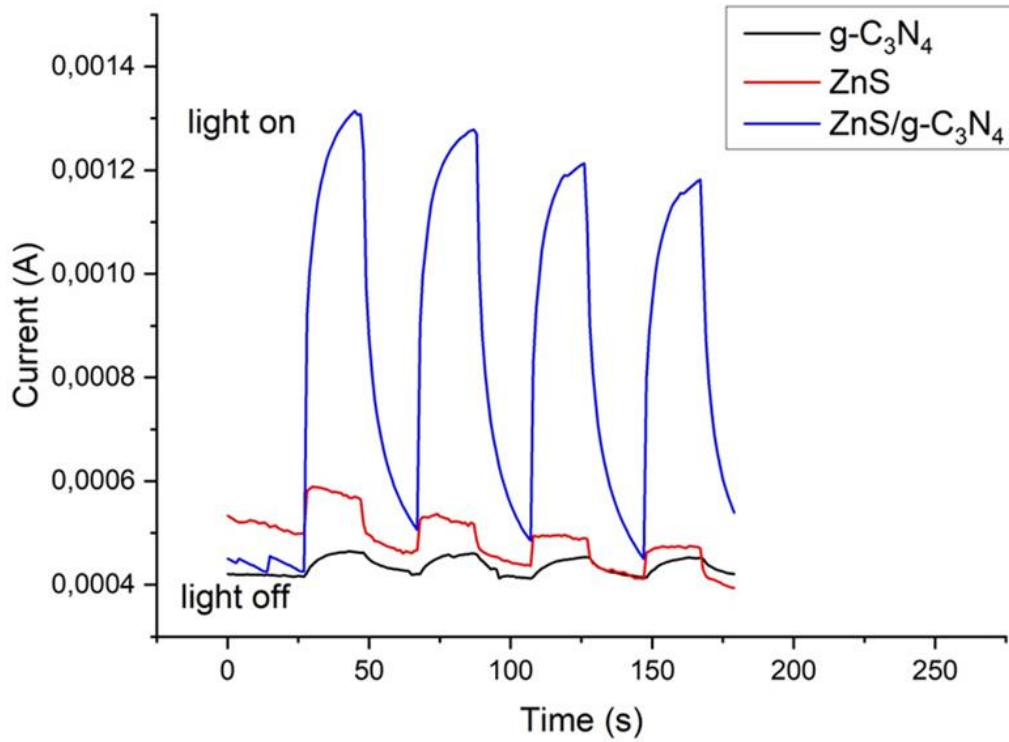


Şekil 4.36. Görünür ışık ışınlaması altında 1:1 oranında hazırlanan ZnS/g-C₃N₄ üzerinde DFC ve TMP'nin bozunması boyunca reaktif türün tutulma deneyleri

TMP ve DFC'nin ZnS/g-C₃N₄ 1:1 katalizörü üzerindeki fotodegradasyonuna reaktif türlerin etkilerini bulmak ve katalitik mekanizmayı değerlendirmek için reaktif türün tutulma çalışmaları, fotokataliz çalışmaları ile aynı deneysel koşullarda gerçekleştirildi. TMP ve DFC için hidroksil radikallerinin, süperoksit radikallerinin, boşlukların ve elektronların etkisini değerlendirmek için sırasıyla tert-bütül alkol (TBA), p-benzokinon (BQ), etilendiamintetraasetik asit disodyum tuzu (EDTA) ve AgNO₃ temizleyici olarak kullanıldı. Şekil 4.36'da, temizleyicilerin varlığı ve bunların eklenmesi dışında görünür

ışık altında TMP ve DFC' nin fotodegradasyonu için ZnS/g-C₃N₄ 1:1 katalizörlerinin fotokatalitik performanslarını göstermektedir. TMP için süpürücü sonuçları, süperoksit radikalleri>boşluklar>elektronlar ve hidroksil radikalleri sırasına göre olduğunu göstermektedir. Süperoksit radikalleri ve boşluklar, TMP'nin fotodegradasyonunda sırasıyla birincil ve ikincil rollere sahipken, elektronlar ve hidroksil radikalleri, TMP'nin fotodegradasyonunda küçük rollere sahiptir (Şekil 4.36). DFC için süpürücü sonuçları, süperoksit radikalleri>boşluklar>hidroksil radikalleri ve elektronlar sırasına göre olduğunu göstermektedir. Süperoksit radikalleri ve boşluklar, DFC'nin fotodegradasyonunda sırasıyla birincil ve ikincil rollere sahipken, hidroksil radikalleri ve elektronların, DFC'nin fotodegradasyonunda küçük rollere sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.36).

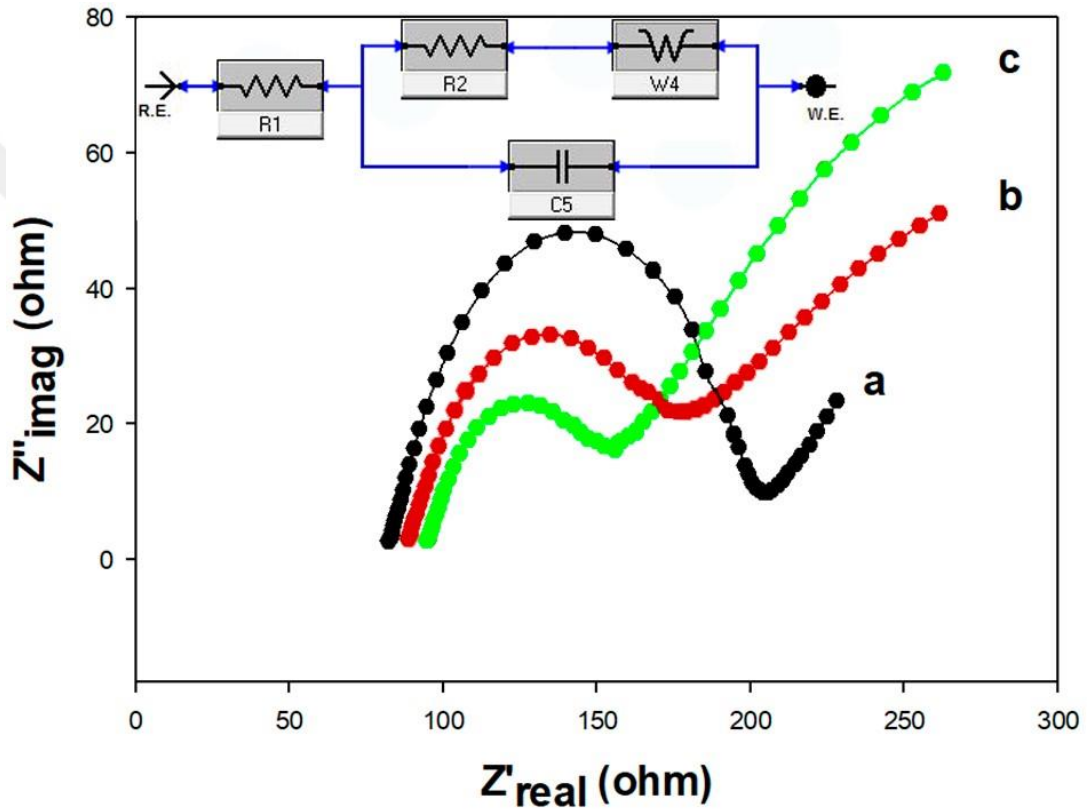
4.1.13. Elektrokimyasal karakterizasyon



Şekil 4.37. FTO üzerine kaplanmış saf g-C₃N₄, saf ZnS nanoparçacıklarının ve ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitinin görünür ışık altında açık/kapalı fotoakım spektrumu

ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitin yük ayırma ve taşıma süreçlerinin tam olarak anlaşılabilmesi için kısa süreli fotoakım ölçümleri karşılaştırmalı olarak kaydedildi. Her

bir elektrot da görünür ışık aydınlatma açık – kapalı koşulları altında görünür ışık fotoakım tepkisi sergiledi. Daha yüksek kısa süreli fotoakım yanıtları, FTO üzerine kaplanmış ZnS/g-C₃N₄ nanokompozit elektrodu için elde edildi. Fotokatalizler arasında, ZnS/g-C₃N₄ nanokompozit, gelişmiş ışık absorpsiyonu ve daha düşük yük transfer direnci nedeniyle en yüksek tepkiyi verdi. ZnS/g-C₃N₄ nanokompoziti iyi bir elektron-boşluk ayrılmasına sebep olmasından ötürü iyi bir fotokatalizör olarak davrandı (Şekil 4.37).



Şekil 4.38. FTO üzerine kaplanmış saf g-C₃N₄, saf ZnS nanoparçacıklarının ve ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitinin elektrokimyasal empedans spektrumu

Ayrıca fotojenlenmiş yük transfer süreçlerinin incelenmesi için g-C₃N₄, ZnS ve g-C₃N₄/ZnS numunelerinin geçici fotoakım tepkisi ve Nyquist diyagramları deneysel bölümde verildiği gibi ayrıntılı olarak kaydedildi. Işık darbesi uygulandığında akım hemen arttı ve ışık söndüğünde akım değerleri hızla başlangıç değerine düştü. Bu ışık akımları, esas olarak ışık kaynaklı elektronların arka elektrot alt tabakasına göç etmesiyle oluşturulurken, boşlukları elektrolitteki boşluk alıcıları tarafından emilir. Numunelerin bu davranışları, akımın tamamen fotoelektrot aktivitesinden

kaynaklandığını ve yük aktarımının çok hızlı olduğunu gösterdi (Song vd. 2019). Numunelerin geçici fotoakım tepkileri, 100 saniyelik görünür ışık darbesi altında kaydedildi ve sonuçlar Şekil 4.37 'de verildi. g-C₃N₄ ve ZnS numuneleri zayıf fotoakım tepkisi sergiledi, ancak ZnS/g-C₃N₄ nanokompozit için daha yüksek fotoakım gözlemlendi. Fotoakımdaki artış, yüksek ayırma verimliliğine ve hızlı elektron taşınmasına bağlanabilir (Xu, 2019; Du, 2023). Elektrokimyasal empedans spektroskopisi numunelerin yük ayırımı ve taşınmasının araştırılması için pratik bir araçtır. Şekil 4.38' de verildiği gibi ZnS/ g-C₃N₄ numuneleri, tek başına g-C₃N₄ ve ZnS arasında en küçük yay yarıçapını sergiledi. Bu sonuçlar, ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitleri için etkili elektron ve boşluk ayırımının gerçekleştiğini gösterdi. Ek olarak, bu sonuçlar geçici fotoakım verileriyle iyi bir uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir. ZnS/g-C₃N₄ nanokompoziti verimli yük ayırma, hızlı elektron taşıma ve hafif hasat performansı sergilediği için, bu malzeme fotokatalitik uygulamalar için iyi bir adaydır.

4.2. 2. Bölüm

4.2.1. Numunelerin Fotokatalitik Aktivitelerinin Ölçümü

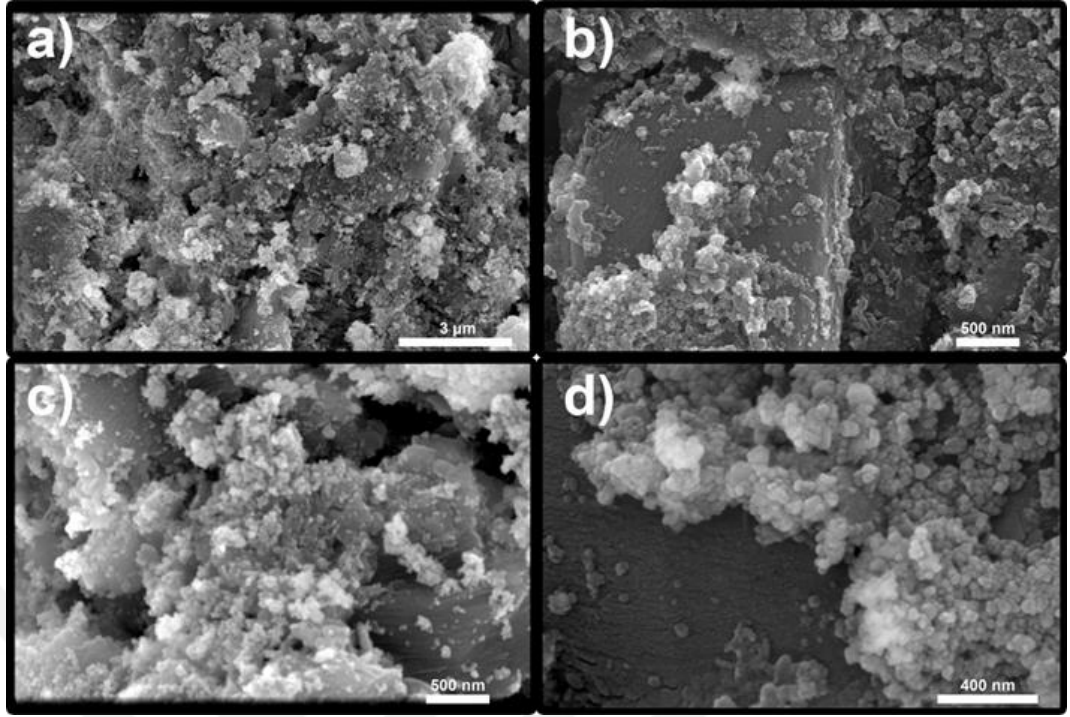
g-C₃N₄, ZnS, ZnS/g-C₃N₄ 1:2, ZnS/g-C₃N₄ 1:1 ve ZnS/g-C₃N₄ 2:1 numunelerinin fotokatalitik aktiviteleri, RhB boyarmaddesinin görünür ışık altında fotodegradasyonu yoluyla incelendi. Fotokatalitler (2 gL⁻¹) ve boya maddesi çözeltisi (5 mgL⁻¹), boya maddesi molekülleri ve fotokatalitler arasında adsorpsiyon/desorpsiyon dengesini elde etmek için 60 dakika boyunca ışınlama yapılmadan (karanlıkta) karıştırıldı. Adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinden sonra süspansiyondan 2 mL alındı, santrifüjlendi ve RhB boyarmaddesinin başlangıç konsantrasyonunun (C₀) belirlenmesi için 554 nm'de absorbans değeri ölçüldü. Daha sonra karışımlar, karıştırma altında uzun bir ışınlama süresi için görünür ışık ışınlamasına maruz bırakıldı. Belirlenen zaman aralıklarında 2 mL süspansiyon ekstrakte edildi ve katı fotokatalizörleri uzaklaştırmak için santrifüjlendi. Daha sonra UV-vis spektrometre kullanılarak maksimum dalga boyunda (554 nm) absorbans değeri ölçülerek santrifüj solüsyonunda belirli bir süredeki boya konsantrasyonu (C_t) belirlendi. Son olarak, fotodegradasyon aktiviteleri aşağıda verilen “Denk. 3.1”e göre hesaplandı.

Katalizör dozajının ($1-3 \text{ gL}^{-1}$) ve başlangıç RhB boya konsantrasyonunun ($5-15 \text{ mgL}^{-1}$) fotokatalizörlerin fotodegradasyon aktiviteleri üzerindeki etkisi, belirlenen pH değerinde aynı deneysel prosedür altında incelendi.

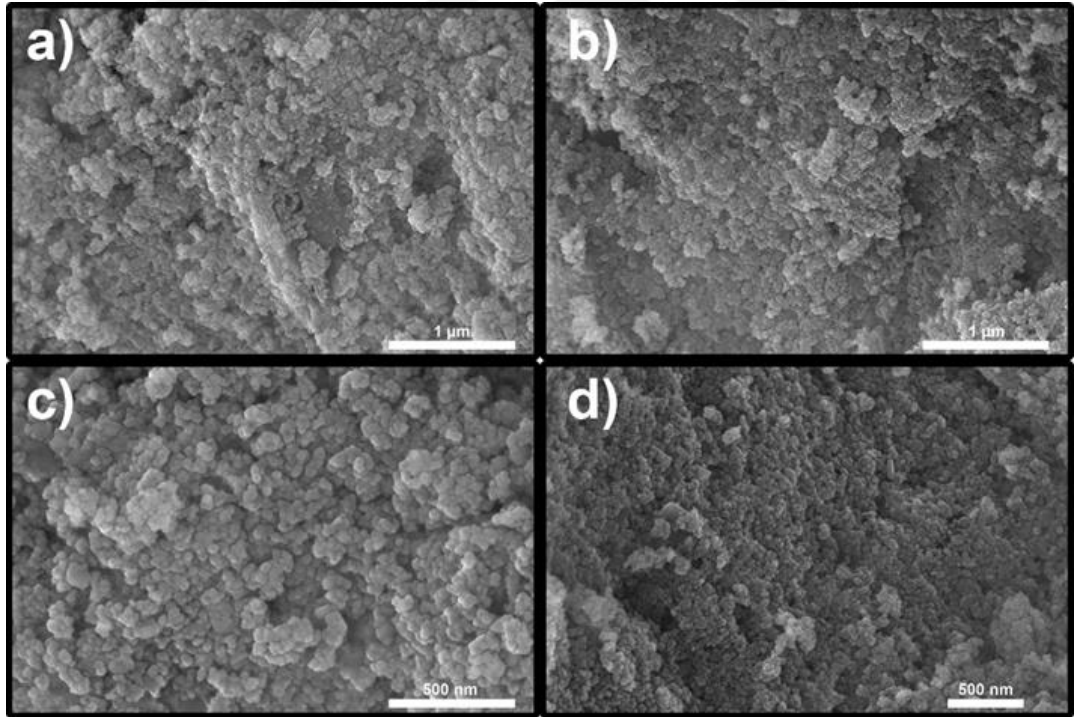
4.2.2. Numunelerin SEM-EDX analizi

$\text{g-C}_3\text{N}_4$, ZnS, ZnS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 1:2 ve ZnS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 2:1 örneklerinin morfolojik özellikleri SEM analizi ile incelendi. Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'da gösterildiği gibi, saf $\text{g-C}_3\text{N}_4$, yüzeyinde ZnS nanoparçacıklarının dekorasyonu için bir avantaj sağlayan pürüzlü yüzeye sahip katmanlı bir yığın morfolojisi gösterdi. ZnS, önemli ölçüde toplanma ile birlikte çoğunlukla nano-küre yapısını sergiledi. ZnS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 1:2 ve ZnS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 2:1 nanokompozitlerin SEM görüntüleri, ZnS nano-kürelerin $\text{g-C}_3\text{N}_4$ levhaları üzerinde kuyu dağılımı ile kaplandığını açıkça gösterdi. Bilindiği üzere ZnS nanoparçacıklarının $\text{g-C}_3\text{N}_4$ tabakalarında agregasyonunun azalması, daha aktif alanlar sağlayarak nanokompozitlerin fotokatalitik performanslarını arttırmaktadır (Yan vd., 2019). Bununla birlikte, malzemelerin uygun miktar oranları da nanokompozitlerin fotokatalitik performanslarını iyileştirmek için önemli bir parametredir (Yan, 2019; Danish, 2021; Palanisamy, 2021; Ma, 2022). ZnS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanokompozitlerinin SEM görüntüleri, ZnS nano-kürelerin $\text{g-C}_3\text{N}_4$ yüzeyinde toplanmasının, yüklenen ZnS miktarı ile azaldığını gösterdi.

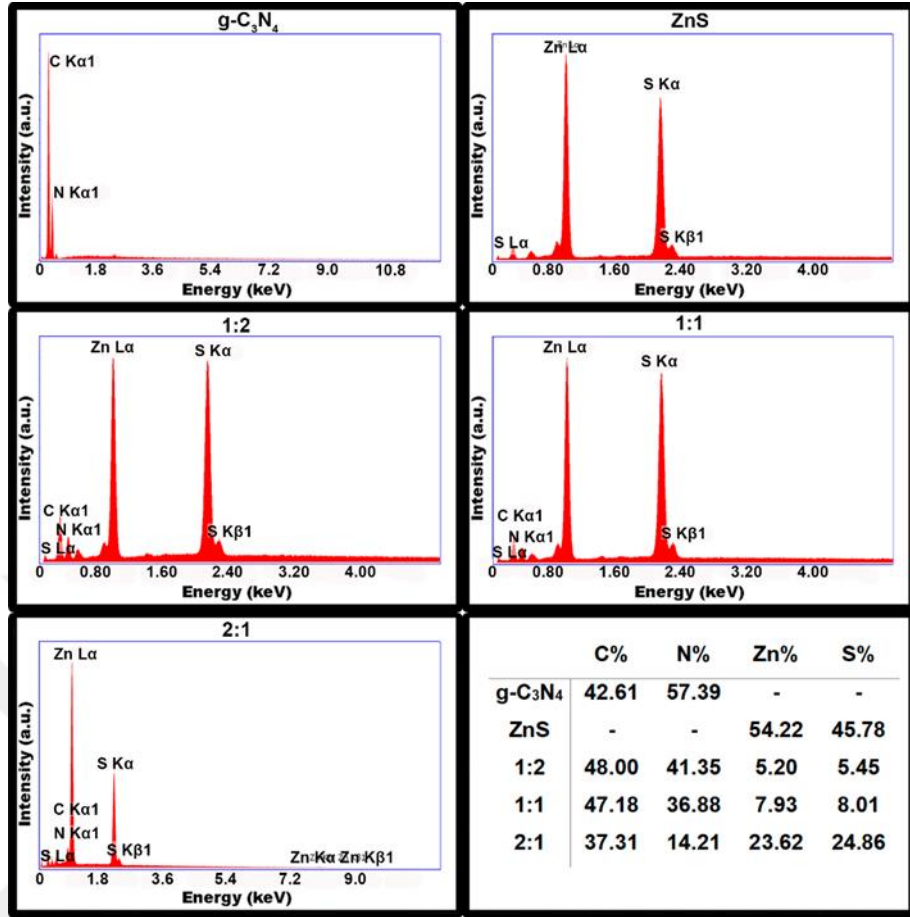
$\text{g-C}_3\text{N}_4$, ZnS, ZnS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 1:2, ZnS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 1:1 ve g-ZnS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 2:1 numunelerinin element bileşimi EDX analizi ve numunelerin EDX spektrumları verildi (Şekil 4.41). Numunelerdeki elementlerin atomik %'si de Şekil 4.41'de verildi. Saf $\text{g-C}_3\text{N}_4$, yalnızca C ve N atomlarına sahipken, saf ZnS, formül bileşenlerinin stokiyometrik oranıyla iyi bir uyum içinde olan Zn ve S atomlarını içerir. ZnS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanokompozitlerinin EDX verileri, iyi saflıklara sahip ZnS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanokompozitlerinin başarılı oluşumunu doğrulayan C, N, Zn ve S elementlerinin varlığını gösterir. ZnS ve $\text{g-C}_3\text{N}_4$ arasındaki sıkı bağlantı, boşlukların ve elektronların yeniden birleşmesinin önlenmesini sağlayarak nanokompozitlerin katalitik aktivitelerini artırır (Yan vd., 2019).



Şekil 4.39. ZnS/g-C₃N₄ 1:2 nanokompozitinin SEM görüntüleri



Şekil 4.40. ZnS/g-C₃N₄ 2:1 nanokompozitinin SEM görüntüleri

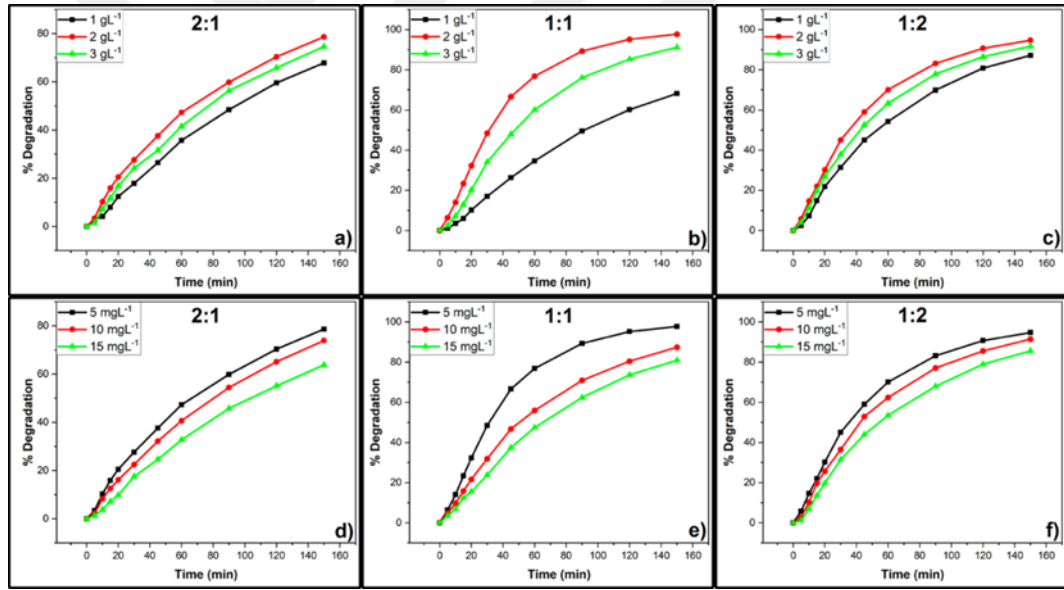


Şekil 4.41. Saf ZnS nanoparçacıklarının, saf g-C₃N₄'ün, ZnS/g-C₃N₄ 1:2, ZnS/g-C₃N₄ 1:1 ve ZnS/g-C₃N₄ 2:1 nanokompozitlerinin elementel EDX spektrumları ve atomik % değerleri

4.2.3. Rodamin B'nin fotokatalitik bozunması

Fotokatalist dozajı, başlangıç çözelti pH'ı ve başlangıç boya konsantrasyonu, fotokatalistin yüzey alanı, parçacık boyutu ve agregasyonunun yanı sıra fotokatalitik aktiviteyi etkileyen önemli parametrelerdir. Bu nedenle, ZnS/g-C₃N₄ 1:2, ZnS/g-C₃N₄ 1:1 ve ZnS/g-C₃N₄ 2:1 fotokatalizör varlığında katalizör dozajının ve başlangıç boya konsantrasyonunun RhB boyar maddesinin görünür ışık altında fotodegradasyonu üzerindeki etkisi araştırıldı. Fotokatalizör dozajının RhB'nin fotodegradasyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla fotokatalizör dozajları pH 6,36' da 5 mg/L başlangıç boyarmadde konsantrasyonu için 1, 2 ve 3 g/L olarak alındı. Katalizör dozajları 1, 2 ve 3 g/L alındığında RhB moleküllerinin fotodegradasyonu ZnS/g-C₃N₄ 1:2 katalizör için %87, %95 ve %92, ZnS/g-C₃N₄ 1:1 katalizörü için %68, %98 ve %91 ve ayrıca ZnS/g-C₃N₄ 2:1 katalizörü için sırasıyla %68, %79 ve %75 olarak tespit edildi

(Şekil 4.42). Katalizör dozajı 1 g/L'den 2 g/L'ye artırıldığında tüm katalizörlerin RhB'ye karşı fotodegradasyon verimlerinin arttığı, buna karşılık katalizör dozajı 3 g/L'ye arttırıldığında fotodegradasyon verimlerinin azaldığı bulundu. Fotodegradasyon verimliliğindeki artışlar, katalizör miktarına bağlı olarak boya moleküllerinin adsorpsiyonundan sorumlu katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerin miktarındaki artışla ilişkilidir (Liu, 2017; Caglar, 2021a; Caglar, 2021b). Öte yandan katalizör dozajının artmasına bağlı olarak RhB'nin fotodegradasyonunun artması beklenirken, bunun azaldığı tespit edildi (Liu vd., 2017). Bu durum, katalizör miktarının artmasıyla birlikte süspansiyonun opaklığının artması nedeniyle ışığın süspansiyon tarafından saçılması ve dolayısıyla ışığın katalizör yüzeyindeki aktif merkezlere ulaşmasının engellenmesiyle açıklanmaktadır (Liu, 2017; Caglar, 2021a; Caglar, 2021b). Katalizör dozaj çalışmalarına göre tüm katalizörler için en iyi katalizör dozajı 2 g/L olarak belirlendi.



Şekil 4.42. ZnS/g-C₃N₄ 1:2; 1:1 ve 2:1 oranlarında ki fotokatalizör varlığında farklı katalizör dozajlarının ve konsantrasyonunun RhB'nin bozunması üzerine etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonunun RhB'nin fotodegradasyonu üzerindeki etkisini araştırmak için, başlangıç boya konsantrasyonu 2 g/L katalizör dozajı kullanılarak pH 6,36' da 5, 10 ve 15 mg/L olarak alındı. Başlangıç boya konsantrasyonu 5, 10 ve 15 mg/L alındığında RhB moleküllerinin fotodegradasyonu ZnS/g-C₃N₄ 1:2 katalizörü için %95, %91 ve %85, ZnS/g-C₃N₄ 1:1 katalizörü için %98, %87 ve %81 ayrıca ZnS/g-C₃N₄ 2:1 katalizörü için sırasıyla % 79, % 74 ve % 64 olarak tespit edildi (Şekil 4.42).

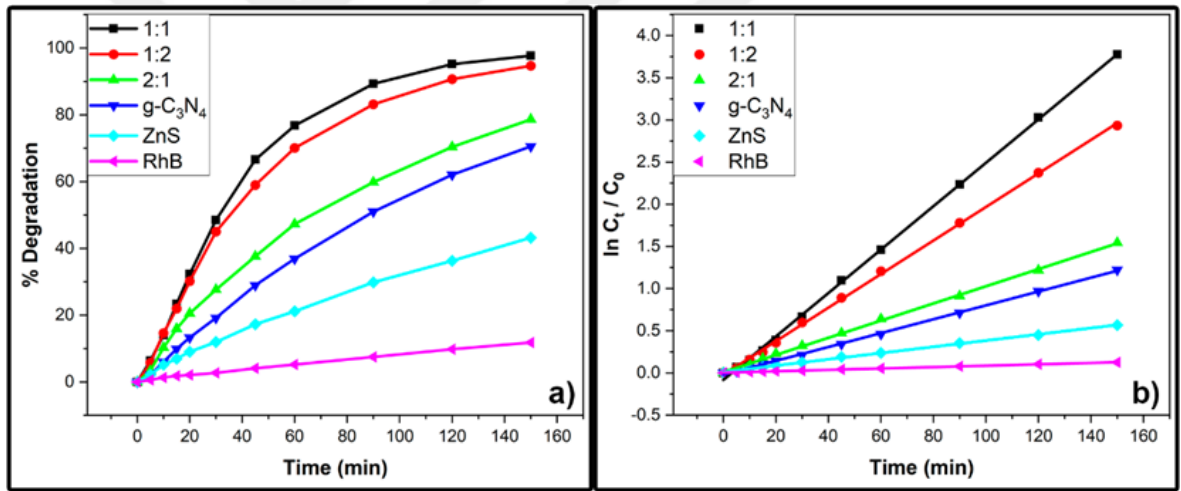
Şekil 4.42'de görüldüğü gibi, tüm katalizörlerin fotodegradasyon verimlerinin, başlangıç boya konsantrasyonunun arttırılmasıyla azaldığı gözlemlendi. Bu durum artan boya konsantrasyonunun adsorbe edilmemiş boya moleküllerinin miktarında da artışa neden olmasıyla ilişkilidir (Chakrabarti, 2004; Caglar, 2021a; Caglar, 2021b). Adsorplanmayan bu boya molekülleri, boya moleküllerinin karakteristik ışık absorbe etme yeteneği nedeniyle hem ışık geçirgenliğinin azalmasına neden olur hem de kullanılan ışığın katalizör yüzeyine nüfuz etmesini engeller (Chakrabarti, 2004; Caglar, 2021a; Caglar, 2021b). Bu olaylar fotodegradasyon miktarında bir azalmaya neden olur. İlk boya konsantrasyonu çalışmalarına göre en uygun başlangıç boya miktarı 5 mg/L olarak bulunmuştur (Şekil 4.43).



Şekil 4.43. 5 mgL⁻¹ konsantrasyonuna sahip Rodamin B'nin fotobozunma öncesi ve sonrası

Ayrıca, saf g-C₃N₄, saf ZnS ve ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitinin fotokatalitik aktivitelerini, belirlenen optimum koşullarda (5 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 2 g/L katalizör dozajı ve pH=6,36) ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.44' te gösterilmektedir. RhB'nin fotolizi, herhangi bir katalizörün varlığı olmadan 150 dakika içinde görünür

ışık altında %10 olarak tespit edildi. ZnS ve g-C₃N₄ katalizörlerinin varlığında, aynı koşullar altında RhB'nin fotodegradasyonu sırasıyla %43 ve %70 olarak bulundu. ZnS/g-C₃N₄ heteroyapılarının fotokatalitik performansları, saf g-C₃N₄ ve ZnS ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde arttığı gözlemlendi. ZnS/g-C₃N₄ 1:2'nin fotokatalitik performansları; ZnS/g-C₃N₄ 1:1 ve ZnS/g-C₃N₄ 2:1 fotokatalizörlerin sırasıyla %95, %98 ve %79 olarak tespit edilmesi, ZnS/g-C₃N₄ heteroyapılarının tatmin edici fotokatalitik performansa sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 4.44). g-C₃N₄ ve ZnS arasında heteroeklem yapısının oluşması g-C₃N₄'ten ZnS'ye elektron geçişini kolaylaştırmış ve böylece boşluk-elektron çiftlerinin rekombinasyonunun önlenmesiyle sonuçlanmış, bu da nanokompozitlerin fotokatalitik performansını arttırmıştır. ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompoziti, 150 dakika boyunca görünür ışık ışınlamasından sonra RhB moleküllerinin %98'ini bozan en iyi fotokatalitik performansı gösterdi.



Şekil 4.44. RhB'nin oda sıcaklığında fotoliz, 2 gL⁻¹ katalizör dozajında ZnS, g-C₃N₄ ve ZnS/g-C₃N₄ 1:2; 1:1 ve 2:1 oranları varlığında a) Fotokatalitik bozunması b) Yalancı birinci derece kinetik grafikleri

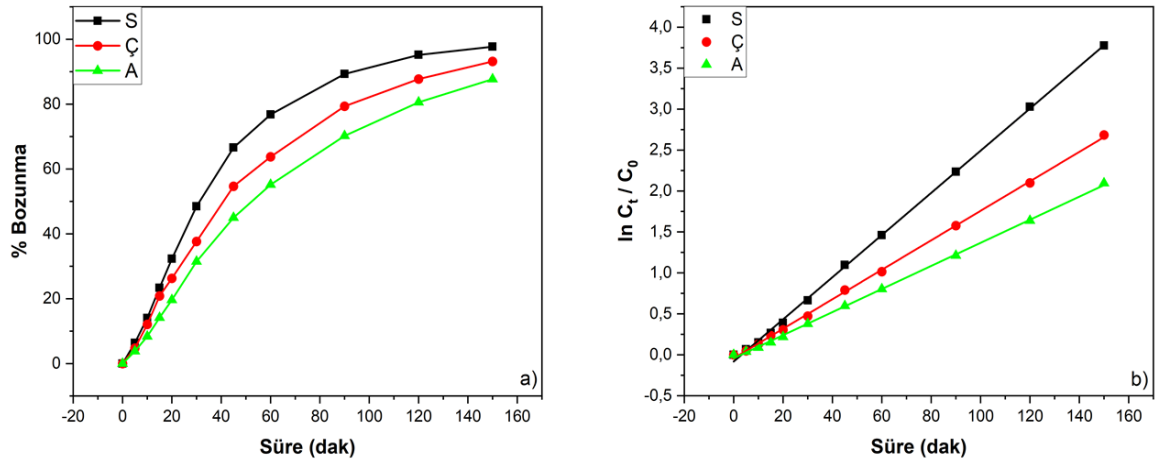
Kinetik parametreleri belirlemek için aşağıda verilen denkleme göre yalancı birinci dereceden kinetik model gerçekleştirildi (Şekil 4.44b). ln(C₀/C_t)'ye karşı zamana ilişkin grafiğin, tüm numuneler için düz çizgilere sahip olduğunu gösterdi; bu, tüm numunelerin varlığında RhB'nin bozunma reaksiyonunun sahte birinci dereceden kinetiği takip ettiğini kanıtladı "Denk. 4.2".

C₀, C_t ve t sırasıyla boya moleküllerinin başlangıç konsantrasyonu, ilgili ışınlama zamanı ve zamanındaki (dakika) boya moleküllerinin konsantrasyonudur. K_{gör},

$\ln(C_0/C_t)$ 'nin zamana karşı grafiğinin eğiminden elde edilen görünür hız sabitidir (dak^{-1}). Ayrıca hesaplanan $k_{\text{gör}}$ sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2) değerleri Tablo 4.10'da sunulmaktadır. ZnS/g- C_3N_4 1:1 nanokompozitinin $k_{\text{gör}}$ ve R^2 değerleri g- C_3N_4 , ZnS ve diğer ZnS/g- C_3N_4 nanokompozitlerine göre oldukça yüksektir. Dolayısıyla bu veriler, ZnS/g- C_3N_4 1:1 nanokompozit varlığında RhB'nin fotodegradasyonunun yalancı birinci derece kinetiğe çok iyi uyduğunu ve üstün fotokatalitik performansa sahip olduğunu gösterdi.

Tablo 4.10. Görünür ışık (420 nm) altında ZnS, g- C_3N_4 ve ZnS/g- C_3N_4 nanokompozitlerin oranlarına bağlı olarak RhB'nin bozunması için görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2)

RhB	$k_{\text{gör}}$ (dak^{-1})	R^2
1:1	0,02574	0,99925
1:2	0,01685	0,99961
2:1	0,01018	0,9992
g- C_3N_4	0,00822	0,99944
ZnS	0,00371	0,99844



Şekil 4.45. RhB'nin oda sıcaklığında 2 gL^{-1} ZnS/g- C_3N_4 1:1 varlığında a) saf su, atık su ve çeşme suyunun bozunması üzerine etkisi b) saf su, atık su ve çeşme suyunu bozunması üzerine etkisinin Yalancı birinci derece kinetiği (RhB'nin başlangıç konsantrasyonu: 5 mgL^{-1} , 25 mL)

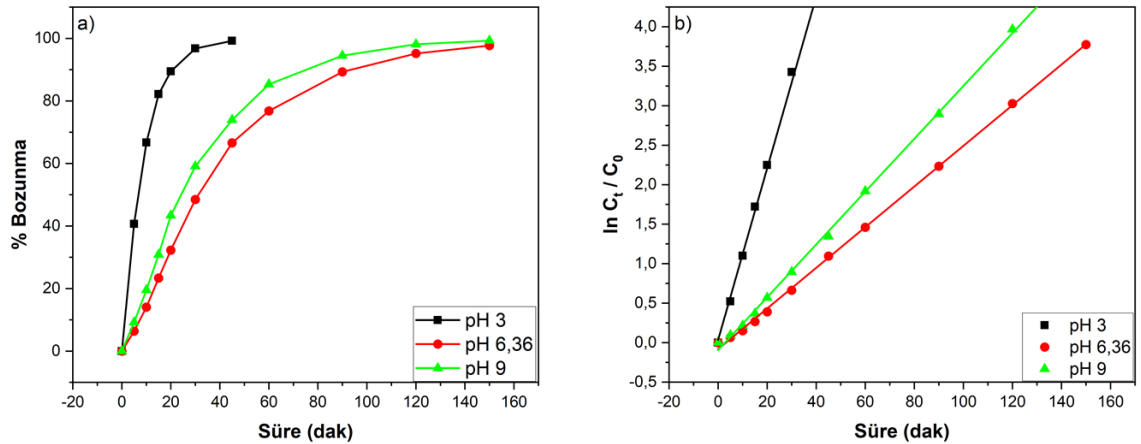
RhB için oda sıcaklığında 2 gL^{-1} ZnS/g- C_3N_4 varlığında saf su, atık su ve çeşme suyu kullanılarak fotokatalitik bozunma aktivitesi çalışmaları yapıldı. Çalışma sonucunda saf

suda ki RhB bozunmasının %98, çeşme suyunda ki bozunmasının %93 ve atık sudaki bozunmasının %88 olduğu gözlemlendi (Şekil 4.45).

Tablo 4.11. Görünür ışık (420 nm) altında RhB'nin bozunması üzerine saf su, atık su ve çeşme suyunun etkisinin görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2)

RhB	$k_{\text{gör}}$ (dak ⁻¹)	R^2
Saf su	0,02574	0,99925
Atık su	0,01409	0,99926
Çeşme suyu	0,01799	0,99941

Farklı su türlerinde yapılan çalışmanın Tablo 4.11’de görünen yalancı birinci derece hız sabitleri incelendiğinde $k_{\text{gör}}$ değerleri; saf su için 0,02574 dak⁻¹, çeşme suyu için 0,01799 dak⁻¹ ve atık su için 0,01409 dak⁻¹ olarak bulundu ve bu sonuçlar fotokatalitik bozunma grafiği ile uyum içerisinde.



Şekil 4.46. RhB'nin oda sıcaklığında 2 gL⁻¹ ZnS/g-C₃N₄ 1:1 varlığında bozunması üzerine a) pH ın etkisi b) pH etkisinin Yalancı birinci derece kinetiği (RhB'nin başlangıç konsantrasyonu: 5 mgL⁻¹, 25 mL)

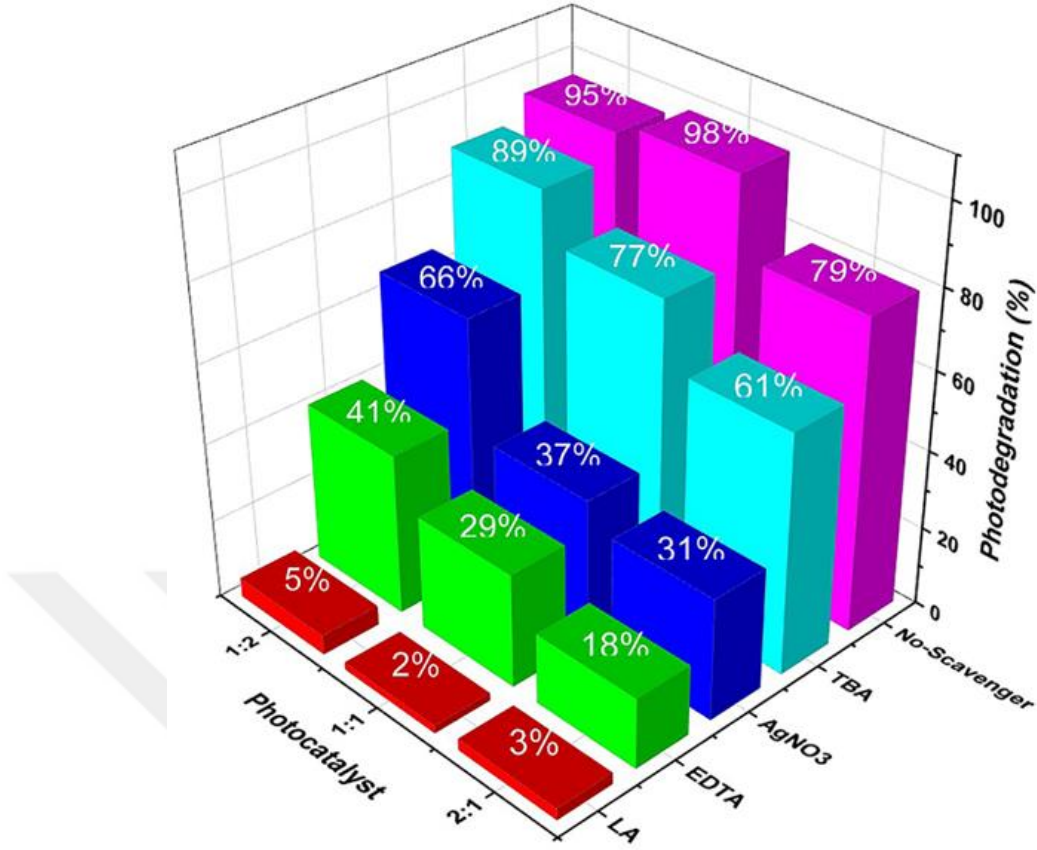
RhB'nin oda sıcaklığında 2 gL⁻¹ ZnS/g-C₃N₄ 1:1 varlığında bozunması üzerine pH ın etkisini incelemek için üç farklı noktada pH çalışması yapıldı. RhB'nin en iyi fotokatalitik bozunmasının %100 olarak pH=3' de olduğu gözlemlendi. pH=9'da ki bozunmanın ise %99, %98 olan pH=6,36'da ki bozunmadan daha iyi olduğu gözlemlendi (Şekil 4.46).

Tablo 4.12. Görünür ışık (420 nm) altında RhB'nin bozunması üzerine pH'nin etkisinin görünen yalancı birinci derece hız sabiti ($k_{\text{gör}}$), ve korelasyon katsayıları (R^2)

RhB	$k_{\text{gör}}$ (dak⁻¹)	R^2
pH=3	0,10866	0,99769
pH=6,36	0,02574	0,99925
pH=9	0,03344	0,99933

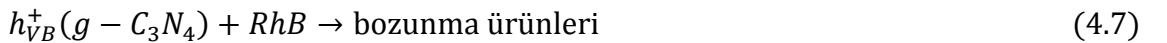
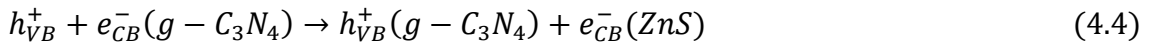
Tablo 4.12' de $\ln C_t/C_0$ sonuçları incelendiğinde yalancı birinci derece hız sabitlerinin pH=3, pH:6,36 ve pH=9 için sırasıyla 0,10866; 0,02574 ve 0,03344 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu sonuçların fotokataliz grafiği ile de uyum içerisinde olduğu gözlemlendi.

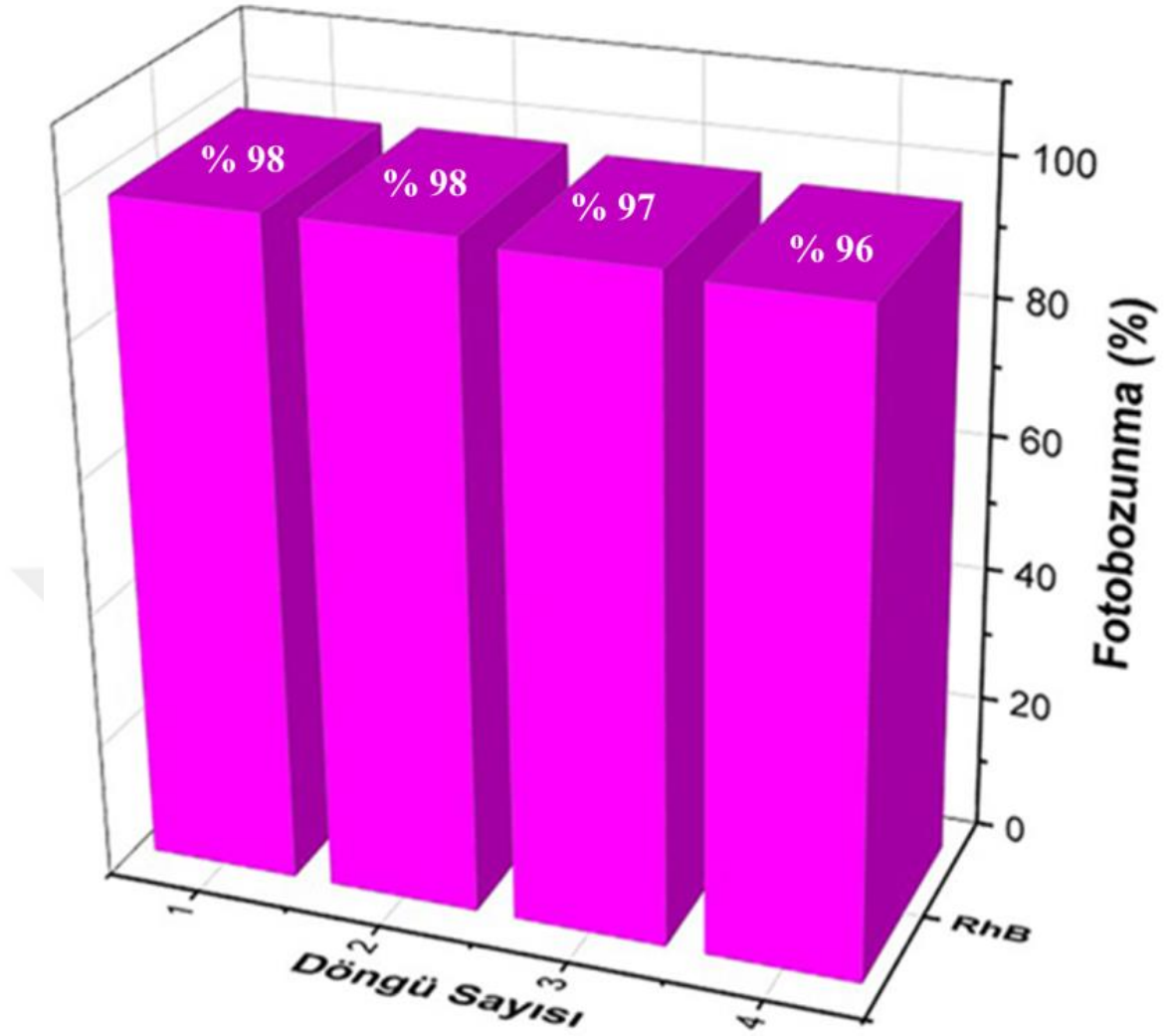
RhB'nin ZnS/g-C₃N₄ katalizleri üzerindeki fotodegradasyonuna reaktif türlerin etkilerini bulmak ve katalitik mekanizmayı değerlendirmek için tuzaklama çalışmaları, fotokataliz çalışmaları ile aynı deneysel koşullarda gerçekleştirildi. Hidroksil radikallerinin, süperoksit radikallerinin, boşlukların ve elektronların etkisini değerlendirmek için sırasıyla tert-bütül alkol (TBA), L-askorbik asit (LA), etilendiamintetraasetik asit disodyum tuzu (EDTA) ve AgNO₃ temizleyici olarak kullanıldı. Şekil 4.47, temizleyicilerin varlığı ve bunların eklenmesi dışında görünür ışık altında RhB fotodegradasyonu için ZnS/g-C₃N₄ katalizörlerinin fotokatalitik performanslarını göstermektedir. Temizleyici sonuçları, temizleyicilerin rollerinin süperoksit radikalleri> boşluklar> elektronlar ve hidroksil radikalleri sırasına göre olduğunu göstermektedir. Süperoksit radikalleri ve boşluklar, RhB'nin fotodegradasyonunda sırasıyla birincil ve ikincil rollere sahipken, elektronlar ve hidroksil radikalleri, RhB'nin fotodegradasyonunda küçük rollere sahiptir.



Şekil 4.47. Görünür ışık ışınlaması altında belli oranlarda hazırlanan ZnS/g-C₃N₄ üzerinde RhB nin bozunması boyunca reaktif türün tutulma deneyi

Literatüre göre g-C₃N₄ ve ZnS'nin bant aralığı değerleri yaklaşık 2,5 ve 3,9 eV'dir (Palanisamy vd., 2021). Bu nedenle, g-C₃N₄ görünür ışıkla uyarılabilirken, ZnS görünür ışıkla uyarılamaz. Bant boşluğu değerlerine ve temizleme çalışmalarına dayanarak, tüm ZnS/g-C₃N₄ katalizlerinin varlığında görünür ışık altında RhB'nin bozunmasına ilişkin makul mekanizma aşağıdaki denklemlerde verildi.





Şekil 4.48. Görünür ışık altında RhB' fotobozunmasında kullanılan fotokatalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği

ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompoziti varlığında RhB'nin fotobozunması, görünür ışık altında 1. 2. 3. ve 4. döngüler için bozunma verimleri sırasıyla %98, 98, 97 ve 96 olarak tespit edildi (Şekil 4.48). Bu veriler, ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompozitinin fotobozunma sürecinde önemli kararlılık ve yeniden kullanılabilirlik özelliklerine sahip olduğunu gösterdi.

5. SONUÇLAR

Çeşitli kütle yüzdelere sahip ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitleri sentezlendi ve SEM/EDX analizi ile karakterize edildi. ZnS/g-C₃N₄ 1:1 nanokompoziti, birer kirletici olan trimethoprim ve diklofenak için görünür ışık altında fotobozunmasında mükemmel fotokatalitik performans göstermiştir. ZnS/g-C₃N₄ nanokompoziti, genişletilmiş yüzey alanından kaynaklanan ZnS nanoparçacıkları ve g-C₃N₄ ile karşılaştırıldığında, artan fotokatalitik aktivite göstermiştir, bu da g-C₃N₄ platformunun eklenmesiyle birlikte artan adsorpsiyon kabiliyeti ve ZnS nanoparçacıklarının agregasyonunun azalmasının yanı sıra bastırılmış boşluk-elektron rekombinasyon işlemi göstermiştir. Elde edilen nanokompozit, iyi kararlılık, yüksek tekrar kullanılabilirlik ve kolay ayrılabilirlik sergilemiştir.

Elde edilen sonuçlar, sentezlenen malzemelerin RhB moleküllerine karşı fotokatalitik performanslarının sırasıyla ZnS/g-C₃N₄ 1:1, ZnS/g-C₃N₄ 1:2, ZnS/g-C₃N₄ 2:1, g-C₃N₄ ve ZnS olduğunu gösterdi. Süperoksit radikalleri temel rollere sahipken, diğer türler RhB'nin fotodegradasyonunda küçük etkiler gösterdi. Tüm fotokatalizörlerin varlığında RhB moleküllerinin bozunmasının yalancı birinci dereceden kinetiği takip ettiği belirlendi.

Heteroeklem yapıdaki ZnS/g-C₃N₄ nanokompoziti sentezlendi ve karakterize edildi. XRD spektrumlarına bakıldığında g-C₃N₄'ün 12,95 ve 27,42 (2 θ) değerlerinde gelen sırasıyla 6,90 ve 3,25 Å mesafelerine sahip karakteristik iki pikin g-C₃N₄ (100), (002) kristal düzlemlerine karşılık geldiği görüldü. 12,95 (2 θ)'da gözlenen ilk pik g-C₃N₄'ün tri-s-triazin birimlerinin yapısal düzenini sağlayan hidrojen bağlarıyla ilişkiliyken 27,42 (2 θ)'da gözlenen pik ise aromatik sistemlerin tabakalar arası düzenlenmesinin grafitik yapıyı desteklediğini ispatladı. ZnS'ün (111), (200), (220), (311), (222), (400) ve (331) kristal düzlemlerine karşılık gelen kırınım pikleri ise ZnS'ün yüzey merkezli kübik sfalerit fazda kristallendiğini gösterdi.

FTIR spektrumları incelendiğinde ise 805 cm⁻¹'deki IR piki elde edilen g-C₃N₄'ün grafitik yapıda olduğunu destekleyen karakteristik absorpsiyon pikidir ve bu pik tri-s-triazin (heptazin) halkalarına karşılık gelip heptazindeki C ve N atomlarının düzlem dışı birleşik salınma titreşimlerinden kaynaklandığı belirlendi. 668 cm⁻¹'deki IR piki ise Zn-

S oluşumunu destekleyen gerilme titreşimine aittir. Dolayısıyla gerek XRD spektrumları gerekse FTIR spektrumları incelendiğinde hedeflenen nanokompozitin başarılı bir şekilde sentezlendiğini gösterdi.

ZnS/g-C₃N₄'ün yüksek çözünürlük S2p XPS spektrumunda 161,7 ve 163,4 eV pikler sırasıyla saf ZnS'deki S2p_{3/2} ve S2p_{1/2} piklere nispeten daha düşük bağlanma enerjisinde gözlenmesi literatürde bağlanma enerjilerindeki kaymaların heteroeklem yapıyı oluşturan bileşikler arasındaki elektron geçişine bağlı olarak yüzey elektron yoğunluğunun değişimi ile ilişkili olduğunu gösterdi.

SEM görüntüleri saf g-C₃N₄ pürüzlü bir yüzeye sahip nanokatmanların istiflenmesiyle oluşan nanotabakalı bir yapı sergilediğini ve bu görünümün C₃N₄'ün grafitik yapıda olduğunu görüntüleme yöntemiyle de destekledi. Saf ZnS nanoparçacıkları ise yüksek agregasyon sahip boyutları yaklaşık 50-80 nm aralığında değişen nano küresel tanaciklerden oluştuğu görüldü. ZnS/g-C₃N₄ heteroyapısının SEM görüntüsünde bakıldığında ise ZnS nano-kürelerin g-C₃N₄ tabakları üzerinde açık bir şekilde dağıldığı ve agregasyonun azaldığı belirlendi. EDX verilerinde farklı atomların olmaması da ZnS/g-C₃N₄ heteroyapının yüksek saflıkta elde edildiğini gösterdi. Ayrıca EDX elementel haritalama görüntülerinin de diğer verilerle uyum içerisinde, ZnS nanoparçacıklarının g-C₃N₄ yüzeyinde kısmi agregasyon olmaksızın oldukça homojen bir biçimde dağıldığını (kombine olduğunu) ortaya koydu. TEM görüntülerinde ise ZnS nanoparçacıklarının C₃N₄ yüzeyinde daha küçük boyutlarda dağıldığı ve morfolojik görünümünde dikkate değer bir farklılık olmadığı görüldü.

BET yüzey alanı spektrumları incelendiğinde ise g-C₃N₄'ün neredeyse hepsi ve diğer numunelerin tamamının mezogöneklerden oluşan bir yapı sergilediği, mezogönek varlığının grafitik karbon nitrürün (g-C₃N₄), ZnS ile kaplanmasıyla (ZnS/g-C₃N₄) daha baskın hale geldiği tespit edildi. Numunelerin UV-görünür dağınık yansıma spektrumlarından da g-C₃N₄ ve ZnS'nin E_g değerleri sırasıyla 2,3 ve 3,85 eV olduğu belirlendi. Ayrıca, ZnS/g-C₃N₄ spektrumunun PL emisyon şiddeti, hem ZnS hem de g-C₃N₄' kinden önemli ölçüde düşük olduğu ve bu durumun ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitinde uyarılmış boşluk-elektron çiftlerinin ayrımını arttırdığını, yani elektron-boşluk rekombinasyonun oranını etkil bir şekilde azalttığını ispatladı. Başarıyla sentezlenen heteroeklem yapıdaki

ZnS/g-C₃N₄ nanokompozit belirlenen dozajlarda RhB, TMP ve DFC'nin seçilen şartlarda hazırlanan çözeltilerdeki fotokatalitik bozunmalarında kullanıldı. Her üç kirletici için de konsantrasyonlarının artmasının fotokataliz etkisini azalttığı belirlendi. Katalizör dozajlarında ise RhB ve DFC için en iyi katalizör dozajının 2 g/L, TMP içinse 1 g/L olduğu gözlemlendi. Seçilen pH noktalarında yapılan fotokataliz çalışmalarında ise RhB için en iyi bozunma pH=3'te gözlenirken, TMP ve DFC için pH=7'de gözlemlendi. Ayrıca bu üç kirleticinin atık su, saf su ve çeşme suyu içerisinde görünür ışık altında fotobozunması incelendiğinde en yüksek fotobozunmanın TMP için atık su, DFC ve RhB için ise saf su içerisinde olduğu belirlendi. Belirlenen optimum koşullarda nanokompoziti oluşturan ZnS nanoparçacıklarının ve g-C₃N₄'ün saf halde bu üç kirletici için de fotokatalitik aktivitelerinin elde edilen nanokompozite göre daha düşük olduğu tespit edildi. ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitin TMP ve DFC için reaktif tür yakalama deneylerinde ise süperoksit radikallerinin birincil etkiye sahip olduğu, hollerin ise ikincil etkiye sahip olduğu belirlendi. ZnS/g-C₃N₄ nanokompozitin RhB, TMP ve DFC için de dört döngü kullanımı sonunda da yapısında herhangi bir bozulmanın olmadığı XRD, FTIR ve SEM-EDX sonuçlarıyla ispatlandı. Sonuç olarak sentezlenen fotokatalizörün hedeflenen çalışma için son derece uygun bir fotokatalizör olduğu gözlemlendi.

KAYNAKLAR

- Aba-Guevara, C., G., Medina-Ramírez, I., E., Hernández-Ramírez, A., Jáuregui-Rincón, J., Lozano-Álvarez, J., A. and Rodríguez-López, J., L. (2017) "Comparison Of Two Synthesis Methods on The Preparation Of Fe, N-Co-Doped TiO₂ Materials For Degradation of Pharmaceutical Compounds Under Visible Light", *Ceramics International*, 43, 5068–5079.
- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K. and Meyer, M. (2002) "Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes", *Journal of Environmental Engineering*, 128(3), 253-260.
- Ahadi, S., Moalej, N., S. and Sheibani, S. (2019) "Characteristics and photocatalytic behavior of Fe and Cu doped TiO₂ prepared by combined sol-gel and mechanical alloying", *Solid State Sciences*, 96, 105975.
- Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R., N., Idriss, H. and Nadeem, M., A. (2014) "Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: A comparative overview", *RSC Advances*, 4(70), 37003-37026.
- Alessandretti, I., Rigueto, C., V., T., Nazari, M., T., Rosseto, M. and Dettmer, A. (2021) "Removal of diclofenac from wastewater: A comprehensive review of detection, characteristics and tertiary treatment techniques", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106743.
- Al-Ghouti, M., A., Khraisheh, M., A., M., Allen, S., J. and Ahmad, M., N. (2003) "The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth", *Journal of Environmental Management*, 69(3), 229- 238.
- Alikarami, S., Soltanizade, A. and Rashchi, F. (2022) "Photocatalytic activity of the visible-light-driven spherical Ag₂S modifying the CdS synthesized by the facile chemical methods for the degradation of methylene blue and rhodamine B", *Materials Chemistry and Physics*, 285, 126174.
- Alikarami, S., Soltanizade, A. and Rashchi, F. (2022) "Synthesis of CdS–SnS photocatalyst by chemical co-precipitation for photocatalytic degradation of methylene blue and rhodamine B under irradiation by visible light", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 171, 110993.
- Alikarami, S., Soltanizadeh, A. and Rashchi, F. (2023) "Enhancing decomposition of rhodamine (RhB) and methylene blue (MB) using CdS decorated with Ag or Ru driven by visible radiation", *Environmental Science and Pollution Research International*, 30(22), 62847- 62866.
- Alikarami, S., Soltanizadeh, A. and Rashchi, F. (2023) "Enhancing photodecomposition of cationic organic dyes of rhodamine and methylene blue employing the

Ta₂O₅–CdS composite driven by visible light irradiation”, *Materials Chemistry and Physics*, 304, 127890.

Alimohammadi, E., Mahdikhah, V., Alirezazadeh, F., Sheibani, S. and Farzin, Y., A. (2023) “Plasmonic resonance and type-I heterojunction interface in SrTiO₃/CZTS/Ag nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants”, *Materials Today Chemistry*, 28, 101378.

Alirezazadeh, F., Alimohammadi, E., Sheibani, S. and Rashchi, F. (2022) “A comparative study on the photocatalytic activity and formation mechanism of nanostructured Cu₂ZnSnS₄ prepared by thermal and mechano-thermal methods”, *Materials Chemistry and Physics*, 292, 126856.

Amin, M., T., Alazba, A., A. and Manzoor, U. (2014) “A review of removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials”, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014(1), 1-24.

Bekçi, Z., Seki, Y. and Yurdakoç, M.K. (2006) “Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF”, *Journal of Hazardous Materials*, 133, 233–242.

Bessekhouad, Y., Chaoui, N., Trzpit, M., Ghazzal, N., Robert, D. and Weber, J., V. (2006) “UV–vis versus visible degradation of Acid Orange II in a coupled CdS/TiO₂ semiconductors suspension”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 183(1-2), 218-224.

Bonnefille, B., Gomez, E., Courant, F., Escande, A. and Fenet, H. (2018) “Diclofenac in the marine environment: A review of its occurrence and effects”, *Marine Pollution Bulletin*, 131, 496- 506.

Caglar, B., Keles Guner, E., Ersoy, S., Caglar, S., Özdemir, A. O., Özdokur, K. V., Doğan, B., İçer, F. and Çırak, Ç. (2021) “Bi₂S₃ nanorods decorated on bentonite nanocomposite for enhanced visible-light-driven photocatalytic performance towards degradation of organic dyes”, *Journal of Alloys and Compounds*, 885, 160964.

Caglar, B., Keles Guner, E., Özdokur, K. V., Özdemir, A. O. İçer, F., Caglar, S., Doğan, B., Beşer, B. M. Çırak, Ç., Tabak, A. and Ersoy, S. (2021) “Application of BiFeO₃ and Au/BiFeO₃ decorated kaolinite nanocomposites as efficient photocatalyst for degradation of dye and electrocatalyst for oxygen reduction reaction”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 418, 113400.

Chakrabarti, S. and Dutta, B., K. (2004) “Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst”, *Journal of Hazardous Materials*, 112(3), 269- 278.

Chen, J., Wu, X., J., Yin, L., Li, B., Hong, X., Fan, Z., Chen, B., Xue, C. and Zhang, H. (2015) “One-pot Synthesis of CdS Nanocrystals Hybridized with Single-Layer

- Transition-Metal Dichalcogenide Nanosheets for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution”, *Angewandte Chemie*, 127(4), 1226- 1230.
- Coelho, A., D., Sans, C., Agüera, A., Gómez, M., J., Esplugas, S. and Dezotti, M. (2009) “Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment”, *Science of The Total Environment*, 407(11), 3572-3578.
- D’Souza, R., N., Collins, F., S. and Murthy, V., H. (2022) “Oral Health for All — Realizing the Promise of Science”, *New England Journal of Medicine*, 386(9), 809- 811.
- Danish, M. and Muneer, M. (2021) “Excellent visible-light-driven Ni-ZnS/g-C₃N₄ photocatalyst for enhanced pollutants degradation performance: Insight into the photocatalytic mechanism and adsorption isotherm”, *Applied Surface Science*, 563, 150262.
- Descorme, C. (2017) “Catalytic wastewater treatment: oxidation and reduction processes. Recent studies on chlorophenols”, *Catalysis Today*, 297, 324-334.
- Dimitrakopoulou, D., Rethemiotaki, I., Frontistis, Z., Xekoukoulotakis, N., P., Venieri, D. and Mantzavinos, D. (2012) “Degradation, Mineralization And Antibiotic Inactivation of Amoxicillin By UV-A/TiO₂”, *Journal of Environmental Management*, 98, 168–174.
- Dror, I., Lea Fink, Weiner, L. and Berkowitz, B. (2020) “Elucidating the catalytic degradation of enrofloxacin by copper oxide nanoparticles through the identification of the reactive oxygen species”, *Chemosphere*, 258, 127266.
- Du, S., Lin, S., Ren, K., Li, C. and Zhang, F. (2023) “Revealing the effects of transition metal doping on CoSe cocatalyst for enhancing photocatalytic H₂ production”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 328, 122503.
- Ellepola, N., Viera, T., Patidar, P., L. and Rubasinghege, G. (2022) “Fate, transformation and toxicological implications of environmental diclofenac: Role of mineralogy and solar flux”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 246, 114138.
- Elmolla, E., S. and Chaudhuri, M. (2010) “Photocatalytic Degradation of Amoxicillin, Ampicillin and Cloxacillin Antibiotics in Aqueous Solution Using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ Photocatalysis”, *Desalination*, 252, 46–52.
- Feito, R., Valcárcel, Y. and Catalá, M. (2012) “Biomarker assessment of toxicity with miniaturised bioassays: Diclofenac as a case study”, *Ecotoxicology*, 21(1), 289-296.
- Felis, E., Buta-Hubeny, M., Zieliński, W., Hubeny, J., Harnisz, M., Bajkacz, S. and Korzeniewska, E. (2022) “Solar-light driven photodegradation of antimicrobials, their transformation by-products and antibiotic resistance

- determinants in treated wastewater”, *Science of The Total Environment*, 836, 155447.
- Fil, B., A., Özmetin, C. and Korkmaz, M. (2012) “Cationic dye (methylene blue) removal from aqueous solution by montmorillonite”, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33(10), 3184- 3190.
- Gao, Z., Liu, N., Wu, D., Tao, W., Xu, F. and Jiang, K. (2012) “Graphene–CdS composite, synthesis and enhanced photocatalytic activity”, *Applied Surface Science*, 258(7), 2473-2478.
- González, B., Trujillano, R., Vicente, M.A., Rives, V., de Faria, E.H., Ciuffi, K.J., Korili, S.A. and Gil, A. (2017) “Doped Ti-pillared clays as effective adsorbents – Application to methylene blue and trimethoprim removal”, *Environmental Chemistry*, 14, 267–278.
- González, B., Trujillano, R., Vicente, M.A., Rives, V., Korili, S.A. and Gil, A. (2019) “Photocatalytic degradation of trimethoprim on doped Ti-pillared montmorillonite”, *Applied Clay Science*, 167, 43-49.
- González-Rodríguez, B., Trujillano, R., Rives, V., Vicente, M.A., Gil, A. and Korili, S.A. (2015) “Structural, textural and acidic properties of Cu-, Fe- and Cr-doped Ti-pillared montmorillonites”, *Applied Clay Science*, 118, 124–130.
- Göl, S.C. (2021) “TiO₂/SBA-15 Fotokatalizörleri Sentez, Karakterizasyonu Ve Fotokatalitik Reaksiyonlarda İncelenmesi”, (Yüksek Lisans Tezi), *Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Eskişehir, 6.
- Hao, X., Zhou, J., Cui, Z., Wang, Y., Wang, Y. and Zou, Z. (2018) “Zn-vacancy mediated electron-hole separation in ZnS/g-C₃N₄ heterojunction for efficient visible-light photocatalytic hydrogen production”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 229, 41-51.
- He, F., Fan, J., Ma, D., Zhang, L., Leung, C. and Chan, H., L. (2010) “The attachment of Fe₃O₄ nanoparticles to graphene oxide by covalent bonding”, *Carbon*, 48(11), 3139- 3144.
- Homem, V. and Santos, L. (2011) “Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review”, *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2304-2347.
- Hu, J. S., Ren, L. L., Guo, Y. G., Liang, H. P., Cao, A. M., Wan, L. J., Bai, C. L. (2005) “Mass production and high photocatalytic activity of ZnS nanoporous nanoparticles”, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 44(8), 1269-73.
- Huang, S., Lin, Y., Yang, J., Li, X., Zhang, J., Yu, J., Shi, H. and Wang, W. (2013) “Enhanced photocatalytic activity and stability of semiconductor by Ag doping and simultaneous deposition: the case of CdS”, *RSC Advances*, 3(43), 20782-20792.

- Irfan, S., Zhuanghao, Z., Li, F., Chen, Y.X., Liang, G.X., Luo, J.T. and Ping, F. (2019) "Critical review: Bismuth ferrite as an emerging visible light active nanostructured photocatalyst", *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 6375-6389.
- Jalali, N., Nami, M., Rashchi, F. and Rakhsha, A. (2022) "Photocatalytic properties of ZnO/CuO nanocomposite prepared in acidic media", *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, 55(1), 21-30.
- Janani, R., Melvin, A. and Shubra, S. (2021). Facile one pot in situ synthesis of ZnS–ZnIn₂S₄ composite for improved photocatalytic applications", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 122, 105480.
- Ji, Y., Xie, W., Fan, Y., Shi, Y., Kong, D. and Lu, J. (2016) "Degradation of trimethoprim by thermo-activated persulfate oxidation: Reaction kinetics and transformation mechanisms", *Chemical Engineering Journal*, 286, 16–24.
- Jurado, A., Walther, M. and Díaz-Cruz, M., S. (2019) "Occurrence, fate and environmental risk assessment of the organic microcontaminants included in the Watch Lists set by EU Decisions 2015/495 and 2018/840 in the groundwater of Spain", *Science of The Total Environment*, 663, 285-296.
- Kim, S.H., Shon, H.K. and Ngo, H.H. (2010) "Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powdered and granular activated carbon", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 3(16), 344-349.
- Kong, X., Liu, X., Zheng, Y., Chu, P., K., Zhang, Y. and Wu, S. (2021) "Graphitic carbon nitride-based materials for photocatalytic antibacterial application", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 145, 100610.
- Kovacic, M., Juretic Perisic, D., Biosic, M., Kusic, H., Babic, S. and Loncaric Bozic, A. (2016) "UV photolysis of diclofenac in water; kinetics, degradation pathway and environmental aspects", *Environmental Science and Pollution Research*, 23(15), 14908-14917.
- Lan, H., Li, L., An, X., Liu, F., Chen, C., Liu, H. and Qu, J. (2017) "Microstructure of carbon nitride affecting synergetic photocatalytic activity: Hydrogen bonds vs. structural defects", *Applied Catalysis B: Environmental*, 204, 49-57.
- Latif, S., Liaqat, A., Imran, M., Javaid, A., Hussain, N., Jesionowski, T. and Bilal, M. (2023) "Development of zinc ferrite nanoparticles with enhanced photocatalytic performance for remediation of environmentally toxic pharmaceutical waste diclofenac sodium from wastewater", *Environmental Research*, 216, 114500.
- Lee, G. J., Manivel, A., Batalova, V., Mokrousov, G., Masten, S. and Wu, J. (2013) "Mesoporous Microsphere of ZnS Photocatalysts Loaded with CuO or Mn₃O₄ for the Visible-Light-Assisted Photocatalytic Degradation of Orange II Dye", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(34), 11904- 11912.

- Li, J., Zhang, M., Li, X., Li, Q. and Yang, J. (2017) "Effect of the calcination temperature on the visible light photocatalytic activity of direct contact Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ heterojunction", *Applied Catalysis B: Environmental*, 212, 106-114.
- Li, Y., He, X., Cao, M. (2008) "Micro-emulsion-assisted synthesis of ZnS nanospheres and their photocatalytic activity", *Materials Research Bulletin*, 43, 3100–3110.
- Linsebigler A. L., Lu G. and Yates J. T. (1995) "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chemical Reviews*, 95, 735-758.
- Liu, L., Wan, Q., Xu, X., Duan, S. and Yang, C. (2017) "Combination of micelle collapse and field-amplified sample stacking in capillary electrophoresis for determination of trimethoprim and sulfamethoxazole in animal-originated foodstuffs", *Food Chemistry*, 219, 7-12.
- Liu, Y., Ding, S., Xu, J., Zhang, H., Yang, S., Duan, X., Sun, H. and Wang, S. (2017) "Preparation of a p-n heterojunction BiFeO₃@TiO₂ photocatalyst with a core-shell structure for visible-light photocatalytic degradation", *Chinese Journal of Catalysis*, 38(6), 1052- 1062.
- Luo, Z., Jia, T., Liu, Q., Song, Y., Zhou, M., Ma, X., Wu, J., Qin, Z. and Wu, X. (2021) "Development of CuInS₂/g-C₃N₄ nanolayer for efficient adsorption of elemental mercury from coal combustion flue gas", *Chemical Engineering Journal*, 426, 131905.
- Ma, Y., Li, J., Cai, J., Zhong, L., Lang, Y. and Ma, Q. (2022) "Z-scheme g-C₃N₄/ZnS heterojunction photocatalyst: One-pot synthesis, interfacial structure regulation, and improved photocatalysis activity for bisphenol A", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 653, 130027.
- McRae, N., K., Glover, C., N., Burket, S., R., Brooks, B., W. and Gaw, S. (2018) "Acute exposure to an environmentally relevant concentration of diclofenac elicits oxidative stress in the culturally important galaxiid fish *Galaxias maculatus*", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 37(1), 224-235.
- Mehinto, A., C., Hill, E., M. and Tyler, C., R. (2010) "Uptake and biological effects of environmentally relevant concentrations of the nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceutical diclofenac in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)", *Environmental Science and Technology*, 44(6), 2176-2182.
- Moradi, M., Vasseghian, Y., Arabzade, H. and Khaneghah, A., M. (2021) "Various wastewaters treatment by sono-electrocoagulation process: A comprehensive review of operational parameters and future outlook", *Chemosphere*, 263, 128314.

- Moreira, I., S., Bessa, V., S., Murgolo, S., Piccirillo, C., Mascolo, G. and Castro, P., M., L. (2018) "Biodegradation of Diclofenac by the bacterial strain *Labrys portucalensis* F11", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 152, 104-113.
- Murthy, V., H. (2016) "Oral Health in America, 2000 to Present: Progress Made, But Challenges Remain", *Public Health Reports*, 131(2), 224- 225.
- Nambirajan, K., Muralidharan, S., Roy, A., A. and Manonmani, S. (2018) "Residues of Diclofenac in Tissues of Vultures in India: A Post-ban Scenario", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 74(2), 292- 297.
- Nami, M., Rakhsha, A., Sheibani, S. and Abdizadeh, H. (2021) "The enhanced photocatalytic activity of ZnO nanorods/CuO nanourchins composite prepared by chemical bath precipitation", *Materials Science and Engineering: B*, 271, 115262.
- Oros-Ruiz, S., Zanella, R. and Prado, B. (2013) "Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO₂-P25", *Journal of Hazardous Materials*, 263, 28- 35.
- Palanisamy, G., Al-Shaalan, N. H., Bhuvaneswari, K., Bharathi, G., Bharath, G., Pazhanivel, T., Sathishkumar, V. E., Arumugam, M. K., Pasha, S. K. K., Habila, M. A. and El-Marghany, A. (2021) "An efficient and magnetically recoverable g-C₃N₄/ZnS/CoFe₂O₄ nanocomposite for sustainable photodegradation of organic dye under UV-visible light illumination", *Environmental Research*, 201, 111429.
- Parliament, E.U. (2008) "Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing", *Official Journal of the European Union*, 348, 84–97.
- Parolini, M., Quinn, B., Binelli, A. and Provini, A. (2011) "Cytotoxicity assessment of four pharmaceutical compounds on the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) haemocytes, gill and digestive gland primary cell cultures", *Chemosphere*, 84(1), 91-100.
- Peltzer, P., M., Lajmanovich, R., C., Martinuzzi, C., Attademo, A., M., Curi, L., M. and Sandoval, M., T. (2019) "Biototoxicity of diclofenac on two larval amphibians: Assessment of development, growth, cardiac function and rhythm, behavior and antioxidant system", *Science of The Total Environment*, 683, 624-637.
- Pouretedal, H.R., Norozi, A., Keshavarz, M.H. and Semnani, A. (2009) "Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes", *Journal of Hazardous Materials*, , 162, 674–681.

- Qadri, S., Ganoie, A. and Haik, Y. (2009) "Removal and recovery of acridine orange from solutions by use of magnetic nanoparticles", *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 318- 323.
- Qiu, J., Huang, Y., Wu, Y., Shi, P., Xu, B., Chu, W. and Pan, Y. (2020) "Detection, transformation, and toxicity of indole-derivative nonsteroidal anti-inflammatory drugs during chlorine disinfection", *Chemosphere*, 260, 127579.
- Quadra, G., R., Oliveira de Souza, H., Costa, R., S. and Fernandez, M., A., S. (2017) "Do pharmaceuticals reach and affect the aquatic ecosystems in Brazil? A critical review of current studies in a developing country", *Environmental Science and Pollution Research*, 24(2), 1200-1218.
- Rao, V., N., Reddy, N., L., Kumari, M., M., Cheralathan, K., K., Ravi, P., Sathish, M., Neppolian, B., Reddy, K., R., Shetti, N., P., Prathap, P., Aminabhavi, T., M. and Shankar, M., V. (2019) "Sustainable hydrogen production for the greener environment by quantum dots-based efficient photocatalysts: A review", *Journal of Environmental Management*, 248, 109246.
- Razi, R. and Sheibani, S. (2021) "Photocatalytic activity enhancement by composition control of mechano-thermally synthesized BiVO₄-Cu₂O nanocomposite", *Ceramics International*, 47(21), 29795- 29806.
- Salavati-Niasari, M., Ranjbar, M. and Ghanbari, D. (2011) "A rapid microwave route for the synthesis of ZnS nanoparticles", *Journal of Nanostructures*, 1(3), 231-235.
- Sathishkumar, P., Meena, Ramakrishnan A., A., Palanisami, T., Ashokkumar, V., Palvannan, T. and Gu, F., L. (2020) "Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review", *Science of The Total Environment*, 698, 134057.
- Sekar, K., Chuaicham, C., Balijapalli, U., Li, W., Wilson, K., Lee, A.F. and Sasaki, K. (2021) "Surfactant- and template-free hydrothermal assembly of Cu₂O visible light photocatalysts for trimethoprim degradation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 284, 119741.
- Shamsudin, M., S., Azha, S., F. and Ismail, S. (2022) "A review of diclofenac occurrences, toxicology, and potential adsorption of clay-based materials with surfactant modifier", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107541.
- Shao, L., Jiang, D., Xiao, P., Zhu, L., Meng, S. and Chen, M. (2016) "Enhancement of g-C₃N₄ nanosheets photocatalysis by synergistic interaction of ZnS microsphere and RGO inducing multistep charge transfer", *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 200-210.

- Sirtori, C., Agüera, A., Gernjak, W. and Malato, S. (2010) “Effect of water-matrix composition on Trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways”, *Water Research*, 44(9), 2735- 2744.
- Smaali, A., Berkani, M., Merouane, F., Le, V., T., Vasseghian, Y., Rahim, N. and Kouachi, M. (2021) “Photocatalytic-persulfate- oxidation for diclofenac removal from aqueous solutions: Modeling, optimization and biotoxicity test assessment”, *Chemosphere*, 266, 129158.
- Sohrabian, M., Mahdikhah, V., Alimohammadi, E. and Sheibani, S. (2023) “Improved photocatalytic performance of SrTiO₃ through a Z-scheme polymeric-perovskite heterojunction with g-C₃N₄ and plasmonic resonance of Ag mediator”, *Applied Surface Science*, 618, 156682.
- Soltani, N., Saion, E., Hussein, M.Z., Erfani, M., Abedini, A., Bahmanrokh, G., Navasery, M. and Vaziri, P. (2012) “Visible Light-Induced Degradation of Methylene Blue in the Presence of Photocatalytic ZnS and CdS Nanoparticles”, *International Journal of Molecular Sciences*, 13(10), 12242-12258.
- Song, Y., Li, B., Shi, Y., Wang, Q., Jin, R., Huang, B., Dai, Y. and Gao, S. (2019) “Preparation of fusiform Ti³⁺ self-doped TiO₂ nanoparticles by mixed solvothermal method and its photoelectrochemical properties”, *Materials Letters*, 252, 134-137.
- Sun, X., Jiang, D., Zhang, L. and Wang, W. (2018) “Alkaline modified g-C₃N₄ photocatalyst for high selective oxide coupling of benzyl alcohol to benzoin”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 220, 553-560.
- Sunasee, S., Leong, K., Tiek, W. Lee, G., Pichiah, S., Nah, I., Jeon, B., H., Yoon, Y. And Jang, M. (2019) “Sonophotocatalytic degradation of bisphenol A and its intermediates with graphitic carbon nitride”, *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (2), 1-2.
- Şener, D. (2006) “Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlana Metal Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi”, (Yüksek Lisans Tezi), *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 11.
- Taghvaei, V., Habibi-Yangjeh, A. and Behboudnia, M. (2010) “Hydrothermal and template-free preparation and characterization of nanocrystalline ZnS in presence of a low-cost ionic liquid and photocatalytic activity”, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 42, 1973–1978.
- Toufexi, E., Dailianis, S., Vlastos, D. and Manariotis, I., D. (2016) “Mediated effect of ultrasound treated Diclofenac on mussel hemocytes: First evidence for the involvement of respiratory burst enzymes in the induction of DCF-mediated unspecific mode of action”, *Aquatic Toxicology*, 175, 144-153.
- Wang, Q., Xu, P., Zhang, G., Hu, L. and Wang, Peng (2019) “Visible-light responsive g-C₃N₄ coupled with ZnS nanoparticles via a rapid microwave route:

- Characterization and enhanced photocatalytic activity”, *Applied Surface Science*, 488, 360-369.
- Xiong, P., Zhu, J. and Wang, X. (2013) “Cadmium sulfide-ferrite nanocomposite as a magnetically recyclable photocatalyst with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity and photostability”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(48), 17126- 17133.
- Xu, Y., Liu, J., Xie, M., Jing, L., Xu, H., She, X., Li, H. and Xie, J. (2019) “Construction of novel CNT/LaVO₄ nanostructures for efficient antibiotic photodegradation”, *Chemical Engineering Journal*, 357, 487-497.
- Yakar, E. (2020) “Bisfenol A’nın Grafen Oksit Ve Grafitik Karbonnitrür Kompozit Fotokatalizörleri İle Oksidasyonunun İncelenmesi”, (Doktora Tezi), *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin, 6.
- Yan, Y., Yang, M., Wang, C., Liu, E., Hu, X. and Fan, J. (2019) “Defected ZnS/bulk g-C₃N₄ heterojunction with enhanced photocatalytic activity for dyes oxidation and Cr (VI) reduction”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 582, 123861.
- Yang, F., Yan, N., N., Huang, S., Sun, Q., Zhang, L., Z. and Yu, Y. (2012) “Zn-doped CdS nanoarchitectures prepared by hydrothermal synthesis: Mechanism for enhanced photocatalytic activity and stability under visible light”, *Journal of Physical Chemistry C*, 116(16), 9078-9084.
- Yang, N., N., Chen, Z., G., Zhao, Z., G. and Cui, Y. (2022) “Electrochemical fabrication of ultrafine g-C₃N₄ quantum dots as a catalyst for the hydrogen evolution reaction”, *New Carbon Materials*, 37(2), 392-399.
- Zhang, H. and Zhu, Y. (2010) “Significant visible photoactivity and antiphotocorrosion performance of CdS photocatalysts after monolayer polyaniline hybridization”, *Journal of Physical Chemistry C*, 114(13), 5822-5826.
- Zhang, N., Liu, G., Liu, H., Wang, Y., He, Z. and Wang, G. (2011) “Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: Effect of different forms of nitrogen and Kinetics”, *Journal of Hazardous Materials*, 192(1), 411-418.
- Zhang, Y., Wang, A., Tian, X., Wen, Z., Lu, H., Li, D. and Li, J. (2016) “Efficient mineralization of the antibiotic trimethoprim by solar assisted photoelectro-Fenton process driven by a photovoltaic cell”, *Journal of Hazardous Materials*, 318, 319–328.
- Zhao, Y., Liu, F. and Qin, X. (2017) “Adsorption of diclofenac onto goethite: Adsorption kinetics and effects of pH”, *Chemosphere*, 180, 373-378.
- Zhao, Y., Zhang, Z., Shi, L., Zhang, F., Li, S. and Zeng, R. (2019) “Corrosion resistance of a self-healing multilayer film based on SiO₂ and CeO₂ nanoparticles layer-by-layer assembly on Mg alloys”, *Materials Letters*, 237, 14-18.

- Zhou, L., Gao, C. and Xu, W. (2010) “Magnetic dendritic materials for highly efficient adsorption of dyes and drugs”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2(5), 1483- 1491.
- Zou, L., Wang, H., Wu, C., Li, L., Yuan, G. and Wang, X. (2019) “Construction of all-solid-state Z-scheme 2D BiVO₄/Ag/CdS composites with robust photoactivity and stability”, *Applied Surface Science*, 498, 143900.

