MANYETİK MEZOGÖZENEKLİ TiO_2 FOTOKATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE UYGULAMA ALANLARI

Samet SEVİNÇ

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİK MEZOGÖZENEKLİ TiO_2 FOTOKATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE UYGULAMA ALANLARI

Samet SEVİNÇ
0000-0002-1754-4720

Prof. Dr. Beyhan ERDEM
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2022
Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MANYETİK MEZOGÖZENEKLİ TiO_2 FOTOKATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE UYGULAMA ALANLARI

Samet SEVİNÇ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Beyhan ERDEM

Organik boyarmaddelerin neden olduğu su kirliliği insan sağlığı ve doğal çevreyi tehdit eden ciddi bir problem olmuştur. Metilen Mavisi (MM) ve Rodamin B (RB) gibi sıklıkla kullanılan katyonik boyalar, kompleks aromatik yapıya sahiptirler ve zararsız ürünlere parçalanmaları oldukça zordur. Bu çalışmada, MM ve RB boyaları için iyi bir fotokatalitik bozunma performansı gösteren ve manyetik olarak ayrılabilen Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompoziti hazırlanmıştır. Bu amaçla, ilk olarak birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak süperparamanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkları sentezlenmiştir. İkinci olarak bu Fe_3O_4 nanoparçacıklarının hava ile oksitlenmesini ve TiO_2'nin fotokatalitik performansının azalmasını önlemek için Fe_3O_4 nanoparçacıklarının etrafında Stöber yöntemiyle bazik ortamda SiO_2 ara katmanı oluşturulmuştur. Son olarak silika kaplı nanoparçacıklar yüzey aktif madde şablonu kullanılarak sol-jel sentez yöntemiyle mezogözenekli TiO_2 tabakası ile kaplanmıştır. Elde edilen Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 örnekleri, X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM), Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (FT-IR), N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon teknikleriyle yapısal, morfolojik ve manyetik özellikleri açısından karakterize edilmiştir. Oda sıcaklığında, UV ışıması altında (368 nm), doğal çözelti pH'larında, 50 mg fotokatalizör ilavesi ile MM ve RB organik boyarmaddeleri 120 dk süre sonunda sırasıyla % 97,52 ve % 99,06 fotobozunmaya uğramıştır. Her iki boya için de reaksiyon hız sabitleri belirlenmiş ve yalancı birinci dereceden hız eşitliğine uyduğunu gösteren iyi bir doğrusallık sergilemiştir. Fotokatalizörün reaksiyon mekanizması bir dizi radikal tutucu etkisi incelenerek MM ve RB organik boyarmaddeleri için açıklanmıştır. Ayrıca, mıknatısla ayrılabilen ve geri kazanılabilen manyetik mezogözenekli TiO_2 fotokatalizörü, fotokatalitik aktivite kaybı olmaksızın üç kez tekrar kullanılabilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotobozunma, fotokatalizör, metilen mavisi, rodamin B, manyetit, mezogözenekli TiO_2
2022, xi + 121 sayfa.

ABSTRACT

Msc Thesis

PREPARATION AND APPLICATION AREAS OF MAGNETIC MESOPOROUS TiO_2 PHOTOCATALYSTS

Samet SEVİNÇ

Bursa Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisior: Prof. Dr. Beyhan ERDEM

Water pollution caused by organic dyestuffs has become a serious problem threatening human health and the natural environment. Frequently used cationic dyes such as Methylene Blue (MB) and Rhodamine B (RhB) have complex aromatic structures and are difficult to degrade into harmless products. In this study, a magnetically separable Fe_3O_4-SiO_2-mesoTiO_2 nanocomposite with good photocatalytic degradation performance was prepared for MB and RhB dyes. Fort his purpose, firstly, superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles were synthesized using the co-precipitation method. Secondly, SiO_2 interlayer was formed around the Fe_3O_4 nanoparticles by the Stober method in basic medium to prevent the oxidation of these Fe_3O_4 nanoparticles by air and the reduction of the photocatalytic performance of TiO_2. Finally, silica coated nanoparticles were coated with mesoporous TiO_2 layer by sol-gel synthesis method using surfactant template. The structural, morphological and magnetic properties of the Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 and Fe_3O_4-SiO_2-mesoTiO_2 samples were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Vibrating Sample Magnetometry (VSM), Infrared Fourier Transform Spectroscopy (FT-IR), N_2-adsorption/desorption techniques. At room temperature, under UV irradiation (368 nm), at natural solution pH, with the addition of 50 mg of photocatalyst, MB and RhB decomposed to 97,52% and 99,06%, respectively, after 120 min. The reaction rate constants for both dyes were determined and exhibited good linearity, which indicates fitting of the pseudo-first order rate equation. The reaction mechanism of the photocatalyst is explained for MB and RhB organic dyestuffs by examining a series of radical scavenging effects. Moreover, the magnetic mesoporous TiO_2 photocatalyst, which can be separated and recovered with an external magnet, could be reused three times without loos of photocatalytic activity.

Keywords: Photodegradation, photocatalyst, methylene blue, rhodamine B, magnetite, mesoporous TiO_2
2022, xi + 121 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın hazırlanmasında bilgi, emek ve desteğiyle bana sabırla yardımcı olan, yönlendiren ve karşılaştığım zorlukları tecrübeleriyle kolayca aşmamı sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Beyhan ERDEM'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Sezer ERDEM'e ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda yararlandığım, danışman hocam Prof. Dr. Beyhan ERDEM' in yürütücüsü olduğu FGA-2021-543 nolu ''Bor katkılı Adsorbent/Fotokatalizör Olarak İşlevselleştirilmiş Manyetik Mezogözenekli Nanokompozitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Boya Giderimi'' adlı proje imkânlarından yararlandığımdan dolayı Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyonu Araştırma Projeleri birimine, teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca bugünlere gelmemde sonsuz emeğe sahip olan, maddi ve manevi olarak her konuda desteklerini benden esirgemeyen, bundan sonra da ne olursa olsun her zaman yanımda olacaklarını bildiğim ve bu hayatta her şeyden çok sevdiğim babam Mustafa SEVİNÇ'e, annem Nurdan SEVİNÇ'e ve ablam Sehavet SEVİNÇ'e sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Samet SEVİNÇ
01/07/2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vi
ŞEKİLLER DİZİNİ viii
ÇİZELGELER DİZİNİ xi
1.GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 6
2.1. Fotokatalizör 6
2.2. Yarıiletken Fotokatalizör 8
2.2.1. Heterojen fotokataliz 11
2.2.2. Heterojen fotokataliz mekanizması 12
2.2.3. Yarıiletken fotokatalizörlerde bant teorisi 13
2.2.4. Katkılı yarıiletkenler 14
2.3. TiO_2'nin Genel Kullanım Alanları ve Özellikleri 17
2.3.1. TiO_2'nin kristal yapısı 19
2.3.2. TiO_2'nin elektronik yapısı 20
2.3.3. TiO_2'nin fotokatalitik mekanizması 21
2.4. Farklı Tiplerde Sentezlenen TiO_2 Fotokatalizörler 23
2.4.1. İnce film fotokatalizörler 23
2.4.2. Nanotüp fotokatalizörler 24
2.4.3. Toz halindeki fotokatalizörler 25
2.4.4. Çekirdek-kabuk yapılı fotokatalizörler 26
2.5. Demir (II, III) Oksit Nanoparçacıklar 29
2.5.1. Demir oksit nanoparçacıkların yapısal özellikleri 29
2.5.2. Demir oksit nanoparçacıkların manyetik özellikleri 30
2.5.3. Demir oksit nanoparçacıkların sentez yöntemleri 34
2.5.4. Demir oksit nanoparçacıkların kullanım alanları 39
2.5.5. Demir oksit nanoparçacıkların yüzey modifikasyonu 40
2.5.6. Demir oksit nanoparçacıkların fonksiyonelleştirilmesi 44
2.6. Boyarmadde ve Özellikleri 48
2.6.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması 49
2.6.2. Katyonik boyarmadde metilen mavisi 50
2.6.3. Katyonik boyarmadde rodamin B 51
2.6.4. Boyarmaddelerin UV fotokatalitik bozunması 52
2.7. Fotokatalizörlerin Karakterizasyon Teknikleri 54
2.8. Literatür Özeti 68
3. MATERYAL ve YÖNTEM 72
3.1. Materyal 72
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler 72
3.1.2. Kullanılan cihazlar 74
3.2. Yöntem 74
3.2.1. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sentezi 75
3.2.2. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının SiO_2 ile kaplanması 76
3.2.3. Fe_3O_4-SiO_2 nanoparçacıklarının mezoTiO_2 ile kaplanması 77
3.2.4. Fotokatalizör karakterizasyonu 78

3.2.5. MM ve RB adsorpsiyonu 78
3.2.6. MM ve RB'nin fotokatalitik bozunması 80
3.2.7. Radikal tutucu etkisi 82
3.2.8. Tekrar kullanım 83
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 84
4.1. Karakterizasyon Sonuçları 84
4.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi 84
4.1.2. Kırmızı ötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi 84
4.1.3. X-ışını kırınımı (XRD) analizi 86
4.1.4. N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon analizi 87
4.1.5. Titreşimli örnek manyetometresi (VSM) analizi 89
4.2. Adsorpsiyon ve Fotokatalitik Bozunma Sonuçları 90
4.2.1. Metilen mavisi boya çözeltisinin hazırlanması 90
4.2.2. Rodamin B boya çözeltisinin hazırlanması 91
4.2.3. Sentezlenen numunelerin adsorpsiyon ve fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi 92
4.2.4. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompozitinin fotokatalitik bozunma kinetiğinin belirlenmesi 99
4.2.5. Fotokatalitik bozunmada radikal tutucu etkisi ve fotobozunma mekanizması 101
4.2.6. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörün tekrar kullanılabilirliği 107
4.2.7. MM ve RB boyarmaddelerinin adsorpsiyon ve fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması 108
5. SONUÇ 110
KAYNAKLAR 114
ÖZGEÇMİŞ 121

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
α	Alfa
E_a	Alıcı enerji seviyesi
Å	Angström
M_r	Artık (Kalıcı) mıknatıslanma
L	Avogadro sabiti
E_{bg}	Bant boşluğu enerjisi
p/p^0	Bağıl basınç
C_0	Başlangıç boya konsantrasyonu
T_B	Bloklama sıcaklığı
h^+	Boşluk
T_C	Curie sıcaklığı
λ	Dalga boyu
C_t	Denge boya konsantrasyonu
M_s	Doyum mıknatıslanması
e^-	Elektron
γ	Gama
$\% G$	Giderim yüzdesi
ΔG	Gibbs serbest enerjisi
θ	Geliş açısı
r_p	Gözenek yarıçapı
V_p	Gözenek hacmi
α-Fe_2O_3	Hematit
K	Kelvin
H_c	Koersivite
a_m	Kesit alanı
Fe_3O_4	Manyetit
γ-Fe_2O_3	Maghemit
V_m^l	Molar hacim
µS	Mikrosiemens
Oe	Oersted
V	Parçacık hacmi
Si	Silisyum
SiO_2	Silisyum dioksit
σ^{lg}	Sıvı-gaz ara yüzey gerilimi
°C	Santigrat derece
Ti	Titanyum
TiO_2	Titanyum dioksit
n_m^a	Tek tabaka kapasitesi
E_d	Verici enerji seviyesi
r_K	Yarım küresel menisküs yarıçapı
k_{app}	Yalancı birinci dereceden reaksiyon hız sabiti
t	Zaman

Kısaltmalar	Açıklama
ads	Adsorpsiyon
AC	Aktif Karbonlar
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BET	Brunauer-Emmet-Teller
EISA	Buharlaşma Kaynaklı Kendi Kendine Toplanma
DB	Değerlik Bandı
ESR	Elektron Spin Rezonans
eV	Elektronvolt
FT-IR	Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi
g	Gram
CTAB	Hekzadesiltrimetil Amonyumbromür
Hz	Hertz
$^{\bullet}OH$	Hidroksil Radikali
AOP	İleri Oksidasyon Süreci
İB	İletkenlik Bandı
MNP	Manyetik Nanoparçacık
MRI	Manyetik Rezonans Görüntüleme
MM	Metilen Mavisi
MO	Metil Oranj
mg	Miligram
mL	Mililitre
mM	Milimolar
ppm	Milyonda Bir
M	Molarite
nm	Nanometre
NHE	Normal Hidrojen Elektrodu
Oh	Oktahedral
ROS	Reaktif Oksijen Türleri
RB	Rodamin B
$^{\bullet}O_2^-$	Süperoksit Radikal Anyonu
SPM	Süperparamanyetik
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
THE	Tersinir Hidrojen Elektrodu
TEOS	Tetraetil Ortosilikat
Td	Tetrahedral
TMOS	Tetrametil Ortosilikat
TBOT	Titanyum (IV) Bütoksit
VSM	Titreşimli Örnek Manyetometresi
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür bölge
Yİ	Yarıiletken
XRD	X-Işını Kırınımı Difraktometresi
W	Watt

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Yarıiletken üzerine etki eden foton ile başlatılan fotokatalitik işlemin şematik diyagramı (Akpan & Hameed, 2009)…….	7
Şekil 2.2.	Çeşitli fotokatalizörlerin ve O_2 / $^{\bullet}HO_2$ ve H_2O / $^{\bullet}OH$ çiftlerinin bant boşluğu konumları (Bhatkhande vd., 2002)…….	10
Şekil 2.3.	Bir yarıiletken fotokatalitik işlemin temel mekanizmasının şematik gösterimi (Tong vd., 2012)……...	14
Şekil 2.4.	n-tipi yarıiletkenin şematik gösterimi. (a) Bir silisyum atomunun fosfor safsızlık atomu ile değiştirildiği kristal yapı ve (b) verici safsızlık atomlarının enerji seviyesi (Wilson & Hawkes, 1998)…….	16
Şekil 2.5.	p-tipi yarıiletkenin şematik gösterimi. (a) Üç değerlikli safsızlıklara sahip kristal yapı (örneğin bor) ve (b) alıcı safsızlık atomlarının enerji seviyeleri (Wilson & Hawkes, 1998)…….	17
Şekil 2.6.	Anataz (a), rutil (b) ve brokit (c) için tipik şematik hücreler, büyük yeşil küreler Ti atomlarını ve küçük kırmızı küreler O atomlarını temsil eder (Zhang vd., 2014a)……..	20
Şekil 2.7.	TiO_2 ile fotokatalizin şematik gösterimi (Naldoni vd., 2019)…….	21
Şekil 2.8.	Katalizör yüzeyinde gerçekleşen süreçlerin şematik gösterimi (Bhatkhande vd., 2002)…….	22
Şekil 2.9.	İnce film biriktirme tekniklerinin sınıflandırması (Pedanekar vd., 2020)……	23
Şekil 2.10.	Küresel bir metal–yarıiletken çekirdek–kabuk nanoyapısının gösterimi (Mondal & Sharma, 2016)…….	27
Şekil 2.11.	Farklı çekirdek-kabuk nanoyapıları (Mondal & Sharma, 2016)…….	28
Şekil 2.12.	Manyetitin kristal geometrik yapısı (Siyah küre $Fe^{2+,}$ yeşil küre Fe^{3+} ve kırmızı küre O_2^{-}) (Roca vd., 2019)……	30
Şekil 2.13.	Uygulanan dış manyetik alana karşı malzeme içerisinde meydana gelen (histeresis) mıknatıslanma eğrisi (Moskowitz, 1991)…….	31
Şekil 2.14.	Manyetik nanoparçacıkların süperparamanyetiklikten (tekli-domain) ferromanyetikliğe (çoklu-domain) doğru koersivitenin nanoparçacık çapına bağlı değişimi (Huber, 2005)…….	33
Şekil 2.15.	Üç farklı alanda süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkların sentezi üzerine yayınlanan çalışmaların karşılaştırılması (Mahmoudi vd., 2011)……	35
Şekil 2.16.	Hidrotermal sentez yönteminin şematik gösterimi (Bustamante-Torres vd., 2022)…….	38
Şekil 2.17.	Manyetit sentezinde kullanılan yüksek sıcaklıkta termal bozunma yönteminin şematik gösterimi (Bustamante-Torres vd., 2022)……	39
Şekil 2.18.	Manyetik nanoparçacıkların üç farklı yüzey modifikasyonu (NP: nanoparçacık) (Kharisov vd., 2014)……..	40

Şekil 2.19.	(a) Elektrostatik katman tarafından, (b) sterik itme ile stabilize edilmiş parçacıklar (Kharisov vd., 2014)……	41
Şekil 2.20.	Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıkların silika ile kaplanması (Abu-Reziq, 2006)…….	43
Şekil 2.21	Nanomalzemelerin sol-jel sentezi sürecinin şematik gösterimi (Tripathi vd., 2015)……	48
Şekil 2.22.	MM boyarmaddesinin açık kimyasal formülü (Tan vd., 2008)…….	50
Şekil 2.23.	RB boyarmaddesinin açık kimyasal formülü (Al-Gheethi vd., 2022)……..	52
Şekil 2.24.	X-ışınlarının oluşumu (Atkins & Paulo, 2006)……..	55
Şekil 2.25.	Bremsstrahlung ışıması (Atkins & Paulo, 2006)……	55
Şekil 2.26.	X-ışınlarının oluşumuna katkıda bulunan süreçler (Atkins & Paulo, 2006)……..	56
Şekil 2.27.	(a) NaCl, (b) KCl'nin X-ışını toz fotoğrafları ve indekslenmiş yansımaları (Atkins & Paulo, 2006)……	57
Şekil 2.28.	Bragg yasasının şematik gösterimi (Atkins & Paulo, 2006)..	58
Şekil 2.29.	SEM yönteminin basit geometrik gösterimi (Avşar Karakelle, 2019)……	60
Şekil 2.30.	Titreşimli örnek manyetometresi (VSM) cihazının fotoğrafı (Dunn, 2006)…….	61
Şekil 2.31.	FT-IR cihazının çalışma prensibinin şematik gösterimi (Erdik, 2005)…….	63
Şekil 2.32.	IUPAC'ın adsorpsiyon ve desorpsiyon yollarını gösteren izoterm sınıflandırması (ALOthman, 2012)…….	65
Şekil 2.33.	Gözenek şekli ile adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi arasındaki ilişki (ALOthman, 2012)…….	66
Şekil 2.34.	Mezogözenekli yapıya sahip SBA-15 için tipik N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi (Zhao vd., 1998)…	68
Şekil 3.1.	Süperparamanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sentezinin şematik gösterimi…….	75
Şekil 3.2.	Süperparamanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıklarının SiO_2 ile kaplanmasının şematik gösterimi…….	76
Şekil 3.3.	Fe_3O_4-SiO_2 nanoparçacıklarının mezogözenekli titanyum dioksit ile kaplanmasının sentez aşamaları……	77
Şekil 3.4.	Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompozitinin sentez mekanizması……..	78
Şekil 3.5.	Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompoziti kullanılarak MM boyarmaddesinin adsorpsiyonunda a) başlangıç anındaki ve b) 120 dk sonundaki resimleri……	79
Şekil 3.6.	Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompoziti kullanılarak RB boyarmaddesinin adsorpsiyonunda a) başlangıç anındaki ve b) 120 dk sonundaki resimleri……	79
Şekil 3.7.	MM ve RB boyarmaddelerinin adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunmasının şematik gösterimi……...	81
Şekil 3.8.	Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörü kullanılarak MM boyarmaddesinin fotokatalizinde a) başlangıç anındaki ve b) 120 dk sonundaki resimleri…….....	82
Şekil 3.9.	Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörü kullanılarak RB boyarmaddesinin fotokatalizinde a) başlangıç anındaki ve b) 120 dk sonundaki resimleri……	82

Şekil 4.1.	(a) Fe_3O_4, (b) Fe_3O_4-SiO_2 ve (c) Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerine ait SEM görüntüleri…….	84
Şekil 4.2.	(a) Fe_3O_4, (b) Fe_3O_4-SiO_2 ve (c) Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin FT-IR spektrumları….....	85
Şekil 4.3.	Fe_3O_4 numunesinin geniş teta XRD desenleri……	86
Şekil 4.4.	Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin geniş teta XRD desenleri…….	87
Şekil 4.5.	Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompozitinin a) N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, b) gözenek boyut dağılımı…….	88
Şekil 4.6.	Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin -10000 Oe ile + 10000 Oe arasında çizilen VSM grafikleri (iç resim: Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2'nin a) suda dağıtıldığındaki, b) 60 saniye süre ile dış manyetik alan uygulandığındaki davranışı)…….....	90
Şekil 4.7.	Katyonik MM boyarmaddesi için kalibrasyon grafiği……...	91
Şekil 4.8.	Katyonik RB boyarmaddesi için kalibrasyon grafiği…….	92
Şekil 4.9.	Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin UV ışıması olmadan MM boyarmaddesinin zamana karşı % G grafiği ve 120. dakikadaki giderim yüzdelerini gösteren sütun grafikleri……...	94
Şekil 4.10.	Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin UV ışıması olmadan RB boyarmaddesinin zamana karşı % G grafiği ve 120. dakikadaki giderim yüzdelerini gösteren sütun grafikleri……...	95
Şekil 4.11.	Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerine ait UV ışıması altında (368 nm) fotoreaktör sisteminde MM'nin zamana karşı % G grafiği ve 120. dakikadaki giderim yüzdelerini gösteren sütun grafikleri……	97
Şekil 4.12.	Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerine ait UV ışıması altında (368 nm) fotoreaktör sisteminde RB'nin zamana karşı % G grafiği ve 120. dakikadaki giderim yüzdelerini gösteren sütun grafikleri……	98
Şekil 4.13.	MM boyarmaddesi için Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompozitine ait yalancı birinci mertebe fotokatalitik bozunma kinetiği……...	100
Şekil 4.14.	RB boyarmaddesi için Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompozitine ait yalancı birinci mertebe fotokatalitik bozunma kinetiği……...	101
Şekil 4.15.	Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörünün UV ışıması altında (368 nm) fotoreaktör sisteminde MM'nin radikal tutucuları varlığında, (a) fotokatalitik bozunma grafiği, (b) 120. dakikadaki yüzde giderim değerlerinin sütun grafiği….	103
Şekil 4.16.	Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörünün UV ışıması altında (368 nm) fotoreaktör sisteminde RB'nin radikal tutucuları varlığında, (a) fotokatalitik bozunma grafiği, (b) 120. dakikadaki yüzde giderim değerlerinin sütun grafiği….	104
Şekil 4.17.	MM ve RB boyarmaddelerinin fotobozunmasının şematik diyagramı……...	105
Şekil 4.18.	Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörünün MM boyarmaddesi için tekrar kullanılabilirliği……..	107
Şekil 4.19.	Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörünün RB boyarmaddesi için tekrar kullanılabilirliği……	108

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa
Çizelge 2.1.	Çeşitli fotokatalizörlerin bant boşluğu enerjileri (Bhatkhande vd., 2002)……..	9
Çizelge 2.2.	Manyetitin temel fizikokimyasal özellikleri (Niculescu vd., 2022)……..	30
Çizelge 2.3.	Renk oluşturucu kromofor gruplar. Moleküller görünür bölgede (λ = 400-750 nm) ışığın absorplanması ile göze renkli görünürler (Başer & İnancı, 1990)……..	49
Çizelge 2.4.	Kırmızı ötesi soğurma bölgeleri ve bu bölgelerde titreşme yapan bağlar (Erdik, 2005)……	62
Çizelge 3.1.	Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri…….	72
Çizelge 3.2.	Kullanılan cihazlar ve özellikleri……...	74
Çizelge 4.1.	Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin UV ışıması olmadan MM boyarmaddesinin % G sonuçları……	93
Çizelge 4.2.	Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin UV ışıması olmadan RB boyarmaddesinin % G sonuçları……	93
Çizelge 4.3.	Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin UV ışıması altında MM boyarmaddesinin % G sonuçları……	96
Çizelge 4.4.	Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin UV ışıması altında RB boyarmaddesinin % G sonuçları……	96
Çizelge 4.5.	Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörünün MM ve RB boyarmaddelerinin UV ışıması altında fotobozunmasında radikal tutucu etkisi……...	102
Çizelge 4.6.	Katyonik MM ve RB organik boyaların moleküler yapısı ve literatürdeki maksimum absorpsiyon dalga boyu (λ_{maks}) değerleri (Su vd., 2021)……..	109
Çizelge 5.1.	Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin UV ışıması olmadan ve UV ışıması altında MM boyarmaddesinin yüzde giderim (100 - % G) sonuçları.....	111
Çizelge 5.2.	Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin UV ışıması olmadan ve UV ışıması altında RB boyarmaddesinin yüzde giderim (100 - % G) sonuçları…..	111

1.GİRİŞ

Hızla artan nüfus ve sürekli gelişen sanayileşme, atık su sorununu son yıllarda hayati hale getirmekte ve sonuç olarak ileri oksidasyon süreçlerini (AOP; Advanced Oxidation Processes) inceleyen ve çözüm arayan araştırmalara yol açmaktadır (Ahmed & Haider, 2018). Son zamanlarda yüzey sularının kirlenmesi, suyun buharlaşması ve içme suyu kıtlığı toplum için kritik sorunlar olarak görülmektedir. Ayrıca, toprakta ve sulu ortamlarda çeşitli boyaların ve zehirli organik kirleticilerin bulunması, dünya çapındaki su kaynaklarının durumunu iyice kötüleştirmiştir. Su kirleticileri, organik ve inorganik kirleticiler, besinler ve tarım atıkları, patojenler, askıya alınmış katılar, radyoaktif atıklar ve termal kirlilik dâhil olmak üzere birkaç ana kategoriye ayrılabilir. Bu kirletici maddelerin çevreye olumsuz tehdit oluşturabileceği ve insan, su ve diğer canlılar üzerinde kanserojen ve mutajenik etkilere neden olabileceği dikkate değerdir. Şu anda çoğu araştırma çalışması organik kirleticiler üzerine odaklansa da boyaların neden olduğu su kirliliği, dünya çapındaki çok fazla üretimleri nedeniyle büyük endişe kaynağıdır. Boyalar, esas olarak gündelik ihtiyaçların artışından kaynaklanan kâğıt, tekstil, deri ve kozmetik endüstrileri gibi renklendirici ve baskı faaliyetlerinde yoğun olarak yer almaktadır. Özellikle boyaların tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanıldığı (~ 200.000 ton / yıl) ve uygun bir arıtma yöntemi olmaksızın atık suya akıtıldığı bildirilmektedir. Genel olarak boyalar, suda çözünebilen, bozunmaya dirençli, potansiyel olarak kanserojen ve mutajenik, ayrıca güneş ışığına nüfuz etmeyi engelleme eğilimi gösteren yüksek molekül ağırlıklı, karmaşık yapılar olup bu özellikleri nedeniyle fotosentetik reaksiyonların azalmasına neden olurlar. Sonuç olarak, boya içeren atık su doğrudan su kütlesinin ekolojik dengesini ortadan kaldırmakta ve insan sağlığını olumsuz etkilemektedir (Hitam & Jalil, 2020).

Atık su kirleticilerinin iyileştirilmesinde kolay ve ekonomik teknolojilerin keşfi için oldukça efor sarf edilmektedir, ancak elde edilen sonuçlar hala yeterli değildir. Bu nedenle atık suyun iyileştirilmesinde organik boya kirleticilerinin giderimine yönelik çevre dostu ve etkili yaklaşımların geliştirilmesi gerekmektedir (Zhao vd., 2018). Bunlar arasında düşük maliyet ve enerji tüketimi, çevre dostu ve sürdürülebilir teknoloji avantajları nedeniyle fotokataliz umut vadeden bir yöntem olarak kabul edilmektedir. (Hitam & Jalil, 2020). Organik atık su kirleticilerinin yüksek bozunma oranını elde etmek

için, fotokatalitik malzemelerden yararlanmak önemlidir. Bu bağlamda yarıiletken bazlı fotokataliz, maliyet etkinliği ve tatmin edici katalitik verimliliği nedeniyle organik kirleticilerin bozunması için ideal bir kimyasal işlemdir. Bu görüşlere yönelik olarak, son zamanlarda yeni nano yapılı malzemeler geliştirilmektedir (Zhao vd., 2018).

Heterojen fotokataliz mekanizması, yarıiletkenlerin ışık ışıması altında yük taşıyıcıları üretme kabiliyeti ve bunu takiben $^{\bullet}OH$ ve $^{\bullet}O_2^-$ gibi serbest radikallerin üretilmesi ile tanımlanır. Heterojen fotokataliz mekanizması, fotokatalizörün yüzeyinde bir dizi oksitleyici ve indirgeyici reaksiyon zincirlerini içerir. Yarıiletkende, işgal edilen en düşük ve işgal edilmeyen en yüksek enerji bantları, E_{bg} (Bant boşluğu enerjisi) tarafından gösterilen bir bant boşluğuyla bölünür. Yarıiletkenin E_{bg}'sine eşit veya daha büyük bir foton enerjisi taşıyan ışık enerjisi ile uyarılma gerçekleştiğinde, değerlik bantlarındaki (DB) elektronlar foto uyarılır ve femtosaniye mertebesinde iletkenlik bandına (İB) yükseltilir. Bu, boşluk (h^+) adı verilen boş bir değerlik bandını ardında bırakır ve böylece elektron-boşluk çifti oluşturur. Son olarak ilgili kirletici madde CO_2 ve H_2O gibi zararsız moleküllere kadar parçalanır (Ahmed & Haider, 2018).

Yarıiletkenler arasında, fotouyarılmış süreçlerde en yaygın olarak kullanılan yarıiletken fotokatalizör titanyum dioksittir (TiO_2). Büyük bir bant boşluğu enerjisine sahip olan (3,2 eV, $\lambda < 400$ nm) TiO_2 görünür ışık ile aktive edilmeme dezavantajına rağmen, kimyasal ve biyolojik olarak inert, fotokatalizör olarak kararlı, üretilmesi ve kullanılması oldukça kolay, reaksiyonları verimli bir şekilde kataliz edebilmesi, ucuz ve çevreye veya insanlara yönelik herhangi bir zararının bulunmamasından dolayı diğer fotokatalizörlere göre avantajlıdır (Akpan & Hameed, 2009). Bununla birlikte, TiO_2'nin pratik uygulamalarda kullanımı, düşük adsorpsiyon kapasitesi ve tekrar kullanılabilirliğin uygun olmaması nedeniyle nispeten düşüktür (Ma vd., 2018). TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesini geliştirmek için, morfolojisinin, faz bileşiminin, yapısının, kristalliğinin, parçacık boyutunun ve yüzey alanının kontrol edildiği çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bunlar arasında mezogözenekli TiO_2, fotokataliz, suyun fotoayrışması ve güneş enerjisi dönüşümünde büyük öneme sahip olan yüksek özgül yüzey alanı nedeniyle dikkat çekmektedir. Ayrıca, anataz fazının üç kristal (anataz, rutil ve brokit) faz arasında en yüksek fotokatalitik ve fotoelektrik kimyasal dönüşüm aktivitesine sahip olduğu bilinmektedir. Öte yandan, nano ölçekli TiO_2 parçacıkları daha etkili fotojenere

taşıyıcıların ayrılması ve daha büyük fotoakım için de faydalıdır. Dolayısıyla, bu da daha yüksek fotokatalitik ve fotoelektrik kimyasal dönüşüm verimliklerine neden olur. Bu nedenle, mezogözenekli anataz duvarlı titanyum dioksit nanoparçacıklarının sentezine dayanan araştırmalar dünya çapında ilgi odağı olmuştur (Yuan vd., 2012).

Son zamanlarda, katalizör destekleri olarak farklı manyetik büyüklüğe sahip Fe_3O_4 parçacıklarının kullanıldığı Fe_3O_4 destekli fotokatalizörler mıknatıs yardımıyla çözeltiden ayrılabilir ve izole edilebilirler. Bu özellik, endüstriyel uygulamalarda kullanımı kolaylaştırmaktadır. Bununla birlikte, Fe_3O_4 parçacıklarının TiO_2 ile doğrudan kaplanması, Fe_3O_4 ve TiO_2 arasındaki etkileşim nedeniyle elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunun artmasına neden olur ve fotokatalitik verimde bir azalmaya yol açar. Ayrıca, Fe_3O_4 asidik koşullar altında kararsızdır ve havadaki oksijene karşı duyarlıdır. TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesini sürdürmek, Fe_3O_4 parçacıklarını korumak ve çekirdek-kabuk sistemini oluşturmak için SiO_2 ara katmanı oluşturulmaktadır (Ma vd., 2018). Fe_3O_4 nanoparçacıklarının silika ile kaplanması sulu çözeltide geniş pH aralığında toplanmayı önlediği gibi onlara silika benzeri bir yüzey de sağlar ve dolayısıyla çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere farklı fonksiyonelleştiricilerle kolayca modifiye edilebilirler (Yuan vd., 2012).

Mezogözenekli TiO_2 parçacıklarının sentezinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında buharlaşma kaynaklı kendi kendine toplanma (EISA) yöntemi, hidrotermal sentez yöntemi ve sol-jel yöntemi yer almaktadır. EISA yöntemiyle hazırlanan mezogözenekli TiO_2'nin gözenek duvarı çoğunlukla amorf veya yarı kristal yapıdadır. Bu da zayıf kristallik ve düşük fotokatalitik aktiviteye neden olur. Hidrotermal sentez yöntemi, mezogözenekli duvarı anataza kristalize etmek ve mezogözenekli yapıyı stabilize etmek için etkili bir reaksiyon ortamı sağlar. Bu yöntemde hem reaktif hem de uygun maliyetli bir öncü sistemi seçmek önemlidir. Bununla birlikte, öncülerin hazırlanma süreci nispeten karmaşıktır ve başlangıç maddeleri genellikle pahalı ve kararsızdır (Yuan vd., 2012). Sol-jel yöntemi, bir öncü olarak metal alkoksitlerle başlayan kimyasal bir reaksiyonla nano yapılı parçacıklar sentezlemek için kullanılan tipik bir yaş kimyasal yöntemdir. Bu yöntemde, bir alkoksit öncüsü suyla reaksiyona girdiğinde iki eşzamanlı reaksiyon olan hidroliz ve yoğunlaşma gerçekleşir. Bu iki reaksiyon, nanoparçacıkların özelliklerini etkileyen, su konsantrasyonu, katalizörlerin cinsi ve

miktarı gibi reaksiyon değişkenlerine duyarlıdır (Yoo vd., 2005). Sol-jel yöntemi ile düşük sıcaklıklarda kristaller elde edilebilir ve düşük maliyetlidir. Sol-jel hazırlama yöntemi için sıklıkla kullanılan çözücüler su veya etanol, metanol ve etilen glikol gibi organik çözücülerdir. Organik çözücüler maliyetli, yanıcı ve çevre için tehlikelidir. Sulu yöntemde ise çözücü olarak deiyonize su kullanıldığından, metal oksit nanoparçacıklarının hazırlanması daha kolay, daha kararlı, homojen ve çevre dostu bir yöntemdir (Arularasu, 2019).

Mezogözeneklerin oluşumunda kullanılan yüzey aktif madde şablonlarının kaldırılması ve TiO_2 duvarının oluşması için kalsinasyon ve ekstraksiyon işlemlerine başvurulur. Yüksek sıcaklıkta yapılan kalsinasyon işlemiyle anataz gözenek duvarı elde edilebilir ancak kaçınılmayan yoğun bir düzenlenmeye maruz kaldığından çoğu zaman gözeneklerin büzülmesine ve hatta mezoyapının çökmesine neden olur. Diğer taraftan, yüksek sıcaklıkta kalsinasyon işlemi parçacıkların tekrar toplanmasına, daha düşük yüzey alanına ve dolayısıyla fotokatalitik aktivitenin azalmasına neden olabilir. Bu nedenle, kristalize mezogözenekli TiO_2'nin oluşmasında kalsinasyon işlemi yerine daha düşük sıcaklıkta gerçekleşen ekstraksiyon gibi diğer yöntemlerin tercih edilmesi gerekir (Yuan vd., 2012). Örneğin, Shibata vd., (2005) düşük sıcaklıkta kristalizasyon tekniği kullanarak kristalize mezogözenekli titanya hazırlamak için doğrudan bir yöntem önermiştir.

Bu çalışmada, manyetik silika kaplı mezogözenekli TiO_2 nanokompoziti fotokatalizör olarak hazırlanmıştır. Bu amaçla, ilk olarak birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak süperparamanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkları sentezlenmiştir. İkinci olarak Fe_3O_4 nanoparçacıklarının etrafında Stöber yöntemiyle bazik ortamda SiO_2 ara katmanı oluşturulmuştur (Fe_3O_4-SiO_2). Son olarak, silika kaplı Fe_3O_4 nanoparçacıkların etrafında sol-jel yöntemiyle mezogözenekli titanyum dioksit tabakası oluşturulmuştur. Mezogözeneklerin oluşmasında ekstraksiyon tekniğinden yararlanılmıştır. Elde edilen ürün Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompoziti olup, bu malzeme XRD, SEM, VSM, FT-IR teknikleriyle yapısal, morfolojik ve manyetik özellikleri açısından karakterize edilmiştir. Nanokompozitin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu gibi özellikleri N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılım eğrilerinden belirlenmiştir. Sentezlenen bu fotokatalizörün hem MM hem de RB organik boyarmaddelerinin fotokatalitik bozunmasındaki performansı test edilmiştir. Ayrıca fotokatalizörün

reaksiyon mekanizması radikal tutucu etkisi incelenerek açıklanmıştır. Her iki boyarmaddenin fotokatalitik bozunma hızının birinci dereceden reaksiyon kinetiğine iyi uyduğu belirlenmiştir, ayrıca fotokatalizörün en az üç döngüde fotokatalitik aktivitesini sürdürdüğü belirlenmiştir.

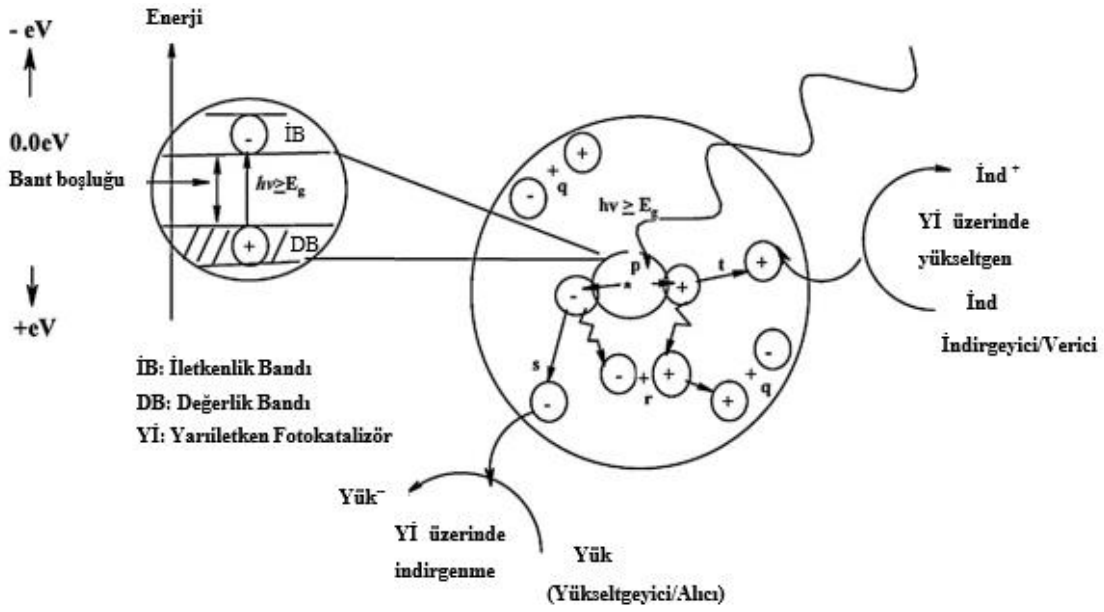
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

Günümüzde çevre kirliliği, insan yaşamında çok fazla olumsuz sonuçlara neden olmaktadır. Bu nedenle insan sağlığı üzerinde zararlı bir etkiye sahip olan organik veya inorganik kirleticilerin zararsız veya daha az zararlı bileşiklere parçalanması, günümüz bilim dünyasında araştırmaların odak noktası haline gelmiştir. Günümüzün en büyük sorunlarından biri haline gelen ekolojik problemlerin temelini çeşitli kaynaklardan yayılan organik bileşiklerin ya da ağır metallerin bilinçsiz bir şekilde doğaya salınması oluşturmaktadır. Çeşitli kaynaklardan yayılan kirleticilerin bozunması genellikle çok yavaş olduğundan, geleneksel arıtma tekniklerinin kullanılması çoğunlukla yetersiz olduğundan ve bu kirleticilerin çevreye uyumlu olmamasından kaynaklı ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Atık suları arıtmada kullanılan en etkili yöntemlerden biri fotokatalitik uygulamalardır. Bu bağlamda, fotokataliz uygulaması, özellikle yarıiletken parçacık sisteminin kullanıldığı fotokataliz, toksik bileşiklerin tehlikeli olmayan ürünlere ayrıştırılması için kullanılan geleneksel kimyasal oksidasyon yöntemlerinden daha ilgi çekici bir yol gibi görünmektedir. Bu yöntemin diğer kullanılan yöntemlerden farklı olarak avantajları oldukça fazladır. Bu avantajlar; kullanılan yarıiletkenin ucuz olması, toksik olmaması, yüksek kimyasal stabiliteye ve yüzey alanına sahip olması, yüksek absorpsiyon katsayılarına ve geniş absorpsiyon spektrumlarına sahip olmasıdır. Ayrıca, farklı sentez yöntemlerinin kullanılmasıyla çok küçük tane boyutlarında sentezlenebilmesi, modifiye ve katkılandırma işleminin kolayca yapılabilmesi, çoklu elektron transferine uygun olmaları, yüksek fotokatalitik aktiviteye ve uzun süreli kullanım kabiliyetine sahip olmalarıdır (Chatterjee & Dasgupta, 2005).

2.1. Fotokatalizör

Fotokatalizörler, ışık varlığında reaksiyonları gerçekleştirebilen ve reaksiyonda tüketilmeyen yarıiletkenlerdir. İyi bir fotokatalizör fotoaktif olmalı, görünür veya yakın UV ışıkta kullanılabilmeli, biyolojik ve kimyasal olarak inert olmalı, fotokorozyona eğilimli olmamalı, ucuz olmalı ve toksik olmamalıdır (Bhatkhande vd., 2002). Fotokataliz, bir katalizörün varlığında hızlandırılan foto indüklenmiş bir reaksiyon olarak tanımlanabilir. Bu tür reaksiyonlar, yeterli enerjiye sahip (katalizörün bant boşluğu enerjisine (E_{bg}) eşit veya daha yüksek) bir fotonun absorpsiyonu ile aktive edilir. Absorpsiyon, yarıiletken fotokatalizörün değerlik bandından iletkenlik bandına bir

elektronun (e^-) geçmesi nedeniyle bir yük ayrımına yol açar, böylece değerlik bandında bir boşluk (hole, h^+) oluşturur. Bu sürece ilişkin şematik diyagram Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Yarıiletken üzerine etki eden foton ile başlatılan fotokatalitik işlemin şematik diyagramı (Akpan & Hameed, 2009)

Fotokatalizlenmiş bir reaksiyon tercih edildiğinde, elektron ve boşluğun rekombinasyonu mümkün mertebe önlenmelidir. Sürecin asıl amacı, indirgenmiş bir ürün elde etmek için aktive olmuş elektronlarla bir yükseltgen arasında ve yükseltgenmiş bir ürün üretmek için bir indirgen ile boşluklar arasında reaksiyon gerçekleştirmektir. Fotojenere elektronlar boyayı indirgeyebilir ya da Ti (III) yüzeyinde adsorplanmış veya suda çözünmüş O_2 gibi elektron alıcılarıyla reaksiyona girerek onu süperoksit radikal anyonuna ($^{\bullet}O_2^-$'ye) indirgeyebilir. Fotojenere edilmiş boşluklar organik molekülü R^+ oluşturacak şekilde oksitleyebilir ya da OH^- veya H_2O ile reaksiyona girerek $^{\bullet}OH$ radikallerine oksitlenir. Ortaya çıkan $^{\bullet}OH$ radikali, çok güçlü oksitleyici ajandır (standart redoks potansiyeli + 2,8 V) ve azo boyaların çoğunu son mineral ürünlere kadar oksitleyebilir (Akpan & Hameed, 2009).

H_2O_2, $^{\bullet}O_2^-$, vb. gibi reaktif oksijen türlerinin (ROS; Reactive Oxygen Species) ve hidroksil radikalinin ($^{\bullet}OH$) üretilmesinde yer alan reaksiyon zinciri ve diğer reaksiyonlar aşağıda açıklanmıştır. Fotokatalitik süreç, fotonun (hν enerjili) absorpsiyonunu, iletkenlik

bandı elektronu ile başlatılan reaksiyonları ve değerlik bandı ile başlatılan reaksiyonları içerir.

Foton absorpsiyonu;

$$TiO_2 + h\nu \longrightarrow TiO_2\,(e^- + h^+) \quad (2.1)$$

İletkenlik bandı elektronu (e^-) ile başlatılan reaksiyonlar;

$$TiO_2\,(e^-) + O_2 \longrightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}O_2^- \quad (2.2)$$
$$TiO_2\,(e^-) + {}^{\bullet}O_2^- + 2H^+ \longrightarrow TiO_2 + H_2O_2 \quad (2.3)$$
$$TiO_2\,(e^-) + H_2O_2 \longrightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}OH + OH^- \quad (2.4)$$
$${}^{\bullet}O_2^- + H_2O_2 \longrightarrow {}^{\bullet}OH + OH^- + O_2 \quad (2.5)$$
$${}^{\bullet}O_2^- + H^+ \longrightarrow {}^{\bullet}HO_2 \quad (2.6)$$
$$TiO_2\,(e^-) + {}^{\bullet}HO_2 \longrightarrow TiO_2 + HO_2^- \quad (2.7)$$
$$HO_2^- + H^+ \longrightarrow H_2O_2 \quad (2.8)$$
$$2\,{}^{\bullet}HO_2 \longrightarrow O_2 + H_2O_2 \quad (2.9)$$

Değerlik bandı (h^+) ile başlatılan reaksiyonlar;

$$TiO_2\,(h^+) + H_2O_{(ads)} \longrightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}OH_{(ads)} + H^+ \quad (2.10)$$
$$TiO_2\,(h^+) + 2H_2O_{(ads)} \longrightarrow TiO_2 + 2H^+ + H_2O_2 \quad (2.11)$$
$$TiO_2\,(h^+) + OH^-_{(ads)} \longrightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}OH_{(ads)} \quad (2.12)$$

Eş zamanlı olarak yukarıdaki reaksiyonlar sırasında sonlandırma reaksiyonları da gerçekleşir (Banerjee vd., 2006):

$${}^{\bullet}OH + H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O \quad (2.13)$$
$$\tfrac{1}{2}\,O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O \quad (2.14)$$

2.2. Yarıiletken Fotokatalizör

Yarıiletkenler (TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, CdS ve ZnS gibi), dolu bir değerlik bandı ile karakterize edilen kimyasal kombinasyondaki metal atomlarının elektronik yapısından dolayı ışık kaynaklı redoks süreçleri için duyarlaştırıcı ve boş iletkenlik bandı olarak işlev görebilir. Işınlama üzerine, değerlik bandı elektronları, bir boşluk bırakarak iletkenlik

bandına yükseltilir. Bu elektron-boşluk çiftleri rekombine olabilir veya diğer moleküller ile ayrı ayrı etkileşime girebilir. Boşluklar, hidroksil veya süperoksit radikalleri gibi güçlü oksitleyici türler üretmek için ya çözeltideki elektron vericileri ile ya da hidroksit iyonları ile reaksiyona girebilir. Başka bir ifadeyle, yarıiletken malzemeler, değerlik bandı ile iletkenlik bandının bir enerji boşluğu veya bant boşluğu ile ayrıldığı malzemelerdir. Yarıiletken bir madde, bant boşluğuna eşit veya daha büyük enerjili fotonları absorbe ettiğinde, değerlik bandındaki elektronlar uyarılabilir ve iletkenlik bandına geçebilir ve böylece yük taşıyıcıları üretilir. Fotokatalitik reaksiyona sahip olmak için, e^- - h^+ (elektron-boşluk) rekombinasyonu ve ardından ilk yük ayrımı mümkün olduğunca önlenmelidir (Akpan & Hameed, 2009).

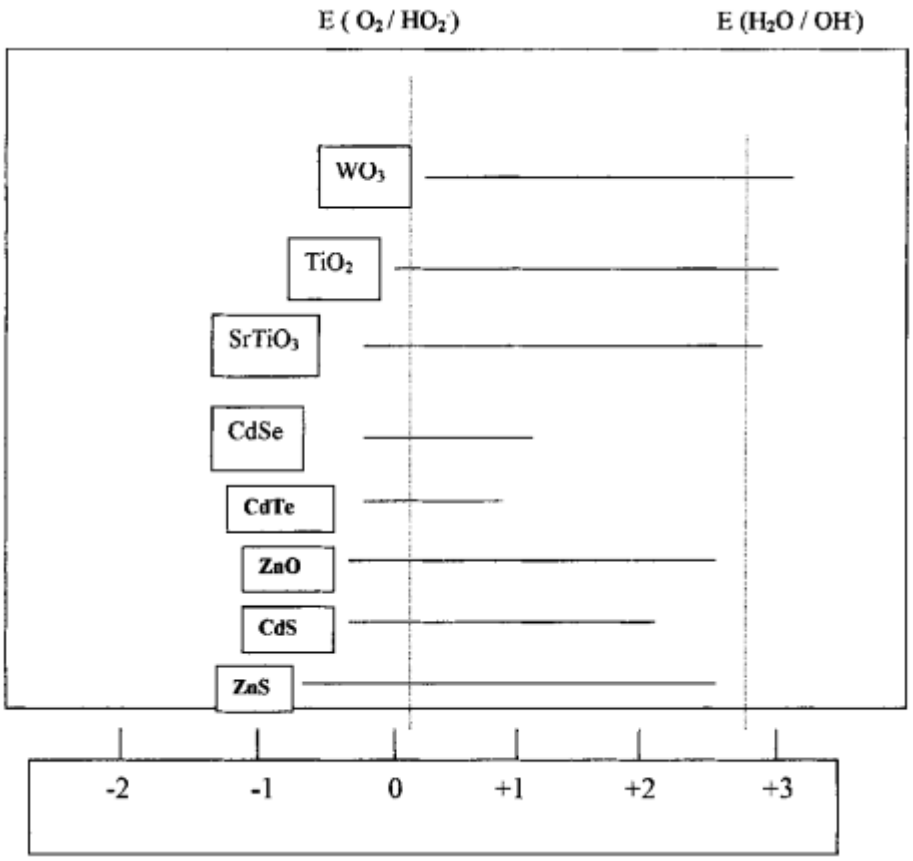
Bir yarıiletkenin aşağıdaki reaksiyon için bir duyarlaştırıcı ve fotokimyasal olarak aktif olabilmesi için, fotojenere edilmiş değerlik bandı boşluğun redoks potansiyeli, organik kirletici maddeyi oksitleyebilen $^{\bullet}OH$ radikalleri üretecek kadar pozitif olmalıdır. Ayrıca, fotojenere edilmiş iletkenlik bandı elektronunun redoks potansiyeli, adsorbe edilmiş O_2'yi süperoksite indirgeyebilmek için yeterince negatif olmalıdır.

$$C_xH_yX_z + (x + \frac{y-z}{4})\, O_2 \xrightarrow{h\nu} xCO_2 + zH^+ + zX^- + (\frac{y-z}{2})\, H_2O \qquad (2.15)$$

Si, TiO_2, ZnO, WO_3, CdS, ZnS, $SrTiO_3$, SnO_2, WSe_2, Fe_2O_3, vb. maddeler fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Bu fotokatalizörlerin bant boşluğu enerjileri Çizelge 2.1'de bant boşluk konumları ise Şekil 2.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Çeşitli fotokatalizörlerin bant boşluğu enerjileri (Bhatkhande vd., 2002)

Fotokatalizör	*Bant boşluğu enerjisi (eV)*	*Fotokatalizör*	*Bant boşluğu enerjisi (eV)*
Si	1,1	ZnO	3,2
TiO_2 (rutil)	3,0	TiO_2 (anataz)	3,2
WO_3	2,7	CdS	2,4
ZnS	3,7	$SrTiO_3$	3,4
SnO_2	3,5	WSe_2	1,2
Fe_2O_3	2,2	α-Fe_2O_3	3,1



Şekil 2.2. Çeşitli fotokatalizörlerin ve O_2 / $^{\bullet}HO_2$ ve H_2O / $^{\bullet}OH$ çiftlerinin bant boşluğu konumları (Bhatkhande vd., 2002)

Birçok kirleticinin, özellikle organik türlerin oksidasyonu, yüksek potansiyeller gerektirir ve bunun sonucunda yarıiletken-elektrolit ara yüzeyindeki değerlik bandı konumu, TiO_2 ve CdS tarafından örneklendiği gibi, oldukça pozitif olmalıdır. Bu durumdaki fotojenere boşluklar, hidroksil radikallerinin üretilmesi yoluyla organik maddeleri oksitlemek için yeterli enerjiye sahip olacaktır. Bununla birlikte, Çizelge 2.1'de listelenen bazı yarıiletkenlerin sulu ortamda, özellikle CdS ve ZnO'nun uzun süreli stabiliteleri yoktur. Foto-oksidasyon kinetikleri, örneğin n tipi Si'de olduğu gibi bazı durumlarda zayıftır. Metal sülfür yarıiletkenleri fotoanodik korozyona maruz kaldıklarından, α-Fe_2O_3 ise fotokatodik korozyona maruz kaldığından kararsızdır. Redoks potansiyeli, foto-katalizörün bant boşluğu pozisyonunda olmalıdır. Şekil 2.2'den görüleceği gibi, bu sadece TiO_2 ve $SrTiO_3$ durumlarında olur (Bhatkhande vd., 2002). Son on yılda, nanoparçacıklar, CdS, $BiVO_4$, ZnO'nun nanoşeritleri ve AgCl'nin nanoküpleri gibi birçok nanomalzemenin UV ve görünür ışık fotokatalizör aktiviteleri bildirilmiştir (Ahmed & Haider, 2018).

Tüm bu yarıiletkenler arasında, ışık kaynaklı bozunma işlemlerinde en yaygın olarak kullanılan yarıiletken fotokatalizör titanyum dioksittir (TiO_2). TiO_2 ultraviole (UV) ışık kullanılarak aktive edilir. Görünür ışık ile aktivite edilememe dezavantajına sahip olmasına rağmen TiO_2;

- Kimyasal ve biyolojik olarak inert olması,
- Fotokatalitik olarak kararlı, üretilmesi ve kullanılması nispeten kolay olması,
- Reaksiyonları ucuz ve verimli bir şekilde katalizleyebilmesi,
- Çevreye veya insan sağlığına yönelik herhangi bir zararının bulunmaması vb. nedenlerden dolayı diğer fotokatalizörlere göre avantajlıdır (Akpan & Hameed, 2009).

2.2.1. Heterojen fotokataliz

Hızla artan nüfus ve sürekli gelişen sanayileşme, atık su sorununu son yıllarda çok önemli hale getirdi ve sonuç olarak ileri oksidasyon süreçlerini inceleyen ve çözüm arayan araştırmalara yol açtı. İleri oksidasyon süreçleri arasında yarıiletken fotokataliz, organik kirleticilerin yanı sıra toksik metal iyonlarının toplam mineralizasyonunda da potansiyeli olan umut verici bir teknik olarak ortaya çıkmıştır. 1972'de TiO_2'nin fotokatalitik özelliklerinin keşfinden bu yana, bu süreci su ve atık su arıtma uygulamalarında kullanmak için temel mekanizmaların ve parametrelerin anlaşılmasına yönelik çok sayıda araştırma yapılmıştır.

Heterojen fotokataliz mekanizması öncelikle, yarıiletkenlerin ışık ile uyarılmasıyla yük taşıyıcıları üretme kabiliyeti ve bunu takiben $^{\bullet}OH$ gibi serbest radikallerin üretilmesi ile tanımlanır. Bu da daha fazla reaksiyona yol açar ve sonunda CO_2 ve H_2O oluşturur. Bu nedenle, heterojen fotokatalizin en dikkat çekici özellikleri şunlardır:

- Kirleticiler CO_2 ve diğer inorganik maddelere tamamen ayrışır,
- Süreç ortam koşullarında gerçekleşir,
- Reaksiyonun başlaması için tek gereklilik, her ikisi de doğrudan hava ve güneşten elde edilebilen oksijen ve ultra-bant boşluğu enerjisinin bulunmasıdır,
- Katalizörü camlar, polimerler, karbon nanotüpler ve grafen oksitler dâhil olmak üzere çeşitli eylemsiz matrisler üzerinde desteklemek mümkündür,

- Katalizörün ucuz, toksik olmayan ve tekrar kullanılabilir olmasıdır (Ahmed & Haider, 2018).

2.2.2. Heterojen fotokataliz mekanizması

Heterojen fotokataliz mekanizması, fotokatalizörün yüzeyinde bir dizi oksitleyici ve indirgeyici reaksiyon zinciri içerir. Yarıiletkenlerde işgal edilen en düşük ve işgal edilmeyen en yüksek enerji bantları, bir bant boşluğuna (E_{bg}) bölünür. Yarıiletken, E_{bg}'ye eşit veya daha büyük bir foton enerjisi taşıyan ışık enerjisi (fotonlar) ile uyarıldığında, değerlik bandındaki (DB) elektronlar fotonla uyarılır ve femtosaniye mertebesinde iletkenlik bandına (İB) yükseltilir. Bu, boşluk (h^+) adı verilen boş bir değerlik bandını ardında bırakır ve böylece elektron-boşluk çifti oluşturur.

Bu elektronlar ve boşluklar yarıiletken yüzeyinde bir şekilde tutulursa ve bunların rekombinasyonu önlenirse, aşağıdaki gibi bir dizi reaksiyonu başlatır:

Foto uyarma:	$TiO_2 + h\nu \longrightarrow e^- + h^+$	(2.16)
Serbest elektronların tutulması:	$e_{İB}^- \longrightarrow e_{TR}^-$	(2.17)
Boşlukların tutulması:	$h_{DB}^+ \longrightarrow h_{TR}^+$	(2.18)
Yük taşıyıcı rekombinasyonu:	$e_{TR}^- + h_{DB}^+ \longrightarrow e_{İB}^- + ısı$	(2.19)
Foto uyarılmış elektron temizleyici:	$(O_2)_{ads} + e^- \longrightarrow {}^{\bullet}O_2^-$	(2.20)
Hidroksillerin oksidasyonu:	$OH^- + h^+ \longrightarrow {}^{\bullet}OH$	(2.21)
${}^{\bullet}OH$ radikallerinin fotobozunması:	$R\text{-}H + {}^{\bullet}OH \longrightarrow {}^{\bullet}R' + H_2O$	(2.22)

Eşitlik (2.21)'de üretilen ${}^{\bullet}OH$ radikalleri, organik safsızlıkları ara bileşiklere indirger, bunlar aynı reaksiyonla CO_2 ve H_2O yan ürünler oluşturana kadar bozunmaya devam eder (Eşitlik (2.22)).

Genel reaksiyon aşağıdaki adımlarda özetlenebilir:

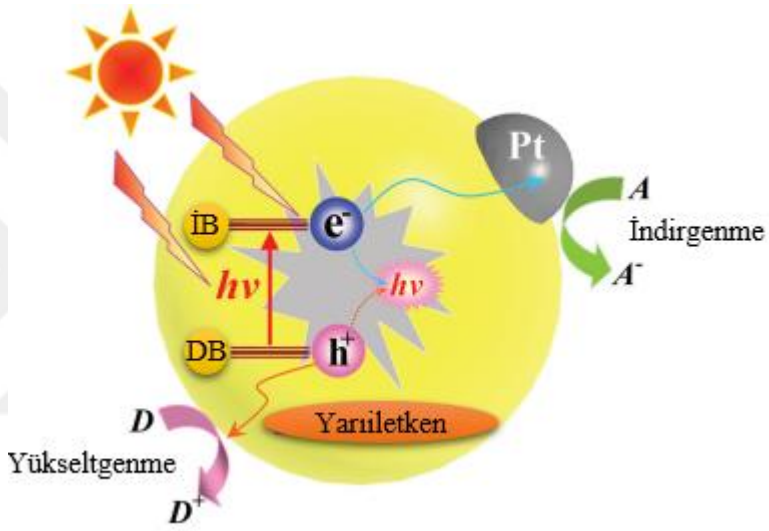
- **i.** Organik kirleticilerin veya bakterilerin yığın sıvı fazdan fotokatalizör yüzeyine kütle transferi,
- **ii.** Kirleticinin foton ile aktive edilen fotokatalizör yüzeyine adsorpsiyonu,
- **iii.** $^{\bullet}OH$ radikallerinin ve H_2O_2 oluşumunun ardından kirletici maddelerin kimyasal bozunması,
- **iv.** Ara veya son ürünlerin fotokatalizör yüzeyinden desorpsiyonu,
- **v.** Ara veya son ürünün yığın sıvı fazına kütle aktarımı şeklindedir (Ahmed & Haider, 2018).

2.2.3. Yarıiletken fotokatalizörlerde bant teorisi

Yarıiletkenin fotokimya açısından fotokatalizdeki rolü, ışınlanmış yarıiletkenlerin varlığında spesifik indirgenme ve yükseltgenme (redoks) reaksiyonlarını başlatmak veya hızlandırmaktır. Gelen fotonların enerjisi bant boşluğu ile eşleştiğinde veya aştığında, ışık absorpsiyonu ve elektron–boşluk çiftlerinin fotonla uyarımı gerçekleşir. Yarıiletkenlerde, iletkenlik bandı (İB) elektronları ($e_{İB}^-$), normal hidrojen elektroduna (NHE) karşı + 0,5 - 1,5V arasında bir kimyasal potansiyele sahiptir, dolayısıyla indirgeyici olarak hareket edebilirler. Değerlik bandı (DB) boşlukları (h_{DB}^+), NHE'ye karşı + 1,0 ile + 3,5V arasında güçlü bir oksidatif potansiyel sergiler. Başlangıçta, gelen fotonların enerjisi foto-uyarılma yoluyla yarıiletkende depolanır; daha sonra bir dizi elektronik işlem ve yüzey/arayüzey reaksiyonları ile kimyasal forma dönüştürülür. Konvansiyonel katalizin termodinamiğinin aksine, fotokataliz ile sadece kendiliğinden gerçekleşen reaksiyonlar ($\Delta G<0$) değil, aynı zamanda kendiliğinden gerçekleşmeyen reaksiyonlar da ($\Delta G>0$) desteklenebilir. İlk durumda, giriş enerjisi fotokatalizi kolaylaştırmak için aktivasyon enerjisi bariyerini aşmak için kullanılır. İkinci durumda, giriş enerjisinin bir kısmı, reaksiyon ürünlerinde biriken kimyasal enerjiye dönüştürülür.

Genel olarak, bir yarıiletken fotokatalitik döngü üç adımda gerçekleşir (Şekil 2.3). İlk olarak ışınlama eşit sayıda boş alan (boşluk) bırakarak elektronların DB'den İB'ye geçişini indükler. İkincisi, uyarılmış elektronlar ve boşluklar yüzeye doğru hareket eder. Üçüncü olarak da sırasıyla adsorbe edilen elektron vericileri (D; donör) ve elektron alıcıları (A; akseptör) ile reaksiyona girerler. İkinci adımda, elektron–boşluk çiftlerinin

büyük bir kısmı rekombine olarak giriş enerjisini ısı veya ışık şeklinde yayar. Elektron–boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu önlemek için genel olarak uygulanan yaklaşım, yarıiletken yüzeyine Pt, Pd, NiO ve RuO_2 gibi yardımcı katalizörleri yüklemektir. Asıl yarıiletken ve yardımcı katalizör arasında oluşturulan hetero-bağlantılar, elektron–boşluk çiftlerinin ayrılmasını kolaylaştıran ve daha hızlı taşıyıcı hareketine neden olan bir iç elektrik alanı sağlar. Ayrıca, bu yardımcı katalizörler, ana yarıiletkenden daha iyi iletkenlik, daha düşük aşırı potansiyel ve daha yüksek katalitik aktivite sergilerler, bu nedenle genellikle fotokatalitik reaksiyonların ilerlemesi için ideal aktif bölgeler olarak hareket ederler (Tong vd., 2012).



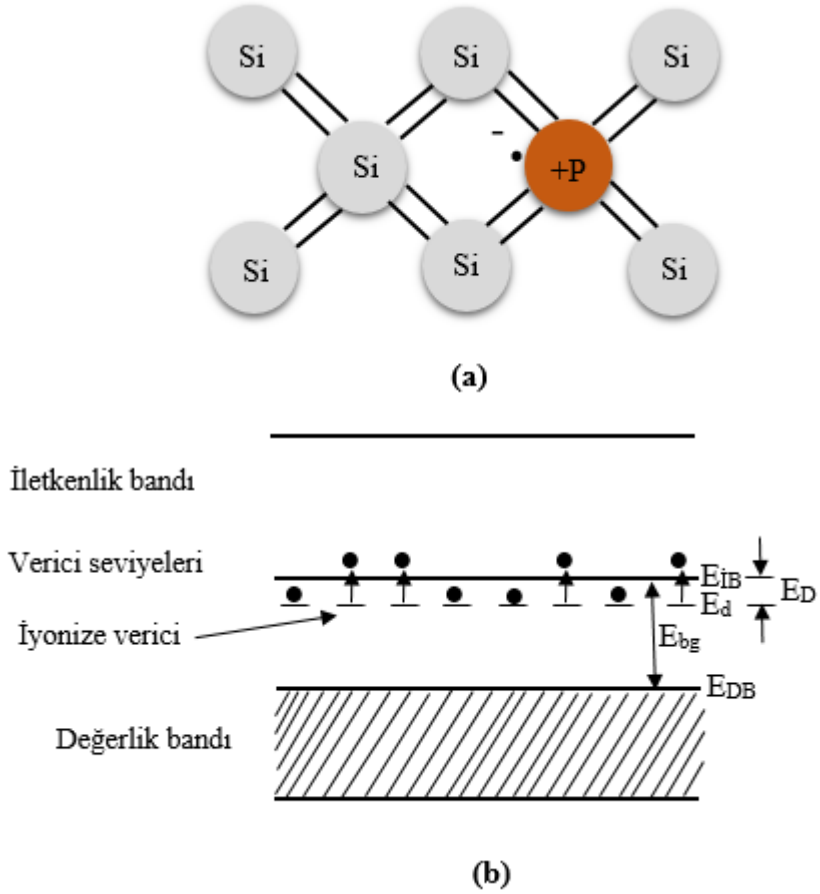
Şekil 2.3. Bir yarıiletken fotokatalitik işlemin temel mekanizmasının şematik gösterimi (Tong vd., 2012)

2.2.4. Katkılı yarıiletkenler

Bir yarıiletkendeki yük taşıyıcıların sayısı, kristal yapıya uygun safsızlıklar eklenerek büyük ölçüde arttırılabilir. Doping (katkılandırma) olarak adlandırılan bu süreçte, bir kristal elektron veya boşluk baskınlığına sahip olacak şekilde değiştirilebilir; yani, n-tipi (çoğunlukla kazandırılanların negatif elektronlar ve azınlık taşıyıcıların boşluklar olduğu) veya p-tipi (çoğunluk taşıyıcıların pozitif boşluklar olduğu) yapılabilir (Wilson & Hawkes, 1998).

n-tipi yarıiletkenler

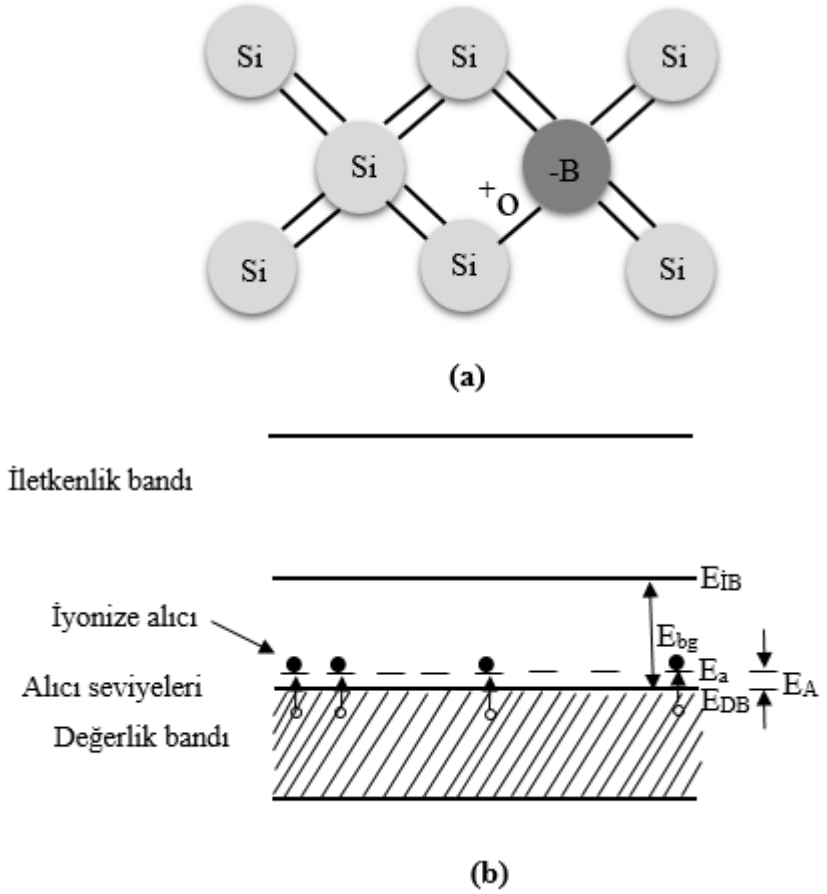
Periyodik tablonun IV. grup elementlerinden olan silisyumun değerlik elektron sayısı dörttür. Yani son yörüngesinde 4 tane elektron bulundurur. Silisyuma, periyodik tablodaki V. grup elementlerinden biri olan fosfor ile katkılandırılma yapılırsa, fosforun 5 elektronu silisyumun 4 elektronu ile kovalent bağ yapar. Bağ yapmayan elektronlar iletkenlik bandının bir basamak altında bir enerji seviyesinin oluşumuna neden olur. Bu gibi safsızlıklara verici, oluşan enerji seviyesine ise verici seviyesi denilmektedir. Verici seviyesinde bulunan bu elektronlar az bir enerji sayesinde iletkenlik bandına taşınır ve bu değerlik bandında saf yarıiletkenlerde oluştuğu gibi bir boşluk oluşumuna yol açmaz. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi beşinci elekton fosfor atomuna zayıf bağlıdır. Verici atom az miktar olsa bile bir ısı enerjisine sahip olduğunda, beşinci elektron arkasında pozitif olarak yüklü bir fosfor iyonunu bırakarak iletkenlik bandına yükselir. Pozitif yüke sahip iyon kristal içinde sabit olarak bulunurken, iletkenlik bandında bulunan elektron kristal boyunca hareket eder. Böylece, elektonların sayısı boşlukların sayısından fazla olur. Bu tür durumlara n-tipi yarıiletkenler denilmektedir. Şekil 2.4'te silisyumun fosfor ile yaptığı bağ n-tipi yarıiletkenlere örnek olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4. n-tipi yarıiletkenin şematik gösterimi. (a) Bir silisyum atomunun fosfor safsızlık atomu ile değiştirildiği kristal yapı ve (b) verici safsızlık atomlarının enerji seviyesi (Wilson & Hawkes, 1998)

p-tipi yarıiletkenler

Periyodik tablonun IV. grup elementlerinden olan silisyum, III. grup elementlerinden olan bor ile katkılandırılırsa, borun 3 elektronu silisyumun 4 elektronu ile kovalent bağla birbirine bağlanır. Silisyumun bağ yapmamış elektronu kovalent bağla bağlanacak bor elektronu bulamaz ve böylece kendi değerlik bandından elektron alarak bu bağı tamamlar. Elektronun çekilmesiyle burada bir boşluk oluşur. Oluşan bu boşluk iletkenlik bandında bir elektron oluşumuna neden olmaz. Sonuç olarak boşlukların sayısı elektronların sayısından daha fazla olur. Bu tür davranış gösteren yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken denilmektedir. p-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk taşıyıcıların boşluklarıdır. p-tipi yarıiletkenlere örnek olarak silisyumun bor atomu ile yaptığı kovalent bağ Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. p-tipi yarıiletkenin şematik gösterimi. (a) Üç değerlikli safsızlıklara sahip kristal yapı (örneğin bor) ve (b) alıcı safsızlık atomlarının enerji seviyeleri (Wilson & Hawkes, 1998)

2.3. TiO_2'nin Genel Kullanım Alanları ve Özellikleri

Titanyum (IV) oksit veya Titanya olarak da bilinen titanyum dioksit, geçiş metal oksitleri ailesine aittir. Doğada saf olarak oluşur ve kimyasal formülü TiO_2'dir. TiO_2, her türlü boya, matbaa mürekkebi, plastik, kâğıt, sentetik elyaf, kauçuk, yoğunlaştırıcılar, boya renkleri ve pastel boyalar, seramik, elektronik bileşenler ile gıda ve kozmetik vb. gibi alanlarda kullanılan beyaz renkli bir maddedir. Pigment olarak kullanıldığında titanyum beyazı, Pigment beyaz 6 veya Cl 77891 olarak adlandırılır. TiO_2 üzerine yapılan araştırmalara istinaden fotokatalizden foto-elektronik ve sensörlere kadar birçok kullanım alanında umut verici bir madde olduğu bulunmuştur. Bu kullanımlar genel olarak enerji ve çevresel tipler olarak sınıflandırılabilir.

Son yıllarda nanobilim ve nanoteknolojideki araştırma faaliyetlerinin öneminin katlanarak arttığı görülmüştür. Malzemenin boyutu nanometre ölçeğine kadar küçüldüğünde yeni fiziksel ve kimyasal özellikler ortaya çıkar. Özellikler ayrıca daralan nanomalzemedeki şekiller açısından da farklılık gösterir. Yarıiletken nanomalzemedeki elektronların ve boşlukların hareketi temel olarak yaygın kuantum sınırlamaları tarafından kontrol edilir. Fononlar (Kristal kafes atomlarının bir kuantum titreşimidir.) ve fotonlarla (Işık veya diğer elektromanyetik ışıma türlerini temsil eden bir parçacıktır.) bağlantılı taşıma özellikleri, malzemenin boyutunun küçülmesi ile büyük ölçüde büzüşme boyutu ve geometrisinden etkilenir. Küçük parçacık boyutunun yüzey alanı, TiO_2'ye dayalı birçok cihaza yardımcı olur, cihazlar ve ortam arasında kolay etkileşim sağlar, bu da esas olarak yüzeyde veya arayüzeylerde gerçekleşir ve önemli miktarda malzeme yüzeyine bağlıdır. Bu nedenle TiO_2, geniş kullanılabilirliği, biyouyumluluğu, düşük maliyeti, toksik olmaması ve yüksek kimyasal kararlılığı nedeniyle çeşitli alanlarda uygulama bulan ticari olarak mevcut en popüler nano boyutlu malzemelerden biridir (Haider vd., 2019).

Titanyum dioksit, kimyasal yapısının stabilitesi, biyouyumluluk, fiziksel, optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle çok iyi bilinen ve araştırılmış bir malzemedir. Üç mineral formda bulunur. Bu formlar: anataz, rutil, brokittir. Anataz tipi TiO_2, tetragonal sisteme (dipiramidal) karşılık gelen bir kristal yapıya sahiptir ve UV ışınlaması altında esas olarak bir fotokatalizör olarak kullanılır. Rutil tip TiO_2 tetragonal kristal bir yapıya sahiptir (prizmatik). Bu tür titanya, başlıca boyalarda beyaz pigment olarak kullanılır. Brokit tip TiO_2, ortorombik bir kristal yapıya sahiptir. TiO_2 (B) monoklinik bir mineraldir ve nispeten titanya ailesinde yeni bir maddedir. TiO_2, boya pigmentleri, güneş koruyucu losyonlar, elektrokimyasal elektrotlar, kondansatörler, güneş pilleri, gıda renklendirici madde olarak ve diş macunlarında kullanılır, bu nedenle çok yönlü bir malzemedir.

Bu malzemenin ticari ölçekli su arıtma tesisi için bir fotokatalizör olarak kullanılması çeşitli faktörlerden kaynaklanmaktadır:

(a) fotokatalitik reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleşir,

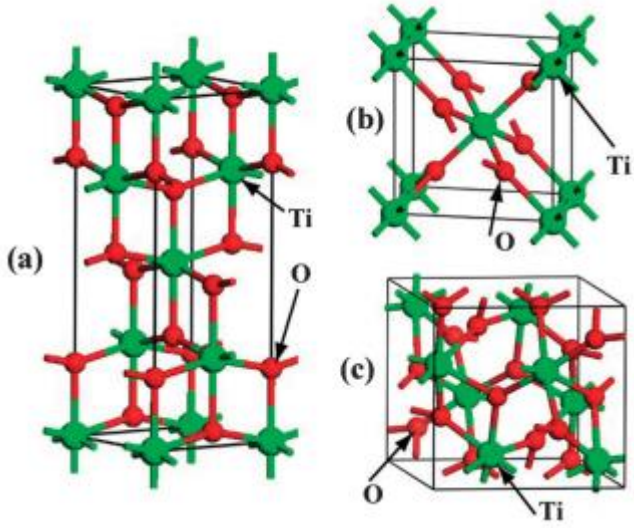
(b) fotokatalitik reaksiyonlar ara ürün üretimi açısından fotoliz reaksiyonlarının dezavantajlarına maruz kalmaz, çünkü organik kirleticiler genellikle tamamen CO_2, HCI ve H_2O gibi toksik olmayan maddelere mineralize edilmiştir,

(c) fotokatalizörler ucuzdur ve cam, elyaf, paslanmaz çelik, inorganik malzemeler, kum, aktif karbonlar (AC) gibi çeşitli alt tabakalarda desteklenerek sürekli yeniden kullanılır,

(d) fotojenere edilmiş boşluklar aşırı derecede yükseltgeyicidir ve fotojenere edilmiş elektronlar, oksijeni süperoksitlere yeterince indirgeyebilir (Akpan & Hameed, 2009).

2.3.1. TiO_2'nin kristal yapısı

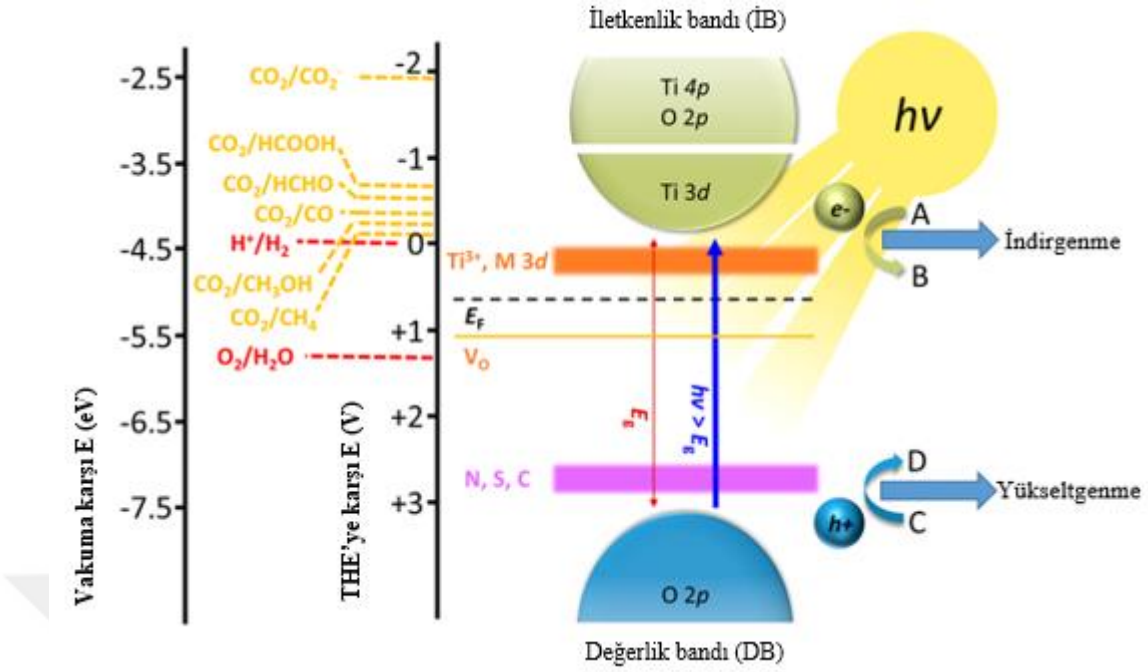
Doğada TiO_2'nin anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal fazı bulunmaktadır (Şekil 2.6). Rutil fazı kararlı fazdır, anataz ve brokit ise yarı kararlı fazdır. Sentezindeki zorluklar nedeniyle, brokit nadiren bir fotokatalizör olarak rapor edilir. Genellikle TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesi faz yapısına, kristal boyutuna, spesifik yüzey alanına ve gözenek yapısına güçlü bir şekilde bağlıdır. Anataz (3,2 eV), rutilden (3,0 eV) daha büyük bant boşluğu enerjisi (3,2 eV) nedeniyle rutile göre güneş ışığına karşı daha düşük absorpsiyon kabiliyetine sahip olmasına rağmen, anatazın fotokatalitik aktivitesi rutile kıyasla daha üstündür. Bunun nedeni, anatazın hidroksil gruplarına bağlı olarak daha yüksek yüzey adsorpsiyon kapasitesine ve rutile göre daha düşük yük taşıyıcı rekombinasyon hızına sahip olmasındandır. Rutilin daha düşük fotokatalitik aktivitesi, daha büyük tane boyutu, daha düşük spesifik yüzey alanları ve daha kötü bir yüzey adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasıyla da ilgilidir. Ek olarak, anatazdaki fotojenere elektronların ve boşlukların ömrü, fotojenere elektronların ve rutildeki boşluklarınkinden yaklaşık bir derece daha büyüktür. Bu nedenle foto-uyarılmış elektronların ve anatazdaki boşlukların yüzey kimyasal reaksiyonlarına katılma şansı büyük ölçüde artar. Ayrıca, fotokatalizörlerin elektronik yapıları ve fotojenere yük taşıyıcıların etkin kütlesi, fotojenere edilmiş elektron ve boşluk çiftlerinin transferi, ayrılması ve hareketliliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bununla birlikte, literatürden elde edilen bilgilere göre fotojenere yük taşıyıcıların etkin kütlesinin anataz, rutil ve brokit TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesi üzerindeki etkisi henüz çok fazla araştırılmamıştır (Zhang vd., 2014a).



Şekil 2.6. Anataz (a), rutil (b) ve brokit (c) için tipik şematik hücreler, büyük yeşil küreler Ti atomlarını ve küçük kırmızı küreler O atomlarını temsil eder (Zhang vd., 2014a)

2.3.2. TiO_2'nin elektronik yapısı

TiO_2'nin n-tipi yarıiletken olduğu (Fujishima vd., 2000) ve üç farklı polimorfa sahip olduğu bilinmektedir. Sırasıyla 3,00, 3,21 ve 3,13 eV bant boşluğuna sahip rutil, anataz ve brokit, TiO_2'nin yarı kararlı formlarıdır. TiO_2'nin anataz fazı güneş pillerinde ve fotokatalizde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tersine, yarı kararlı brokit fazı, termodinamik kararsızlığının bir sonucu olarak göz ardı edilmiştir ve bu nedenle fotokatalitik davranışını gösteren az sayıda rapor mevcuttur (Mutuma vd., 2015). Birçok farklı çalışma, diğer TiO_2 yapılarına göre anatazın genellikle üstün fotokatalizör yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir. Bu durumun anatazın daha geniş bant boşluğu, daha uzun şarj taşıyıcı ömrü, daha uzun eksiton (Elektrostatik Coulomb kuvveti tarafından birbirine çekilen bir elektron ve bir elektron boşluğunun bağlı halidir.) difüzyon uzunluğu ve daha yüksek yük taşıyıcı mobilitesi gibi birçok nedenden dolayı olduğu öne sürülmüştür (Odling & Robertson, 2015).



Şekil 2.7. TiO_2 ile fotokatalizin şematik gösterimi (Naldoni vd., 2019)

Şekil 2.7'de verilen TiO_2 ile fotokatalizin şematik gösterimine göre, kırmızı ok; kristal yapıya bağlı olarak TiO_2'nin ~ 3,0 – 3,2 eV'luk bant boşluğu enerjisini (E_{bg}), mavi ok; E_{bg}'ye eşit veya daha büyük enerjiye sahip foton absorpsiyonunu ve bunun sonucunda elektronların (e^-) DB'de pozitif yüklü boşluklar (h^+) bırakarak İB'ye uyarılmasını gösterir. Elektronlar indirgeyici ajan görevi görürken, boşluklar oksidasyon reaksiyonlarını teşvik eder. E_F, TiO_2'nin fermi seviyesidir. TiO_2 bant boşluğu içinde ve minimum İB'ye yakın turuncu enerji durumları, oksijen boşlukları (V_O), Ti^{3+} ve 3d metal katkı maddeleri (M) varlığı nedeniyle oluşabilir. Metal olmayan safsızlıkların (örneğin; N, S, C) yüklenmesiyle maksimum DB'ye yakın mor durumlar oluşabilir. pH=0'da (kırmızı kesikli çizgiler) suyun ayrışma redoks potansiyellerinin ve CO_2 indirgenme ürünlerinin (turuncu kesikli çizgiler) bağıl enerji pozisyonları, tersinir hidrojen elektroduna (THE) ve vakum seviyesine karşı gösterilmektedir (Naldoni vd., 2019).

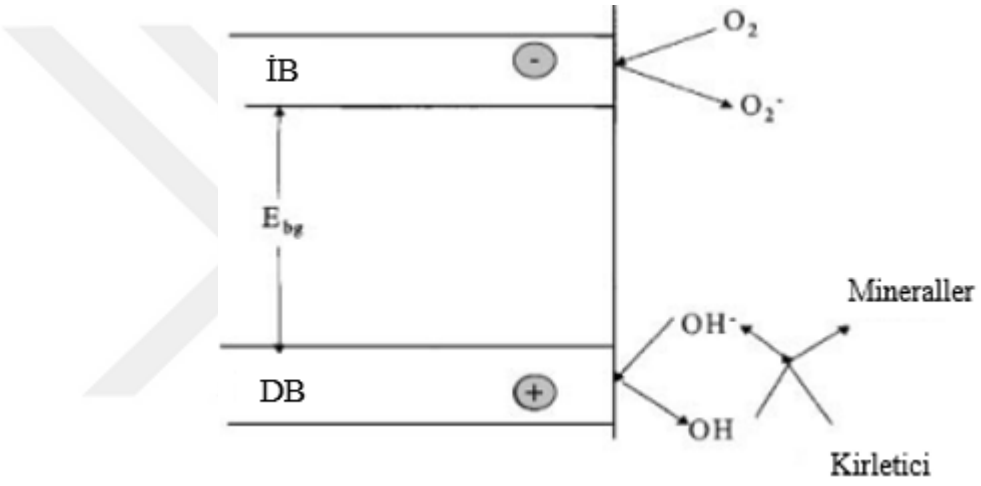
2.3.3. TiO_2'nin fotokatalitik mekanizması

TiO_2'nin fotokatalitik mekanizması birden fazla reaksiyon basamağı içeren bir süreçtir. Fotokatalizdeki başlangıç adımı, yarıiletkenin (TiO_2) bir elektron-boşluk çifti üretmek için yeterince enerjili ışımayla uyarılmasıdır. Turchi & Ollis, (1990) saf bir TiO_2 yüzeyinde su ayrıştığında iki farklı hidroksil grubunun oluştuğunu göstermiştir.

Başlıca oksitleyici türler olarak •OH radikalini destekleyen deneysel kanıtlar şunları içerir:

(1) En bol bulunan radikal tür olarak •OH 'nin ESR (Elektron Spin Rezonans) tespiti,
(2) Organik bozunma için fotokatalizör yüzey hidroksilasyonunun gerekliliği,
(3) •OH oluşum aşamasının kinetik önemini gösteren kinetik izotop etkisi,
(4) Yüksek derecede hidroksillenmiş reaksiyon ara maddelerinin oluşumudur.

Yarıiletken fotokatalizör TiO_2'nin fotokataliz sürecinin bağ enerjitik modeline ilişkin şema Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Katalizör yüzeyinde gerçekleşen süreçlerin şematik gösterimi (Bhatkhande vd., 2002)

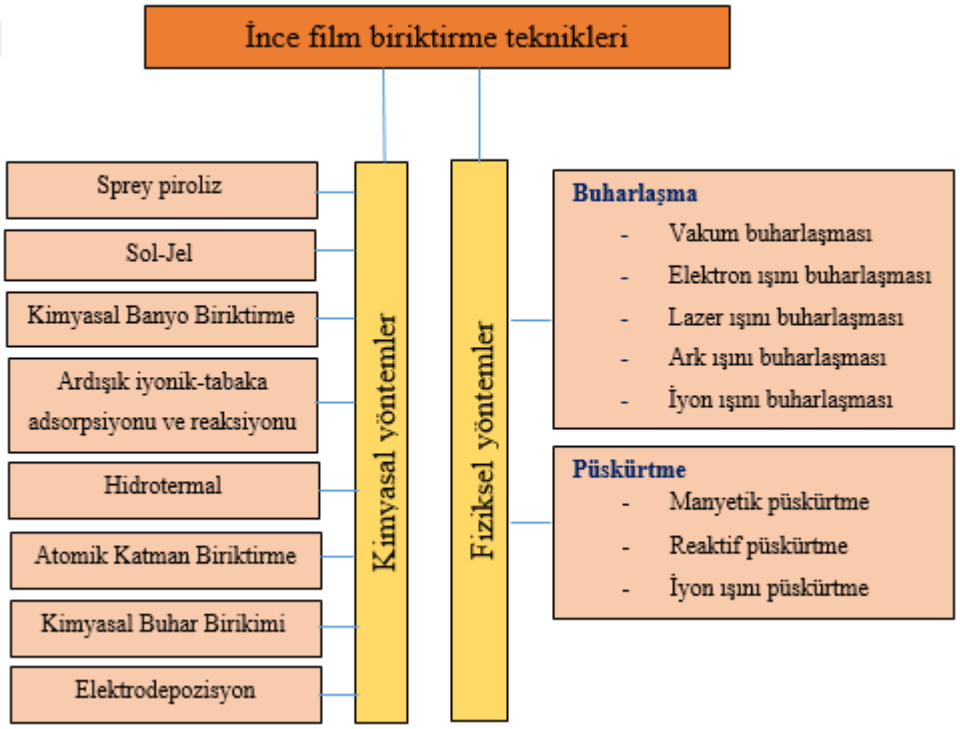
Okamoto vd., (1985) tarafından hidroksil radikallerinin sadece boşluklar aracılığıyla değil, aynı zamanda elektronun neden olduğu süperoksit radikali ($•O_2^-$) H_2O_2 aracılığıyla da oluştuğu gösterilmiştir. Bunun yanı sıra, Fujishima & Rao, (1997)'ya göre oksijenin havalandırılmış sulu çözelti içinde $•O_2^-$ ve H_2O_2 oluşturmak üzere indirgenmesi, yük nötralliğinin korunmasını ve fotokatalitik reaksiyonun sürmesini sağlar. Tunesi & Anderson, (1991)'a göre H_2O_2 de üretilebilir ve substrat ile reaksiyona giren •OH'ye foto-ayrışabilir (Bhatkhande vd., 2002).

2.4. Farklı Tiplerde Sentezlenen TiO_2 Fotokatalizörler

Titanyum dioksit fotokatalizörleri dört farklı tipte sentezlenir. Bunlar sırasıyla, ince film fotokatalizörler, nanotüp fotokatalizörler, toz halindeki fotokatalizörler ve çekirdek-kabuk yapılı fotokatalizörler.

2.4.1. İnce film fotokatalizörler

İnce film, herhangi iki yönde sonsuz olarak uzanan ancak üçüncü yön boyunca sınırlı olan ve kalınlığı birkaç nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişen bir tabakadır. İnce film teknolojisinin temel avantajı, boyut küçültme ve malzeme özelliklerinin ayarlanmasıdır. Ayrıca, ince filmler, cihazın maliyetinin düşürülmesini ve daha ince görünmesini sağlar. Filmlerin özelliklerine esas olarak filmin yapısı hâkimdir, ancak filmlerin mekanik ve termal özellikleri reaksiyonun durumu ve biriktirme yöntemi ile ilgilidir. Şekil 2.9, ince film biriktirme yöntemlerinin kısa sınıflandırılmasını gösterir. İnce film biriktirmenin fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki yolu vardır (Pedanekar vd., 2020).



Şekil 2.9. İnce film biriktirme tekniklerinin sınıflandırması (Pedanekar vd., 2020)

2.4.2. Nanotüp fotokatalizörler

Son yıllarda TiO_2 nanotüplerinin şablon destekli, elektrokimyasal anotlama ve hidrotermal arıtma olmak üzere üç yaygın sentez tekniği araştırılmıştır. Bu üç sentez yönteminin avantajları ve dezavantajları açısından karşılaştırılması aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Şablon destekli yöntem

- Avantajları:

Nanotüplerin boyutu, uygulanan şablonların boyutu ve türü ile kontrol edilebilir. Böylece tek tip nanotüp boyutu oluşturulabilir.

- Dezavantajları:

Nanotüplerin yapısı, şablonların çıkarılmasından sonra bozulabilir. Şablonun çözünmesi nanotüplerde istenmeyen safsızlıkların oluşmasına neden olabilir.

Elektrokimyasal anotlama yöntemi

- Avantajları:

Nanotüplerin boyutu voltaj, elektrolit, pH ve anotlama süresi değiştirilerek kontrol edilebilir. Böylece yüksek en boy oranına sahip nanotüplerin sıralı hizalaması oluşturulabilir.

- Dezavantajları:

Üretim aparatları gerektirmektedir. Nanotüplerin geniş bir yüzey alanı üzerinde uzunluk dağılımı ve ayrılması iyi gelişmemiştir.

Hidrotermal yöntem

- Avantajı:

Nispeten büyük miktarlarda nanotüp elde etmenin kolay bir yoludur.

- Dezavantajı:

Tek tip nanotüp boyutlarına ulaşmak zordur (Pang vd., 2014).

2.4.3. Toz halindeki fotokatalizörler

Ekim 2011'de Avrupa Birliği, nanomalzemeleri, bağlanmamış bir durumda agrege veya aglomere parçacıklar içeren, üç boyutundan en az biri 1-100 nm aralığında olan nesneler olarak tanımlamıştır (Shi vd., 2013). Nanoteknoloji ile nano ölçekte çeşitli türlerde malzemeler üretilmektedir. Nanoparçacıklar (NP'ler), bir boyutlu en az 100 nm'den küçük olan parçacıklar içeren geniş bir malzeme sınıfıdır. Şekle bağlı olarak bu malzemeler 0, 1, 2 veya 3 boyutlu olabilir. Araştırmacılar, boyutun bir maddenin fizikokimyasal özelliklerini etkileyebileceğini keşfettiğinde, bu malzemelerin optik özelliklerinin önemi de fark edilmiştir. NP'lerin kendisi basit moleküller olmayıp üç katmandan oluşur. Bunlar sırasıyla; (a) çeşitli küçük moleküller, metal iyonları, yüzey aktif maddeler ve polimerlerle işlevselleştirilebilen yüzey katmanı, (b) her yönden çekirdekten kimyasal olarak farklı malzeme olan kabuk katmanı ve (c) esasen NP'nin merkezi kısmı olan ve genellikle NP'nin kendisini kasteden çekirdektir.

NP'ler genel olarak morfolojilerine, boyutlarına ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak çeşitli kategorilere ayrılır. Fiziksel ve kimyasal özelliklerine dayanarak, iyi bilinen NP'ler, karbon bazlı, metal, seramik, yarıiletken, polimerik ve lipid bazlı olarak sınıflandırılır.

Yarıiletken NP'ler metaller ve ametaller arasında özelliklere sahiptir ve bu özelliğinden dolayı literatürde çeşitli uygulamalar bulmuştur. Yarıiletken NP'ler geniş bant boşluklarına sahiptir, böylece bant boşluğu ayarlama ile özelliklerinde önemli değişiklikler göstermektedir. Bu nedenle fotokataliz, foto-optik ve elektronik cihazlarda çok önemli malzemelerdir. Örnek olarak, çeşitli yarıiletken NP'lerin uygun bant boşluğu ve bant kenarı konumları nedeniyle suyun ayrışması uygulamalarında son derece verimli

oldukları bulunmuştur. Geniş yüzey alanı, mekanik olarak güçlü, optik olarak aktif ve kimyasal olarak reaktif gibi çeşitli fizikokimyasal özellikler, NP'leri çeşitli uygulamalar için benzersiz yapar. NP'ler, elektronik ve optik, manyetik, mekanik ve termal özelliklere sahiptir.

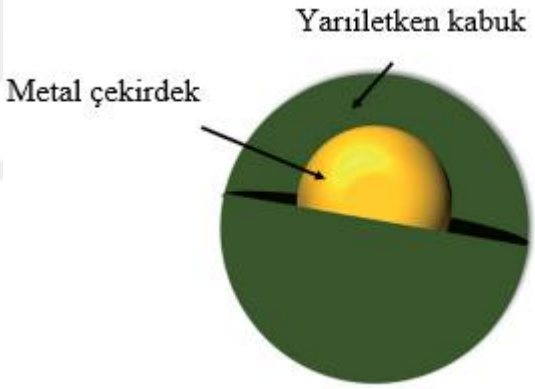
Manyetik NP'ler, heterojen ve homojen kataliz, biyotıp, manyetik sıvılar, veri depolama, manyetik rezonans görüntüleme (MRI; Magnetic Resonance Imaging) ve su dekontaminasyonu gibi çevresel iyileştirmeyi içeren konulardaki araştırmacılar için büyük merak konusudur. Literatür, MNP'lerin boyutu, kritik değerin altında yani 10-20 nm olduğunda en iyi performans gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu kadar küçük ölçekte, NP'lerin manyetik özellikleri etkili bir şekilde hâkimdir, bu da bu parçacıkları paha biçilmez hale getirir ve uygulamalarda kullanılabilir. Bu özellikler aynı zamanda sentetik yöntemlere de bağlıdır ve solvotermal, birlikte çöktürme, mikroemülsiyon, termal ayrıştırma ve alev püskürtme sentezi gibi çeşitli sentetik yöntemler bunların hazırlanması için kullanılabilir (Khan vd., 2019).

2.4.4. Çekirdek-kabuk yapılı fotokatalizörler

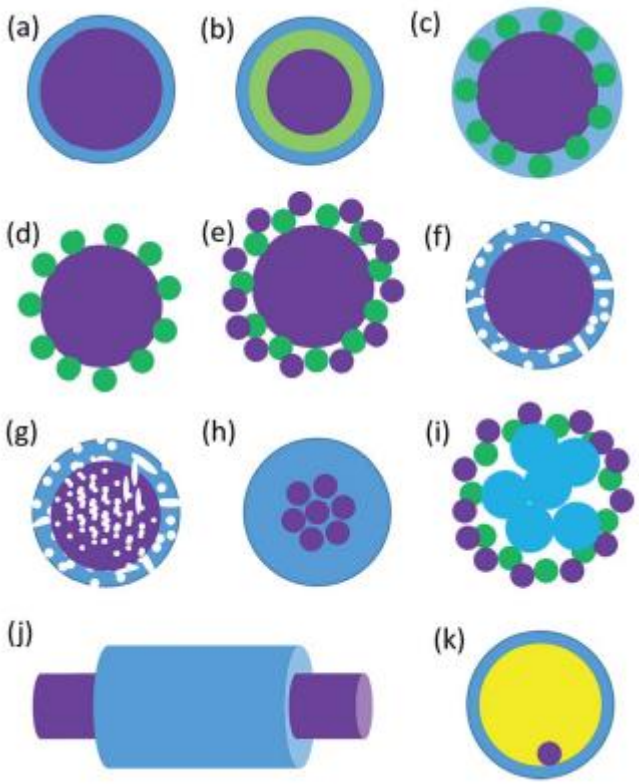
Mikro ve nano ölçekli çekirdek–kabuk malzemelerinin temel özellikleri hem çekirdeğin hem de kabuğun morfolojisini ve kimyasal bileşimini kontrol ederek uygun bir şekilde ayarlanabildiğinden büyük ilgi görmüştür. Ayrıca, çekirdeğin ve kabuğun çeşitli bileşenleri arasındaki etkileşimler, çekirdek–kabuk sisteminin genel performansını önemli ölçüde iyileştirebilir ve hatta yararlı sinerjistik etkiler açığa çıkarabilir. Örneğin metal-yarıiletken çekirdek–kabuk fotokatalizörleri sentezlenmiş ve üstün fotokatalitik verimlilik sergilediği görülmüştür. Çünkü metalik bir çekirdek yük ayrımını hızlandırabilir ve geniş yüzeyli nano yapılar ışık absorpsiyonunu arttırır. Çekirdek–kabuk mikro/nano yapılarının morfoloji ve bileşen kontrollü üretimi, yalnızca mikro yapı ile fotokatalitik özellikler arasındaki ilişkiyi incelemek için rasyonel bir yol değil, aynı zamanda oldukça aktif fotokatalizörler geliştirmek için uygun bir yaklaşımdır (Xi vd., 2011).

Çekirdek–kabuk nanoyapılı malzemeler, heterojen fotokataliz, enerji depolama, biyo-algılama, gaz algılama, biyomedikal, elektronik ve biyoelektronik uygulamalar vb. çeşitli alanlardaki kullanımları nedeniyle araştırmacılar tarafından son on yılda çok fazla ilgi

görmüştür. Çekirdek–kabuk nanoyapılı malzemeler farklı yapısal morfolojiler aracılığı ile kabuk genişliklerinin yanı sıra değişik çekirdek şekil ve boyutlarında üretilebilir. Bu nanoparçacıklar, dış merkezli, küresel, yıldız şeklinde, lifli veya boru şeklinde ve benzeri herhangi bir şekilde olabilir. Çekirdek–kabuk nanoyapılarının fizikokimyasal özellikleri, belirli uygulamalarına odaklanarak boyutları ve şekilleri ayarlanarak basitçe değiştirilebilir. Metal çekirdek ve yarıiletken kabuk, metal çekirdek ve ametal kabuk, metal çekirdek ve farklı metal kabuk, yarıiletken çekirdek ve metal kabuk, yarıiletken çekirdek ve farklı bir yarıiletken kabuk, metal çekirdek ve polimer kabuk, ametal çekirdek ve ametal kabuk, yarıiletken çekirdek ve polimer kabuk, polimerik çekirdek ve ametal kabuk ve iki farklı polimerin çekirdek ve kabuğu gibi çeşitli çekirdek-kabuk nanoyapılar olasıdır. Bu tür nanoyapılar için amaçlanan çekirdek ve kabuğun malzemesi değiştirilebilir. Şekil 2.10'da küresel bir metal–yarıiletken çekirdek–kabuk nanoyapısının şekli gösterilmiştir (Mondal & Sharma, 2016).



Şekil 2.10. Küresel bir metal–yarıiletken çekirdek–kabuk nanoyapısının gösterimi (Mondal & Sharma, 2016)



Şekil 2.11. Farklı çekirdek-kabuk nanoyapıları (Mondal & Sharma, 2016)

Bu yapılar; (a) tek küre şeklinde çekirdek, (b) çoklu eş merkezli kabuklara sahip çekirdek, (c) daha küçük kürelerle birleştirilmiş kabuk, (d) özdeş daha küçük küreler şeklinde kabuk ve (e) farklı küreler şeklinde kabuk, (f) katı çekirdek ve gözenekli kabuk, (g) her ikisi de gözenekli çekirdek–kabuk, (h) çoklu küresel çekirdekler, (i) birkaç küçük küreden oluşan kabukla kaplı çoklu çekirdekler, (j) çekirdek–kabuk lifi ve (k) yumurta sarısı-kabuk morfolojisi, içi boş bir kabuk içinde hareketli bir çekirdek gösterir (Mondal & Sharma, 2016).

Olağanüstü işlevselliklere sahip metaller, polimerler, yarıiletkenler, alaşımlar, grafen, karbon nanotüpler ve kuantum noktaları vb. ile yenilikçi çekirdek–kabuk nanoyapılı nanomalzemelerin tasarımı ve üretimi, çekirdek-kabuk nanoparçacık araştırmalarındaki temel zorluklardan biridir. Tipik bir çekirdek–kabuk morfolojisinde, çekirdek ve kabuk farklı malzemeden veya aynı malzemelerden ancak farklı yapılarla oluşturulabilir. Şekil 2.11, farklı çekirdek/kabuk nanoparçacık morfolojilerinin şematik tasvirini göstermektedir. Çekirdek–kabuk parçacıkların morfolojisinin seçimi özel uygulamaya bağlıdır, örneğin kromatografide kullanılan çekirdek-kabuk parçacıkları genellikle SiO_2'den yapılır. Çekirdek parçacığın boyutu, kabuk malzemesinin kalınlığı ve çekirdek veya kabuktaki gözeneklilik, farklı uygulama türlerini oluşturacak şekilde ayarlanır.

Fotokatalitik uygulama durumunda, gözenekli yarıiletken kabuk ve iletken çekirdek parçacıkları tercih edilir. Bu bağlamda, metal ve metal oksit yarıiletkeni, polimer çekirdek–kabuk, organik fotovoltaik güneş pilleri, sensörler, organik ışık yayan diyotlar ve alan etki transistörler vb. içeren elektronikte sayısız ilginç kullanımları olan ucuz fiyat yetenekleri gibi avantajları sayesinde bir yenilikçi nanomalzeme sınıfı olarak önemli bir merak uyandırmıştır. Çekirdek–kabuk nanoparçacıkları, sol–jel işlemi, hidrotermal üretim, emülsiyon polimerizasyon tekniği, mikroemülsiyon polimerizasyonu, solvotermal sentez ve buhar biriktirme yöntemi vb. çok sayıda üretim yöntemiyle tasarlanır. Bu parçacıklar tipik olarak çift aşamalı veya çok aşamalı sentez yoluyla üretilir. (Mondal & Sharma, 2016).

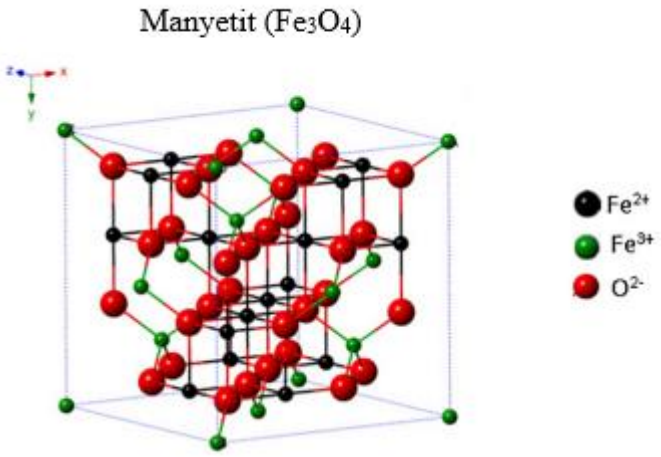
2.5. Demir (II, III) Oksit Nanoparçacıklar

Fe_3O_4 en çok bilinen demir oksittir. Genel formülleri $MO.Fe_2O_3$ şeklinde olan maddelerdir. Formülde bulunan M sembolü; demir, nikel, kobalt, çinko ve mangan gibi geçiş metalleridir. Bu demir oksit bileşikleri genelde karmaşık bir kübik kristal yapıya sahiptir. Doğal olarak kendiliğinden oluşan bir demir oksit olan bu malzeme (Fe_3O_4), bilinen ilk kalıcı mıknatıs malzemesidir. Diğer bir ferrimanyetik malzeme, manyetik kayıt ortamında yaygın olarak kullanılan gama demir oksit (γ-Fe_2O_3) yani maghemittir. Bu bileşik, manyetitin oksitlenmesi ile elde edilir (Eşitlik 2.23). Başka bir türü ise, manyetitin 400 °C'nin üstündeki dönüşümüyle elde edilen, alfa demir oksit (α-Fe_2O_3) olarak tanımlanan ve antiferromanyetik yapıya meyilli hematittir (Jiles, 1991).

$$4\ Fe_3O_4 + O_2 \longrightarrow 6\ Fe_2O_3 \qquad (2.23)$$

2.5.1. Demir oksit nanoparçacıkların yapısal özellikleri

Manyetit, Fe_3O_4 kimyasal formülü ile doğal olarak oluşan demir oksitlerin en yaygın kullanılan türüdür (Niculescu vd., 2022). Manyetit (Fe_3O_4) kübik ters spinel yapıya sahip olup uzay grubu 8,394 Å hücre parametresi ile Fd3m'dir. Birim hücre, kübik kapalı paketlenmiş bir sistem oluşturan 32 O^{2-} iyonu içermektedir. Fe (II) iyonları sadece oktahedral (Oh) bölgelerde bulunurken, Fe (III) iyonları hem oktahedral hem de tetrahedral (Td) bölgelerde bulunmaktadır. Şekil 2.12'de manyetitin kristal geometrik şekli gösterilmiştir (Roca vd., 2019).



Şekil 2.12. Manyetitin kristal geometrik yapısı (Siyah küre Fe^{2+}, yeşil küre Fe^{3+} ve kırmızı küre O^{2-}) (Roca vd., 2019)

Çizelge 2.2'de manyetitin fiziksel özelliklerine ait bilgiler verilmektedir.

Çizelge 2.2. Manyetitin temel fizikokimyasal özellikleri (Niculescu vd., 2022)

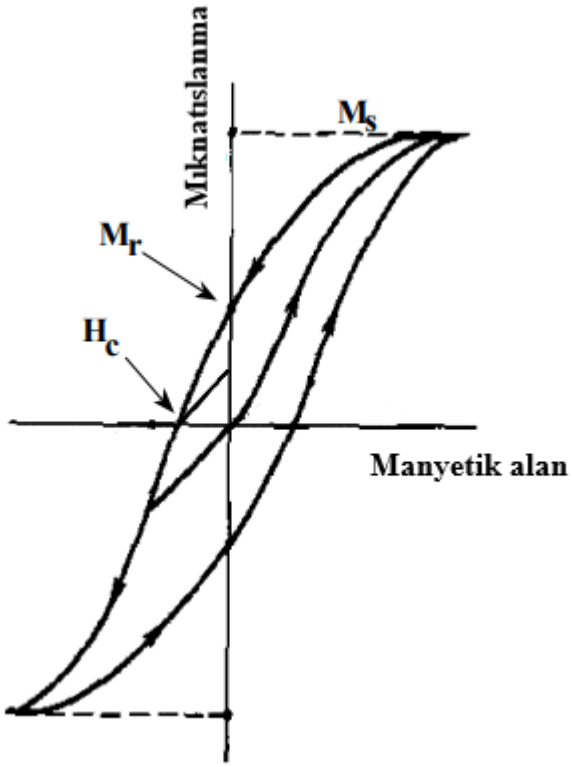
Moleküler Formülü	**Rengi**	**Yoğunluğu**	**Erime Sıcaklığı**	**Sertliği**	**Manyetizma Türü**
Fe_3O_4	Siyah	5,18 g/cm^3	1583-1597 °C	5,5	Ferrimanyetik
Curie Sıcaklığı	**M_s (300 K'de)**	**ΔG (kJ/mol)**	**Kristalografik Yapısı**	**Yapısı**	**Kafes Parametresi**
858 K	92-100 Am^2/kg	-1012,6	Kübik	Ters spinel	0,8396 nm

2.5.2. Demir oksit nanoparçacıkların manyetik özellikleri

Ferromanyetik veya ferrimanyetik malzemeden yapılmış ve belirli bir boyutun (genellikle 10-20 nm) altında olan nanoparçacıklar, süperparamanyetizma denilen benzersiz bir manyetizma biçimi sergilemektedir. Makroskopik ferromanyetik malzemelerde, eşleşmemiş elektronların spinleri, enerjilerinin komşu atomlardaki spinlerle hizalanarak düşürüldüğü kendiliğinden manyetizasyona uğrarlar. Malzeme, dış manyetik alan yokluğunda, sistemin toplam enerjisini düşürmek için manyetik domainlere ayrılır. Manyetik domainlerin karakteristik boyutları malzemeye göre değişir fakat genelde onlu nanometre mertebesindedir. Genelde, bir parçacık bu karakteristik domain büyüklüğünden daha küçükse tek manyetik domain içerir ve tek domainli parçacıklar süperparamanyetizma sergilerler (Huber, 2005).

Histeresis eğrisi

Ferromanyetik malzemelerdeki elektronik değişim kuvvetleri çok büyük olmasına rağmen, termal enerji bu değişimi yener ve rastgele bir etki yaratır. Bu, Curie sıcaklığı (T_C) olarak adlandırılan belirli bir sıcaklıkta gerçekleşir. Curie sıcaklığının altında ferromanyetik malzeme düzenli, üstünde ise düzensizdir. Doyum mıknatıslanması (M_s) Curie sıcaklığında sıfıra gider. Curie sıcaklığının üzerinde ise ferromanyetik malzeme paramanyetiktir. Curie sıcaklığı ve doyum mıknatıslanmasına ek olarak, ferromanyetik malzemeler manyetik alan kaldırıldıktan sonra bile mıknatıslanma özelliği gösterirler. Bu davranışa histeresis, mıknatıslanmanın manyetik alana karşı değişiminin grafiğine ise histeresis eğrisi adı verilmektedir. Şekil 2.13'te histeresis eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Uygulanan dış manyetik alana karşı malzeme içerisinde meydana gelen mıknatıslanma (histeresis) eğrisi (Moskowitz, 1991)

Doyum mıknatıslanması (M_s) laboratuvarda 1-2 Tesla'lık bir manyetik alan uygulanarak ölçülmektedir. Bu alan kuvveti genellikle maddenin mıknatıslanması için yeterlidir. Alanı sıfıra indirdikten sonra, mıknatıslanma sıfıra gitmez ancak artık mıknatıslanmaya (M_r) devam eder. Alanı negatif yönde artırarak, indüklenen mıknatıslanmanın sıfır olduğu bir

noktaya ulaşılır. Bu noktadaki alana koersivite (H_c) denir. Alanı negatif yönde daha da arttırmak, yine mıknatıslanma ile sonuçlanır fakat tersi yönde oluşur (Moskowitz, 1991).

Süperparamanyetizma

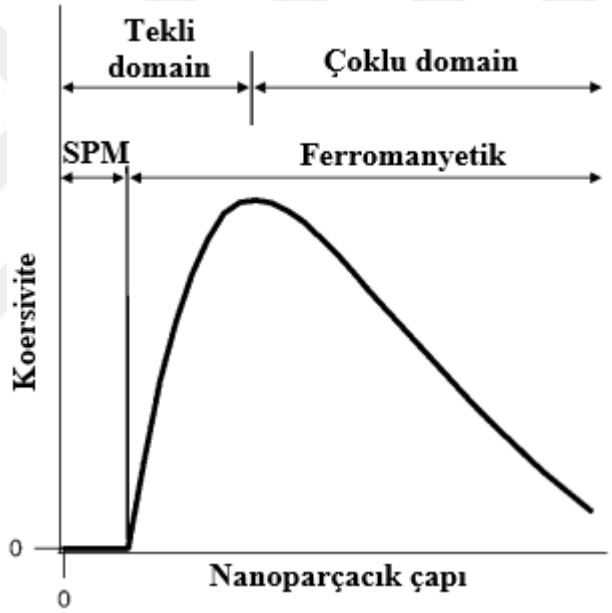
Süperparamanyetik nanoparçacıkların manyetik özelliklerinin birçok uygulama alanlarında kullanılmasında birkaç önemli faktör vardır. Birincisi, spinleri yeniden yönlendirmenin nispeten düşük alanlarda başarılabilmesidir, bu da süperparamanyetik parçacıkların yüksek duyarlılığa sahip olacağı anlamına gelmektedir. Bununla birlikte, tüm spinleri tamamen hizalamak için gereken alan oldukça yüksek olabilir, bu nedenle birkaç Tesla'dan daha büyük alanlar kullanılana kadar doyum genellikle görülmemektedir. Süperparamanyetik parçacıkların bir başka yararlı özelliği, koersivitenin olmamasıdır. Süperparamanyetik parçacıklarda manyetik alan kaldırıldığında termal enerji, sistemin manyetik alanını yok etmek için hiçbir dış manyetik alan enerjisinin uygulanmasına gerek kalmadan spinlerini serbestçe yeniden yönlendirmesine izin vermektedir.

Süperparamanyetizma, manyetik enerji ile termal enerji arasındaki bir denge olduğundan, bu olgu sınırlı bir aralıkta gerçekleşmektedir. Belirli bir sıcaklığın altında spinlerin yeniden hizalanmasına izin vermek için yeterli termal enerjileri yoktur ve koersivite ortaya çıkmaktadır. Bu sıcaklığa bloklama sıcaklığı (T_B) adı verilmektedir ve bu sıcaklığın altında parçacıkların (tek domain olmalarına rağmen) davranışı ferromanyetiktir. Bir örneğin bloklama sıcaklığı, duyarlılıktaki maksimumu ve süperparamanyetik davranışın alt sınırını temsil ettiği için önemlidir (Huber, 2005).

Dönen elektrik yüklü bir parçacık, magneton adı verilen bir manyetik dipol oluşturur. Ferromanyetik malzemelerde magnetonlar gruplar halindedir. Bir manyetik domain, tüm magnetonların değişim kuvvetleri tarafından aynı yönde hizalandığı bir ferromanyetik malzeme hacmini ifade eder. Domainlerin bu anlamı, ferromanyetizma ile paramanyetizma arasında ayrım yapar. Ferromanyetik malzemenin domain yapısı, manyetik davranışının boyut bağımlılığını belirler. Ferromanyetik malzemenin boyutu kritik bir değerin altına düşürüldüğünde, tek bir domain haline gelir. Ferromanyetik parçacıkların en düşük serbest enerjisinin, belirli bir kritik boyuttan daha küçük parçacıklar için düzgün mıknatıslanmaya sahip olduğu ve daha büyük parçacıklar için

düzgün olmayan mıknatıslanmaya sahip olduğu varsayılmaktadır. Birincisine tekli domain parçacıklar, ikincisine çoklu domain parçacıklar denilmektedir. Uygulanan bir alan üzerindeki ferromanyetik malzemelerin reaksiyonu, iki ana parametre (artık mıknatıslanma ve koersivite) ile karakterize edilen bir histeresis döngüsü ile iyi bir şekilde tanımlanmaktadır. Koersivite en çok ilgi çeken özelliktir ve büyük ölçüde boyuta bağlıdır. Partikül boyutu küçüldükçe koersivite bir maksimuma kadar artar sonra sıfıra doğru azalır (Akbarzadeh vd., 2012).

Demir nanoparçacıklarının boyutu süperparamanyetik sınırı aştığında (belirli bir sıcaklıkta), parçacığın manyetik davranışı Şekil 2.14'te gösterildiği gibi hemen yığın malzemelerinkine dönmemektedir.



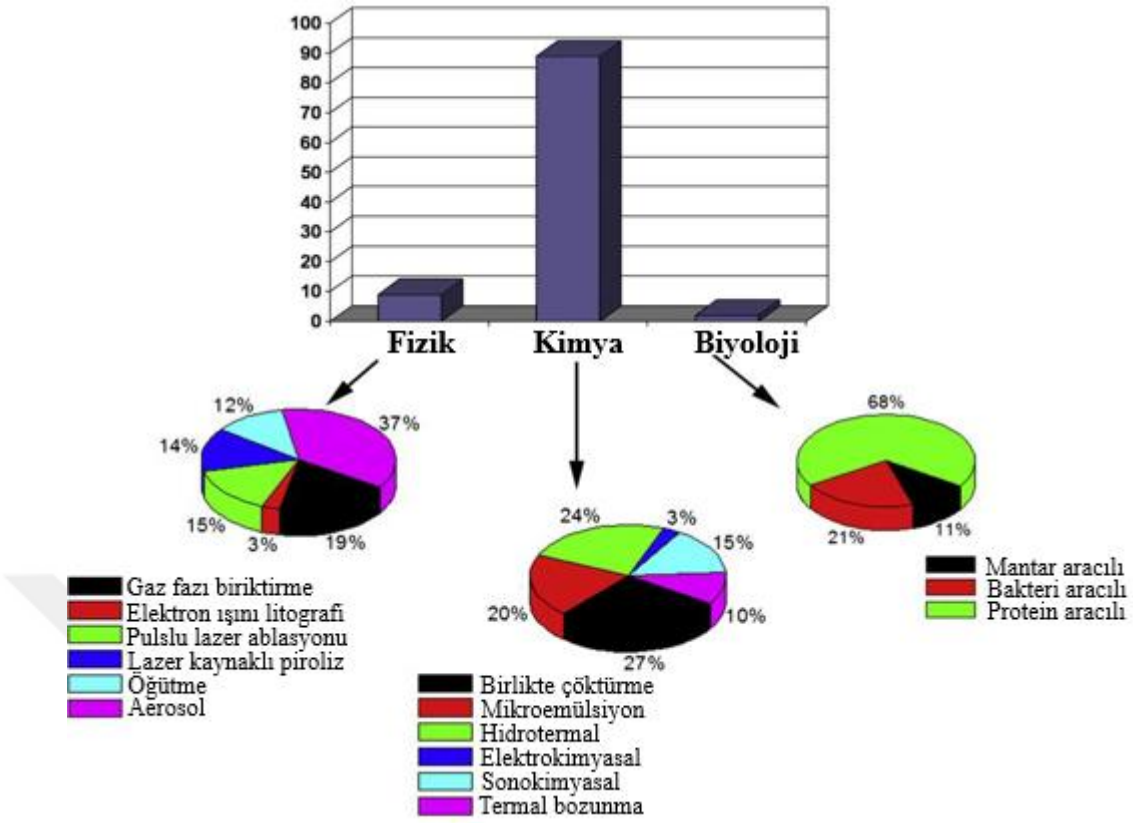
Şekil 2.14. Manyetik nanoparçacıkların süperparamanyetiklikten (tekli-domain) ferromanyetikliğe (çoklu-domain) doğru koersivitenin nanoparçacık çapına bağlı değişimi (Huber, 2005).

Demir için, sıfır koersivitenin süperparamanyetik bölgesi yaklaşık 10 nm'ye kadar devam etmektedir. Çoklu manyetik domainlerin gelişimi ile çakışan koersivitenin tepe noktası 100 nm civarında görünür ve parçacıklar mikrometre ölçeğine ulaştığında koersivite esasen yığın demir ile aynıdır. Manyetik nanoparçacıkların manyetik özellikleriyle ilgili gerçekten heyecan verici olan şey, boyuta bağlı olarak bir malzemede gözlemlenen en düşük (sıfır) koersiviteyi veya en yüksek koersiviteyi sergileyebilmeleridir. Sıfırdan maksimum koersiviteye geçiş, küresel parçacıklar için onlarca nanometre içinde meydana

gelir ve en büyük boy oranlarına sahip parçacıklar için daha hızlı gerçekleşebilmektedir (Huber, 2005).

2.5.3. Demir oksit nanoparçacıkların sentez yöntemleri

Son zamanlarda, nano ölçekli bileşiklerin (özellikle metalik veya metal oksit nanoyapılar) fiziksel ve kimyasal özelliklerinin şekillerine olan güçlü bağımlılığı nedeniyle, farklı morfolojilere sahip nanomalzemelerin sentezine yönelik çalışmalar çok fazla ilgi görmekte ve aktif olarak takip edilmektedir. Nanokafesler, nanoküpler, nanokutular, nanoköprüler, nanoiskeletler vb. gibi çeşitli şekil ve morfolojilere sahip yarıiletken veya metal nanoyapıların sentezi için birçok teknik geliştirilmiştir. Ne yazık ki, nanoçubuklar, plaka şekli, iğnemsi benzeri ve uçak benzeri (airplane-like) nanoyapılar gibi demir oksit morfolojilerine odaklanan bazı çalışmalar dışında Fe_3O_4 nanoyapılarının bazı benzersiz morfolojisi üzerinde çok az çalışma yapılmıştır (Chen vd., 2008). Fe_3O_4 nanoparçacıklarını sentezlemek için farklı yöntemler üzerinde yıllardır çalışmalar sürmektedir. Demir oksit nanoparçacıkların hazırlanması için birlikle çöktürme, mikroemülsiyon, hidrotermal sentez, elektrokimyasal, sonokimyasal ve termal bozunma yöntemleri kullanılmaktadır. Fe_3O_4 nanoparçacıklarını sentezlemeye en uygun yöntemin kimya bilim dalında en çok tercih edilen birlikte çöktürme yönteminin olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 2.15'te süperparamanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkların sentezinin üzerine yayınlanan çalışmaların karşılaştırılmasının grafiği verilmektedir. Bu çeşitli sentez yöntemlerinin kullanılması çubuklar, teller ve parçacıklar gibi çeşitli manyetik özelliklere ve morfolojilere sahip demir oksit nanoparçacıkların elde edilmesini sağlar (Yusefi vd., 2020).



Şekil 2.15. Üç farklı alanda süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkların sentez yolları üzerine yayınlanan çalışmaların karşılaştırılması (Mahmoudi vd., 2011)

Birlikte çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi, demir (III) oksihidroksit (FeO.OH) ve demir (II) hidroksitin [$Fe(OH)_2$] manyetite çökelmesine ve ardından indirgenmesine dayanmaktadır. Hidrotermal bozunma, kristal manyetit oluşturmadan önce FeO.OH ve $Fe(OH)_2$ bileşiklerinin oluşumu yoluyla benzer bir yaklaşımı benimsemektedir. Ancak temel bir fark, iki sentez yönteminin çalışıldığı pH'tır (Shi vd., 2015).

Birlikte çöktürme yöntemi, manyetik nanoparçacıkları sentezlemek için en basit ve verimli sulu kimyasal bir tekniktir. Demir oksitler (FeOOH, Fe_3O_4 veya γ-Fe_2O_3) normal olarak uygun reaksiyon süresi ile Fe (II) ve Fe (III) tuzlarının sulu çözeltisinden bazik ortamda çökeltilir. Eşitlik (2.24)'da Fe_3O_4 nanoparçacıkların oluşumunun kimyasal reaksiyonu verilmiştir.

$$Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8\,OH^- \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O \qquad (2.24)$$

Reaksiyon temel olarak çözeltinin pH'ının ayarlanmasıyla yönetilir. Reaksiyon termodinamiğine temel olarak, oksitleyici olmayan koşullar altında Fe^{3+} / Fe^{2+} oranı 2/1'e eşit ve çözelti pH'ı 8 ile 14 aralığında olduğunda manyetitin sentezlendiği bilinmektedir. Bununla birlikte, manyetit (Fe_3O_4) havadaki oksijene karşı çok hassastır ve maghemite (γ-Fe_2O_3) dönüşme eğilimindedir. Ayrıca, Eşitlik (2.25)'te gösterildiği gibi demir iyonları manyetit yüzeyinden ardında katyonik boşluklar bırakarak desorbe olurken yapının yük dengesini sağlamak için maghemit oluşumuna da neden olmaktadır.

$$Fe_3O_4 + 2\,H^+ \longrightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3 + Fe^{2+} + H_2O \qquad (2.25)$$

Birlikte çöktürme yöntemi, büyük miktarda nanoparçacıkların üretilmesindeki avantajlardan yararlanmaktadır. Bununla birlikte, kristal büyümesi sadece kinetik faktörler tarafından kontrol edildiğinden parçacık boyutu dağılımı kolayca kontrol edilememektedir. Birlikte çöktürme yönteminin mekanizması iki aşamada gerçekleşir; ilk olarak, reaktan konsantrasyonu kritik süper doygunluğa yaklaştığında çekirdek oluşumu meydana gelir ve ikinci olarak çözünen maddelerin kristalin yüzeyine difüzyonu ile çekirdeklerin kademeli olarak büyümesiyle gerçekleşmektedir. Tek tip demir oksit nanoparçacıklarına sahip olmak için bahsedilen iki aşama ayırt edilmelidir. Kristal büyümesi meydana gelirken çekirdeklenme olmaması gerekir. Boyut, manyetik ve yüzey özelliklerini kontrol etmek için demir oksit nanoparçacıklarının üretiminde pek çok parametre değiştirilebilir. Demir oksit nanoparçacıklarının boyutu ve şekli, pH, iyonik şiddet, sıcaklık, tuz türleri (sülfatlar, nitratlar, klorürler veya asetatlar) ve Fe^{2+} / Fe^{3+} oranı ile ayarlanabilir (Ramimoghadam vd., 2014).

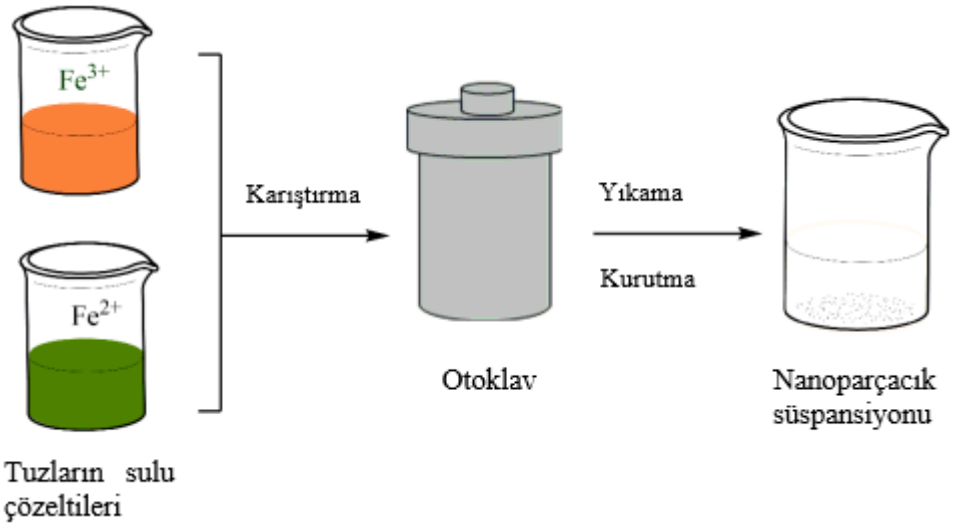
Mikroemülsiyon yöntemi

Mikroemülsiyon yönteminde, yüzey aktif madde molekülleri tek tabaka ile yağ ve suyun arayüz sınır alanında bulunabilir. Hidrofobik kuyruklu ve hidrofilik baş gruplarına sahip yüzey aktif madde molekülleri sırasıyla yağ fazı ve su fazı içinde çözülür. Metal tuzları ve farklı bileşenler su fazında karıştırılabilirken çeşitli olefinler (veya alkenler) ve hidrokarbonların kombinasyonu yağ fazında karıştırılabilir. Uyarlanmış biçim ve boyuta sahip demir oksit nanoparçacıklarının sentezi açısından mikroemülsiyon doğrudan ve ters yöntemler (sırasıyla su içinde dağıtılmış yağ, yağ/su ve yağ içinde dağıtılmış su, su/yağ) olarak kategorize edilebilir. Demir oksit nanoparçacıklarını hazırlamak için en yaygın

yüzey aktif maddeler sodyum dodesil sülfat (SDS), setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), bis (2-etilheksil) sülfoksisüksinat (AOT) ve polivinilpirolidon (PVP) vb. maddelerdir. Temel olarak mikroemülsiyon yöntemlerinin kullanılması, stabilite, bir yardımcı yüzey aktif madde ile uygun şekilde karıştırılması ve berraklık gibi avantajlara sahiptir (Yusefi vd., 2020).

Hidrotermal sentez yöntemi

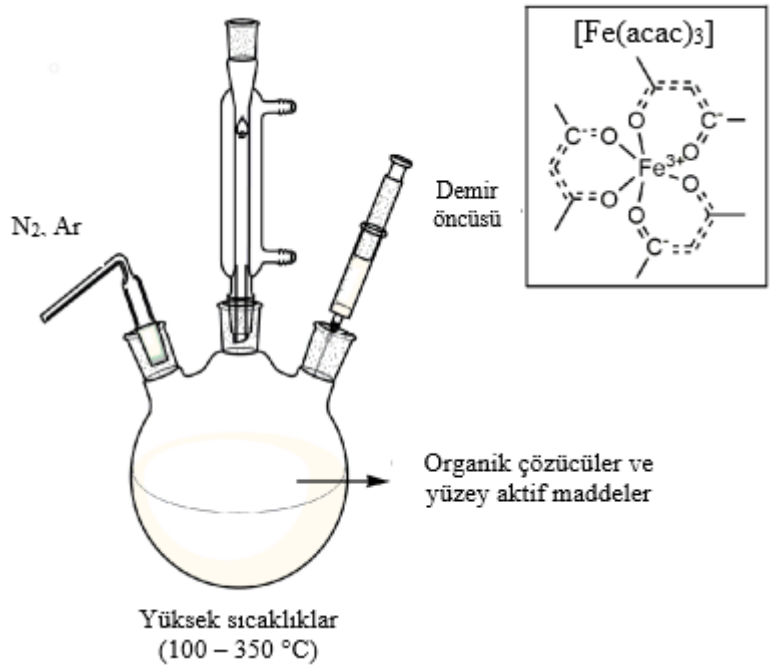
Bu çok yönlü yaklaşım, yüksek basınç / yüksek sıcaklık koşulları altında kontrollü morfolojilere sahip manyetit nanoyapıların sentezini içerir. Bu yöntemin temel avantajları, yüksek oranda kristalli ve düzgün boyutlu nanoparçacıklar elde etmek ve erime noktasında kararsız nanokristallerin üretilmesidir. Bu yöntem, 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar ve 1 ile 100 MPa arasındaki yüksek basınç altında sulu reaktiflerle dolu kapalı bir kap içinde gerçekleştirilen kimyasal reaksiyonla malzemenin sentezine karşılık gelmektedir. Genellikle zayıf kristalli NP'ler üreten düşük sıcaklıktaki birlikte çöktürme süreçleri ile karşılaştırıldığında, hidrotermal sentezle yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlı reaksiyon koşulları nedeniyle çok yüksek kristalliğe sahip manyetik nanomalzemeler elde edilebilir. Bu yöntemde, Şekil 2.16'da gösterildiği gibi, NP'lerin çekirdeklenmesi ve büyümesi kontrol etmeye elverişli koşullar altında bir otoklavda veya reaktörde gerçekleştirilir. Böylece, reaksiyon parametreleri (öncü tipi ve konsantrasyonu, öncünün solvente oranı, reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi) ayarlanarak istenilen şekil ve boyutta NP'ler hazırlanmaktadır (Bustamante-Torres vd., 2022).



Şekil 2.16. Hidrotermal sentez yönteminin şematik gösterimi (Bustamante-Torres vd., 2022)

Termal bozunma yöntemi

Birlikte çöktürme tekniğinin kullanılması hızlı parçacık hazırlamaya katkıda bulunur, ancak parçacık boyutu için kontrol edilememe ve NP'lerin boyut dağılımı gibi farklı sınırlamaları bulunmaktadır. Bununla birlikle, bu sınırlamaların üstesinden gelmek için demir oksit nanoparçacıkların sentezinde yüksek sıcaklıkta termal bozunma yöntemi kullanılmaktadır (Yusefi vd., 2020). Termal bozunma, dar boyut dağılımı ve yüksek kristal kalitesi ile manyetit parçacıklarının sentezlenmesi için kesin yöntemlerden biridir. Bununla birlikte, sentez işlemi çok yüksek sıcaklıklar ile tehlikeli ve pahalı reaktifler gerektirir. Bu yöntemde, manyetit NP'ler Şekil 2.17'de gösterildiği gibi, organometalik öncülerin yüksek sıcaklıklarda (100 – 350 °C) organik çözücüler ve yüzey aktif madde varlığında parçalanmasıyla oluşur.



Şekil 2.17. Manyetit sentezinde kullanılan yüksek sıcaklıkta termal bozunma yönteminin şematik gösterimi (Bustamante-Torres vd., 2022)

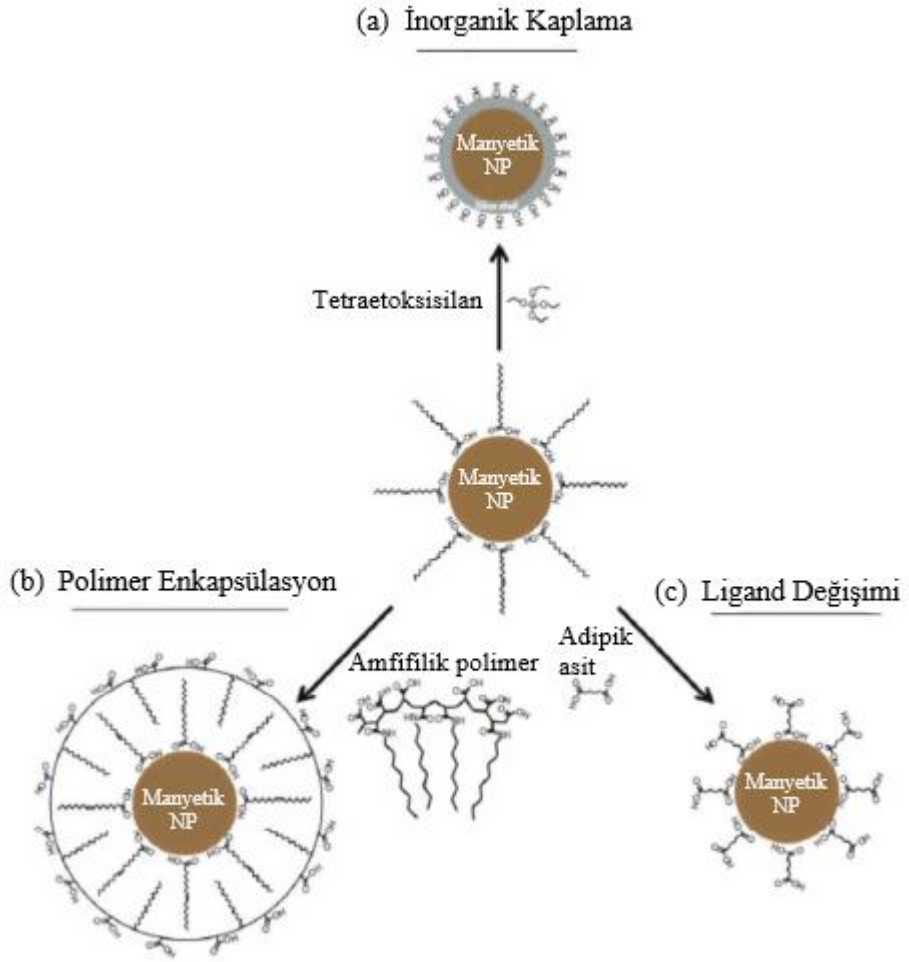
Sentez koşulları (organometalik öncülerin oranı, sıcaklık, zaman ve diğer parametreler gibi) parçacıkların boyutu ve morfolojisinde önemli bir rol oynamaktadır (Bustamante-Torres vd., 2022).

2.5.4. Demir oksit nanoparçacıkların kullanım alanları

Manyetik demir oksitler yaygın olarak seramik, boya ve porselende sentetik pigmentler olarak kullanılmaktadır. Manyetik kapsüller yaşamın birçok alanında ve ayrıca endüstrinin çeşitli dallarında çok önemli kullanım alanları bulmaktadır. Bu tür malzemeler malzeme biliminin hem temel çalışmaları hem de uygulamalarının her ikisi açısından da ilgi çekicidir. Hematit ve manyetit, doğal gazın kükürtten arındırılması ve yüksek sıcaklıkta su-gaz değiştirme reaksiyonu gibi bir dizi önemli reaksiyon için katalizör olarak kullanılmaktadır (Akbarzadeh vd., 2012). Atık su arıtımı gibi ekolojik uygulamalarda da kullanılan manyetik nanoparçacıklar, en önemli su kirleticilerden olan boyarmaddeler, ağır metaller gibi sanayi atıklarının sudan uzaklaştırılması için son dönemlerde oldukça tercih edilen malzemeler olmuştur (Liu vd., 2019).

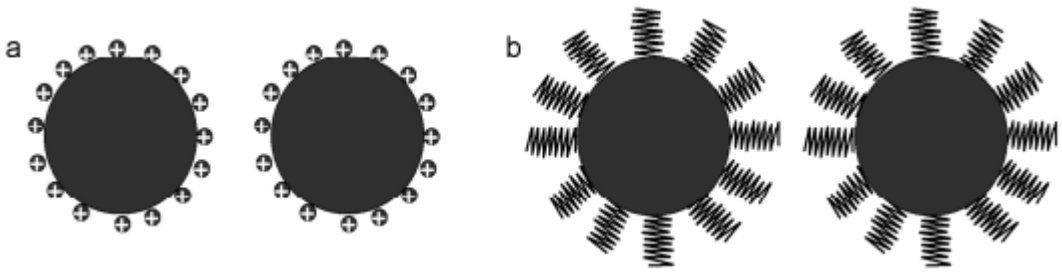
2.5.5. Demir oksit nanoparçacıkların yüzey modifikasyonu

Saf Fe_3O_4 nanoparçacıkları hava oksidasyonuna oldukça duyarlıdır ve topaklanma eğilimindedir. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının daha yaygın olarak kullanılabilmesi için sentez süreçleri sırasında veya sonrasında gerçekleştirilen koruma ve fonksiyonelleştirme süreçleri önemlidir. Bu süreçler arasında demir oksit nanoparçacıklarının organik ve inorganik bileşiklerle kaplanması, aktif karbon ile fiziksel ve kimyasal olarak birleştirilmesi ya da polimer kompozitlere gömülmesi gibi teknikler yer almaktadır. Genel olarak, hidrofobik NP'leri modifiye etmek ve bunları Şekil 2.18'de gösterildiği gibi sulu biyolojik tamponlarda çözünür hale getirmek için üç yol vardır.



Şekil 2.18. Manyetik nanoparçacıkların üç farklı yüzey modifikasyonu (NP: nanoparçacık) (Kharisov vd., 2014)

Manyetik NP yüzey modifikasyonu için inorganik kaplama, tipik olarak silika veya altından oluşan inorganik bir kabuğun NP yüzeyinde çöktürülmesi ve reaksiyonu veya önceden oluşturulmuş kolloid NP yüzeyi üzerinde birikmesi ile üretilmesidir. Doğal hidrofobik ligandların manyetik nanoparçacık yüzeyinde tutulduğu alternatif bir çözündürme stratejisi olan polimer enkapsülasyon, amfifilik polimerlerin nanoparçacık üzerine adsorpsiyonu yoluyla gerçekleştirilir. Ligand değişiminde ise hidrofobik yüzey ligandlarının manyetik NP yüzeyine bağlanan baş grupları ile sulu çözücü ile etkileşime giren hidrofilik kuyrukları içeren ligandlar arasında ligand değişimi gerçekleşir. MNP'lerin yağda çözünür tipten suda çözünür tipe dönüştürülmesi için, ligand değişim reaksiyonu ana fonksiyonelleştirme yaklaşımıdır. Bu iki genel yüzey modifikasyon stratejisi, karboksil asitler ve aminler gibi suda çözünen gruplar sunar ve istenilen biyomoleküller üzerinde uygun fonksiyonel gruplarla kovalent konjugasyon yapabilir. Manyetik nanoparçacıkların stabilizasyonu, iki itme kuvvetinden biri veya her ikisiyle elde edilebilir: elektrostatik ve sterik itme. Bu kuvvetlerin gücünü kontrol etmek, parçacıkları iyi bir kararlılıkta hazırlamak için anahtar bir parametredir. Sterik kuvveti tahmin etmek ve ölçmek zordur. Elektrostatik itme, zeta potansiyeline çok yakın olabilen difüzyon potansiyeli ve esas olarak çözeltinin iyonik kuvvetine ve pH'ına bağlı olan Debye-Huckel uzunluğu ile takip edilebilir. Şekil 2.19'da manyetik nanoparçacıklar için ana stabilizasyon türleri gösterilmektedir (Kharisov vd., 2014).



Şekil 2.19. (a) Elektrostatik katman tarafından, (b) sterik itme ile stabilize edilmiş parçacıklar (Kharisov vd., 2014)

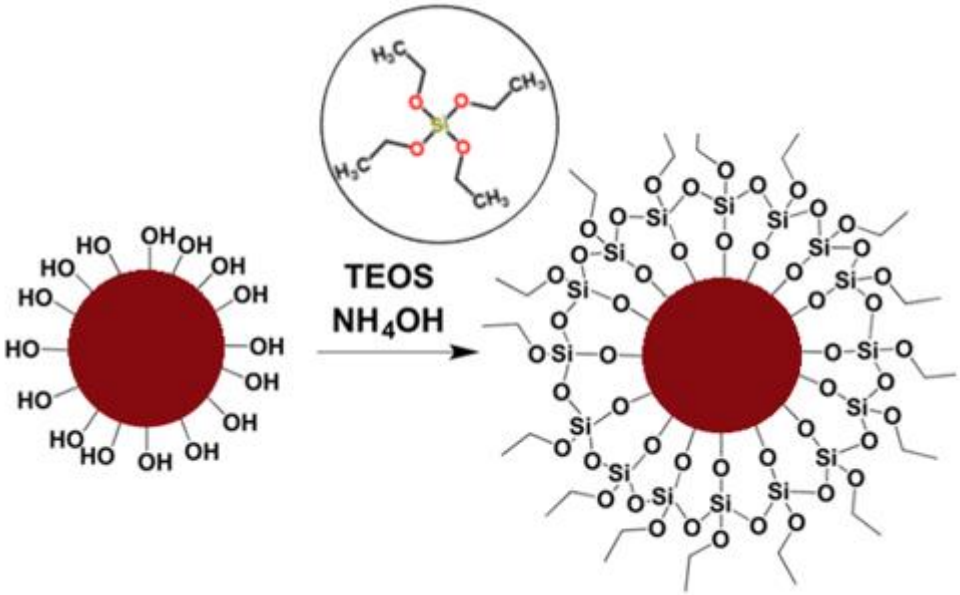
Manyetik nanoparçacıkları koruyucu bir kabukla kaplamak sadece onları bozunmaya karşı korumakla kalmaz, aynı zamanda katalitik olarak aktif türler, çeşitli ilaçlar, spesifik bağlanma bölgeleri veya diğer fonksiyonel gruplar gibi spesifik bileşenlerle daha fazla fonksiyonelleştirmeye imkân tanır. Bu fonksiyonelleştirilmiş manyetik nanoparçacıkların dış bir manyetik alan vasıtasıyla kolay ayrılması ve kontrolü, hareketsizleştirilmiş enzim

süreçlerinde ve manyetik olarak kontrol edilebilir biyo-elektrokatalitik sistemlerin yapımında katalizör olarak uygulanmalarını sağlamaktadır. Demir oksit nanoparçacıklarının yüzeyine silika kaplamanın topaklanmayı önlediği ve kimyasal kararlıklarını iyileştirmeye yardımcı oldukları bilinmektedir. Demir oksit nanoparçacıklarının bir başka avantajı, yüzey silanol gruplarının belirli ligandlara kovalent olarak bağlanmak için çeşitli birleştirme ajanları ile modifiye edilebilmesidir. Son olarak, en önemlisi silika tabakasının biyolojik sistemlere kimyasal olarak dost bir yüzeye sahip manyetik nanoparçacıklar sağlamasıdır (Andrade vd., 2009).

SiO_2 modifikasyonu

Nano-SiO_2, yüksek saflıkta amorf silika tuzundan oluşan beyaz yumuşak bir tozdur. Küçük parçacık boyutu nedeni ile nano-SiO_2, geniş spesifik yüzey alanı, güçlü yüzey adsorpsiyonu, yüksek yüzey enerjisi, yüksek kimyasal saflık ve iyi dağılım avantajlarına sahiptir. Nano-silika, benzersiz özellikleri nedeniyle tıp, fizik, kimya ve biyoloji vb. diğer alanlarda yeri dolduramayacak kadar önemli bir rol oynamaktadır. Nano-SiO_2 hidrofiliklik derecesine göre, hidrofilik nano-SiO_2 ve hidrofobik nano-SiO_2'ye ayrılabilir (Zhuang & Chen, 2019).

Silika nanoparçacıklarının sentezi için mikroemülsiyon işleme, kimyasal buhar biriktirme, yanma sentezi, hidrotermal teknikler, plazma sentezi, sol-jel işleme vb. çeşitli yöntemler kullanılır. Sentez yönteminden bağımsız olarak, ana odak parçacık boyutunu, parçacık yüzey reaktivitesini ve morfolojisini kontrol etmektir. Silika nanoparçacıklarını sentezlemek için en yaygın işlem, metal alkoksitin eşzamanlı hidrolizini ve yoğunlaşma reaksiyonunu içeren sol-jel tekniğidir (Dubey vd., 2015). Fe_3O_4 nanoparçacıkların silika ile kaplanmasının şematik gösterimi Şekil 2.20'de verilmektedir.



Şekil 2.20. Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıkların silika ile kaplanması (Abu-Reziq, 2006)

Silika, suda çözünürlük ve biyouyumluluk açısından manyetik nanoparçacıklar için bir kaplama kabuğu olarak önemli avantajlar sunabilir. Dış silika fazı ayrıca farklı biyomedikal uygulamalarda kullanım için biyomolekülleri bağlamak için fonksiyonel gruplarla özelleştirilebilir. Silika parçacıkları ile kaplamak nanoparçacıkların dağılabilirliğini büyük ölçüde iyileştirir, bununla birlikte kalın tabaka ile kaplandığında malzemenin genellikle manyetik özelliklerini düşürdüğü gösterilmiştir. Silika kaplı manyetit nanoparçacıkların, kaplanmamış olanlarla kıyaslandığında asidik bir ortamda mükemmel bir stabilite sağladığı da gözlenmiştir. Manyetit nanoparçacıkların hava oksidasyonuna çok duyarlı olduğu iyi bilinmektedir. Manyetit nanoparçacıkların bir hava ortamında ısıtılması ile nanoparçacıklar maghemite dönüşebilir ve büyük olasılıkla hematite oksitlemeye devam edebilir. Maghemit, manyetit ile aynı kristal yapıya, yani spinel ferrit yapıya sahiptir. Yığın haldeki maghemit oda sıcaklığında ferrimanyetik özelliklere sahipken, hematit antiferromanyetiktir. Lazer ışınlaması altında, ışığın termal etkisi manyetitin maghemite ve son olarak hematite dönüşmesini indükleyebilir. Manyetit nanoparçacıkları olası hava oksidasyonundan korumak için tipik olarak silika gibi inert bir malzeme ile kaplanırlar. Manyetit nanoparçacıkların üzerinde silika kaplamanın çeşitli avantajları vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir:

i. Manyetik nanoparçacıkların sıvı ortamda dağılmasını destekleyen ve onları asidik ortamda çözünmekten koruyan manyetik nanoparçacıklar arasındaki manyetik dipolar çekimi eler.
ii. Bolca bulunan silanol grupların varlığından dolayı çeşitli fonksiyonel gruplarla işlevselleştirilebilir.
iii. Biyolojik sistemlerde manyetik nanoparçacıklar için inert bir tabaka sağlar.

Bu nedenleri ile kimyasal kararlılığa ek olarak, ısıtma koşulları altında manyetit ve silika kaplı manyetit nanoparçacıkların termal kararlılığının da araştırılması önemlidir (Fajaroh vd., 2013).

2.5.6. Demir oksit nanoparçacıkların fonksiyonelleştirilmesi

Nanoparçacıkların özellikleri, daha büyük ölçekte aynı kimyasal bileşime sahip maddelerin özelliklerinden farklıdır. Bu nedenle nanoparçacıklar üzerine araştırmalar hızla artmakta ve çok sayıda uygulama beklenmektedir. Bazı nanomalzemeler mükemmel fiziksel ve kimyasal yığın özelliklerine sahip olmalarına rağmen, belirli uygulamalar için uygun yüzey özelliklerine sahip değildirler. Bunun sonucunda, bu tür malzemelerin yüzeylerini değiştirmek gerekli olabilir. Uygun organik grupları yüzey atomlarına eklemek bunu sağlamanın en yaygın yoludur.

Yüzey modifikasyonu, ilk olarak nanoparçacıkları topaklanmaya karşı stabilize edebilir, ikinci olarak onları başka bir faz ile uyumlu hale getirebilir. Örneğin, uygun gruplar eklendiğinde metal parçacıklar suda çözünür hale getirilebilir. Diğer bir örnek, organik polimerlerle modifiye edilmiş inorganik nano boyutlu dolgu maddelerinin kullanılmasıdır. Modifikasyon, iki faz arasındaki homojenlik ve uyumluluk problemlerini önleyebilir ve böylece kompozitin mekanik özelliklerini iyileştirebilir. Nanoparçacıkların fonksiyonelleştirilmesinde ilk olarak parçacıkların başka bir faz ile uyumlu hale getirilmesi gerekmektedir. Basit organik gruplar nanoparçacıkları topaklaşmaya karşı korumada yeterli olmakla birlikte, özellikle organik fonksiyonel gruplar, diğer nanoparçacıklarla, diğer yüzeylerle veya diğer katılarla kısıtlı etkileşimine izin verebilir. Bahsedilen olasılıklar sinerjistiktir. Örneğin, yüzey işlevselliği nanoparçacıkları topaklaşmaya karşı korur ayrıca kendi kendine organize olmalarını sağlamada da gerekli olabilir. Metal veya metaloid kloro veya alkoksi türevleri aracılığıyla metal veya metal

oksit nanoparçacıklarının modifikasyonu, nanoparçacık yüzeyinin bir oksit film tarafından kaplanmasına yol açar ve yüzeyi korumak veya yüzeyin asitliğini kontrol etmek için kullanılır. Örneğin bir SiO_2 yüzeyinin titanya ile modifiye edilmesi, parçacığın bazlığını arttırır, ancak bazı asidik bölgeleri korur. Benzer şekilde, bir silika yüzeyinin alümina tarafından kısmen kaplanması, yüzey -OH gruplarının yoğunluğunu değiştirmektedir (Neouze & Schubert, 2008).

Mezogözenekli yapının oluşumu

Mezogözenekli malzemeler (mezogözenekli moleküler elekler), 1992'de MCM-41'in ilk sentezinden bu yana olağanüstü yüksek yüzey alanı, düzgün ve iyi tanımlanmış gözenek topolojisi gibi benzersiz yapısal özellikleri nedeniyle bilimin birçok öncü alanında yaygın ilgi görmüştür. Mezogözenekli moleküler elekler, iyi hidrotermal ve termal stabiliteye sahiptir. Moleküler eleğin gözenek boyutu homojen, gözenek boyut dağılımı dar ve düzenli gözenek yapısına sahiptir (Zhai, 2012). Mezogözenekli malzemeler, 2 ile 50 nm arasında değişen gözenek boyutlarına sahip malzemelerdir. MCM, HMS, KIT, SBA vb. gibi mezogözenekli silika uygulamaları, ayarlanabilir gözenek boyutları, monodispersiteleri ve değiştirilebilir yüzeyleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Aliyan vd., 2013).

İyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin yardımıyla bu malzemelerin sentezi için supramoleküler şablonlama yaklaşımı, metal oksitler, sülfürler, fosfatlar, metal bağlantılı ve metal birleştirilmiş moleküler eleklerden oluşan mezogözenekli malzemeleri hazırlamak için genişletilmiştir. Bu malzemeler adsorpsiyon, optoelektronik, manyetik algılama teknolojisi, fotovoltaik kataliz ve benzeri alanlarda verimli bir şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda Ti-MCM-41 ve Tİ-MCM-48 gibi çeşitli mezogözenekli titanyum silikatlar sentezlenmiştir ve bunlar oksidant olarak peroksitlerin varlığında bir dizi sıvı faz kısmi oksidasyon reaksiyonlarında dikkate değer katalitik aktivite sergilemiştir. Ti^{4+} iyonunun silikat çerçevesinde Si^{4+}'e izomorf olarak ikame ettiği mezogözenekli titanyum silikat hem akademik hem de endüstriyel açıdan büyük ilgi görmektedir. Bununla birlikte, her iki alkoksit öncüsünün farklı hidroliz oranları nedeniyle, silikon ve titanyum alkoksit öncülerinin birlikte yoğunlaştırılması yoluyla şablon olarak amfifilik tri-blok kopolimer kullanılarak titanyumu asidik ortam altında silikat yapısına dâhil etmek çok zordur. Das vd., (2010), amfifilik tri-blok kopolimer

varlığında titanyumun sulu asidik ortam altında aşılama tekniğiyle silikat yapısına dâhil ettiğini bildirmiştir. Katalitik olarak aktif Ti-SBA-15'in doğrudan hazırlanmasına ilişkin bazı çalışmalar olmasına rağmen, halen büyük bir zorluk olmaya devam etmektedir.

Hem katyonik hem de anyonik yüzey aktif maddeler, alkali koşullarda nispeten ince duvarlı düzenli mezogözenekli titanyum silikatları hazırlamak için sıklıkla kullanılır. Diğer bir yandan, iyonik olmayan amfifilik blok kopolimerler, daha büyük gözenek boyutu, daha kalın duvar (3-6 nm) ve üstün hidrotermal stabiliteye sahip mezoyapıların oluşumunu yönlendirmek için asidik ortamda sıklıkla kullanılır. Bu nedenle, pH optimizasyonu, ortamın iyonik gücü ve amfifilik yüzey aktif madde varlığında sentez jeline titanyum kaynağı ekleme modunun optimizasyonu yoluyla bu sorunu çözmek için yeni bir sentetik protokol geliştirmek istenmektedir. Blok kopolimer ve inorganik öncünün sulu asidik ortamda hidrojen bağı yoluyla bağlanması sentezin başarısı için anahtar adımdır. Bu bağlamda mezogözenekli malzemeler daha yüksek adsorpsiyon ile boya giderimi gösterir. Yapılan bir çalışmada, mezogözenekli silikat yapıya çok az miktarda titanyum türünün eklenmesinin, sadece silisyumlu SBA-15'e kıyasla çok daha yüksek yüzey alanı elde edilebileceği rapor edilmiştir (Das vd., 2010).

Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, son zamanlarda malzeme bilimi ve seramik mühendisliği alanlarında yaygın olarak kullanılan kimyasal bir tekniktir. Bu yöntem, temel olarak ayrı parçacıkların veya ağ polimerlerin bütünleşmiş bir ağı (veya jeli) için öncü işlevi gören kimyasal bir çözeltiden başlayarak malzemelerin (tipik olarak bir metal oksit) sentezi için kullanılır.

Tipik öncüler, çeşitli hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonlarına giren metal alkoksitler ve metal klorürlerdir. Bir metal oksit oluşumu, metal merkezlerin okso (M-O-M) veya hidrokso (M-OH-M) köprüleriyle bağlanmasını ve çözeltide metal-okso veya metal-hidrokso polimerlerinin üretilmesini içerir. Böylece sol, morfolojileri ayrı parçacıklardan sürekli polimer ağlarına kadar değişen hem sıvı hem de katı fazlar içeren jel benzeri iki fazlı sistemin oluşumuna doğru gelişir. Sol-jel yaklaşımı, ürünün kimyasal bileşimini hassas bir şekilde kontrol eden ucuz ve düşük sıcaklıklı bir tekniktir. Organik boyalar ve nadir toprak elementler, sol içine dâhil edilebilir ve son üründe homojen bir

şekilde dağıtılabilir. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan malzemelerin optik, elektronik, enerji, uzay, biyo-sensörler, tıp, reaktif malzeme ve ayırma teknolojisinde çeşitli uygulamaları vardır.

Sol-jel işleminin avantajları aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

1. Hammaddelerden daha iyi homojenlik,
2. Hammaddelerden daha iyi saflık,
3. Daha düşük hazırlık sıcaklığı,
4. Çok bileşenli sistemler için iyi karıştırma,
5. Parçacık boyutu, şekil ve özelliklerinin etkin kontrolü,
6. Jelin özelliklerinden kaynaklanan daha iyi özellikli ürünlerin elde edilmesi,
7. Film gibi özel ürünlerin oluşturulması,
8. Normal cam oluşumu aralığı dışında yeni kristal olmayan katıların oluşturulması,
9. Hibrit organik-inorganik malzemeler oluşturma olasılığı aracılığıyla kromatografik seçiciliğin ince ayarı,
10. Sol-jel öncüsü ve diğer yapı taşlarının uygun seçimi yoluyla malzeme yapısını ve özelliğini tasarlama imkânı,
11. Gelişmiş sabit faz kararlılığı ve yüksek performans olasılığıdır (Tseng vd., 2010).

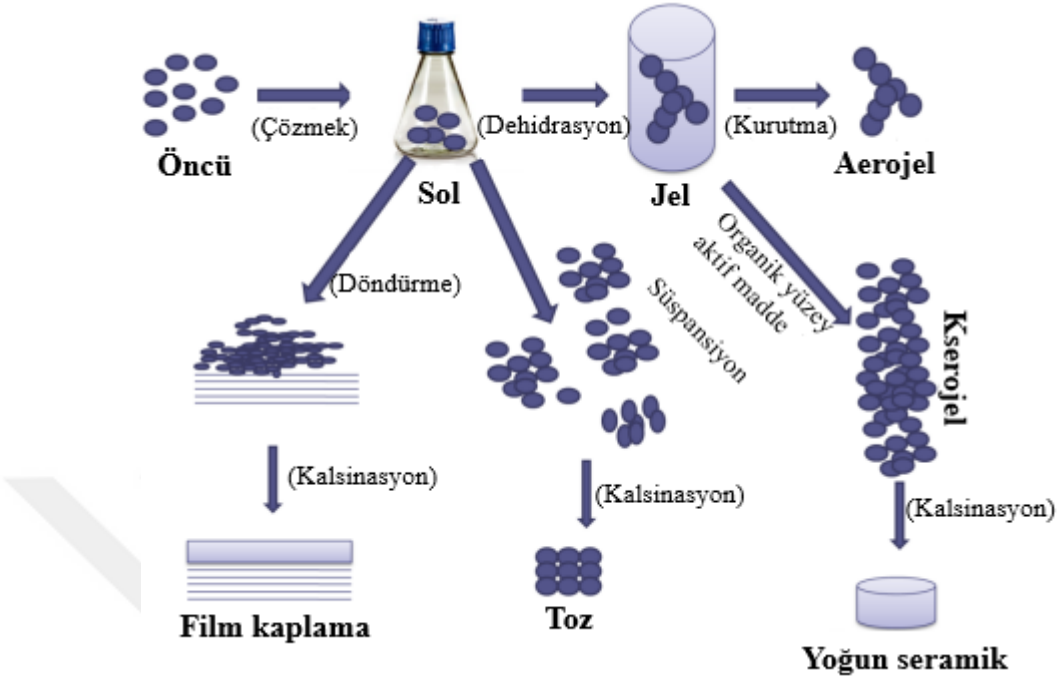
Metal alkoksitlerin ($M(OR)_x$) hidrolizi ve kondenzasyonuna dayanan sol-jel tekniğinde yer alan reaksiyonlar aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

$$MOR + H_2O \longrightarrow MOH + ROH \text{ (Hidroliz)} \quad (2.26)$$

$$MOH + ROM \longrightarrow M\text{-}O\text{-}M + ROH \text{ (Yoğunlaşma)} \quad (2.27)$$

Alkoksit olmayan durumda $TiCl_4$ gibi inorganik tuzlar başlangıç malzemesi olarak kullanılır. Titanyum dioksit gibi bir oksiti üretmek için inorganik anyonun çıkarılması gerekir. Bununla birlikte, halojenürler genellikle son oksit materyalinde kalır ve çıkarılması zordur (Tripathi vd., 2015).

Sol- jel sürecinin şematik gösterimi Şekil 2.21'deki gibidir.



Şekil 2.21. Nanomalzemelerin sol-jel sentezi sürecinin şematik gösterimi (Tripathi vd., 2015)

2.6. Boyarmadde ve Özellikleri

Cisimleri (kumaş, elyaf, vb.) renkli hale getirmek için kullanılan maddelere boyarmadde denir. Fakat tüm renk veren ya da renkli olan her madde boyarmadde değildir. Çoğunlukla süspansiyonlar veya çözeltiler halinde farklı tür boyama teknikleri ile uygulanırlar. Tüm boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyarmaddeler genellikle, cismin yüzeyi ile fiziksel veya kimyasal etkileşime girerek birleşirler. Boyarmaddeler rengi oluşturan kromofor ve boyanın kumaş yüzeyine bağlanmasını sağlayan fonksiyonel gruptan oluşan maddelerdir. 1876'da kromofor ve oksokrom gruplarına ait ilk kez renk teorisi bulunmuştur. Kromofor, renk oluşturan anlamına gelen doymamış gruplardır. Oksokrom ise, renk arttırıcı grup olarak tanımlanır. Bu iki grubu da taşıyan maddeler ise kromojen olarak bilinir. Renk oluşturan kromofor gruplar aşağıdaki Çizelge 2.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Renk oluşturucu kromofor gruplar. Moleküller görünür bölgede (λ = 400-750 nm) ışığın absorplanması ile göze renkli görünürler (Başer & İnancı, 1990)

Kromofor Gruplar	İçerdikleri Gruplar
Nitrozo grubu	-NO
Nitro grubu	$-NO_2$
Azo grubu	-N=N-
Etilen grubu	=C=C=
Karbonil grubu	=C=O
Karbamino (Karbon-azot grubu)	=C=NH ve -CH=N-
Tiyokarbonil (Kükürt grubu)	=C=S ve ≡C-S-S-

2.6.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

1-) Boyarmaddelerin suda çözünürlüklerine göre sınıflandırılması: Boyarmaddeler suda çözünürlüklerine göre suda çözünen ve suda çözünmeyen boyarmaddeler olmak üzere iki grupta incelenir.

(a) Suda çözünen boyarmaddeler: Yapısında en az bir adet tuz oluşturabilecek gruba sahip boyarmaddeler suda çözünebilme özelliği gösterir. Bu maddeler üç grupta incelenir.

i-Anyonik suda çözünen boyarmaddeler, ii- katyonik suda çözünen boyarmaddeler ve iii-zwitter iyon karakterli boyarmaddeler.

(b) Suda çözünmeyen boyarmaddeler: Kullanım alanlarına göre suda çözünmeyen boyarmaddeler altı farklı sınıfta incelenir.

i-Substratta çözünen boyarmaddeler, ii- organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler, iii-geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler, iv- polikondenzasyon boyarmaddeleri, v- elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler ve vi- pigmentler.

2-) Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması:

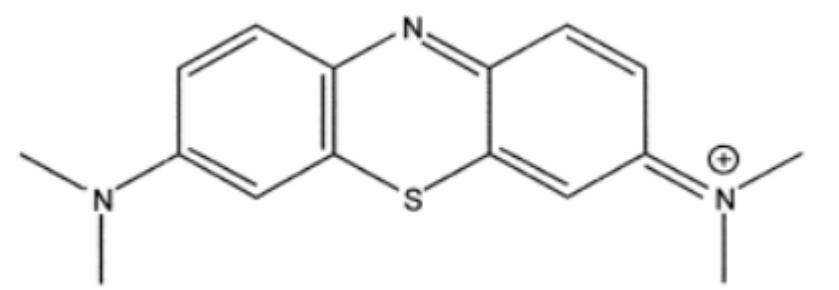
(a) Bazik (katyonik) boyarmaddeler, (b) asidik (anyonik) boyarmaddeler, (c) direkt boyarmaddeler (substantif boyarmaddeler), (d) mordan boyarmaddeler, (e) reaktif boyarmaddeler, (f) küpe boyarmaddeler, (g) inkişaf boyarmaddeler, (h) metal kompleks boyarmaddeler, (i) dispersiyon boyarmaddeler ve (j) pigment boyarmaddeler.

3-) Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması:

(a) Azo boyarmaddeler, (b) nitro ve nitrozo boyarmaddeler, (c) polimetin boyarmaddeler, (d) arilmetan boyarmaddeler, (e) azo annulen boyarmaddeler, (f) karbonil boyarmaddeler, (g) kükürt boyarmaddeler olmak üzere yedi gruba ayrılır (Başer & İnancı, 1990)

2.6.2. Katyonik boyarmadde metilen mavisi

Katyonik bir boya olan metilen mavisi (MM), kategorisindeki diğer tüm boyalar arasında renklendirmede en çok kullanılan boyarmaddedir. MM'nin kimyasal formülü $C_{16}H_{18}CIN_3S.3H_2O$, mol kütlesi 373,9 g/mol, türü bazik, suda çözünebilir, çözelti pH'ı 6,5, dalga boyu ise 668 nm olan, koyu yeşil renkli toz bir kristal ve kokusu olmayan bir boyarmaddedir. MM'nin açık kimyasal formülü Şekil 2.22'de gösterilmiştir (Tan vd., 2008).



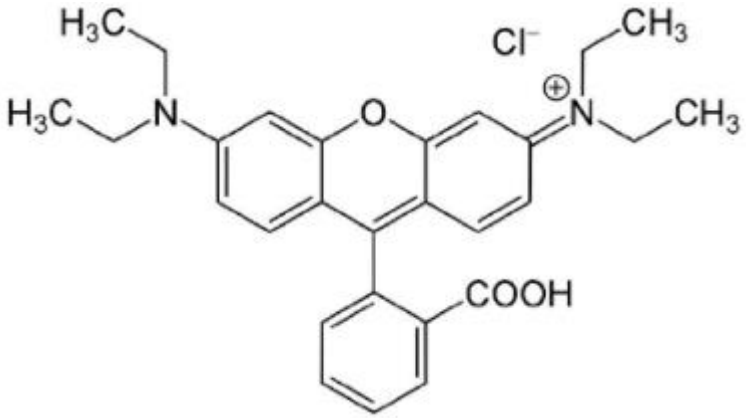
Şekil 2.22. MM boyarmaddesinin açık kimyasal formülü (Tan vd., 2008)

MM, tekstil, deri, kâğıt, plastik vb. endüstrilerin boya atıklarında, su kirletici tür olarak sıklıkla bulunur. Bu sebepten dolayı bu boyarmaddenin arıtılması ve sudan güvenli bir şekilde uzaklaştırılması ve ardından tamamen çıkarılması gereklidir (Ravikumar vd., 2005). MM'nin sudan uzaklaştırılmasının hayati nedenleri ise, MM göz yanıklarına neden olabilir, yutulduğunda mide bulantısı, kusma, ishal semptomları ve gastrointestinal sistemde tahrişe neden olabilir. Ayrıca solunması halinde methemoglobinemi, siyanoz, konvülsiyon (kasılma hastalığı) ve dispneye (nefes darlığı) neden olabilir. Bu nedenle, bu tür boyaları içeren atık suların arıtılması, alıcı sular üzerindeki zararlı etkilerinden dolayı hayati bir öneme sahiptir (Tan vd., 2008).

2.6.3. Katyonik boyarmadde rodamin B

Tekstil endüstrisinde, rodamin B (RB), kumaş boyama, mikroskobik yapısal testler için floresan işaretleyiciler, ışığa duyarlaştırıcılar ve gıda işleme dâhil lazer boyalar gibi bir dizi uygulamalarda yaygın olarak kullanılan suda çözünen katyonik bir boyarmaddedir. Kanserojen olarak sınıflandırıldığından, gıda işlemede on yıl önce kullanılması yasaklanmıştır. Aynı zamanda çok yönlülüğü nedeni ile biyomedikal araştırmalarda popüler bir biyolojik boyadır. Bununla birlikte, endüstrileşme ve yasa dışı çevreye salınımı nedeniyle, RB, besin zincirine giren su kütlelerinde balık ve diğer gıda türlerine bulaşması yoluyla insanlar ve yaban hayatı için ciddi sağlık riskleri oluşturur. RB'nin çözünmüş formu, bütanol, etanol ve su gibi bazı çözücülerde ekstrakte edilebilir. Mol kütlesi 479,2 g/mol'dür. RB'nin açık/floresan formu ve kapalı/floresan olmayan spirolaktam formunun her ikisi de birbiriyle dengede bulunur. Asidik bir ortamda açık form tercih edilirken, bazik bir ortamda kapalı form renksiz kalır. Yüksek sıcaklıklarda, RB'nin floresan yoğunluğu azalır. RB üretimi, amino ve amino grupları içeren ksanten bileşiklerinin, bir glikozidik bağ oluşturmak üzere iki birimi birbirine bağlayan bir işlem yoluyla modifiye edilmesini içerir (Al-Buriahi vd., 2022).

RB'nin IUPAC adı, N-[9-ortokarboksifenil)-6(dietilamino)-H-ksanten-3-ylidene] dietil amonyum klorür olarak bilinir, temel bir kırmızı boyadır ve suda son derece çözünürdür. RB ksanten sınıfı boyarmaddedir. RB, 554 nm'de (λ_{max}) maksimum dalga boyuna sahiptir. RB boya ailesi, en eski ve en yaygın kullanılan sentetik boyalar arasında yer almakta ve çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. RB, (Şekil 2.23)'te gösterilen kimyasal yapısı ile ksanten sınıfının en çevre dostu temel boyaları arasındadır. RB, tükenmez kalemler, boyalar, deri, boya lazerleri, karbon levhalar, damga pedleri, krakerler ve havai fişeklerin yapımı için kullanılır. RB boyası, hayvanlarda ve insanlarda gelişimsel ve simülasyon toksisitesi ile solunum yolu enfeksiyonu, cilt, gastrointestinal sistem tahrişi ve göz enfeksiyonuna neden olan kanserojen ve nörotoksik bir boya olarak sınıflandırılmaktadır. RB'nin yaygın kullanımı sonucu solunum ve yutmada toksisiteye, karaciğer ve tiroid hasarına, göz ve cilt tahrişlerine neden olur. RB, ışık geçirimini engelleyerek sudaki yaşam için bir tehdit oluşturur ve fotosentezin azalmasına neden olur (Al-Gheethi vd., 2022).



Şekil 2.23. RB boyarmaddesinin açık kimyasal formülü (Al-Gheethi vd., 2022)

2.6.4. Boyarmaddelerin UV fotokatalitik bozunması

Sulu TiO_2 süspansiyonu bant boşluğu enerjisinden (3,2 eV) daha büyük ışık enerjisiyle ışınlandığında iletkenlik bandı elektronlarının (e^-) ve değerlik bant boşluklarının (h^+) üretildiği iyi bilinmektedir. Fotojenere elektronlar boyayı indirgeyebilir veya Ti (III) yüzeyinde adsorbe edilen veya suda çözünen O_2 gibi elektron alıcılarıyla reaksiyona girerek onu süperoksit radikal anyonuna ($^{\bullet}O_2^-$'ye) indirgeyebilir. Fotojenere edilmiş boşluklar organik molekülü R^+ oluşturmak için yükseltgeyebilir veya OH^- veya H_2O ile reaksiyona girerek onları $^{\bullet}OH$ radikallerine yükseltgeyebilir. Diğer yüksek derecede yükseltgen türler (peroksit radikalleri) ile, boyaların organik substratların heterojen TiO_2 foto-dekompozisyonundan sorumlu oldukları rapor edilmiştir. Buna göre boyaların bozunmasına neden olan yarıiletken (TiO_2) yüzeyindeki ilgili reaksiyonlar aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$TiO_2 + h\nu\,(UV) \longrightarrow TiO_2\,(e_{iB}^- + h_{DB}^+) \quad (2.28)$$

$$TiO_2\,(h_{DB}^+) + H_2O \longrightarrow TiO_2 + H^+ + {}^{\bullet}OH \quad (2.29)$$

$$TiO_2\,(h_{DB}^+) + OH^- \longrightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}OH \quad (2.30)$$

$$TiO_2\,(e_{iB}^-) + O_2 \longrightarrow TiO_2 + {}^{\bullet}O_2^- \quad (2.31)$$

$${}^{\bullet}O_2^- + H^+ \longrightarrow {}^{\bullet}HO_2 \quad (2.32)$$

$$\text{Boya} + {}^{\bullet}OH \longrightarrow \text{Bozulan ürünler} \quad (2.33)$$

$$\text{Boya} + h_{DB}^+ \longrightarrow \text{Yükseltgenen ürünler} \quad (2.34)$$

$$\text{Boya} + e_{iB}^{-} \longrightarrow \text{İndirgenen ürünler} \quad (2.35)$$

Ortaya çıkan $^{\bullet}OH$ radikali, çok güçlü bir oksitleyici ajandır ve azo boyaların çoğunu mineral son ürünlere oksitleyebilir. Hidroksil radikallerine karşı reaktif olmayan substratlar, yarıiletken değerlik bandı kenar pozisyonundan yüksek oranda etkilenen bozunma oranları ile TiO_2 fotokatalizörü kullanılarak bozunur. Heterojen fotokatalizde indirgeyici yolların (Eşitlik (2.35)) rolü, birkaç boyanın bozunmasında da öngörülmüştür. Ancak, bu oksidasyondan çok küçük bir ölçüdedir.

Görünür ışık ile uyarmada ($\lambda > 420$ nm) ışığa duyarlı hale getirilmiş yükseltgenme (ışık destekli bozunma olarak da adlandırılır) mekanizması, UV ışık ışınlaması altında belirtilen yoldan farklıdır. İlk durumda mekanizma, adsorbe edilen boyanın uyarılmasının görünür ışık ile uygun singlet (tekli) veya triplet (üçlü) hallerinde gerçekleştiğini, ardından uyarılmış boya molekülünden TiO_2 fotokatalizörün iletkenlik bandına elektron geçişinin gerçekleştiğini, boyanın ise dönüştürüldüğünü öne sürer. Aşağıdaki gibi ürünler vermek üzere bozunmaya uğrayan katyonik boya ($Boya^{\bullet +}$) radikalleri aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir.

$$\text{Boya} + h\nu\,(\text{VIS}) \longrightarrow {}^{1}\text{Boya}^{*} \text{ veya } {}^{3}\text{Boya}^{*} \quad (2.36)$$

$${}^{1}\text{Boya}^{*} \text{ veya } {}^{3}\text{Boya}^{*} + TiO_2 \longrightarrow \text{Boya}^{\bullet +} + TiO_2\,(e_{iB}^{-}) \quad (2.37)$$

$$TiO_2\,(e_{iB}^{-}) + O_2 \longrightarrow {}^{\bullet}O_2^{-} + TiO_2 \quad (2.38)$$

$$\text{Boya}^{\bullet +} \longrightarrow \text{Bozulan ürünler} \quad (2.39)$$

Katyonik boya radikalleri, Eşitlik (2.40) ve (2.41) yoluyla oksidasyona uğrayan hidroksil iyonları ile kolayca reaksiyona girer ve sonucunda CO_2'ye yol açan ara ürünler oluşturmak için $^{\bullet}O_2^{-}$, $^{\bullet}HO_2$ veya $^{\bullet}HO$ türleri ile etkili bir şekilde etkileşime girer (Eşitlik (2.42) – (2.46)) (Konstantinou & Albanis, 2004).

$$\text{Boya}^{\bullet +} + OH^{-} \longrightarrow \text{Boya} + {}^{\bullet}HO \quad (2.40)$$

$$\text{Boya} + 2\,{}^{\bullet}HO \longrightarrow H_2O + \text{oksidasyon ürünler} \quad (2.41)$$

$${}^{\bullet}O_2^{-} + H^{+} \longrightarrow {}^{\bullet}HO_2 \quad (2.42)$$

$${}^{\bullet}HO_2 + H^{+} + TiO_2\,(e_{iB}^{-}) \longrightarrow H_2O_2 + TiO_2 \quad (2.43)$$

$$H_2O_2 + TiO_2 (e_{iB}^-) \longrightarrow {}^{\bullet}HO + HO^- + TiO_2 \quad (2.44)$$

$$Boya^{\bullet +} + {}^{\bullet}O_2^- \longrightarrow DO_2 \longrightarrow \text{bozulan ürünler} \quad (2.45)$$

$$Boya^{\bullet +} + {}^{\bullet}HO_2 \text{ (veya } {}^{\bullet}HO) \longrightarrow \text{bozulan ürünler} \quad (2.46)$$

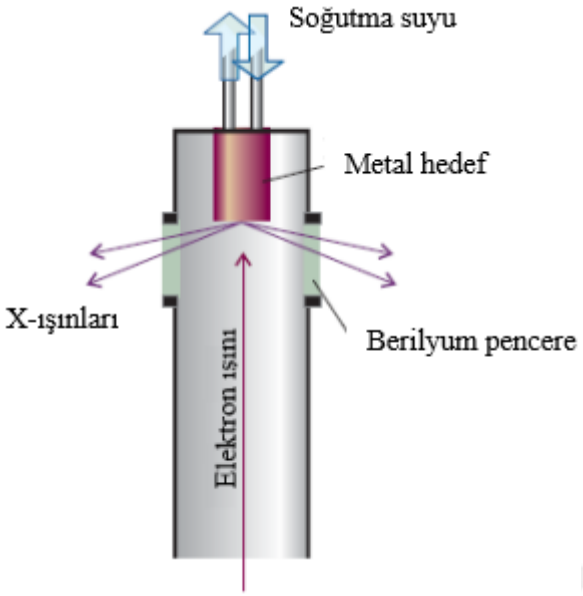
2.7. Fotokatalizörlerin Karakterizasyon Teknikleri

Fotokatalizörlerin yapısal, morfolojik ve manyetik özelliklerinin belirlenmesinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında en sık kullanılanları X-ışını kırınımı (XRD), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Titreşimli örnek manyetometresi (VSM), Kırmızı ötesi (infrared) spektroskopisi (FT-IR), N_2-Adsorpsiyon/desorpsiyon tekni̇kleridir.

X-ışını kırınımı (XRD)

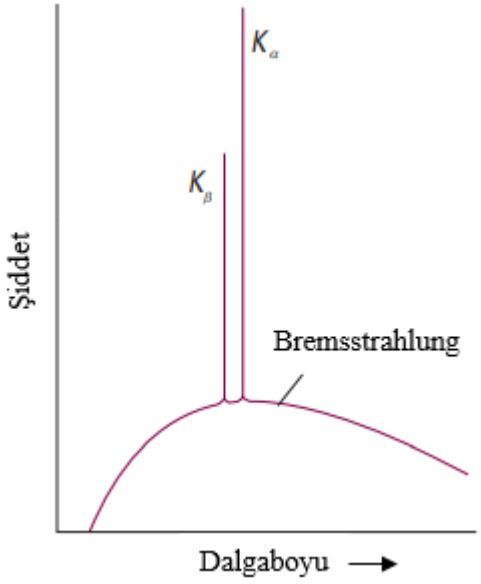
Wilhelm Röntgen, (1895)'te X-ışınlarının keşfini gerçekleştirmiştir. On yedi yılın ardından ise, Max von Laue, ışığın bir kristalden geçirildiğinde kırılabileceğini öne sürdü, çünkü farklı cisimlere gönderilen ışınlarda farklı dalga boylarında sapmalara neden olacağını fark etmiştir. Bunun da cisimlerin yapılarının belirlenmesinde kullanılabilir olduğunu fark etmiştir. Bu öneri Walter Friedrich ve Paul Knipping tarafından neredeyse anında doğrulandı ve o zamandan beri olağanüstü güçlü bir tekniğe dönüşmüştür. X-ışını kırınım verilerinden yapının belirlenmesi için gerekli prosedürler son derece karmaşıktır, ancak bilgisayarların deney düzeneğine entegrasyonu sayesinde büyük moleküller ve karmaşık katılar için bile otomatik bir şekilde kolayca yapılar belirlenebilir. Analize, araştırmayı uygun bir yapıya doğru yönlendirebilecek moleküler modelleme teknikleri yardımcı olur.

X-ışınları, 10^{-10} m mertebesinde dalga boylarına (λ) sahip elektromanyetik ışımadır. Tipik olarak bir metali yüksek enerjili elektronlarla bombardıman ederek üretilirler. Bu elektron bombardımanı Şekil 2.24'te gösterilmiştir.



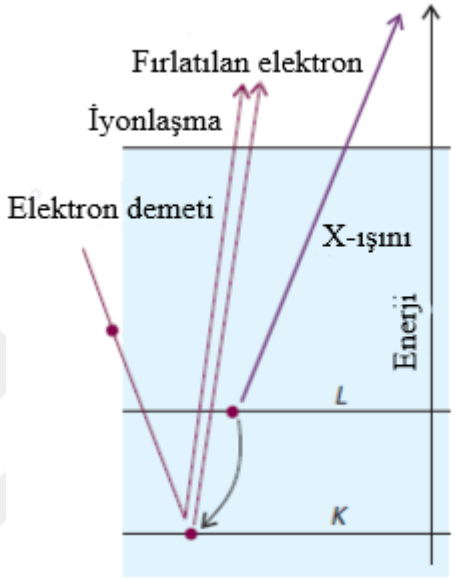
Şekil 2.24. X-ışınlarının oluşumu (Atkins & Paulo, 2006)

X-ışınları, bir elektron demetinin soğutulmuş bir metal hedefe yönlendirilmesiyle üretilir. Berilyum, X-ışınlarına karşı şeffaftır (her atomdaki az sayıda elektron nedeniyle) ve pencereler için kullanılır. Elektronlar metale daldıklarında yavaşlarlar ve Bremsstrahlung adı verilen sürekli bir dalga boyu aralığında ışıma üretirler. Süreklilik üzerine bindirilmiş birkaç yüksek yoğunluklu, keskin tepe noktası vardır (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. Bremsstrahlung ışıması (Atkins & Paulo, 2006)

Bir metalden X-ışını emisyonu üzerinde keskin geçişlerin olduğu geniş, özelliksiz bir Bremsstrahlung arka planından oluşur. K etiketi, ışımanın, bir elektronun atomun K kabuğundaki bir boşluğa düştüğü bir geçişten geldiğini gösterir. Bu pikler, gelen elektronların atomların iç kabuklarındaki elektronlarla çarpışmasından kaynaklanır. Bu çarpışma elektronu iç kabuktan dışarı atar ve daha yüksek enerjili bir elektron boşluğuna düşürür. Böylece fazla enerjiyi bir X-ışını fotonu olarak yayar (Şekil 2.26).

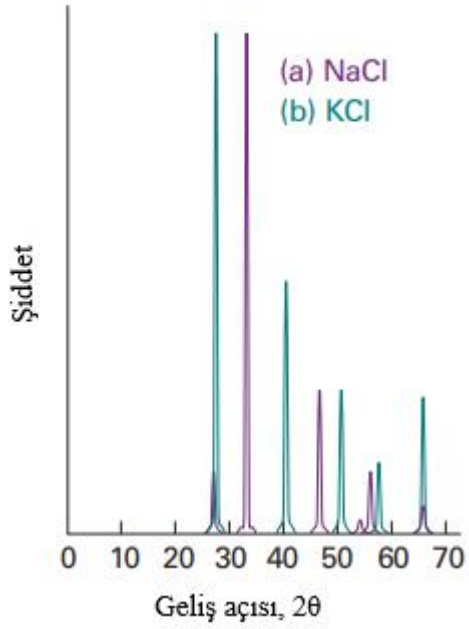


Şekil 2.26. X-ışınlarının oluşumuna katkıda bulunan süreçler (Atkins & Paulo, 2006)

Gelen bir ışık elektron ile (K kabuğunda) çarpışır ve onu çıkarır. Başka bir elektron (bu resimdeki L kabuğundan) boşluğa düşer ve fazla enerjisini bir X-ışını fotonu olarak yayar. Elektron bir K kabuğuna (n=1 olan bir kabuk) düşerse, X-ışınları K ışıma olarak ve benzer şekilde L (n = 2) ve M (n = 3) kabuklarına geçişler için L ve M ışıması olarak sınıflandırılır. Güçlü, belirgin çizgiler K_{α}, K_{β} vb. olarak tanımlanır. X-ışını kırınımı için senkrotron kaynaklardan sağlanan ışımadan giderek daha fazla yararlanılır, çünkü yüksek yoğunluğu tekniğin hassasiyetini büyük ölçüde arttırır.

Von Laue'nin orijinal yöntemi, geniş bir X-ışınları demetini tek bir kristale geçirmek ve kırınım modelini fotografik olarak kaydetmekten ibaretti. Bu yaklaşıma göre, bir kristalin tek bir dalga boyu için bir kırınım ızgarası olarak hareket edecek şekilde yönlendirilmeyeceği, ancak yönü ne olursa olsun, bir dalga boyu aralığı kullanıldığında dalga boylarından en az biri için kırınım elde edilebileceğiydi. Alternatif bir teknik Peter

Debye ve Paul Scherrer tarafından ve bağımsız olarak Albert Hull tarafından geliştirilmiştir. Bu bilim insanları, monokromatik ışıma ve toz numune kullandılar. Numune bir toz olduğunda, kristalitlerin en azından bir kısmı kırınıma yol açacak şekilde yönlendirilecektir. Modern toz difraktometrelerde, dedektör gelen ışın içeren bir düzlemde numune etrafında döndürülürken yansımaların yoğunluğu elektronik olarak izlenir (Şekil 2.27).

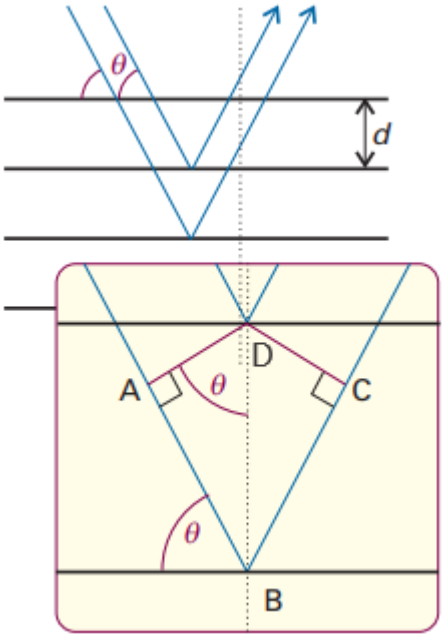


Şekil 2.27. (a) NaCl, (b) KCl'nin X-ışını toz fotoğrafları ve indekslenmiş yansımaları (Atkins & Paulo, 2006)

Toz kırınım teknikleri, büyük bir veri bankasında saklanan kırınım desenleri ile kırınım çizgilerinin konumlarını ve yoğunluklarını karşılaştırarak katı bir maddenin bir örneğini tanımlamak için kullanılır. Toz kırınım verileri ayrıca faz diyagramlarını belirlemek için kullanılır, farklı katı fazlar farklı kırınım modelleri ile sonuçlanır ve bir karışımda bulunan her fazın nispi miktarlarını belirler. Teknik aynı zamanda birim hücrelerin boyutlarının ve simetrilerinin ilk tespiti için de kullanılır.

Bragg yasası, kristaller tarafından üretilen kırınım modellerinin analizine yönelik erken bir yaklaşım olup, bir kafes düzlemini yarı saydam bir ayna olarak kabul etmek ve bir kristali, d ayırma düzlemlerini yansıtan yansıtıcı kafes yığınları olarak modellemektir (Şekil 2.28). Model, yapıcı girişimin oluşması için kristalin gelen X-ışınları demetine

yapması gereken açıyı hesaplamayı kolaylaştırır. Ayrıca, yapıcı girişimden kaynaklanan yoğun bir ışını belirtmek için yansıma adının ortaya çıkmasına neden olmuştur.



Şekil 2.28. Bragg yasasının şematik gösterimi (Atkins & Paulo, 2006)

Bragg yasasının geleneksel türevi, gelen her bir ışımayı yansıtan bir kafes düzlemi olarak ele alır. Yol uzunlukları, θ geliş açısına bağlı olarak AB + BC ile farklılık gösterir. Yapıcı girişim (yansıma) AB + BC, bir tam sayı ya da dalga boyuna eşit olduğunda oluşur.

Aynı dalga boyundaki iki paralel ışının, Şekil 2.28'de gösterildiği gibi, bir kafesin iki bitişik düzlemi tarafından yansımasını düşünelim. Bir ışın üst düzlemdeki D noktasına çarpar, ancak diğer ışın hemen aşağıdaki düzleme çarpmadan önce ek bir AB mesafesi kat etmelidir. Benzer şekilde, yansıyan ışınların yol uzunluğu BC mesafesi kadar farklı olacaktır. İki ışının net yol uzunluğu farkı Eşitlik 2.47'de gösterilmiştir. Burada θ geliş açısıdır.

$$AB + BC = 2d\sin\theta \qquad (2.47)$$

Pek çok geliş açısı için, yol-uzunluk farkı, dalga boylarının tam katı değildir ve dalgalar büyük ölçüde yıkıcı bir şekilde girişim yapar. Ancak, yol–uzunluk farkı dalga boylarının tam katı ($AB+BC=n\lambda$) olduğunda, yansıyan dalgalar aynı fazdadır ve yapıcı girişim

yapar. Geliş açısı Bragg yasasını karşıladığında bir yansımanın gözlemlenmesi gerektiği sonucu çıkar:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.48)$$

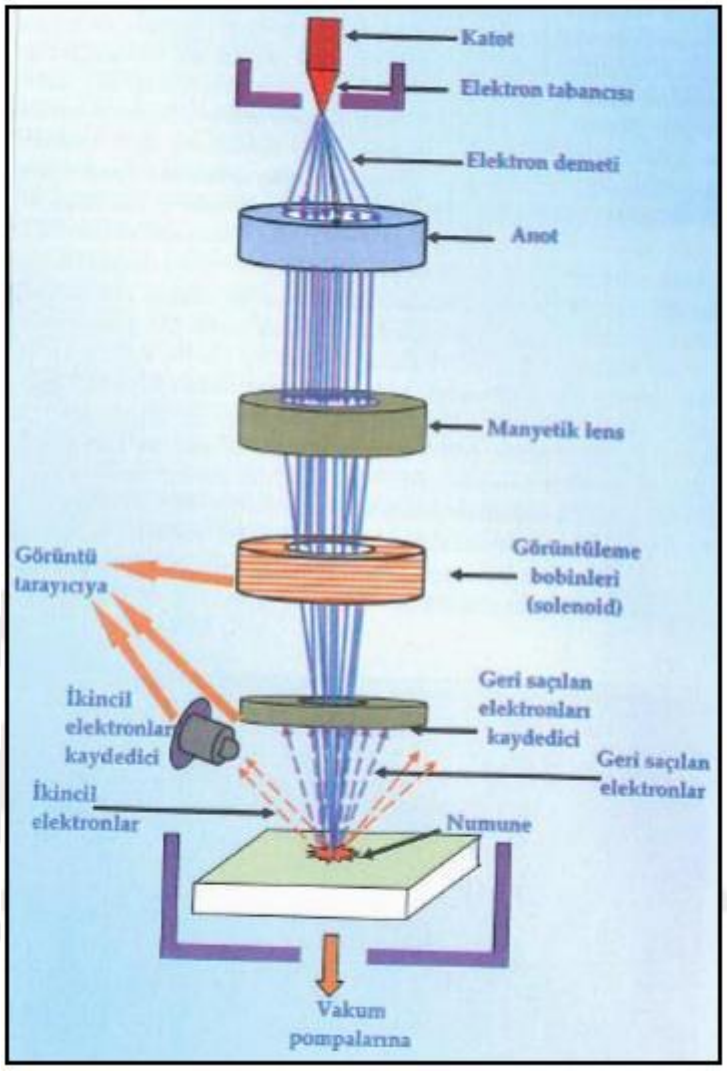
n = 2,3,… ile yansımalar ikinci dereceden, üçüncü dereceden ve benzeri olarak adlandırılır; 2,3,… dalga boylarındaki yol uzunluğu farklılıklarına karşılık gelirler.

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.49)$$

Bragg yasasının birincil kullanımı, bir yansımaya karşılık gelen θ açısı belirlendikten sonra, d kolayca hesaplanabileceği için kafesteki katmanlar arasındaki boşluğun belirlenmesidir (Atkins & Paulo, 2006).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

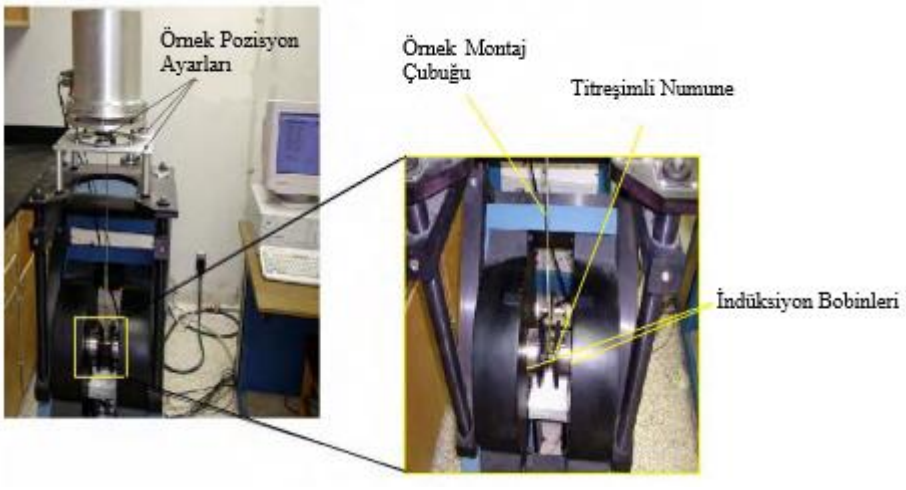
Şekil 2.29'da gösterilen SEM yöntemine göre, katı numune yüzeyine odaklanmış yüksek enerjili elektron demetinin sebep olduğu sinyal değişimi temel alınır. Numune yüzeyi ile elektron demeti arasındaki etkileşimler sonucu oluşan sinyalin değişimiyle yüzeyin kimyasal bileşimi ve kristal yapısı hakkında bilgi sahibi olunur. Bu yöntemde, elektron tabancası ile üretilen, yüksek gerilim nedeniyle hızlanan, bunun sonucunda kinetik enerjisi yükselen elektron demetinin elektromanyetik lense doğru hızlanması söz konusudur. Yüklü parçacıkların manyetik alandaki hareketi temel alınarak gelen elektron demetini numune üzerine odaklayacak şekilde bu elektromanyetik lensler ayarlanmışlardır. Bu ayarlama gerilimde dalgalanmalara sebep olur. Sonuçta elektronların hızlarında birtakım değişmeler meydana gelir ve numuneyle etkileştiğinde yüksek enerjili elektronların yüzeyden saçılmasına neden olur. Demetin ürettiği numuneden çıkan elektronların ve/veya geri saçılan elektronların sayısı örneğin topografyasına ve kimyasal yapısına bağlıdır. Elde edilen bu elektronlar, elektron dedektörü tarafından toplanır. Dedektör sinyali ise, demet konumunun fonksiyonu olarak işlenir ve bir görüntü oluşumuna neden olur (Avşar Karakelle, 2019).



Şekil 2.29. SEM yönteminin basit geometrik gösterimi (Avşar Karakelle, 2019).

Titreşimli örnek manyetometresi (VSM)

Titreşimli örnek manyetometresi (VSM), manyetik indüksiyon ilkelerine dayalı histeresis döngülerinin üretilmesini temel alır. VSM'de, bir numune titreşen bir çubuğa bağlanır ve elektromıknatıslar tarafından üretilen bir manyetik alanda titreşmesine izin verilir. Alanın artan büyüklüğü nedeni ile örneğin manyetizasyonu arttıkça, akıdaki değişiklik elektromanyetik alanı indükler, bu da örneğin yakınında bulunan gösterge bobinleri tarafından ölçülen bir voltaj sinyaline neden olur (Şekil 2.30). Sinyal genellikle küçüktür ve numune vibratöründen gelen sinyal tarafından belirtilen bir frekansta kilitleme amplifikatörü tarafından ölçülür.



Şekil 2.30. Titreşimli örnek manyetometresi (VSM) cihazının fotoğrafı (Dunn, 2006)

İndüksiyon bobinleri tarafından ölçülen sinyal, örneğin manyetizasyonu ile doğru orantılıdır ve dış alanın yoğunluğundan bağımsızdır. Manyetik alan şiddetinin (H) manyetizasyona karşı grafiğinin çizilmesi, numunenin dış manyetik alana karşı davranışını temsil eden bir histeresis eğrisi ile sonuçlanır. VSM, ultra ince filmler veya çok az miktarda manyetik malzeme içeren numuneler üzerinde yeterli hassasiyete sahip olmamasına rağmen, oldukça büyük bir manyetik momente sahip malzemeler üzerinde histeresis ölçümleri elde etmek için genellikle güvenilir ve doğru bir yöntem olarak kabul edilir (Dunn, 2006).

Kırmızı ötesi spektroskopisi (FT-IR)

Kırmızı ötesi spektrumu yapı değerlendirmesini basitleştirmek maksadıyla Çizelge 2.4'ten görüldüğü üzere bazı bölgelere ayrılmaktadır. Bu çizelgeye göre elektromanyetik spektrumda görünür bölgede ve mikro dalga arasında yer alan kırmızı ötesi ışıması (12500–20 cm^{-1}), yakın kırmızı ötesi bölgesi (12500–4000 cm^{-1}), kırmızı ötesi (4000-400 cm^{-1})'dir. Uzak kırmızı ötesi bölgesi ise, (400-20 cm^{-1})'dir. Bağların hesaplanan frekansları bu bölgelerin sınırları içinde bulunur. Bu dört bölge dışındaki bazı kaynaklarda bulunan yakın kırmızı ötesi ve uzak kırmızı ötesi bölgeleri de kullanılarak altı bölge ayırt edilmektedir. Kırmızı ötesi soğurma, fonksiyonlu grup bölgesi (4000-1500 cm^{-1}) ve parmak izi bölgesinden (1500–400 cm^{-1}) oluşur. Parmak izi bölgelerindeki titreşimler, küçük gruplardan çok molekülün büyük bölümlerinin ve molekülü meydana

getiren atom iskeletinin titreşiminden kaynaklı olduğundan parmak izi bölgesine iskelet titreşimleri bölgesi de denir.

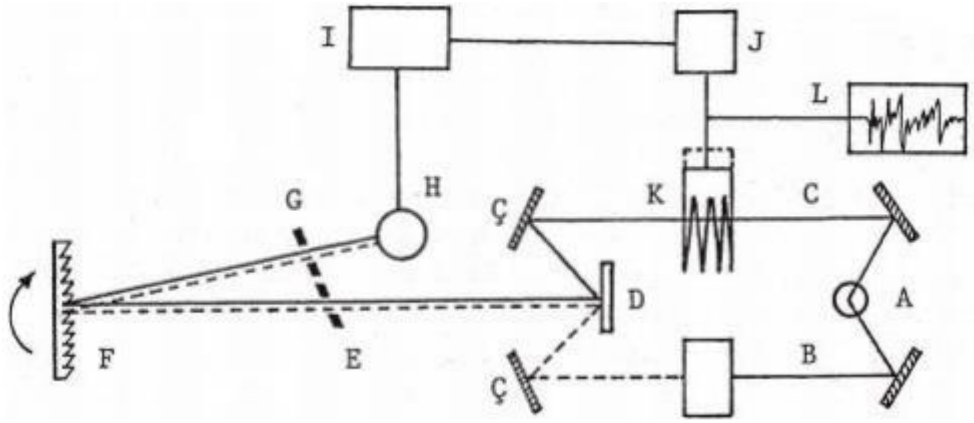
Çizelge 2.4. Kırmızı ötesi soğurma bölgeleri ve bu bölgelerde titreşme yapan bağlar (Erdik, 2005)

Bölge	Sınırlar (cm^{-1})	Bağlar ve titreşme türü
Yakın kırmızı ötesi bölgesi	12500 - 4000	Katlı tonlari birleşik tonlar
X-H bağı gerilmesi gölgesi	4000 - 2500	C-H, O-H, S-H, N-H gerilmesi
Üçlü bağ bölgesi	2500 - 1800	C≡C, C≡N, X=Y=Z(X,Y,Z:C,O,S,N,)
Çift bağ bölgesi	1800 - 1500	C=O, C=N, C=C, N=O gerilmesi ve N-H düzlem dışı eğilmesi
Parmak izi bölgesi	1500 - 400	C-C, C-O, C-N, gerilmesi ve C-H, O-H, S-H, N-H eğilmesi
Uzak kırmızı ötesi bölgesi	400 - 20	C-S, S-S, C-Br, C-I gerilmesi, C- metal, metal-metal titreşmesi

Kırmızı ötesi spektrumları, moleküllerin titreşme ve dönme yüzeylerini uyararak organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Bu spektrumlar moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerinin uyarılmasından kaynaklanan soğurma spektrumlarıdır. Kırmızı ötesi soğurma bantlarında görülen titreşimler, moleküldeki atom gruplarının ve bağların dipol momentlerinde değişmeye neden olan titreşimlerdir (Erdik 2005). Titreşim hareketleri moleküldeki açıların periyodik olarak veya bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak çoğalıp azalmasına sebebiyet veren titreşim hareketleridir (Yıldız vd., 1997).

Şekil 2.31'de görüldüğü üzere, ışıma kaynağından (A) gönderilen ışın aynalar ile yansıtılarak iki farklı demete ayrılır. Demetlerden biri örnekten (B) geçer diğeri ise, referans (C) olarak kullanılmaktadır. Çift ışıma demetli spektrometrede sırası ile örneğe gönderilen ışıma demeti ve frekans ışıma demeti olarak tanımlanmaktadır. Bu gibi çift ışıma demetli bir spektrometrede her dalga boyunda iki ışıma demetinin şiddetleri arasındaki farklar ölçülür. İki ışıma demetinin yansıtıcı aynalar (Ç) ile demet değiştirici bir döner aynanın (D) üzerine düşmesi sağlanır. Örneğe gelen ışıma demetini ve frekans ışıma demetini ayna, bir yarık (E) ile monokromatör kırınım ızgarası (F) üzerine alternatif bir şekilde gönderilir ve tekrardan bir yarık (G) ile ışıma demeti, dedektör (H) üzerine

yansıtılır. Dedektöre gelen ışımanın frekansı kırınım ızgarası çevrilerek seçilir ve fazla frekanslı ışınlar süzülerek uzaklaştırılır.



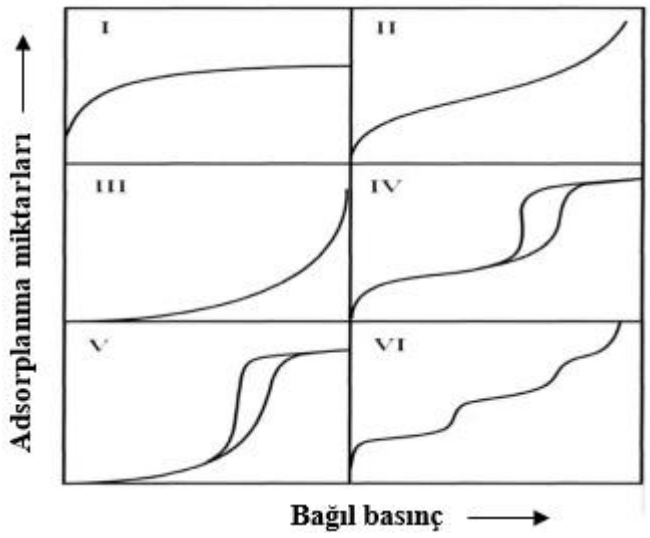
Şekil 2.31. FT-IR cihazının çalışma prensibinin şematik gösterimi (Erdik, 2005)

Numune, belirli frekanslarda soğurma yaparsa, dedektöre alternatif şiddetli bir (referans) ışıma demeti ve zayıf bir (numuneden gelen) ışıma demeti gelir. Işıma demetlerinin şiddetleri arasındaki genlik ile bu farkla orantılı olan bir alternatif sinyal üretilir. Bu durumda dedektörden amplifikatöre (I) doğru akan bir alternatif akım oluşur. Örnek soğurma yapmadığında ışınlama demetlerinin şiddeti aynı olacağından dedektörün alacağı sinyal de bulunmayacaktır. Yani bir doğru akıma neden olacak ve amplifikatörde yükseltmeye neden olmayacaktır. Numune soğurma yaptığında, yükseltilmiş denge dışı sinyali alan amplifikatör bir servomotor (J) yardımı ile referans ışınlama demetinin doğrultusunda bulunan bir optik attenüatörü (K) aşağı-yukarı harekete geçirir. Böylece iki ışınlanma demeti arasındaki farklar ve denge dışı sinyal sıfıra indirilmiş olur. Kaydedicinin (L) kalemine tutunarak attenüatörün referans ışınlama demeti üzerindeki hareketine bağlı olarak spektrumda soğurma pikleri kaydedilir. Numuneye gelen ışıma demetinin şiddetinin düşmesi nedeniyle attenüatörün aşağı hareketi referans ışıma demetinin şiddetinin düşmesini sağlar ve kalem de aşağıya doğru inerek soğurmayı kaydeder. Bu gibi spektrometre, iki ışıma demetinin şiddetini eşitlediğinden (aralarındaki farkı sıfırladığından) çift ışıma demetli ve optik sıfırlayarak kaydedici bir cihazdır (Erdik, 2005).

N_2-Adsorpsiyon/desorpsiyonu

Gözenek boyutu genellikle iki karşıt duvar arasındaki mesafe olarak tanımlanır ve gözenek genişliği olarak belirtilir. Açıkça, gözenek boyutunun yalnızca geometrik şekli iyi tanımlandığında kesin bir anlamı vardır. Bir malzemenin gözenekliliği ise, genellikle gözenek ve boşluk hacminin katı tarafından işgal edilen hacme oranı olarak tanımlanır. Gözenekli malzemeler ayrıca adsorpsiyon özellikleri açısından da tanımlanır. Bir gazın gözenekli bir malzeme tarafından adsorpsiyonu, bir adsorpsiyon izotermi ile nicel olarak tanımlanır. Bu, malzeme tarafından basıncın bir fonksiyonu olarak sabit bir sıcaklıkta adsorbe edilen gaz miktarıdır (ALOthman, 2012). İzoterm, genellikle, her noktada dengeleme için izin verilen yeterli süre ile bilinen miktarda gazın kabulü ve geri çekilmesi ile nokta nokta oluşur. Katalizörlerin, endüstriyel adsorbanların, pigmentlerin, dolgu maddelerinin ve diğer malzemelerin yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımının belirlenmesi için fiziksel adsorpsiyon uygulaması özellikle önemlidir. Azot (77K'de) yüzey alanı ve mezogözenek boyut dağılımını belirlemek için önerilen adsorpsiyon maddesidir, ancak mikrogözenek boyut dağılımının güvenilir bir değerlendirmesini elde etmek için bir dizi prob molekülü kullanmak gereklidir (Rouquerol vd., 1994).

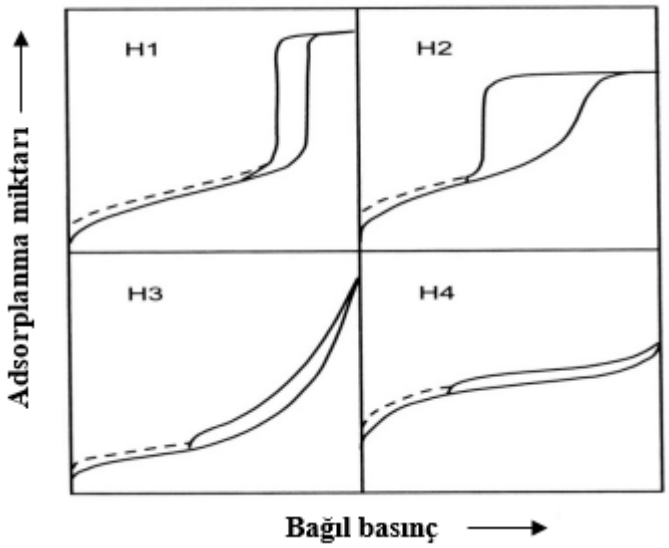
Gözenekli malzemeler çoğunlukla gaz sorpsiyon verilerinden elde edilen gözenek boyutları açısından karakterize edilir ve gözenek boyutları ve gözeneklilik ile sorpsiyon arasındaki ilişkiyi yansıtan gaz sorpsiyon izotermlerini sınıflandırmak için IUPAC tarafından bir sınıflandırma önerilmiştir. Adsorpsiyon izotermlerinin IUPAC sınıflandırılması Şekil 2.32'de gösterilmiştir. Altı tip izoterm (IUPAC sınıflandırması), mikro gözenekli (tip I), gözeneksiz veya makro gözenekli (tip II, III ve VI) veya mezogözenekli (tipler IV ve V) olan adsorbanların karakteristiğidir (ALOthman, 2012).



Şekil 2.32. IUPAC'ın adsorpsiyon ve desorpsiyon yollarını gösteren izoterm sınıflandırması (ALOthman, 2012)

Şekil 2.32'deki IV ve V izotermleri adsorpsiyon histeresisleri olarak sınıflandırılmıştır ve histeresis döngüsünün şekli ile mezogözenekli bir malzemenin dokusu (örneğin, gözenek boyutu dağılımı, gözenek geometrisi ve bağlanabilirlik) arasında bir korelasyon olduğu yaygın olarak kabul edilmektedir.

Histeresis döngülerinin deneysel bir sınıflandırması, IUPAC tarafından verilmiştir. Bu sınıflandırma, de Boer'in histeresis sınıflandırmasına dayanır. H1 tipi genellikle, iyi tanımlanmış silindirik benzeri gözenek kanallarından veya yaklaşık olarak tek biçimli kürelerden oluşan aglomeralardan oluşan gözenekli malzemelerle ilişkilendirilir. H2 tipi, gözenek boyutu ve şeklinin dağılımının iyi tanımlanmadığı ve ayrıca darboğaz daralmalarının göstergesi olduğu durumlarda genellikle düzensiz olan malzemeleri tanımlar. H3 tipi, konik şeklinde sivrilen gözenekleri, H4 tipi histeresis ise, genellikle dar yarık gözenekler ile ilişkilidir. Şekil 2.33'te gözenek şekli ile adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi arasındaki ilişki gösterilmiştir.



Şekil 2.33. Gözenek şekli ile adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi arasındaki ilişki (ALOthman, 2012)

Yüzey alanını fizorpsiyon (fiziksel adsorpsiyon) izoterm verilerinden türetmek için Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemini uygulamak artık standart hale gelmiştir. Bu amaçla BET eşitliğinin aşağıdaki formda (Eşitlik (2.50)) uygulanması uygundur.

$$\frac{p}{n^a(p^0-p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C-1)}{n_m^a C} \cdot \frac{p}{p^0} \qquad (2.50)$$

Burada n^a; bağıl p/p^0 basıncında adsorbe edilen miktar ve n^a_m; tek tabaka kapasitesidir. C, izoterm şekline bağlı olan bir sabittir. BET eşitliğine göre, $p/n^a(p^0-p)$'ın p/p^0'a karşı grafiği doğrusal bir ilişki verir. Bu şekilde bulunan n^a_m, BET grafiğinin doğrusallık aralığı ile sınırlıdır. Genellikle p/p^0 yaklaşık 0,3'ün üzerinde olmamalıdır. BET yönteminin uygulanmasındaki ikinci aşama, yüzey alanı, n^a_m'dan hesaplanır ve ''BET alanı'' olarak tanımlanır. Ancak, tamamı tek bir tabakada adsorbe olmuş her bir molekül tarafından kuşatılan kesit alanı, a_m (77 K'de N_2 için 0,162 nm^2) hakkında bilgi gerektirir.

$$A(BET) = n_m^a \cdot L \cdot a_m \qquad (2.51)$$

Burada L, Avogadro sabitidir. Mezogözenekli katı tarafından oluşan fizisorpsiyon iki aşamada meydana gelir: adsorpsiyon izoterminin ilk basamağı olan mezogözenek duvarlarında tek tabakalı–çok tabakalı adsorpsiyonu gerçekleşir. İkinci basamağı ise, yüksek p/p^0 değerinde belirgin bir sapmayla kapiler kondenzasyonun üretilmesiyle

mezogözeneklerin dolmasıdır. Eğer adsorbent makrogözenek bulundurmuyorsa izoterm daha yüksek p/p^0 değerinde bir düzlüğe gelir ve burada mezogözenek dolumu bitmiş olur. Toplam mezogözenek hacmi V_p, bu düzlükte ($p/p^0 = 1$) adsorbe edilen buhar miktarıdır. Gözeneklerin normal sıvı fazdaki yoğunlaşmış adsorptif ile doldurulduğu varsayılarak elde edilebilir.

Mezogözenek boyutu hesaplamaları genellikle Kelvin eşitliğinden yararlanılarak yapılır ve en basit haliyle Eşitlik (2.52)'de gösterilmiştir.

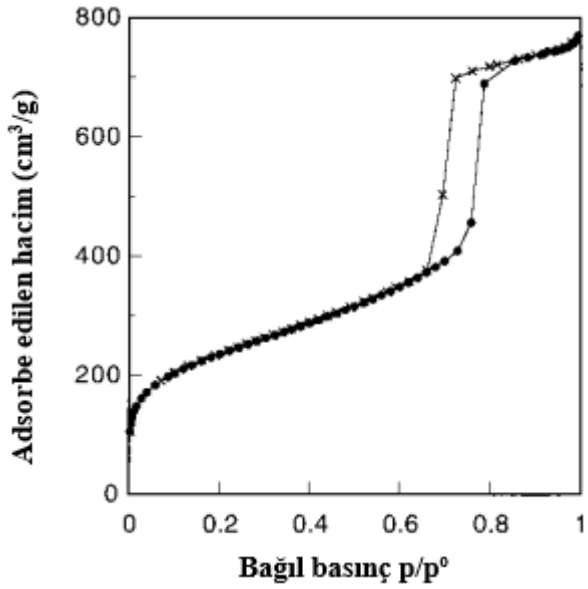
$$r_k = \frac{2\sigma^{lg} V_m^l}{RT\ ln(p/p^0)} \tag{2.52}$$

Eşitliğe bakılırsa, r_k, kondenzasyonun olduğu bağıl basınç p/p^0'a bağlıdır. r_k, yarım küresel menisküsün yarıçapıdır. σ^{lg} ve V_m^l sırasıyla sıvı–gaz arayüzey gerilimi ve molar hacimdir. Silindirik gözenek yarıçapı r_p, gözenek duvarları üzerinde adsorbe olan bir tabaka kalınlığı için eşitlikte düzenleme yapılarak Eşitlik (2.53) ile elde edilir.

$$r_p = r_K + t \tag{2.53}$$

t değerleri uygun bir gözeneksiz katının üzerinde belirlenen adsorpsiyon verilerinden elde edilmiştir (Rouquerol vd., 1994).

N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon verilerinden mezogözenek boyut dağılımı bir çok bilgisayar metodu yardımıyla belirlenebilmektedir. Bununla birlikte hepsi az çok BJH (Barrett, Joyner ve Halenda) ile ilişkilidir. Bu yöntem, p/p^0'ı kademe kademe azaltarak gözeneklerin boşaltılmasına dayanmaktadır. Şekil 2.34'te SBA-15 için tipik bir N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi verilmektedir.



Şekil 2.34. Mezogözenekli yapıya sahip SBA-15 için tipik N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi (Zhao vd., 1998)

2.8. Literatür Özeti

Manyetik silika kaplı mezogözenekli TiO_2 fotokatalizörünün yüksek yüzey alanı, çevreye ve insana herhangi bir zararı olmayan yapısı, manyetik olarak ayrılabilmesi ve tekrar kullanılabilmesi gibi özellikleri nedeni ile atık su sorununu önlemek için pek çok alanda ve kişiler tarafından araştırma konusu olmuştur. Bu çalışmalardan bazıları şöyle sıralanabilir;

Yuan vd., (2012), katyonik Rodamin B boyarmaddesinin sudan uzaklaştırılmasında kullanmak amacıyla gelişmiş fotokatalitik aktiviteye sahip Fe_3O_4@SiO_2@mezo-TiO_2 süperparamanyetik nanokompozitlerin sentezlerini iki aşamalı sol-jel metoduyla başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Mezogözenekli TiO_2'yi ise CTAB yüzey aktif maddesi kullanarak sentezlemişlerdir. Bu mükemmel fotokatalitik aktivitenin, mezogözenekler tarafından oluşturulan yüksek yüzey alanına, gözenek hacmine ve anataz fazına bağlı olduğu bildirilmiştir.

Teng vd., (2012), Fe_3O_4@SiO_2@mezo-TiO_2 süperparamanyetik nanokompozitlerin sentezini klasik Stöber yöntemiyle tek tip manyetik parçacıkların silika ile kaplandığı basit ve kolay bir şekilde sentezlemişlerdir. Mezogözenekli TiO_2'nin sentezi için şablon olarak Pluronik 123 triblok-kopolimer kullanmışlardır. TEM ve SEM görüntülerine göre

mikrokürelerin yaklaşık 420 nm'lik tek tip çapa ve yaklaşık 40 nm'lik homojen bir mezogözenekli kabuğa sahip olduklarını göstermişlerdir. XRD spektrumuna göre ise, kabuğun yüksek oranda kristalize anataz olduğunu belirtmişlerdir. Elde ettikleri mikrokürelerin, 50-100 m^2/g'lık alana ve 3,7-5,0 nm'lik mezogözenek boyutlarına sahip oldukları gösterilmiştir. Ayrıca, malzemenin 34 emu/g yüksek doyum mıknatıslanma değerine sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Alzahrani, (2017), Fe_3O_4 nanoparçacıklarını birlikte çöktürme yöntemiyle, $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparçacıklarını TMOS hidrolizi ile $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ nanokompozitlerini sol-jel yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir. Elde ettikleri bu nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesini hem metil oranj (MO) anyonik boyası hem de metilen mavisi (MM) katyonik boyası gibi ikili azo boyalar kullanarak incelemişlerdir. Bu fotokatalizörün MO boyasını 5 saatte % 90,2 ve MM boyasını % 100 oranında çıkardığını bulmuşlardır. Elde ettikleri nanokompozitler ile 5 kez çalışma yaparak malzemenin tekrar kullanabilir olduğunun ispatını da gerçekleştirmişlerdir.

Xiaoting vd., (2021), katyonik bir boyarmadde olan metilen mavisi'nin atık sudan uzaklaştırılması için $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ sentezini gerçekleştirmişlerdir. 1,0 g/L fotokatalizör / % 8 H_2O_2 katalitik oksidasyon sistemi, numune akış hızı 300 µL/h, reaksiyon sıcaklığı 45 °C'deki koşullar ile metilen mavisi boyarmaddesinin % 100 olarak bozunmasını gerçekleştirmişlerdir.

Díez vd., (2021), katyonik bir boyarmadde olan metilen mavisi atık su kirleticisini uzaklaştırmada kullanılmak üzere Fe_3O_4-SiO_2-TiO_2 fotokatalizörünü sentezlemişlerdir. Boyarmaddenin optimal koşullar altında, 1 saat içinde % 86 oranda fotobozunduğunu tespit etmişlerdir.

Zielińska-Jurek vd., (2017), fenol ve karbamazepinin giderilmesinde kullanılmak üzere $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ süperparamanyetik nanokompozitlerini sentezlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre nanokompozitlerin iyi bir fotokatalitik aktiviteye sahip olduklarını belirlemişlerdir. Sentezledikleri maddenin dört kez fotokatalitik performansını gerçekleştirip toplam organik karbon ölçümleriyle değerlendirmesini yapmışlardır. Bu ölçümde fotokatalizörün tekrar kullanabilme özelliğinin ispatını da gerçekleştirmişlerdir.

Filip vd., (2021), anyonik bir boyarmadde olan MO'ın fotobozunmasında kullanılmak üzere FeTi-SBA-15 manyetik nanokompozitleri sentezlemişlerdir. Bu manyetik nanokompozitin sentezinde farklı titanyum öncüleri ve sentez yöntemleri kullanmışlardır. Yapılan analizlere dayanarak en iyi performans gösteren fotokatalizörün tek aşamalı sentez ile gerçekleştirilen işlem olduğunun ispatını yapmışlardır. Elde ettikleri fotokatalizör ile MO su kirleticisinin fotobozunması için beş çalışma yapmışlar ve böylece maddenin tekrar kullanılabilirliğini ispatlamışlardır.

Ciocarlan vd., (2018), katyonik bir boyarmadde olan metilen mavisi ve anyonik boyarmadde olan metil oranj su kirleticisinin sudan uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere $Co_{0.5}Zn_{0.25}M_{0.25}Fe_2O_4$-$TiO_2$ manyetik nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Manyetik nanokompozitlerin sentezinde yüzey aktif madde olarak karboksil selüloz ve çökelme maddesi olarak NaOH kullanarak birlikte çöktürme yöntemini kullanmışlardır. Titanyum kaynağı olarak Titanyum (IV) bütoksit (TBOT) ve şablon olarak Pluronic 123 kullanmışlardır. Manyetik nanokompozitlerin bant boşluğu enerjisini azaltmışlardır, böylece fotokatalizörün görünür ışık altında da fotokatalizör etkisi göstermesini sağlamışlardır.

Zhang vd., (2014b), bor katkılı ve bor-azot ortak katkılı mezogözenekli TiO_2 fotokatalizörlerini hızlı sol-jel yöntemiyle sentezlemişlerdir. Bor-azot ortak katkılı mezogözenekli TiO_2'nin ortalama kristalit boyutunu 9,1 nm, gözenek boyutunu 16,8 nm ve spesifik yüzey alanını ise, 125,4 m^2/g olarak bulmuşlardır. Katkılı nanokompozitler ile saf mezogözenekli TiO_2'yi karşılaştırmışlardır ve bor-azot katkılı maddelerin absorpsiyon bandı belirgin bir kırmızıya kayma sergilemiştir. Böylece katkılı maddenin görünür bölgede de fotokatalitik performans gerçekleştirdiğini ispatlamışlardır. Yaptıkları analizlerde fotokatalizörün yüzeyinde bir Ti-N-B-O yapısının oluştuğunu ispatlamışlardır ve metilen mavisi su kirleticisinin fotokatalitik bozunmasını görünür ışıkta gerçekleştirmişlerdir.

Niu vd., (2020), TiO_2'nin görünür ışık ışınlaması altında fotokatalitik aktivite sergilemesi için optimizasyon çalışması yapmışlardır. Bor katkılı TiO_2 nanokompozitlerini kolay bir şekilde birlikte çöktürme yöntemi ve kalsinasyon işlemiyle hazırlamışlardır. Bor katkılandırma miktarları ise, görünür ışık ışınlaması altında katyonik bir su kirleticisi olan

rodamin B'nin (RB) bozunma sonuçlarına göre optimize etmişlerdir. Bu çalışmaya göre borun kütle fraksiyonu % 6 (6B-TiO_2) olduğunda, bor katkılı TiO_2 nanokompozitlerinin en yüksek fotokatalitik aktivite sergilediğini göstermişlerdir. Sonuç olarak yapılan bu çalışmada rodamin B organik boyasına karşı görünür ışıkta yüksek fotokatalitik bozunma yeteneğine sahip olduğunu ve malzemenin yeniden kullanılabilirliğinin ispatını da gerçekleştirmişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu bölümde tez kapsamında kullanılmış olan kimyasallar ve cihazlar hakkında kısaca bilgi verilmektedir. Kullanılan kimyasalların firması, formülü ve özellikleri Çizelge 3.1'de belirtilmektedir.

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada fotokatalizörün sentezi ve fotokataliz uygulamaları sırasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Demir (II) klorür tetrahidrat	Merck 13861	$FeCl_2.4H_2O$	M_A: 198,81 g/mol E_N: 105 °C Yoğunluk: 1,39 g/mL
Demir (III) klorür hekzahidrat	Merck 13943	$FeCl_3.6H_2O$	M_A: 270,33 g/mol E_N: 37 °C Yoğunluk: 1,39 g/mL
Hidroklorik asit	Merck 113386	HCl	M_A: 36,46 g/mol K_N: 110 °C Yoğunluk: 1,18 g/mL
Amonyum hidroksit	Merck 15432	NH_4OH	M_A: 35,04 g/mol K_N: 37,7 °C Yoğunluk: 0,90 g/mL
Ultra saf su	0,071 µS	H_2O	M_A: 18,01 g/mol K_N: 100 °C Yoğunluk: 0,99 g/mL
Aseton	Merck 100014	C_3H_5OH	M_A: 58,08 g/mol K_N: 56 °C Yoğunluk: 0,784 g/mL
Etanol	Merck 1983	C_2H_5OH	M_A: 47,06 g/mol K_N: 78 °C Yoğunluk: 0,789 g/mL

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri (devam)

2-propanol	Merck 109634	C_3H_8O	M_A: 60,10 g/mol K_N: 82,5 °C Yoğunluk: 0,786 g/mL
Hekzadesiltrimetil amonyumbromür (CTAB)	Sigma-Aldrich 5882	$C_{19}H_{42}BrN$	M_A: 364,45 g/mol E_N: 248-252 °C
Tetraetil ortosilikat (TEOS)	Merck 8658	$C_8H_{20}O_4Si$	M_A: 208,33 g/mol K_N: 168 °C Yoğunluk: 0,93 g/mL
Titanyum (IV) bütoksit (TBOT)	Sigma-Aldrich 244112	$C_{16}H_{36}O_4Ti$	M_A: 340,32 g/mol K_N: 206 °C Yoğunluk: 1,00 g/mL
Metilen mavisi (MM)	Merck 41813254	$C_{16}H_{18}ClN_3S.xH_2O$	M_A: 319,86 g/mol
Rodamin B (RB)	Sigma-Aldrich R6626	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	M_A: 479,01 g/mol
Tetrametil-p-benzokinon	Merck 821098	$C_{10}H_{12}O_2$	M_A: 164,21 g/mol E_N: 111-113 °C
EDTA-4Na	Kimetsan 640208	$C_{10}H_{12}N_2Na_4O_8.xH_2O$	M_A: 380,17 g/mol
Gümüş nitrat	Sigma-Aldrich 204390	$AgNO_3$	M_A: 169,87 g/mol E_N: 212 °C K_N: 440 °C
Potasyum iyodür	Sigma-Aldrich 207969	KI	M_A: 166,01 g/mol E_N: 681 °C Yoğunluk: 3,13 g/cm^3

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Fotokatalizörün sentezinde, adsorpsiyon işlemlerinde, fotokatalitik aktivitesinin incelenmesinde ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar Çizelge 3.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar ve özellikleri

Cihaz Adı	**Marka-Model**
X-Işını Difraktometresi (XRD)	Rigaku Ultima-IV X-ray diffractometer CuK_α ışıması, λ = 0,15 nm
Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	Zeiss Evo 40
Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM)	Cryogenic Limited (PPMS)
Fourier Transform Kırmızı Ötesi Spektrometresi (FT-IR)	Perkin Elmer- UATR 2
UV-VIS Spektrofotometre	Pharmacia LKB Ultrospec III
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Velp ARE 1200 rpm, max 300°C
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	MR HEI Standart 1400 rpm, max 300°C
Vakumlu Etüv	Nüve EV 018 Hacim 15 L, max sıcaklık 200°C, Vakum ölçer + 1 / - 1 bar, Hassasiyet 0,05 bar
Hassas Terazi	RADWAG AS 220/C/2 Max 220 g, min 10 mg, T = -220, e = 1 mg, d = 0,1 mg
Ultrasonik Banyo	Bandelin Sonorex Sıcaklık 30°C – 80°C frekans 35 kHz, zamanlayıcı 1 – 15 dk
UV Reaktör	UV Fotoreaktör
Çoklu Karıştırıcı	Thermo Scientific
Santrifüj	Nüve NF 615
pH Metre	HANNA instruments HI 2215 pH/ORP Meter
N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon	Quantachrome Autosorb-6

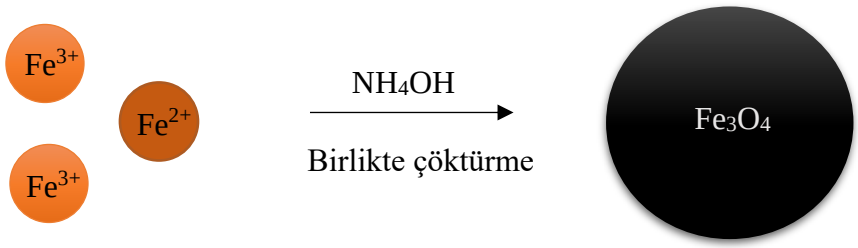
3.2. Yöntem

Bu tez çalışmasında ilk olarak süperparamanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkların birlikte çöktürme yöntemiyle sentezi, Stöber metodu ile SiO_2 ile kaplanması ve sol-jel yöntemi ile mezogözenekli TiO_2 ile kaplanmasıyla fotokatalizör hazırlandı. Daha sonra adsorpsiyon işlemiyle MM ve RB boyarmaddelerinin adsorpsiyonu, UV reaktör sistemiyle fotokatalitik bozunması ve en az üç döngüdeki tekrar kullanım performansı

araştırıldı. Son olarak boyarmaddelerin fotokatalitik mekanizmasının açıklanmasında, hangi fotoaktif türün baskın rol oynadığının belirlenmesinde, çeşitli radikal tutucuların fotokatalitik bozunmaya etkisi incelendi.

3.2.1. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sentezi

Süperparamanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sentezi için birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Sentez işlemi, Massart'ın (1981) çalışması referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Çözelti A: 0,2 mol $FeCl_3.6H_2O$ belirli bir miktar ultra saf su içerisinde çözülerek balon jojede 100 mL'ye tamamlanmıştır. Çözelti B: 0,1 mol $FeCl_2.4H_2O$, 2 M HCl ile 50 mL'lik balon jojede hazırlanmıştır. Daha sonra üç girişli balona (500 mL'lik) 250 mL ultra saf su (0,071 µS) ilave edilmiştir. Hemen ardından 50 mL % 25'lik amonyak çözeltisi eklenmiştir. Üç girişli balonun üst kısmından gönderilen azot gazının 30 dk boyunca çözelti içinden geçmesi sağlanmıştır. Daha sonra azot ortamında çözelti A'dan 40 mL ve çözelti B'den 10 mL alınarak damlatma hunisine konulan Fe^{3+} / Fe^{2+} (2/1) karışımı oda sıcaklığında şiddetli karıştırma hızında (1400 rpm) çözeltiye damla damla ilave edilerek Fe_3O_4'ün siyah çökeltisi oluşturulmuştur. 30 dk karıştırıldıktan sonra süperparamanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkları bir mıknatıs yardımıyla manyetik olarak uzaklaştırılmış, dekante edilmiş ve % 5'lik amonyak çözeltisi ile 3 kez yıkanmıştır. Son olarak vakumda gece boyunca 50 °C'de kurutularak toz haline getirilmiştir. Süperparamanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sentez şeması Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Süperparamanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sentezinin şematik gösterimi

3.2.2. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının SiO_2 ile kaplanması

Fe_3O_4 nanoparçacıklarının SiO_2 tabakası ile kaplanması, bazik ortamda Stöber metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS), çözücü olarak ultra saf su kullanılmıştır. Bu sentez Lewandowski vd., (2017)'nin çalışması referans alınarak yapılmıştır.

Fe_3O_4-SiO_2 sentezine ait detaylı bilgi aşağıda verilmektedir:

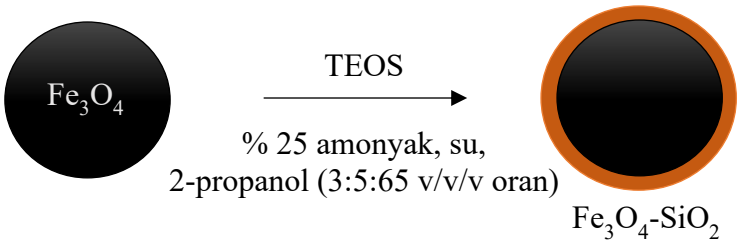
i- Ön sentezlenen süperparamanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıklarından 2 g tartılıp % 25'lik amonyak çözeltisi, su ve 2-propanolden (3:5:65 hacim oranlarında) oluşan 40 mL'lik bir karışım içinde süspanse edilmiştir ve 10 dk boyunca ultrasonik banyoda sonikasyona tabi tutulmuştur.

ii- 2,1 mL TEOS'un 10 mL propanoldeki çözeltisi hazırlanıp, yukarıdaki dispersiyona damla damla ilave edilmiştir.

iii- Bu dispersiyon 40 °C'de 1,5 saat azot atmosferinde sonike edilmiştir ve daha sonra aynı sıcaklıkta 16 saat karıştırılmıştır.

iv- Elde edilen Fe_3O_4-SiO_2 nanoparçacıkları manyetik dekantasyon ile izole edilmiştir, su ve 2-propanol ile iki kez yıkandıktan sonra vakum etüvde 60 °C'de kurutulmuştur.

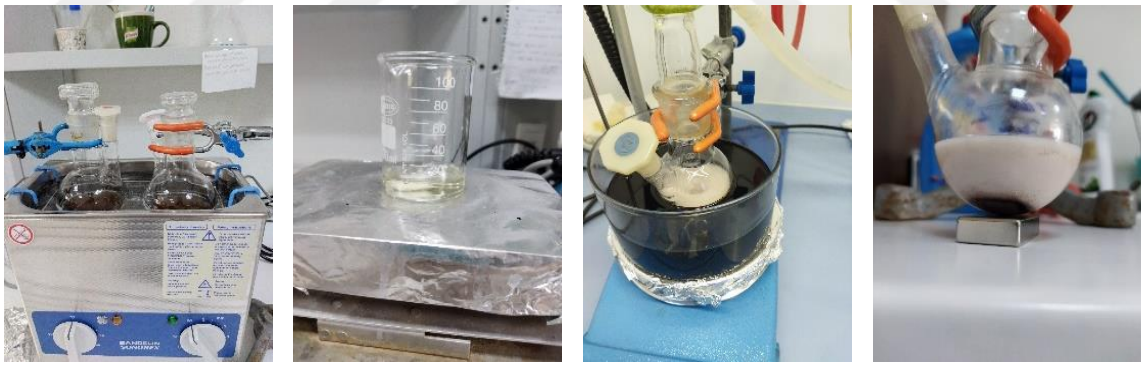
Sentezlenen süperparamanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıklarının Stöber metodu ile SiO_2 kaplanmasının şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.2. Süperparamanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıklarının SiO_2 ile kaplanmasının şematik gösterimi

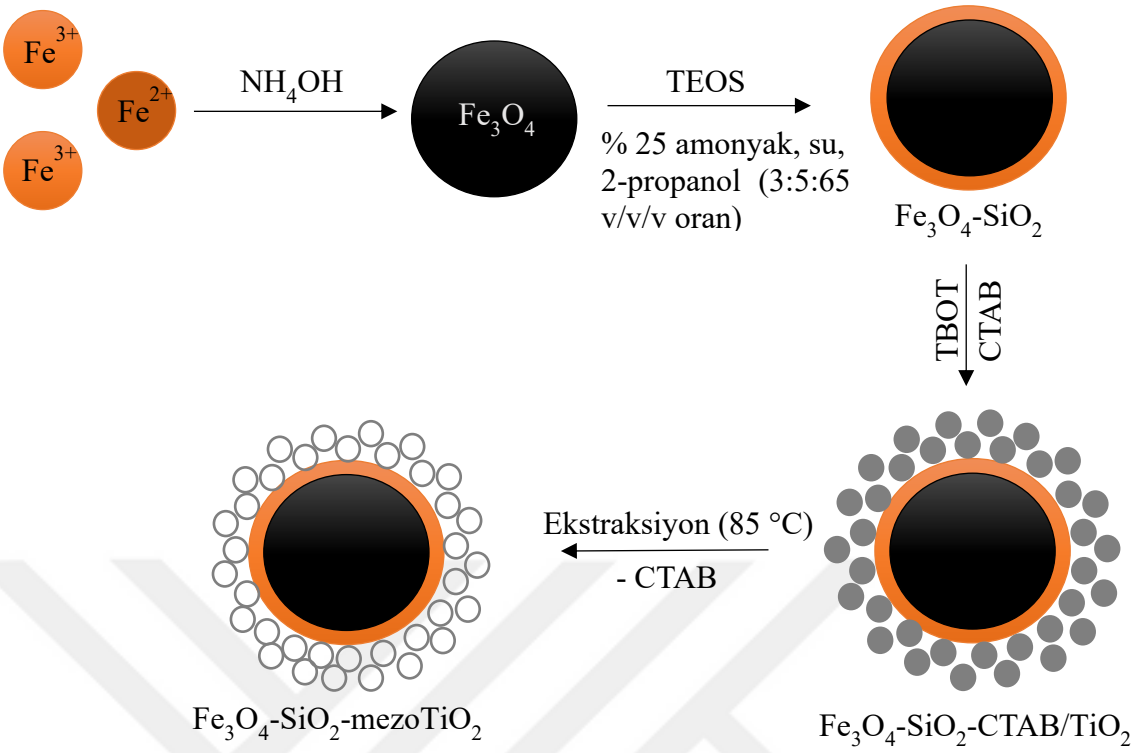
3.2.3. Fe_3O_4-SiO_2 nanoparçacıklarının mezoTiO_2 ile kaplanması

Fe_3O_4-SiO_2 nanoparçacıklarının mezogözenekli TiO_2 ile sol-jel yöntemiyle kaplanması Yuan vd., (2012)'nin çalışmasından farklı olarak titanyum kaynağı olarak titanyum (IV) bütoksit (TBOT) kullanılarak sol-jel sentez reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. 0,1822 g yüzey aktif madde hekzadesiltrimetil amonyumbromür (CTAB) 25 mL ultra saf su ile çözülmüştür. 0,1 g Fe_3O_4-SiO_2 25 mL CTAB sulu çözeltisi içinde 30 dk A çözeltisini oluşturmak üzere sonike edilmiştir. Daha sonra 1,4 mL TBOT 40 °C'de renksiz hale gelinceye kadar B çözeltisini oluşturmak için sabit manyetik karıştırma altında 25 mL ultra saf su ile çözülmüştür. Son olarak B çözeltisi A çözeltisine damla damla ilave edilmiş ve 24 saat boyunca 60 °C'de yüksek hızda karıştırılmıştır. Elde edilen parçacıklar mıknatıs ile ayrılmış ve ultra saf su ile yıkanmıştır. Saflaştırılmış örnekler 100 mL aseton içinde 30 dk sonike edilmiş ve CTAB şablonunu yapıdan uzaklaştırmak için 85 °C'de 48 saat ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Yapılan bu ekstraksiyon işlemi bir kez daha tekrarlanmıştır. Elde edilen nanokompozitler üç kez ultra saf su ile yıkanmış ve gece boyunca vakum etüvde 60 °C'de kurutulmuştur. Sentez sırasında alınan bazı fotoğraflar Şekil 3.3'te verilmektedir.



Şekil 3.3. Fe_3O_4-SiO_2 nanoparçacıklarının mezogözenekli titanyum dioksit ile kaplanmasının sentez aşamaları

Şekil 3.4'te Fe_3O_4@SiO_2@mezoTiO_2 nanokompozitinin sentez mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompozitinin sentez mekanizması

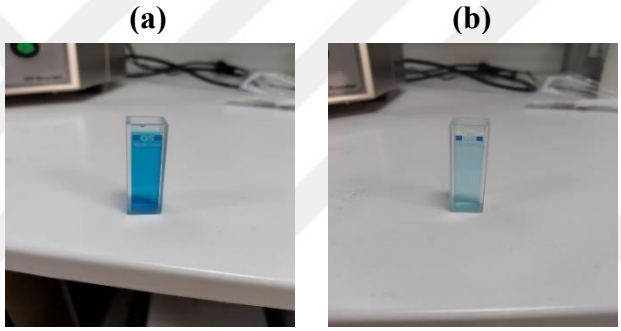
3.2.4. Fotokatalizör karakterizasyonu

Fe_3O_4, SiO_2 ile kaplı Fe_3O_4 (Fe_3O_4-SiO_2) ve mezoTiO_2 ile kaplanmış Fe_3O_4-SiO_2 (Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2), XRD, SEM, FT-IR, VSM ve N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. X-ışını kırınım desenleri 10 ° – 80 ° aralığında Rigaku Ultima-IV model XRD cihazı ile (CuK_α ışıması $\lambda = 0{,}15$ nm) alınmıştır. SEM ile nanokompozitlerin morfolojik özellikleri (Zeiss Evo 40) belirlenmiştir. Manyetik özellikleri ise, oda sıcaklığında - 10000 – + 10000 Oe aralığında VSM (Cryogenic Limited PPMS) ile belirlenmiştir. FT-IR ölçümleri Perkin Elmer-UATR 2 model FT-IR ile belirlenmiştir. Yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımlarını elde etmek için Quantachrome Autosorb-6 ile N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verileri kullanılarak BET/BJH yönteminden yararlanılmıştır.

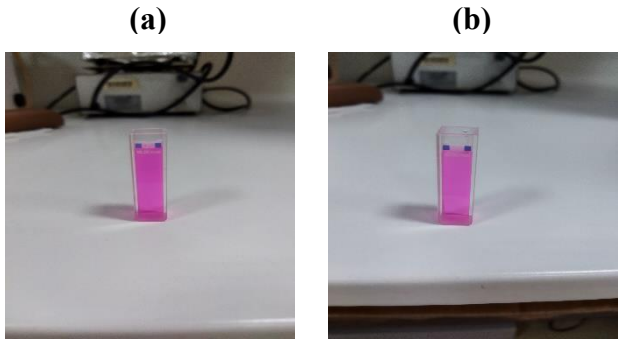
3.2.5. MM ve RB adsorpsiyonu

Metilen mavisi (MM) ve Rodamin B (RB) boyarmaddelerinin maksimum absorpsiyon dalga boyu sırasıyla 663 nm ve 553 nm olarak belirlenmiştir. Bu değer belirlenirken MM ve RB boyasının 1, 5, 10, 20 ve 30 mg/L'lik çözeltileri hazırlanarak farklı dalga boylarına

karşı absorbans değerleri ölçülmüştür. Her bir dalga boyuna karşılık gelen absorbans değerleri grafiğe geçirilip en yüksek absorbansa karşılık gelen dalga boyu bulunmuştur. Dengeye ulaşmak için gereken süre hesaba katıldığında boya için sabit bir adsorbent dozajı (0,5 g/L) ve boya konsantrasyonu ($2x10^{-5}$ M) seçilmiştir. 50 mg Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2, başlangıç boya konsantrasyonu $2x10^{-5}$ M olan 100 mL boya çözeltisine ilave edilmiştir. Çözeltilerin Şekil 3.5 ve 3.6' da görüldüğü üzere oda sıcaklığında, pH ayarlaması olmadan ve 500 rpm'de karıştırılarak 120 dk sonundaki 663 nm de MM için (Şekil 3.5) ve 553 nm de RB için (Şekil 3.6) absorbans değerleri ayrı ayrı okunup not edilmiştir. Bir mıknatıs altında enjektör iğnesi yardımıyla çekilen örnekler santrifüjleme işleminden sonra kuvars hücreye alınarak UV-VIS spektrofotometresi ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.5. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompoziti kullanılarak MM boyarmaddesinin adsorpsiyonunda a) başlangıç anındaki ve b) 120 dk sonundaki resimleri



Şekil 3.6. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompoziti kullanılarak RB boyarmaddesinin adsorpsiyonunda a) başlangıç anındaki ve b) 120 dk sonundaki resimleri

Deney düzeneklerindeki MM ve RB boyarmaddelerinin giderilmeyen yüzdeleri (% G) ve giderilen yüzdeleri (100 - % G) Eşitlik (3.1) ve (3.2)'den yararlanılarak hesaplanmıştır.

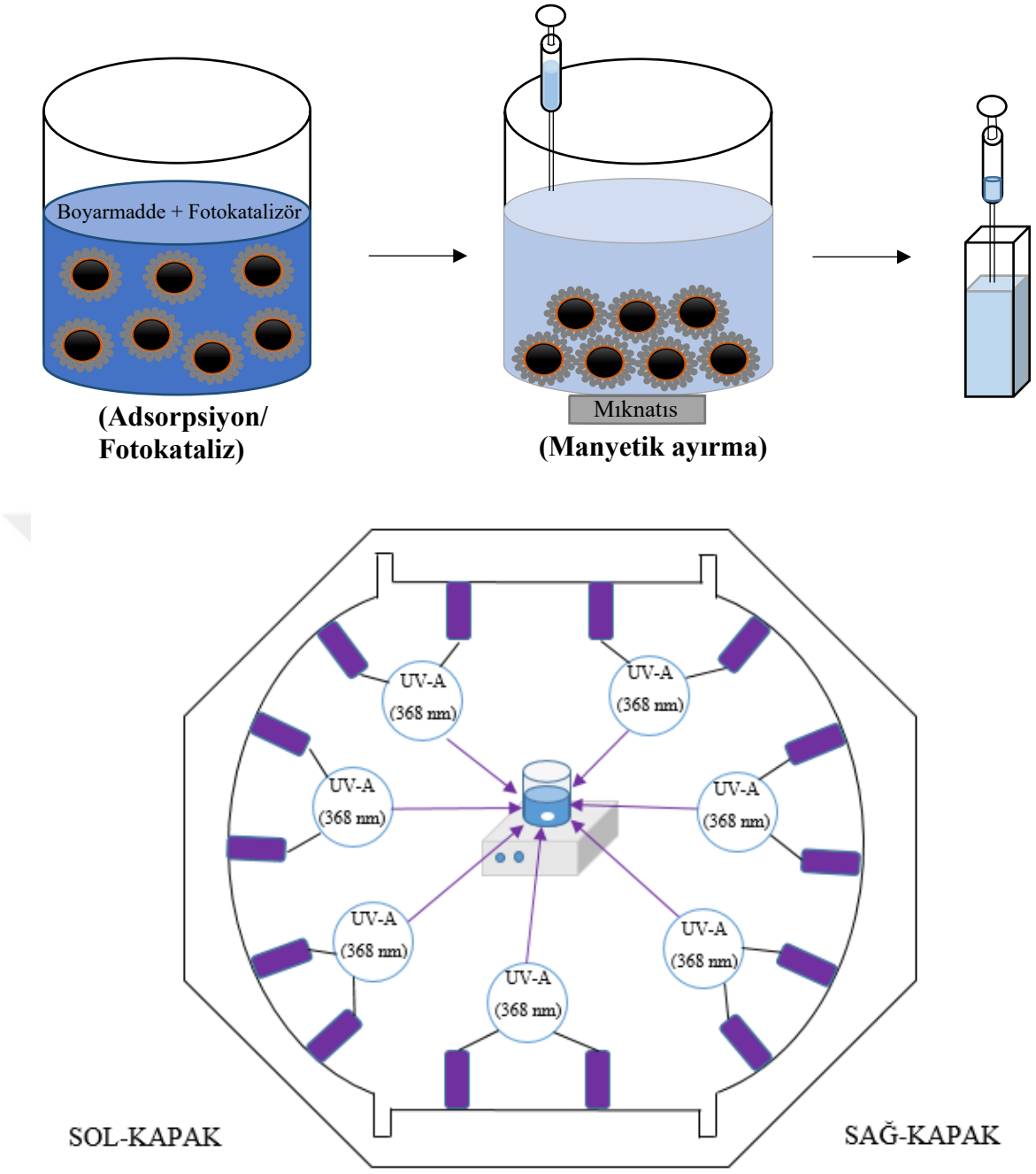
$$\% G = \frac{C_t}{C_0} x\ 100 \tag{3.1}$$

$$100 - \% G = \frac{C_0 - C_t}{C_0} x\ 100 \tag{3.2}$$

C_0 ve C_t, sırası ile başlangıç ve denge koşullarına karşılık gelen boya konsantrasyonlarını (mg/L) gösterir.

3.2.6. MM ve RB'nin fotokatalitik bozunması

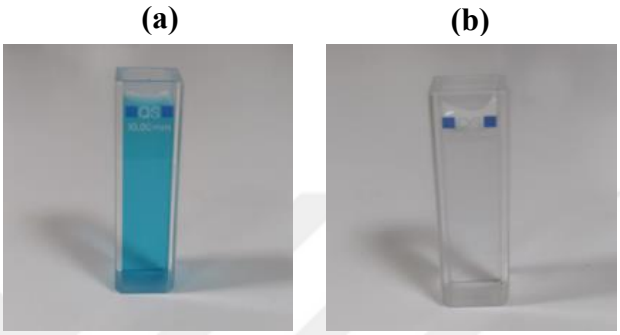
Sentezlenmiş olan numunelerin fotokatalitik denemelerine ilişkin şema ve kullanılan düzenek Şekil 3.7'de modellenmiştir. Düzenekte, ışığa karşı dış yüzeyi iyice yalıtılmış bir kabin, fazla ısı maruziyetine karşı kabinin içinde bulunan bir fan çalıştırılmıştır. Böylece reaksiyon sıcaklığı sabit tutulmuştur. Manyetik olarak karışmakta olan çözelti, eşit uzaklıklarda bulunan ve beherin etrafını saran UV-A (8 W/m^{2}x14, 368 nm, SYLVANIA) lambalarla ışığa belirli bir süre maruz bırakılmıştır. Daha sonra mıknatıs yardımıyla belirli zaman aralıklarında enjektör iğnesiyle çekilen örnekler santrifüjleme işleminden sonra kuvars hücreye alınarak UV-VIS spektrofotometresi ile analiz edilmiştir (Şekil 3.7).



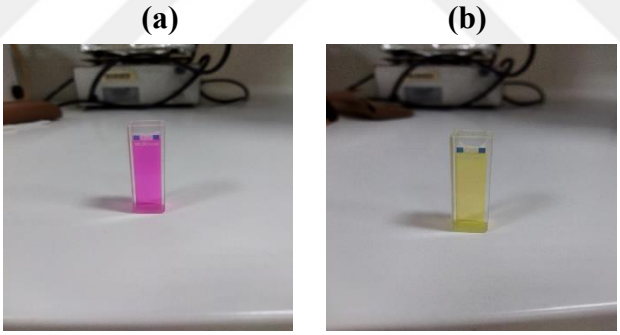
Şekil 3.7. MM ve RB boyarmaddelerinin adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunmasının şematik gösterimi

Fotokatalitik aktivite denemeleri 100 mL, 2 x 10^{-5} M MM ve RB boyarmadde çözeltileri için 50 mg fotokatalizör kullanarak, oda sıcaklığında ve UV ışık altında ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Sentezlenmiş olan fotokatalizör ile karıştırılan MM ve RB çözeltileri, reaktör kabini içerisinde ayrı ayrı olarak ,500 rpm karıştırma hızında, oda sıcaklığında ve kendi doğal pH'larında 30 dk süreyle karanlıkta adsorpsiyon/desorpsiyon dengesine ulaşıncaya kadar karıştırılmış ve 30. dakikadan sonra UV lambalar açılarak fotokatalitik

reaksiyon başlatılmıştır. Bu andan itibaren 30 dk aralıklarla reaksiyon karışımından alınan 5 mL'lik örnekler 5 dk süreyle santrifüjlendikten sonra sırasıyla MM ve RB boyarmaddeleri için ayrı ayrı 663 nm ve 553 nm dalga boylarında UV spektrofotometre ile absorbans değerleri ölçülmüştür. Şekil 3.8 ve 3.9 sırasıyla MM ve RB boyarmaddeleri için 90 dk süre ile uygulanan fotokataliz işleminin başlangıç anındaki ve sonundaki fotoğrafları göstermektedir.



Şekil 3.8. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörü kullanılarak MM boyarmaddesinin fotokatalizinde a) başlangıç anındaki ve b) 120 dk sonundaki resimleri



Şekil 3.9. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörü kullanılarak RB boyarmaddesinin fotokatalizinde a) başlangıç anındaki ve b) 120 dk sonundaki resimleri

3.2.7. Radikal tutucu etkisi

Fotobozunma mekanizmasının açıklanmasında, radikal tutucu etkisi denemeleri 100 mL, 2 x 10^{-5} M MM ve RB boyarmadde çözeltileri ile 50 mg fotokatalizör kullanarak, oda sıcaklığında, UV ışık (368 nm) altında, 500 rpm karıştırma hızında ve kendi doğal pH'larında 30 dk süreyle karanlıkta adsorpsiyon/desorpsiyon dengesine ulaşıncaya kadar ayrı ayrı karıştırılmış ve 30. dakikadan sonra UV lambalar açılarak fotokatalitik reaksiyon başlatılmıştır. Fotokataliz denemelerinden farklı olarak reaksiyon başlatılmadan önce

hem MM hem de RB boyarmaddelerine 0,5 mM derişimli 2-propanol, p-benzokinon, EDTA-4Na, $AgNO_3$ ve KI radikal tutucularının boya çözeltilerine ayrı ayrı eklenmesinden sonra 120. dakika sonundaki fotokatalizörün fotokatalitik bozunma performansındaki düşüş incelenmiştir.

3.2.8. Tekrar kullanım

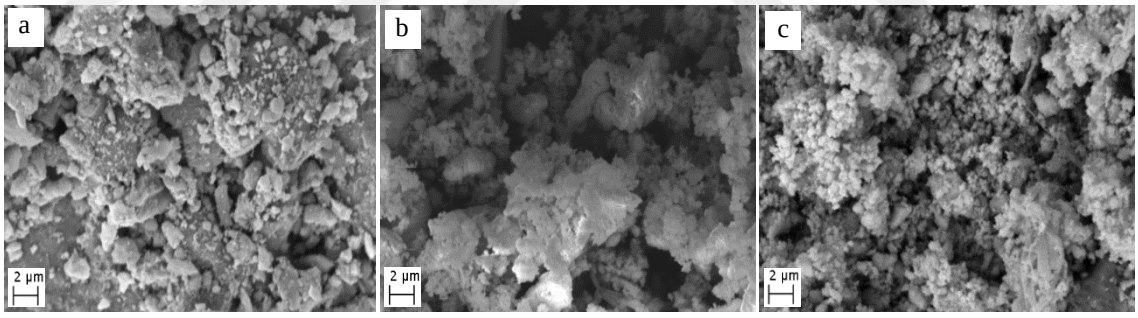
MM ve RB boyarmaddelerinin fotobozunmasında kullanılan fotokatalizörler, tekrar kullanılabilirliğini test etmek için, mıknatıs tarafından kolayca toplanıp art arda etanol, su ve aseton ile üçer kez yıkandıktan sonra fotobozunma koşulları aynı olarak ayarlanıp en az iki kez daha fotokatalitik bozunma performansı test edilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Hazırlanan numunelerin morfolojisi, Şekil 4.1'de gösterildiği gibi SEM analizi kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.1a'da gösterilen manyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkları, düzensiz bir kristal forma sahiptir ve yüzey morfolojisi analizi, küçük boyutları ve manyetizmaları nedeniyle birçok parçacığın aglomere olduğunu göstermektedir. Şekil 4.1b, manyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkların SiO_2 tabakasıyla kaplanması nedeniyle Fe_3O_4-SiO_2 nanokürelerinin yüzeyinin Fe_3O_4 nanoparçacıklarıyla karşılaştırıldığında daha pürüzsüz olduğunu göstermektedir. Şekil 4.1c, Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörünün mikrografını göstermektedir, Fe_3O_4 ve Fe_3O_4-SiO_2 ile karşılaştırıldığında morfolojik farklılıklar gösterir. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2, fotokatalitik aktiviteyi arttırabilen pürüzlü ve gözeneklidir. Bu özellik parçacıkların birçok nanokristalin paketlenmesiyle oluştuğu gerçeğine bağlanmaktadır. Ayrıca bu durum malzemenin boyalarla daha fazla temas etmelerinde ve yüksek bozunma değeri elde edilmesinde avantaj sağlar (Yuan vd., 2012).

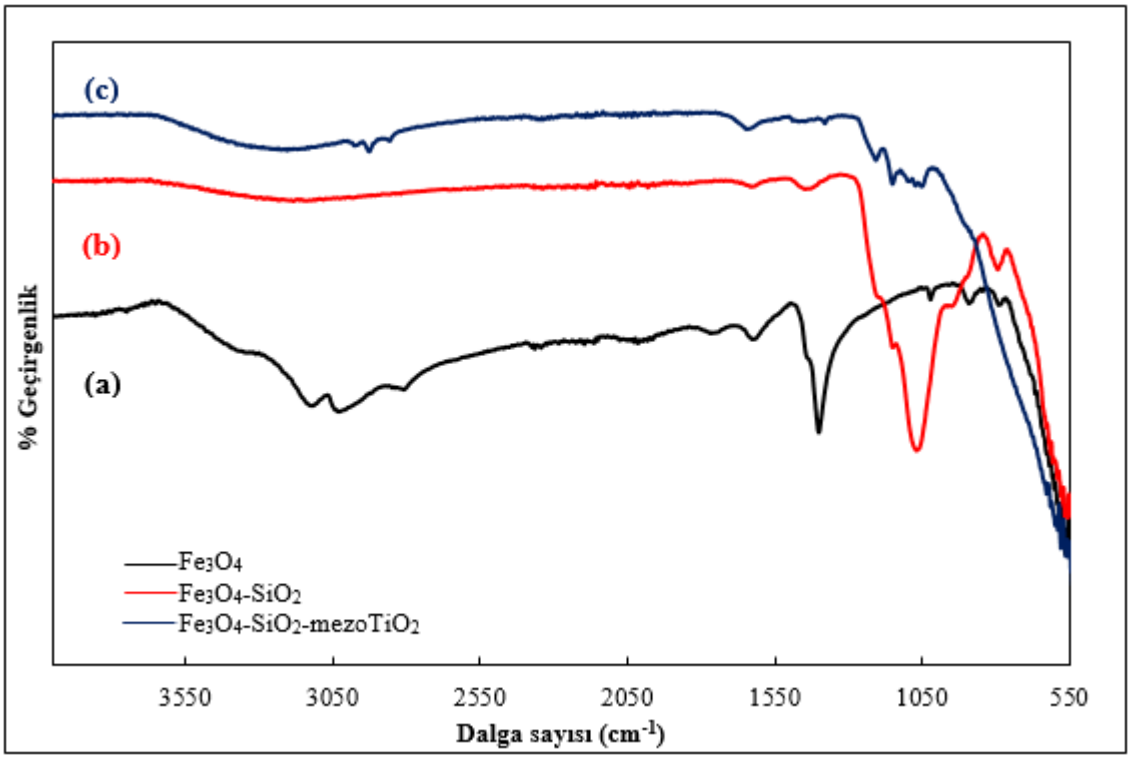


Şekil 4.1. (a) Fe_3O_4, (b) Fe_3O_4-SiO_2 ve (c) Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerine ait SEM görüntüleri

4.1.2. Kırmızı ötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi

Numunelerin bileşimi ve yapısını doğrulamak için Şekil 4.2'de gösterilen FT-IR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.2a, Fe_3O_4 nanoparçacıklarının FT-IR spektrumunu göstermektedir. Fe-O gerilmesine ait tipik bant yaklaşık 570 cm^{-1}'de görülmektedir. Şekil 4.2b, Fe_3O_4-SiO_2 örneğinin FT-IR spektrumunu göstermektedir. Fe-O gerilme titreşimine atfedilen 570 cm^{-1}'deki pike ek olarak, 793 cm^{-1}'de ve 1050-1070 cm^{-1} arasında yeni bantlar meydana gelmiştir. Bu yeni bantlar Si-O-Si'nin simetrik ve asimetrik gerilme

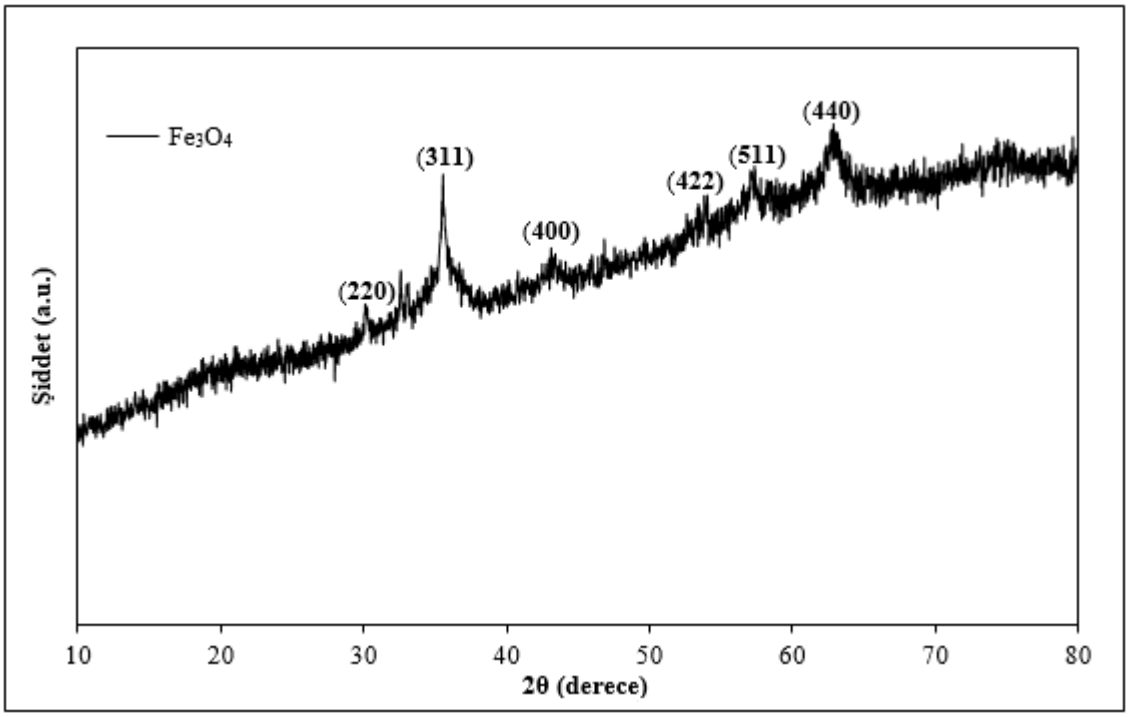
titreşimi için gösterilmektedir. Ayrıca, silanol (Si-OH) gruplarına ait Si-O gerilme titreşimi de 964 cm^{-1}'de görülmektedir. Bu sonuç, SiO_2'nin Fe_3O_4 nanoparçacıklarının yüzeyinde kaplanmış olduğunu gösterir. Şekil 4.2c'de gösterildiği gibi, mezoTiO_2'nin Fe_3O_4-SiO_2 üzerine bağlanması 964 cm^{-1}'deki Si-O gerilme titreşimine ait pikin ve 793 cm^{-1}'deki Si-O-Si gerilme titreşimine ait piklerin yerini 550-900 cm^{-1} arasındaki geniş banda bırakmasıyla anlaşılmaktadır. Literatüre göre 400-800 cm^{-1} arası geniş bant TiO_2 örnekleri için beklenen Ti-O-Ti gerilme titreşimine ve 957 cm^{-1} civarındaki pik de Ti-O-Si gerilme titreşimine atfedilmektedir. Ayrıca, 1655 cm^{-1}'deki ve 3300-3700 cm^{-1} arasındaki geniş bant, yüzeyde (Si-OH, Fe-OH) veya adsorplanmış suyun ve yüzeydeki hidroksil gruplarının (Ti-OH) gerilme titreşiminden kaynaklanır (Conceição vd., 2017, Hosseini & Toosi, 2019). Yüzey hidroksilasyonu, oksijen adsorpsiyonu için daha yüksek kapasite sağladığından bu durum fotokatalitik aktivite için avantajlıdır (Yuan vd., 2012).



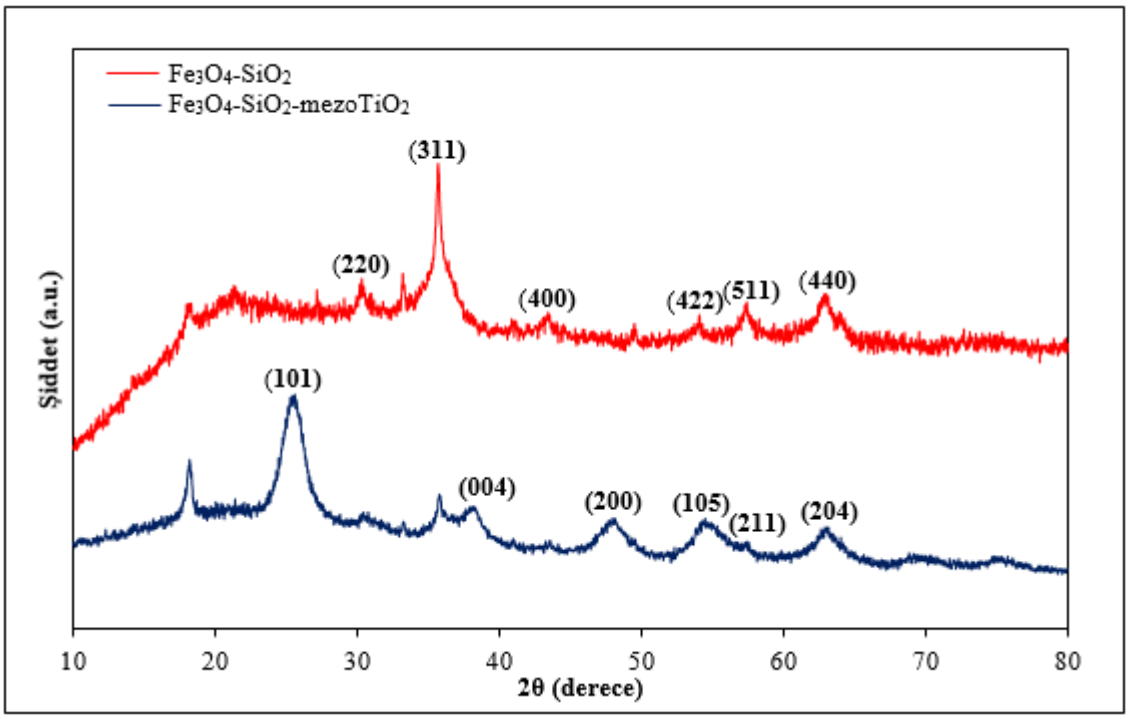
Şekil 4.2. (a) Fe_3O_4, (b) Fe_3O_4-SiO_2 ve (c) Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin FT-IR spektrumları

4.1.3. X-ışını kırınımı (XRD) analizi

Şekil 4.3 Fe_3O_4'ün ve Şekil 4.4 Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin geniş teta XRD desenlerini göstermektedir. 30,16°, 35,60°, 43,46°, 54,08°, 57,01° ve 62,74°'de gözlenen difraksiyon pikleri her üç örnek için de mevcut olup bunlar Fe_3O_4'ün (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) düzlemlerine ait XRD desenleridir. Bu pikler Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinde şiddette düşüş olmakla birlikte Fe_3O_4'ün varlığını sürdürdüğünü göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.4'teki Fe_3O_4-SiO_2 numunesinde görünen 20° (2θ) civarındaki geniş difraksiyon piki amorf SiO_2 tabakasına işaret etmektedir. Şekil 4.4'te verilen Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2'nin XRD spektrumunda Fe_3O_4 ve Fe_3O_4-SiO_2 piklerine ilaveten TiO_2'nin anataz fazından kaynaklanan 25,62°, 38,20°, 47,96°, 54,48°, 55,00° ve 62,98° de yeni difraksiyon pikleri oluşmuştur. Bunlar da TiO_2'nin anataz fazının sırasıyla (101), (004), (200), (105), (211) ve (204) düzlemlerine ait XRD desenleridir. Fe_3O_4'e ait (311) temel piki Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 durumunda azalmıştır, bu durum silika kaplı manyetit nanoparçacıkları etrafında mezogözenekli TiO_2 yapısının oluşmasıyla ilişkilidir (Tu vd., 2017, Hosseini & Toosi, 2019, Ma vd., 2018, Renuka vd., 2013).



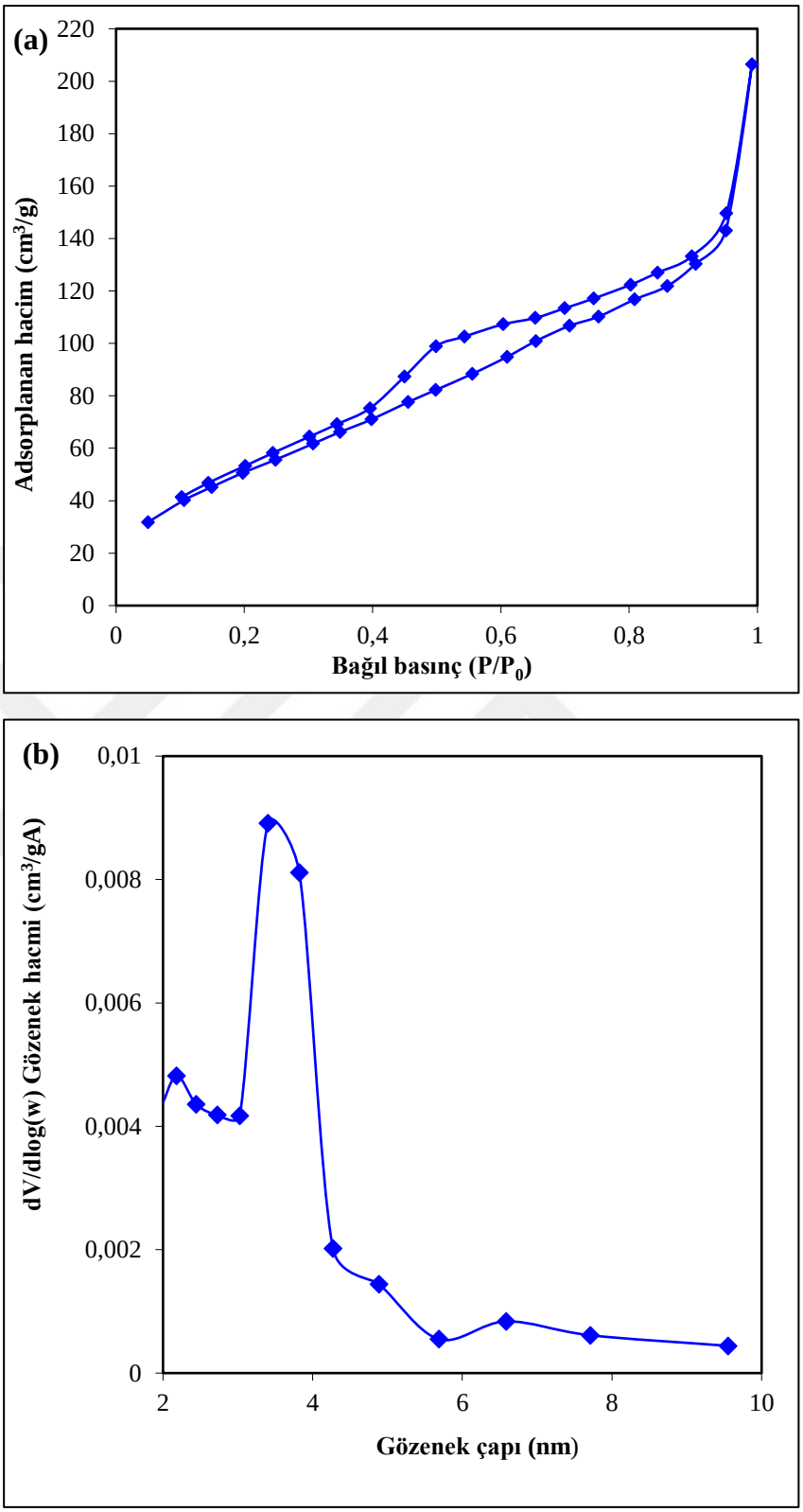
Şekil 4.3. Fe_3O_4 numunesinin geniş teta XRD desenleri



Şekil 4.4. Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin geniş teta XRD desenleri

4.1.4. N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon analizi

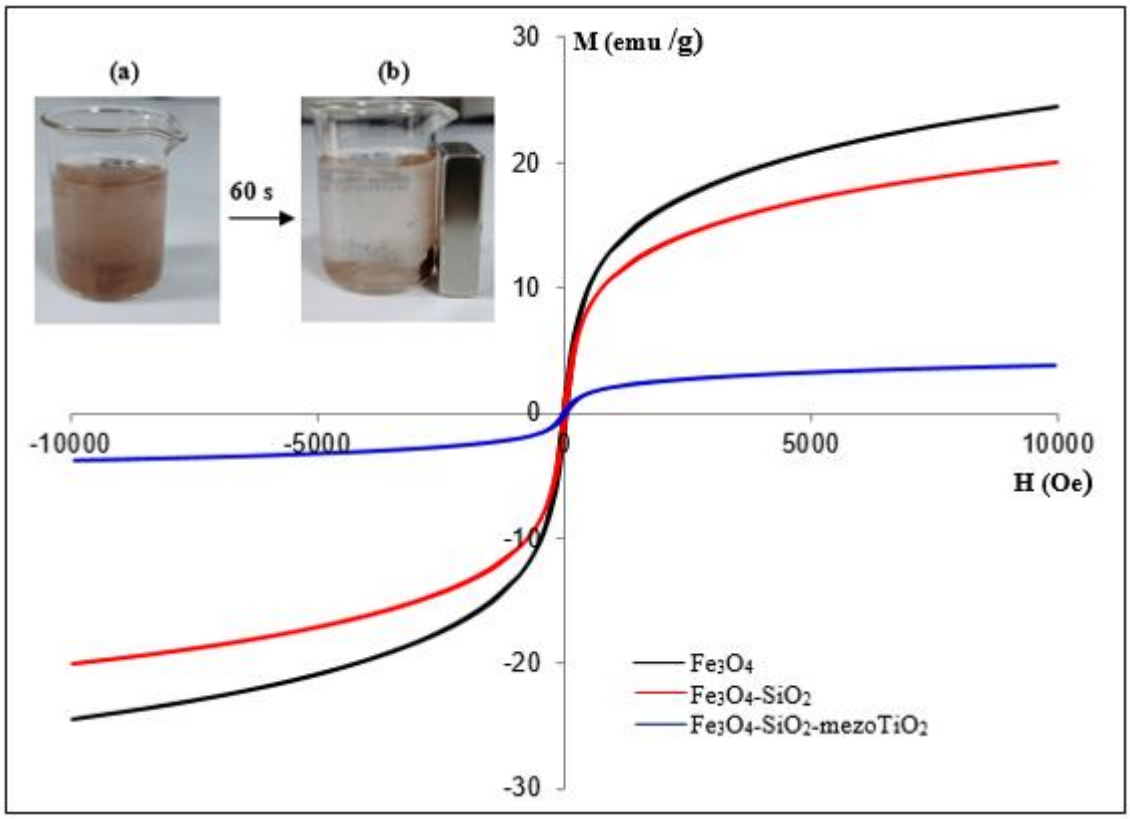
Şekil 4.5a ve 4.5b Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörünün sırasıyla N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile gözenek boyut dağılımını göstermektedir. Numune IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözenekli (2 nm < gözenek boyutu < 50 nm) katılar için elde edilen Tip IV izotermine ve açık uçlu silindirik mezogözenek şekline karşılık gelen H1 histeresis döngüsüne sahiptir (Şekil 4.5a). Bu döngüde p/p^0'ın 1'in altında olması gözeneklerin tamamının dolduğuna (dolayısıyla makrogözeneklerin olmadığına), ayrıca adsorpsiyon ve desorpsiyon arasındaki döngü (loop) oluşumu da mezogözenekli malzemeler için geçerli olan kapiler kondenzasyona işaret etmektedir (Conceição vd., 2017). Numunenin BET (Brunauner-Emmet-Teller) hesaplamalarına göre 197,8 m^2/g yüzey alanı (Şekil 4.5a) ve BJH (Barret, Joyner ve Halenda) algoritma hesaplamalarına göre 0,34 cm^3/g gözenek hacmi ile 3,4 nm gözenek boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.5b).



Şekil 4.5. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompozitinin a) N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, b) gözenek boyut dağılımı

4.1.5. Titreşimli örnek manyetometrisi (VSM) analizi

Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin manyetik histeresis döngüleri Şekil 4.6'da oda sıcaklığında – 10000 Oe ile + 10000 Oe aralığında verilmiştir. Şekil 4.6'dan görüldüğü üzere üç numune için de ihmal edilebilir M_r ve H_c değerlerine sahip olması, numunelerin süperparamanyetik özelliğine işaret etmektedir. Üç numunenin de M_r/M_s oranı 0,05 olup, bu oranın 0,1'den düşük olması süperparamanyetik davranışı gösterir (Nicola vd., 2020). Şekil 4.6'dan süperparamanyetik Fe_3O_4 nanoparçacığının doyum mıknatıslanması (M_s), 24,5 emu/g olarak bulunmuştur. Bu değer silika ile kaplamadan sonra 20,1 emu/g değerine düşmüştür, mezogözenekli TiO_2 ile kaplamadan sonra da 3,8 emu/g olarak bulunmuştur. Doyum mıknatıslanmasındaki bu azalma numunenin önce amorf SiO_2 ara katmanı ile kaplandığına daha sonra da yüksek yüzey alanlı mezogözenekli TiO_2 ile kaplandığına atfedilebilir. Tüm numunelerin etkin bir manyetik ayırma için iyi bir manyetik tepki gösterdiği açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, Şekil 4.6'nın içinde gösterildiği gibi numuneler dış bir manyetik alan uygulanmasıyla en fazla 60 saniye içinde manyetik alana doğru çekilebilir ve dış manyetik alan kaldırıldıktan sonra yeniden dağıtılabilmektedir. Bu özellikte numunelerin iyi bir manyetik ayırma performansına ve yeniden dağılabilirliğine sahip olduğunu gösterir ve tekrar kullanılabilirlik açısından oldukça avantajlıdır (Ma vd., 2018 ve Su vd., 2021).



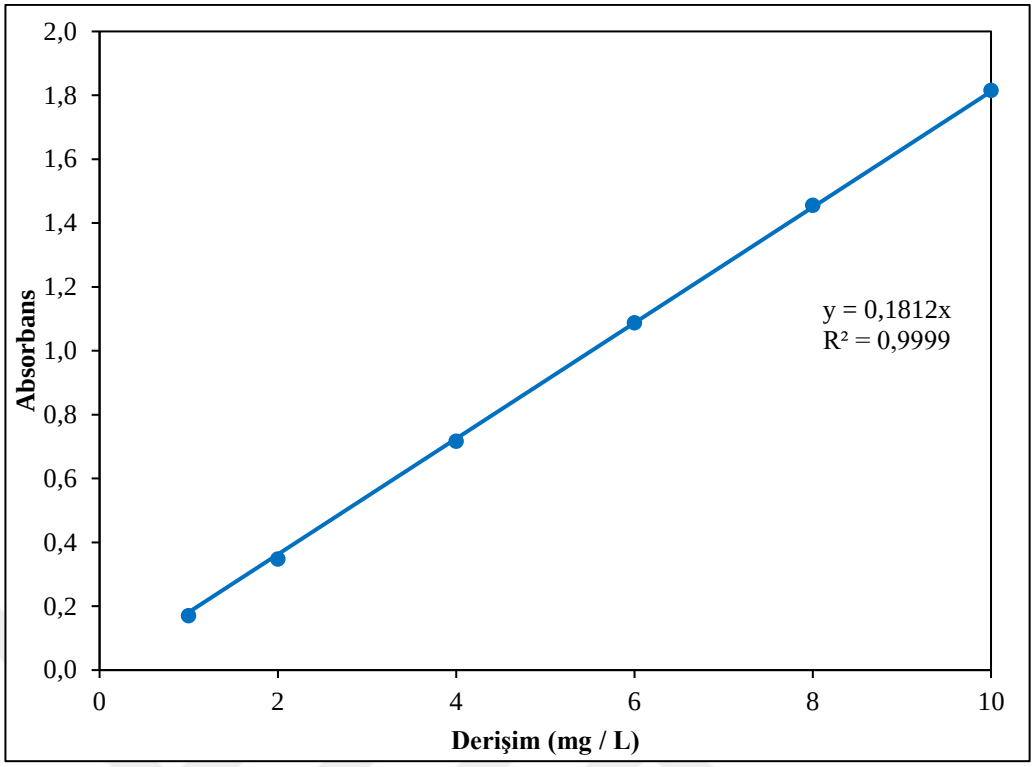
Şekil 4.6. Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2, Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin -10000 Oe ile + 10000 Oe arasında çizilen VSM grafikleri (iç resim: Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2'nin a) suda dağıtıldığındaki, b) 60 saniye süre ile dış manyetik alan uygulandığındaki davranışı)

4.2. Adsorpsiyon ve Fotokatalitik Bozunma Sonuçları

Bu bölümde metilen mavisi ve rodamin B katyonik boya çözeltilerinin Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 numuneleri ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörü üzerindeki adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunma sonuçları incelenmiştir.

4.2.1. Metilen mavisi boya çözeltisinin hazırlanması

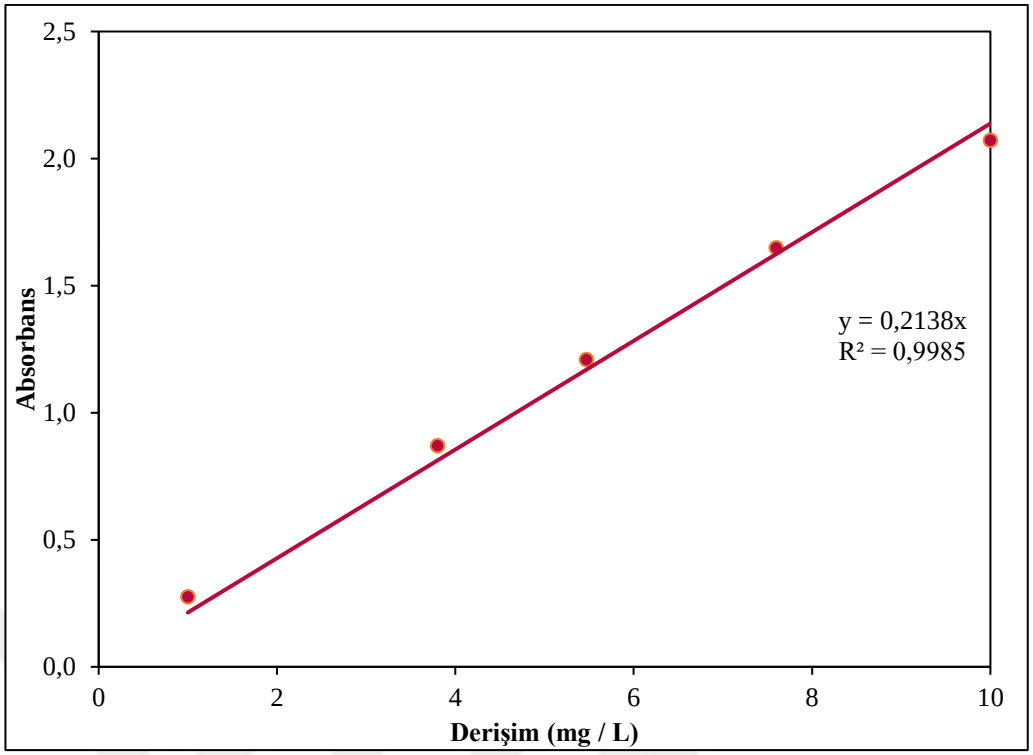
Adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunmada kullanılan katyonik MM boyarmaddesinden 40 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözelti saf su ile seyreltilerek MM için sırasıyla 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler için UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak önceden belirlenmiş dalga boyunda (663 nm) kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Oluşturulan bu grafik Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Katyonik MM boyarmaddesi için kalibrasyon grafiği

4.2.2. Rodamin B boya çözeltisinin hazırlanması

Katyonik RB boyarmaddesinden, adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunmada kullanılmak üzere 40 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan stok çözeltiden sırasıyla 1,0, 3,8, 5,5, 7,6 ve 10 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler için UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak önceden belirlenmiş dalga boyunda (553 nm) kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Oluşturulan bu grafik Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Katyonik RB boyarmaddesi için kalibrasyon grafiği

4.2.3. Sentezlenen numunelerin adsorpsiyon ve fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi

MM ve RB boya çözeltilerinin adsorpsiyon ve fotokatalitik incelemelerinde Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numuneleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunma denemelerinde her iki boya çözeltisi için de boya konsantrasyonu $2x10^{-5}$ M, çözelti hacmi 100 mL, oda sıcaklığında, kendi doğal pH'larında ve numune miktarı 50 mg olarak alınmıştır. Fotokataliz denemesinde kullanılan lambaların (UV-A) dalga boyu 368 nm'dir. Boyaların giderilmeyen yüzdeleri Eşitlik 3.1'den, giderilen yüzdeleri ise Eşitlik 3.2'den yararlanılarak hesaplanmıştır.

Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerin UV ışığı ışıması olmadan yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda zamana karşı MM ve RB boyarmaddeleri için hesaplanan % G değerleri sırasıyla Çizelge 4.1 ve 4.2'de verilmektedir.

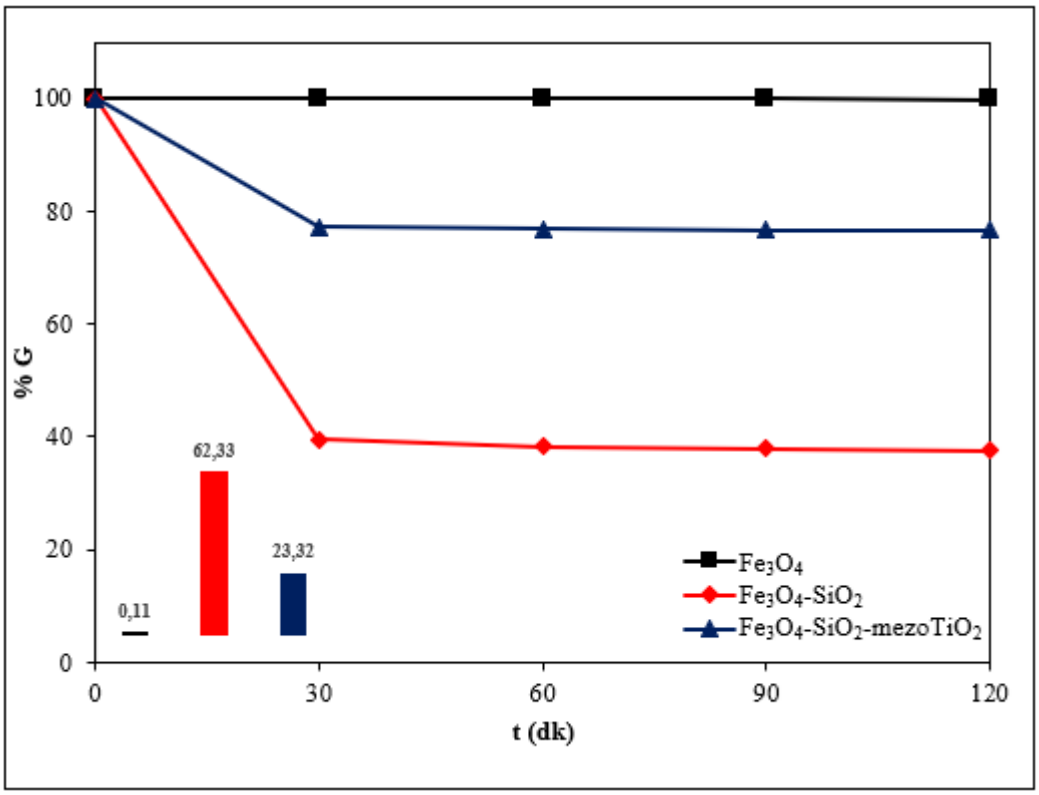
Çizelge 4.1. Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin UV ışıması olmadan MM boyarmaddesinin % G sonuçları

Zaman (dk)	**Fe_3O_4 (% G)**	**Fe_3O_4-SiO_2 (% G)**	**Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 (% G)**
0	100,00	100,00	100,00
30	100,00	39,46	77,24
60	99,99	38,24	76,92
90	99,98	37,99	76,76
120	99,89	37,67	76,68

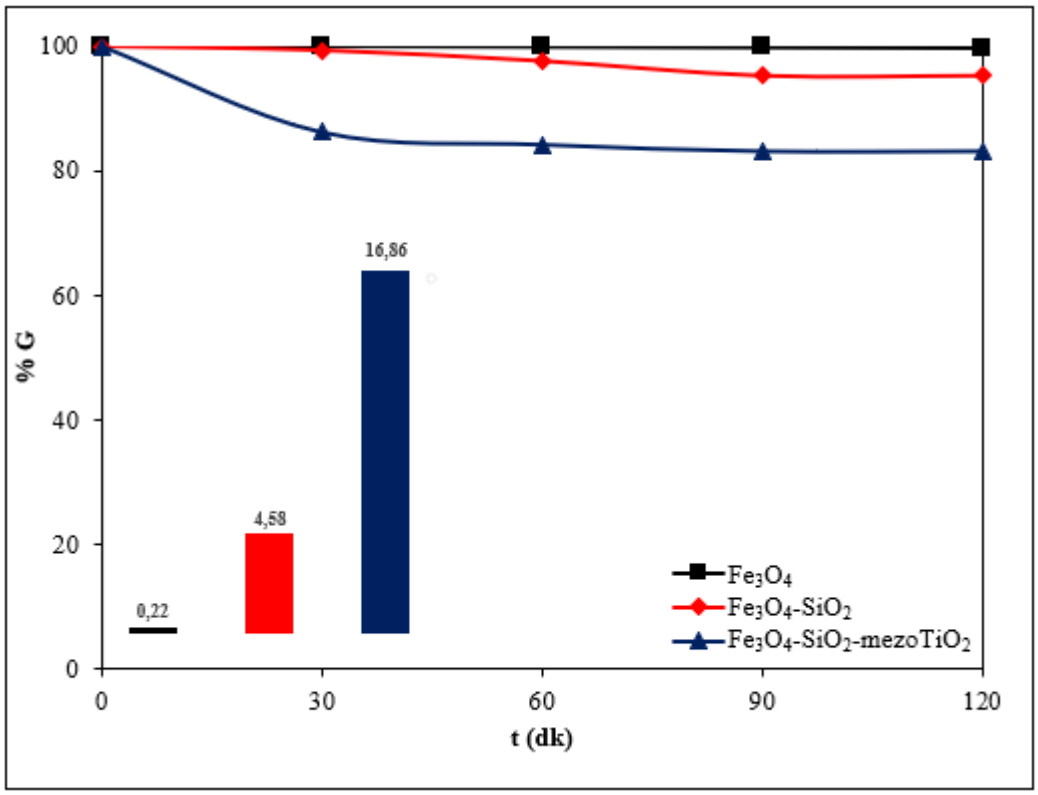
Çizelge 4.2. Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin UV ışıması olmadan RB boyarmaddesinin % G sonuçları

Zaman (dk)	**Fe_3O_4 (% G)**	**Fe_3O_4-SiO_2 (% G)**	**Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 (% G)**
0	100,00	100,00	100,00
30	100,00	99,37	76,46
60	99,99	97,71	84,19
90	99,89	95,42	83,14
120	99,78	95,42	83,14

Sentezlenmiş numunelerin, UV ışıması olmadan MM ve RB boyarmaddelerinin zamana karşı % G değerleri ve sütun grafikleri halinde 120. dk sonundaki boya giderim yüzdeleri sırasıyla Şekil 4.9 ve 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin UV ışıması olmadan MM boyarmaddesinin zamana karşı % G grafiği ve 120. dakikadaki giderim yüzdelerini gösteren sütun grafikleri



Şekil 4.10. Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin UV ışıması olmadan RB boyarmaddesinin zamana karşı % G grafiği ve 120. dakikadaki giderim yüzdelerini gösteren sütun grafikleri

120 dakikalık sürenin sonunda; Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin MM boyarmaddesi için giderim yüzdeleri (Eşitlik (3.2)) sırasıyla; 0,11, 62,33 ve 23,32 olarak bulunmuştur. RB boyarmaddesi için sırasıyla; 0,22, 4,58 ve 16,86 olarak bulunmuştur. MM ve RB boyarmaddelerinin Fe_3O_4 üzerine adsorpsiyonları neredeyse ihmal edilebilir (% 0,11 ve % 0,22) büyüklüktedir. Silika kaplı Fe_3O_4 numuneleri üzerine adsorpsiyon MM için % 62,33'e RB için ise % 4,58'e yükselmiştir. Silika kaplama Fe_3O_4 nanoparçacıklarının agrege olmalarını önleyerek ve yüksek yüzey alanı sağlayarak adsorpsiyonun her iki boyarmadde için de artmasına neden olmuştur. Mezogözenekli TiO_2 kaplamadan sonra adsorpsiyon MM için azalsa da (% 23,32) RB için artmaya (% 16,86) devam etmiştir (Jabbar & Ebrahim, 2021a).

Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin fotoreaktör sisteminde UV ışıması altında MM ve RB boyarmaddelerinin zamana karşı Eşitlik (3.1)'e göre hesaplanan % G değerleri Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te verilmektedir.

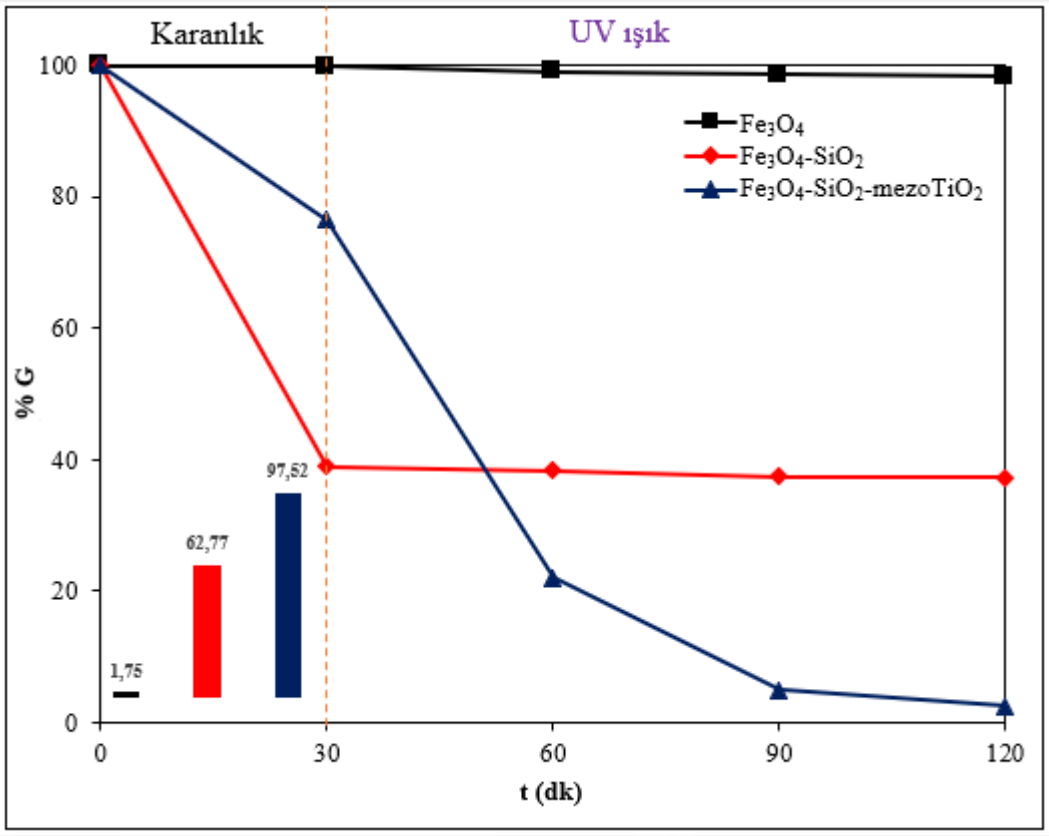
Çizelge 4.3. Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin UV ışıması altında MM boyarmaddesinin % G sonuçları

Zaman (dk)	**Fe_3O_4 (% G)**	**Fe_3O_4-SiO_2 (% G)**	**Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 (% G)**
0	100,00	100,00	100,00
30	99,76	38,94	76,46
60	99,12	38,28	22,05
90	98,65	37,35	4,95
120	98,25	37,23	2,48

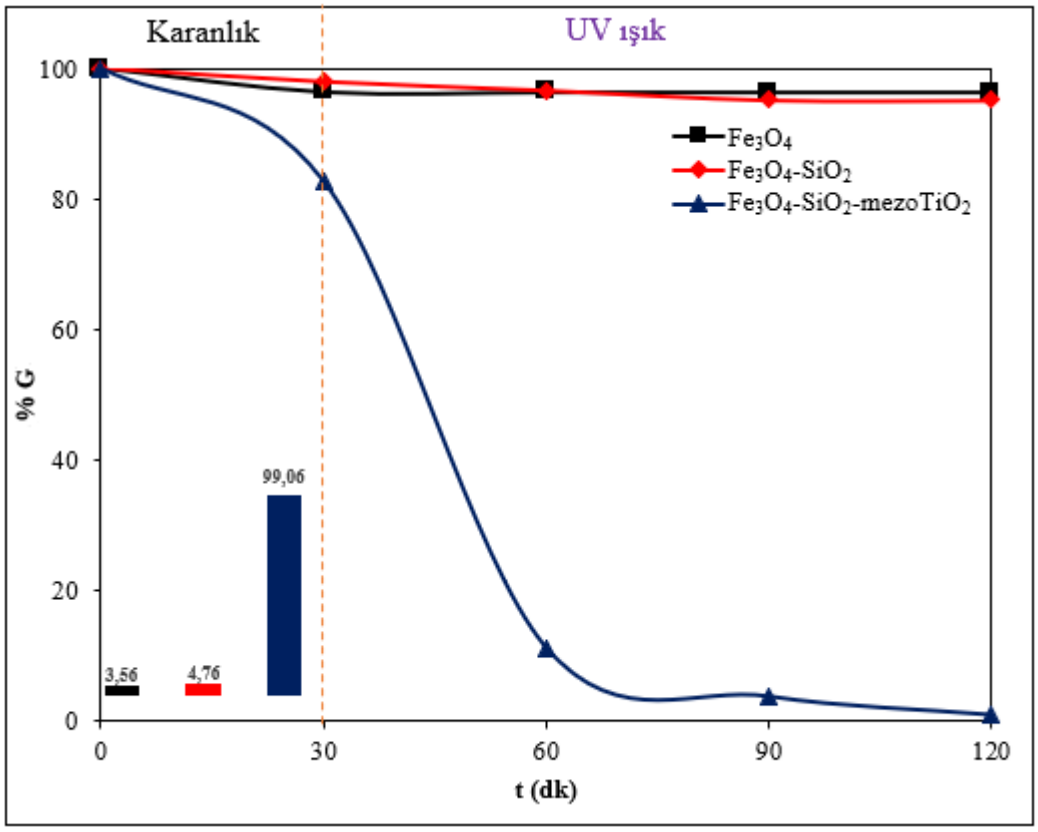
Çizelge 4.4. Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin UV ışıması altında RB boyarmaddesinin % G sonuçları

Zaman (dk)	**Fe_3O_4 (% G)**	**Fe_3O_4-SiO_2 (% G)**	**Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 (% G)**
0	100,00	100,00	100,00
30	96,49	98,02	82,66
60	96,45	96,73	11,18
90	96,44	95,29	3,76
120	96,44	95,24	0,94

Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin UV ışıması altında fotoreaktör sisteminde MM ve RB boyarmaddelerinin zamana karşı % G değerleri ve sütun grafikleri halinde 120. dakika sonundaki boya giderim yüzdeleri sırasıyla Şekil 4.11 ve 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerine ait UV ışıması altında (368 nm) fotoreaktör sisteminde MM'nin zamana karşı % G grafiği ve 120. dakikadaki giderim yüzdelerini gösteren sütun grafikleri



Şekil 4.12. Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerine ait UV ışıması altında (368 nm) fotoreaktör sisteminde RB'nin zamana karşı % G grafiği ve 120. dakikadaki giderim yüzdelerini gösteren sütun grafikleri

Şekil 4.11 ve 4.12'de sentezlenen numunelerin fotokatalitik aktivitesi ilk 30 dk karanlıkta, 30. dakikadan sonra UV ışıması altında fotoreaktör sisteminde boyarmaddelerin zamana karşı % G grafikleri gösterilmektedir. 120 dk sürenin sonunda; Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin MM boyarmaddesi için giderim yüzdeleri (Eşitlik (3.2)) sırasıyla; 1,75, 62,77 ve 97,52 olarak bulunmuştur. RB boyarmaddesi için ise bu değerler sırasıyla Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numuneleri için 3,56, 4,76 ve 99,06 olarak bulunmuştur. Fe_3O_4 kullanılarak gerçekleştirilen fotokataliz işlemlerinde adsorpsiyona göre küçük bir artış sergilese de en yüksek MM için % 1,75 ve RB için % 3,56 değerlerine ulaşılabilmiştir. Bu sonuç Fe_3O_4'ün fotokatalitik bozunmadaki payının ihmal edilebilir ölçüde küçük olduğunu göstermiştir ve Fe_3O_4'ün nanokompozitteki asıl işlevinin manyetik ayırma olduğu sonucuna varılmıştır. Fe_3O_4-SiO_2 ile gerçekleştirilen fotokatalizde hem MM hem de RB için % 62,77 ve % 4,76'lık giderim değerlerinin UV ışıması olmadan elde edilen yüzde giderim değerleriyle hemen hemen aynı olması SiO_2 ara katmanının fotokatalize katkısının olmadığını göstermiştir. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 ile

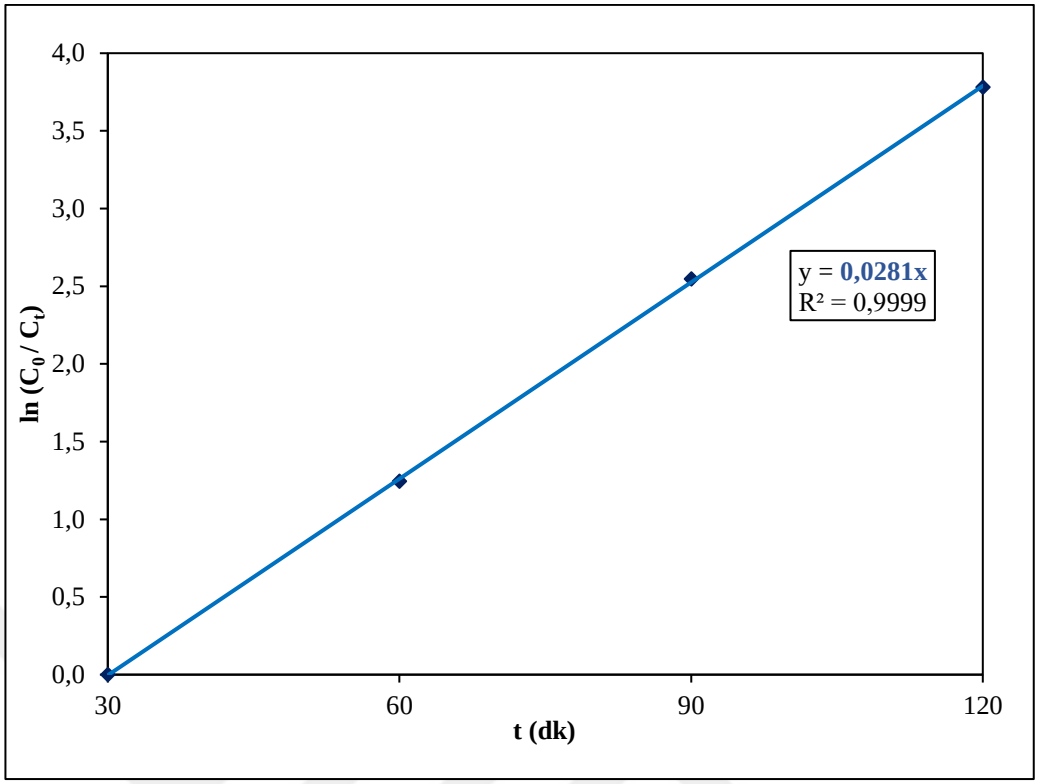
gerçekleştirilen fotokataliz deneylerinde MM için % 97,52, RB için de % 99,06 giderim yüzdeleri elde edilmiştir. Fe_3O_4 ve Fe_3O_4-SiO_2'ye göre yüzde giderimdeki yüksek artışın sebebi mezogözenekli TiO_2'den kaynaklanan elektron-boşluk çiftlerinin oluşumuna ve bu oluşan elektron-boşluk çiftlerinin de çeşitli reaktif oksijen türlerini üretmesine atfedilmiştir (Jabbar & Ebrahim, 2021a).

4.2.4. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompozitinin fotokatalitik bozunma kinetiğinin belirlenmesi

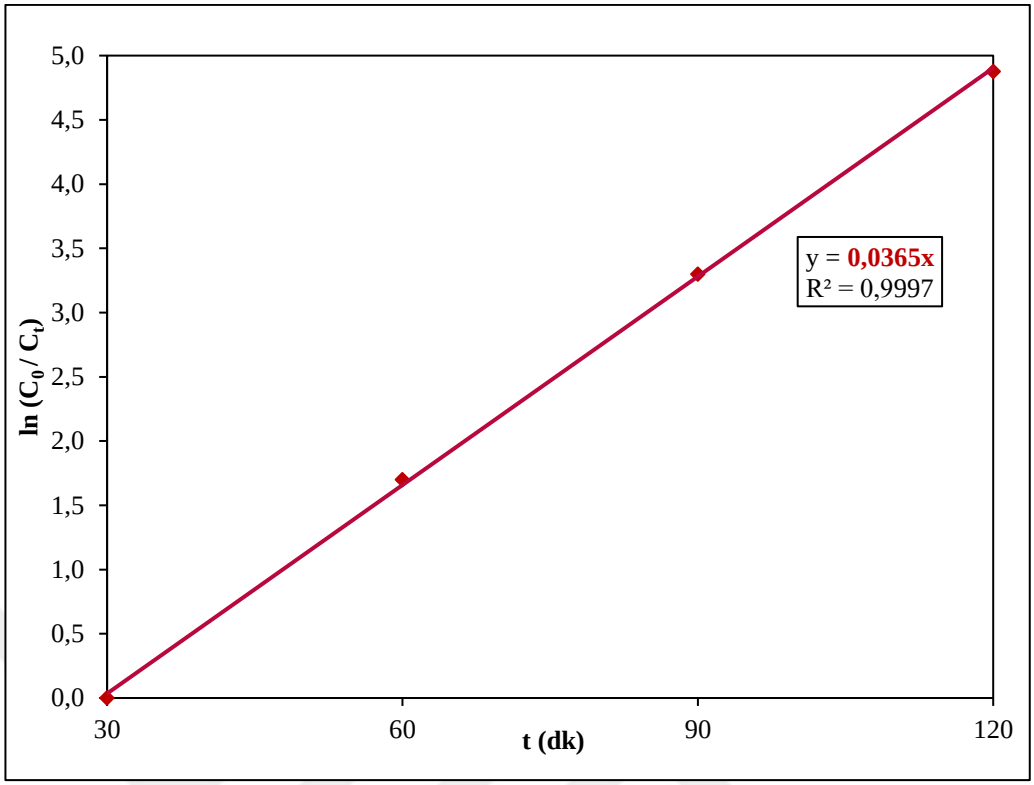
Fotobozunma kinetiğinin Langmuir-Hinshelwood kinetik modelini takip ettiği bilinmektedir. Reaksiyon hız sabiti yalancı birinci dereceden reaksiyon hız eşitliğinden (Eşitlik (4.1))'den hesaplanabilir (Ma vd., 2018).

$$ln\frac{C_0}{C_t} = k_{app}\, t \tag{4.1}$$

Burada k_{app} (*app*: apparent) yalancı birinci dereceden reaksiyon hız sabitidir, C_0 ve C_t, sırasıyla MM ve RB'nin başlangıç ve *t* anındaki konsantrasyonlarıdır. Bu eşitlikte sadece fotobozunma kinetiğinin hız sabiti hesaplandığı için C_0 değeri 30. dakikaya karşılık gelen absorbans değeri dikkate alınarak hesaplama yapılmıştır. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörü için $ln\, C_0 / C_t$ ile *t* reaksiyon süresi arasındaki ilişkiyi gösteren Şekil 4.13 ve Şekil 4.14, MM ve RB'nin fotokatalitik bozunmasının yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğunu gösteren iyi bir doğrusallık sergilemektedir. Fotokatalitik reaksiyonun hız sabiti Eşitlik (4.1)'den hesaplanarak MM için 0,0281 dk^{-1}, RB için 0,0365 dk^{-1} olarak bulunmuştur.



Şekil 4.13. MM boyarmaddesi için Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompozitine ait yalancı birinci mertebe fotokatalitik bozunma kinetiği



Şekil 4.14. RB boyarmaddesi için Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompozitine ait yalancı birinci mertebe fotokatalitik bozunma kinetiği

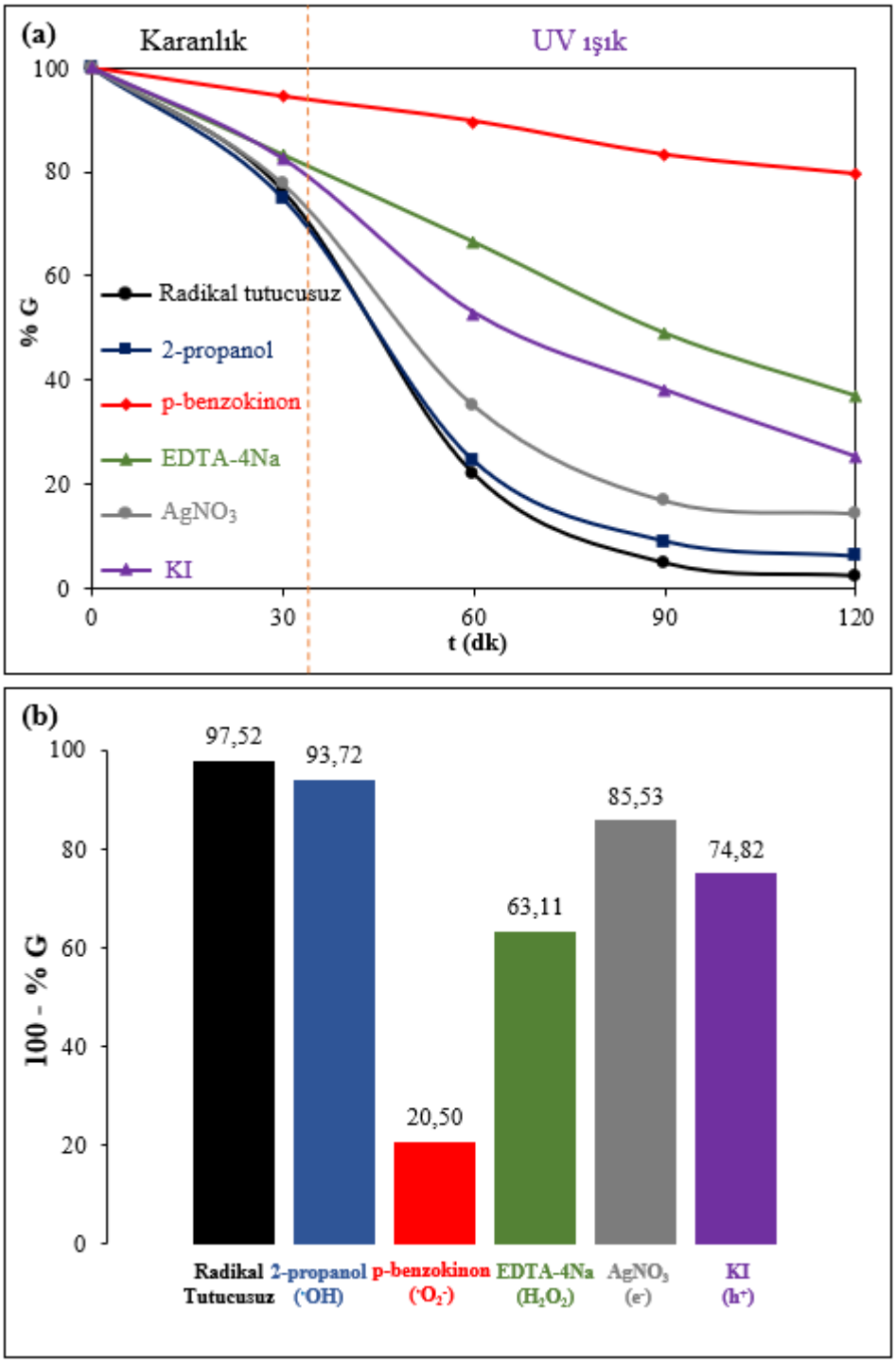
4.2.5. Fotokatalitik bozunmada radikal tutucu etkisi ve fotobozunma mekanizması

Fotokatalitik bozunma sürecinde, bir dizi reaktif radikaller ve oksijen türleri organik boyaların bozunmasında katkıda bulunmaktadır. Özellikle pozitif boşluk ve hidroksil radikalleri için KI ve 2-propanol radikal tutucu olarak kullanılırken, elektronlar ve süperoksit radikalleri için de $AgNO_3$ ve p-benzokinon kullanılmaktadır. Fotobozunmadan sorumlu olan bir diğer oksitleyici tür de H_2O_2 olup bunun için de EDTA radikal tutucu olarak kullanılmaktadır. Böylece, hangi reaktif türün fotobozunmadan sorumlu olduğu bulunabilir (Abdel-Aziz vd., 2020). Bu amaçla, fotobozunma mekanizmasını anlamak için her bir aktif türün ($^{\bullet}OH$, $^{\bullet}O_2^-$, H_2O_2, e^- ve h^+) MM ve RB boyarmaddelerinin fotobozunmasındaki rolü, UV ışık (368 nm) kaynağında araştırılmıştır. Bu çalışmada hem MM hem de RB boyarmaddeleri sırasıyla Şekil 4.15 ve 4.16'da gösterildiği gibi Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörü varlığında radikal tutucularının etkisi incelenmiştir. $^{\bullet}OH$, $^{\bullet}O_2^-$, H_2O_2, e^- ve h^+ fotoaktif türleri için sırasıyla 2-propanol, p-benzokinon, EDTA-4Na, $AgNO_3$ ve KI radikal tutucuları kullanılmıştır (Jabbar & Ebrahim, 2021a, Abdel-Aziz vd., 2020). 0,5 mM derişimindeki 2-propanol, p-benzokinon, EDTA-4Na, $AgNO_3$

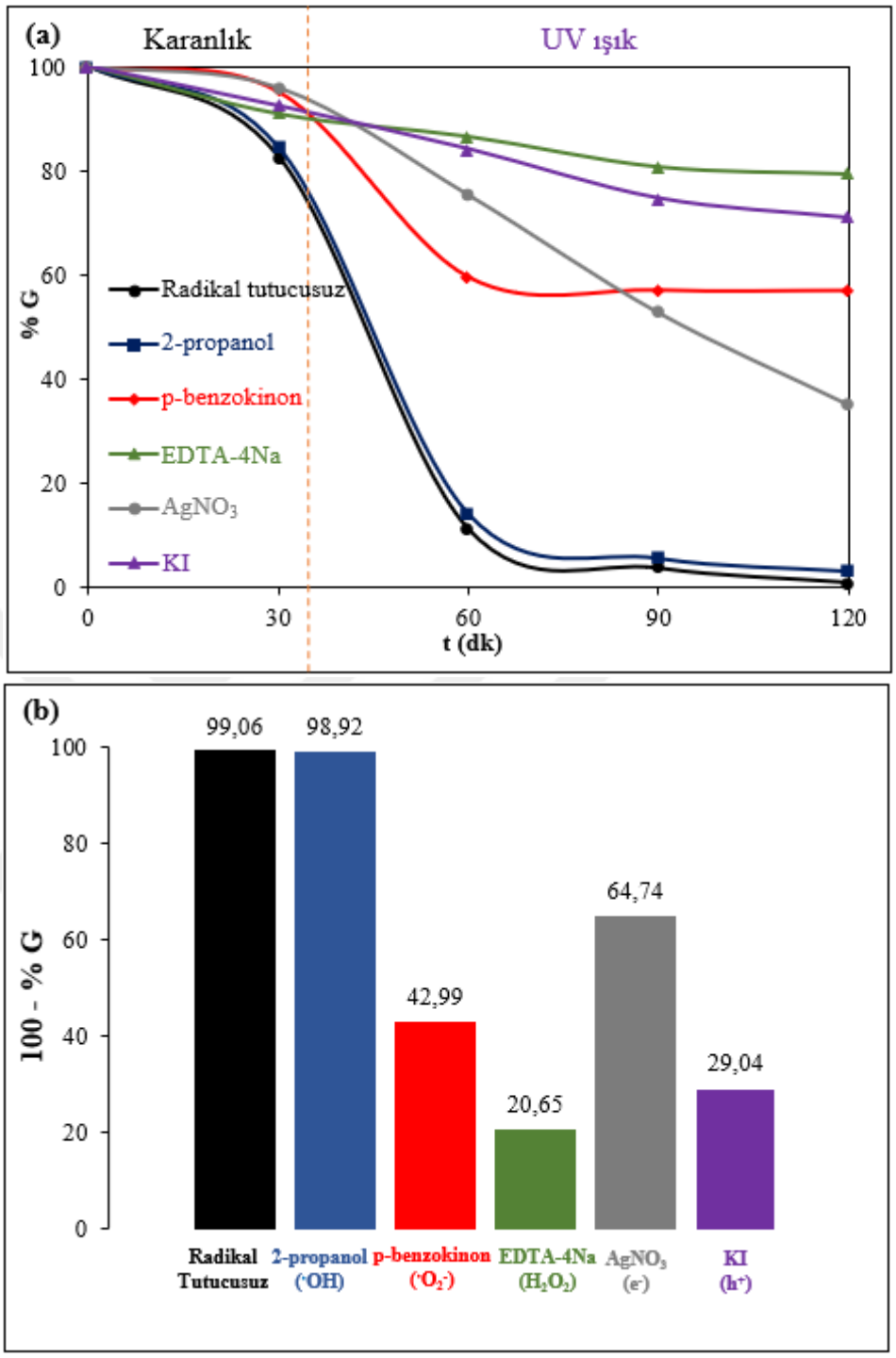
ve KI radikal tutucularının boya çözeltilerine ayrı ayrı eklenmesinden sonra, 120 dk sonunda fotokatalitik bozunma verimliliği Çizelge 4.5'te gösterildiği gibi MM için sırasıyla, % 93,72, % 20,50, % 63,11, % 85,53 ve % 74,82 olmuş ve RB için sırasıyla, % 98,92, % 42,99, % 20,65, % 64,74 ve % 29,04 olmuştur. Bu sonuçlardan yararlanılarak, radikal tutucuların etki derecesi MM boyarmaddesi için p-benzokinon > EDTA-4Na > KI > $AgNO_3$ > 2-propanol, RB boyarmaddesi için ise EDTA-4Na > KI > p-benzokinon > $AgNO_3$ > 2-propanol sırasını takip etmiştir. Bu sonuçlar MM boyarmaddesi için $^{\bullet}O_2^-$ radikalinin birincil oksidatif tür olduğunu, bununla birlikte MM'nin fotobozunmasında H_2O_2, e^-, h^+ ve $^{\bullet}OH$ radikallerinin yardımcı bir rol oynadığını göstermektedir. Bu nedenle MM'nin Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörü tarafından UV ışıkta (368 nm) fotokatalitik bozunmasının, aralarında $^{\bullet}O_2^-$ radikalinin baskın aktif tür olduğu, bunun yanında çeşitli aktif türlerin (H_2O_2, e^-, h^+ ve $^{\bullet}OH$) saldırısı ve ayrışması sonucu olduğu anlaşılmıştır. RB boyarmaddesi için H_2O_2, h^+ ve $^{\bullet}O_2^-$ radikallerinin birincil oksidatif tür olduğunu, bununla birlikte RB'nin fotobozunmasında e^- ve $^{\bullet}OH$ radikallerinin de katkısı olduğu ortaya çıkmıştır. Bu nedenle RB'nin Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörü tarafından UV ışıkta (368 nm) fotokatalitik bozunmasının, aralarında H_2O_2, h^+ ve $^{\bullet}O_2^-$ radikallerinin baskın aktif türler olduğu, bunun yanında çeşitli aktif türlerin (e^- ve $^{\bullet}OH$) saldırısı ve ayrışması sonucu gerçekleştiği anlaşılmıştır. Bu sonuçlara dayanılarak RB'nin MM'ye göre daha fazla fotobozunmaya uğraması ve birinci dereceden reaksiyon hızının 1,3 kat fazla olması, RB'nin çeşitli radikal tutuculardan daha fazla etkilenmesine ve bu da daha fazla aktif türlerin oluştuğuna atfedilebilir.

Çizelge 4.5. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörünün MM ve RB boyarmaddelerinin UV ışıması altında fotobozunmasında radikal tutucu etkisi

	MM (100 - % G)	**RB (100 - % G)**
Radikal tutucusuz	97,52	99,06
2-propanol	93,72	98,92
p-benzokinon	**20,50**	**42,99**
EDTA-4Na	63,11	**20,65**
$AgNO_3$	85,53	64,74
KI	74,82	**29,04**



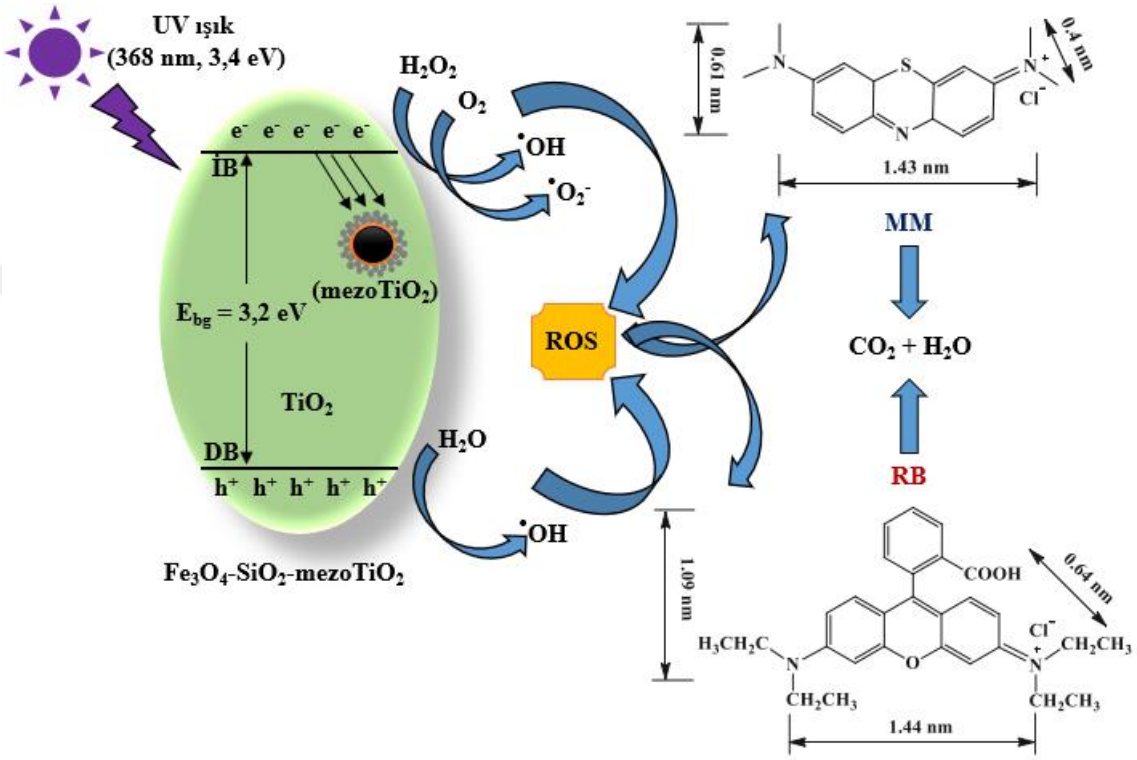
Şekil 4.15. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörünün UV ışıması altında (368 nm) fotoreaktör sisteminde MM'nin radikal tutucuları varlığında, (a) fotokatalitik bozunma grafiği, (b) 120. dakikadaki yüzde giderim değerlerinin sütun grafiği



Şekil 4.16. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörünün UV ışıması altında (368 nm) fotoreaktör sisteminde RB'nin radikal tutucuları varlığında, (a) fotokatalitik bozunma grafiği, (b) 120. dakikadaki yüzde giderim değerlerinin sütun grafiği

Şekil 4.17'de Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörünün fotokatalitik aktivitesi hem MM hem de RB boyarmaddeleri için önerilen bir mekanizma sunulmaktadır. Şekil 4.17'de gösterildiği gibi, UV ışığı (368 nm) ışıması altında elektronlar, TiO_2'nin değerlik

bandından (DB) iletkenlik bandına (İB) uyarılırken, DB'de aynı sayıda boşluk (h^+) bırakır. Daha sonra bu boşluklar su ile reaksiyona girerek $^{\bullet}OH$ radikallerini oluştururken MM ve RB boyarmaddeleri CO_2 ve H_2O'ya oksitlenir. Elektronların bir kısmı da mezogözenekli TiO_2'nin kusurlu enerji seviyelerine aktarılırken ve diğer kısmı da oksijen ile $^{\bullet}O_2^-$ radikalleri üretir (Ge vd., 2019).



Şekil 4.17. MM ve RB boyarmaddelerinin fotobozunmasının şematik diyagramı

MM ve RB'nin fotobozunmasına ilişkin önerilen mekanizmaya göre (Şekil 4.17), ilk olarak Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompozitinin yüzeyi üzerinde foton enerjisi TiO_2'nin bant boşluğu enerjisinden (3,2 eV) yüksek bir UV ışıması ile uyarılması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra DB elektronu uyarılma ile İB bandına geçer, bunun sonucunda DB'de boşluklar (h^+) oluşurken, İB'de elektronların (e^-) fazlası yer alır (Eşitlik (4.2)). Genelde, güçlü pozitif fotojenere olmuş boşluklar (h^+) fotokatalizör yüzeyi üzerinde adsorbe olmuş su molekülleriyle (Eşitlik (4.3)) ya da OH^- iyonlarıyla $^{\bullet}OH$ radikallerine (Eşitlik (4.4)) dönüşür, ayrıca MM ve RB boya moleküllerinin üzerine direkt etkiyebilir (Eşitlik (4.5)), $^{\bullet}OH$ radikalleri de organik kirleticileri (*MM ve *RB) yükseltgeyerek bozunma ürünleri verebilirler (Eşitlik (4.6)).

$$Fe_3O_4\text{-}SiO_2\text{-}mezoTiO_2 + h\nu \longrightarrow Fe_3O_4\text{-}SiO_2\text{-}mezoTiO_2\ (e_{İB}^- + h_{DB}^+) \quad (4.2)$$

$$h_{DB}^+ + H_2O_{ads} \longrightarrow H^+ + {}^\bullet OH \quad (4.3)$$

$$h_{DB}^+ + OH^- \longrightarrow {}^\bullet OH \quad (4.4)$$

$$h_{DB}^+ + MM / RB \longrightarrow {}^*MM / {}^*RB \quad (4.5)$$

$${}^\bullet OH + {}^*MM / {}^*RB \longrightarrow \text{bozunma ürünleri} \quad (4.6)$$

Ayrıca fotokatalizörün İB'deki elektronu oksijenin varlığında süperoksit radikal anyonunu ($^\bullet O_2^-$) üretebilir ki (Eşitlik (4.7)), bu aktif tür organik peroksit türlerinin (Eşitlik (4.8)) ve H_2O_2'nin oluşumuna (Eşitlik (4.9)) neden olur ve H_2O_2 de $^\bullet OH$ radikallerini oluşturur (Eşitlik (4.10)).

$$e_{İB}^- + O_2 \longrightarrow {}^\bullet O_2^- \quad (4.7)$$

$${}^\bullet O_2^- + MM / RB \longrightarrow MM\text{-}OO^\bullet / RB\text{-}OO^\bullet \quad (4.8)$$

$${}^\bullet O_2^- + {}^\bullet OH_2 + H^+ \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (4.9)$$

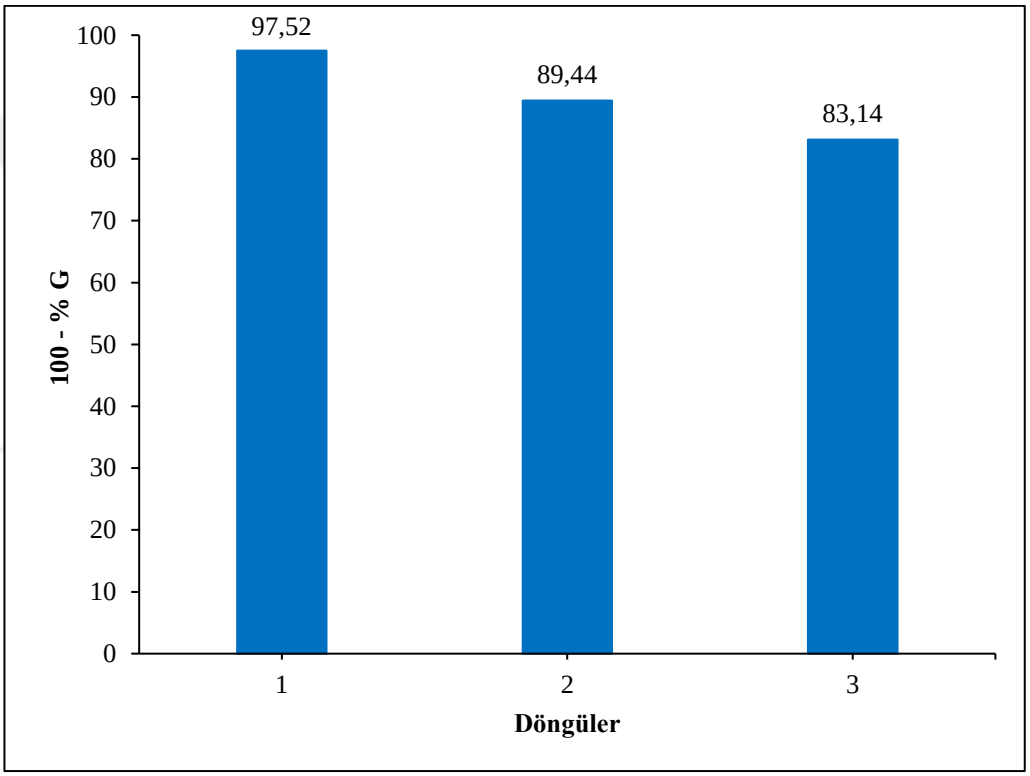
$$e_{İB}^- + H_2O_2 \longrightarrow {}^\bullet OH \quad (4.10)$$

Son olarak fotoaktif türlerin tümü ($^\bullet O_2^-$, H_2O_2, e^-, h^+ ve $^\bullet OH$) MM ve RB boya moleküllerini zararsız moleküllere (CO_2 ve H_2O) dönüştürür (Jabbar & Ebrahim, 2021b, Zhao vd., 2018).

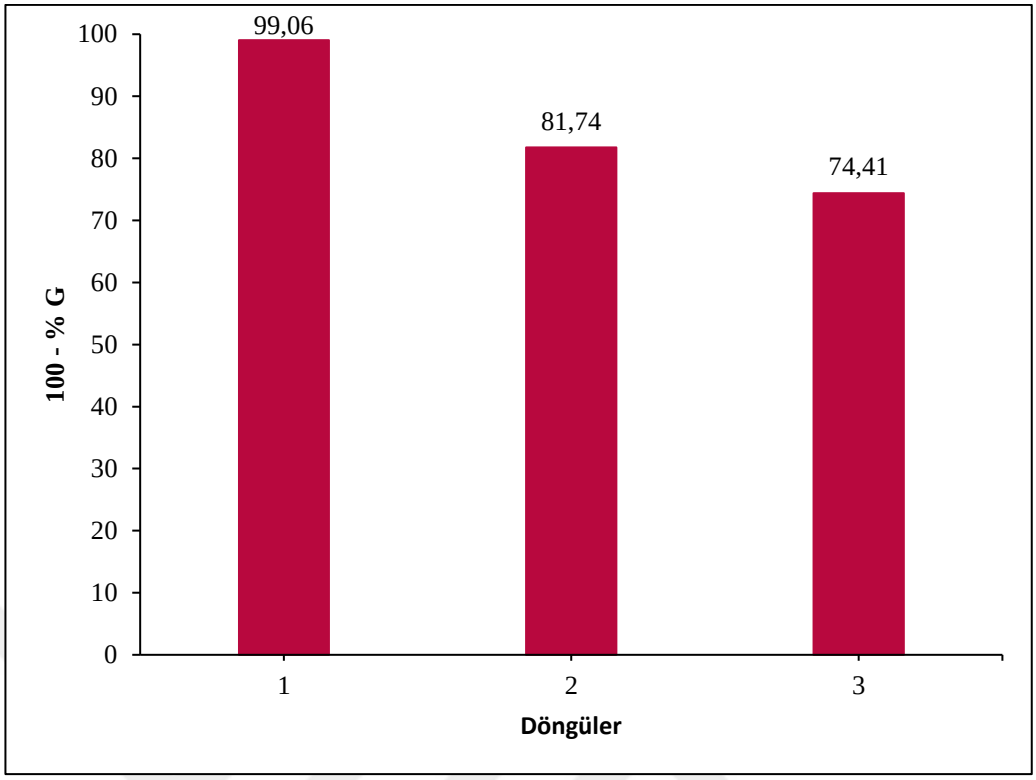
Bir n-tipi yarıiletken olan TiO_2 UV bölgede ($\lambda < 400$ nm) optik absorpsiyon yapar. TiO_2'nin iletkenlik bandı potansiyeli (-0,30 eV), O_2 / $^\bullet O_2^-$'nin standart elektrot potansiyelinin (-0,28 eV; NHE'ye karşı) altında olup Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 yüzeyinde O_2 moleküllerinin yakalanıp $^\bullet O_2^-$'ye indirgenmesi mümkündür. Üstelik, bazı fotojenere olmuş elektronlar iletkenlik bandından boyarmaddenin azo bandı üzerine direkt transfer olarak boyanın bozunmasına neden olabilir. TiO_2'nin değerlik bandı potansiyeli ise (2,90 eV), OH^- / $^\bullet OH$'nin standart elektrot potansiyelinden (1,70 eV; NHE'ye karşı) yüksek olup çözeltideki OH^-'nin $^\bullet OH$ radikaline yükseltgenmesi mümkündür. Bu arada, h^+, Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 yüzeyine adsorbe olmuş boya molekülünü direkt yükseltgeyebilir. Sonuç olarak, MM ve RB'nin UV ışıması altında Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörü tarafından fotobozunmasında $^\bullet O_2^-$, e^-, h^+ ve $^\bullet OH$ reaktif türlerinin sinerjistik etkisi altında bozunduğu ve mineralize olduğu söylenebilir (Su vd., 2021, Humayun vd., 2018).

4.2.6. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörün tekrar kullanılabilirliği

Fotokatalizörün tekrar kullanılabilirliğini test etmek için, numune mıknatıs tarafından kolayca toplanıp art arda etanol, su ve aseton ile yıkandı ve bir sonraki fotokatalitik döngüde taze reaktanlarla (MM ve RB boyarmaddeleri ile) yeniden kullanılmıştır. Sonuçlar, MM ve RB boyarmaddesi için fotokatalizörün üç kez kullanımdan sonra bile fotoaktivitesini ve kararlılığını sürdürdüğünü göstermiştir. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörünün tekrar kullanılabilirliği Şekil 4.18'de MM için, 4.19'da ise RB boyarmaddeleri için gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörünün MM boyarmaddesi için tekrar kullanılabilirliği

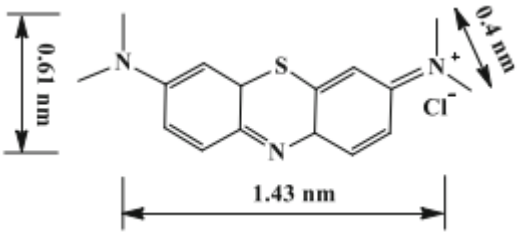
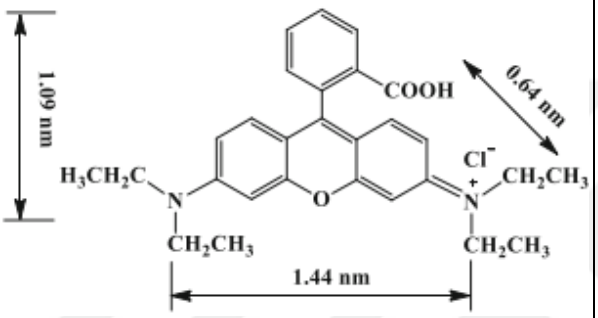


Şekil 4.19. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörünün RB boyarmaddesi için tekrar kullanılabilirliği

4.2.7. MM ve RB boyarmaddelerinin adsorpsiyon ve fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması

MM ve RB, endüstriyel ürünlerde ve laboratuvar araştırmalarında geniş çapta kullanılan kompleks aromatik yapılı, zor bozunan ve güçlü toksisiteleri nedeniyle ciddi çevre kirliliğine neden olan ve insan hayatını tehdit eden potansiyel organik boyar maddelerdir ve pek çok atık sudaki kirleticilerin neredeyse en büyük grubunu oluştururlar (Su vd., 2021). Fotokatalitik reaksiyonlar fotokatalizör yüzeyinde meydana geldiğinden fotokatalizörün boya moleküllerine doğru adsorpsiyon davranışlarından büyük ölçüde etkilenir. Adsorpsiyon davranışları da boya moleküllerinin boyutuna ve özelliklerine oldukça bağlıdır. MM ve RB birer katyonik boya olmakla birlikle moleküler yapıları Çizelge 4.6'de görüldüğü gibi oldukça farklıdır. RB boyarmaddesi ksanten halkalarının her iki tarafa bağlı dört N-etil grubuna sahip bir katyonik ksanten yapıda boyayken, MM tiazin yapıda bir katyonik boyarmaddedir.

Çizelge 4.6. Katyonik MM ve RB organik boyaların moleküler yapısı ve literatürdeki maksimum absorpsiyon dalga boyu (λ_{maks}) değerleri (Su vd., 2021)

Boya	Moleküler yapı	Molekül ağırlığı (g / mol)	λ_{maks} (nm)
MM		319,9	665
RB		479,4	554

Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompoziti ile her iki boya için gerçekleştirilen adsorpsiyon denemelerinde (UV ışıması olmadan), MM % 23,32 boya giderimi gösterirken RB % 16,86 boya giderimi göstererek MM'nin adsorpsiyonunun RB'ninkinden daha iyi olduğu sonucunu vermektedir. Her iki boyarmadde katyonik türde olmasına rağmen, boyut ve sterik engel dikkate alındığında RB'nin düşük adsorpsiyonunun kaçınılmaz olduğu değerlendirilmiştir. Yani boyut ve sterik engel bakımından avantajlı olan MM, nanokompozitin gözeneklerinin içine girebilirken RB girememektedir (Rabbani vd., 2017, Yu vd., 2009).

Diğer taraftan fotokatalitik aktivite açısından ele alındığında, 120. dakikadaki MM ve RB için sırasıyla boya giderimi % 97,52 ve % 99,06 bulunmuştur. Buna göre her iki boyanın fotokatalitik aktivitelerinin yakın olduğu söylenebilir. Ancak, MM için % 23,32'lik adsorpsiyon katkısını dikkate aldığımızda fotokatalitik aktivitenin RB için MM'ye göre daha iyi olduğu dikkat çekmektedir. 30. dakikadan sonraki hız sabitleri arasındaki oran 1,3 olup RB boyarmaddesinin MM'ye göre daha fazla fotobozunmaya uğradığını söyleyebiliriz.

5. SONUÇ

Bu çalışmada MM ve RB boyaları için iyi bir fotokatalitik bozunma performansı gösteren ve manyetik olarak ayrılabilen Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompoziti hazırlanmıştır. Bu nanokompozit için birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan süperparamanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıklar manyetik ayırmadan ve tekrar kullanımdan sorumludur. Ara katman olarak Fe_3O_4 nanoparçacıkları etrafında Stöber yöntemiyle hazırlanan SiO_2 tabakası, Fe_3O_4 nanoparçacıklarının başka demir oksitlere dönüşümünü önlemek ve üzerinde bulunan silanol grupları sayesinde bir başka molekülün üzerine bağlanmasına imkân tanıyarak katalitik aktiviteye katkıdan sorumludur. Son katman olarak Fe_3O_4-SiO_2 üzerinde sol-jel yöntemiyle oluşturulan mezoTiO_2 katmanı ise mezogözenekli yapısı nedeniyle yüksek yüzey alanlı ve anataz kristal yapısıyla da fotokatalitik aktiviteden sorumludur.

Fotokatalitik bozunmada kullanılmak üzere hazırlanan bu fotokatalizörün Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2, yapısal (XRD, FT-IR), morfolojik (SEM), manyetik (VSM) ve yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu gibi özellikleri N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılım eğrilerinden elde edilmiştir. XRD analizi ile Fe_3O_4'e ait manyetit fazının SiO_2 ve mezoTiO_2 ile kaplamadan sonra korunduğu, ayrıca mezoTiO_2'ye ait anataz fazının oluştuğu gözlenmiştir. N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon analizine göre, Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompozitinin 197,8 m^2/g yüzey alanına, 0,34 cm^3/g gözenek hacmine ve 3,4 nm gözenek boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir, bu bağlamda fotokatalizörün yüksek yüzey alanlı ve mezo boyutta gözenek çapına sahip olduğu bulunmuştur. VSM analizine göre, 3,8 emu/g'lık doyum mıknatıslanmasına ve ihmal edilebilir M_r ve H_c değerlerine sahip olan Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 nanokompozitinin süperparamanyetik karaktere sahip olduğu belirlenmiştir, bu da tekrar kullanılabilirlik açısından avantaj sağlayan nanokompozitin manyetik ayırma performansına ve yeniden dağılabilirlik özelliğine sahip olduğunu gösterir.

Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin MM ve RB boyarmaddelerinin fotoreaktör sisteminde adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunmalarının yüzde giderim sonuçları sırasıyla Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'de verilmektedir

Çizelge 5.1. Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin UV ışıması olmadan ve UV ışıması altında MM boyarmaddesinin yüzde giderim (100 - % G) sonuçları

	UV ışıması olmadan (100 - % G)	UV ışıması altında (100 - % G)
Fe_3O_4	0,11	1,75
Fe_3O_4-SiO_2	62,33	62,77
Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2	23,32	**97,52**

Çizelge 5.2. Fe_3O_4, Fe_3O_4-SiO_2 ve Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 numunelerinin UV ışıması olmadan ve UV ışıması altında RB boyarmaddesinin yüzde giderim (100 - % G) sonuçları

	UV ışıması olmadan (100 - % G)	UV ışıması altında (100 - % G)
Fe_3O_4	0,22	3,56
Fe_3O_4-SiO_2	4,58	4,76
Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2	16,86	**99,06**

Öncelikle numunelerin adsorpsiyon denemeleri (Çizelge 5.1) UV ışığı ışıması olmadan, daha sonra da fotokataliz denemeleri (Çizelge 5.2) UV ışıması altında (368 nm) reaktör sisteminde MM ve RB boyarmaddeleri ile gerçekleştirilmiştir. Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2, MM boyarmaddesi için % 23,32 adsorpsiyon, % 97,52 fotobozunma başarısı sergilemiştir. RB boyarmaddesi ise % 16,86 adsorpsiyon, % 99,06 fotobozunma başarısı göstermiştir. Çizelge 5.1 ve 5.2'deki veriler, MM'nin adsorpsiyonunun RB'ninkinden daha iyi olduğu fakat her iki boyanın da fotobozunma başarısının yakın olduğu sonucunu göstermektedir. Her iki boyarmadde katyonik türde olmasına rağmen, boyut ve sterik engel dikkate alındığında RB'nin düşük adsorpsiyonunun kaçınılmaz olduğu değerlendirilmiştir. Yani boyut ve sterik engel bakımından avantajlı olan MM, nanokompozitin gözeneklerinin içine girebilirken RB'nin giremediği düşünülmektedir. Fotobozunma kinetiğinin Langmuir-Hinshelwood kinetik modelini takip ettiği bilinmektedir. Sentezlenen Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörü hem MM hem de RB boyarmaddelerinin fotokatalitik bozunmasının yalancı birinci dereceden reaksiyon

kinetiğine uyduğunu gösteren iyi bir doğrusallık sergilemiştir. Fotokatalitik reaksiyonun hız sabiti Eşitlik (4.1)'den hesaplanarak MM için 0,0281 dk^{-1}, RB için 0,0365 dk^{-1} olarak bulunmuştur.

Fotokataliz prosesi, fotokatalizörün bant boşluğu enerjisine eşit ya da daha büyük enerjili ışığın absorpsiyonuyla, elektronun uyarılması aracılığıyla gerçekleşir ki çalışmada kullanılan UV-A lamba için 368 nm'ye karşılık gelen foton enerjisi 3,4 eV olup TiO_2'ye ait 3,2 eV'luk bant boşluğu enerjisinin üstündedir. Bu durum değerlik bandından iletkenlik bandına bir elektronun geçişiyle olur ve bir elektron-boşluk (e^-- h^+) çifti oluşur. Değerlik bandındaki pozitif boşluk bitişik su moleküllerini $^{\bullet}OH$ radikallerini vermek üzere oksitleyebilir ve iletkenlik bandına yerleşen negatif elektronlar oksijeni süperoksit radikaline ($^{\bullet}O_2^-$) indirger. Her iki radikal de sudaki kirleticilerin parçalanmasında oldukça etkin ajanlardır.

Fotokatalizörün fotokatalitik bozunma mekanizmasını anlamak ve açıklamak amacıyla hem MM hem de RB boyarmaddeleri için Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörü varlığında radikal tutucularının etkisi incelenmiştir. $^{\bullet}OH$, $^{\bullet}O_2^-$, H_2O_2, e^- ve h^+ fotoaktif türleri için sırasıyla 2-propanol, p-benzokinon, EDTA-4Na, $AgNO_3$ ve KI radikal tutucuları kullanılmıştır. Düşük miktarda (0,5 mM) 2-propanol, p-benzokinon, EDTA-4Na, $AgNO_3$ ve KI radikal tutucularının ayrı ayrı eklenmesinden sonraki fotokatalitik bozunma verimliği MM için sırasıyla, % 93,72, % 20,50, % 63,11, % 85,53 ve % 74,82 olmuş ve RB için bu değerler sırasıyla, % 98,92, % 42,99, % 20,65, % 64,74 ve % 29,04 bulunmuştur. Bu sonuçlardan yararlanılarak, radikal tutucuların etki derecesi MM boyarmaddesi için p-benzokinon > EDTA-4Na > KI > $AgNO_3$ > 2-propanol iken, RB boyarmaddesi için ise EDTA-4Na > KI > p-benzokinon > $AgNO_3$ > 2-propanol sırasını takip etmiştir. Yukarıda verilen sonuçlara dayanılarak RB boyarmaddesinin fotokatalizinde daha fazla fotoaktif türün oluştuğu ve bunu takiben daha fazla radikal tutucuların etkisinde kalması sonucunda MM boyarmaddesinden daha fazla giderim yüzdesine ve fotobozunma reaksiyonunun daha hızlı gerçekleşmesine neden olmuştur. Ayrıca, RB moleküllerinin MM'ye göre adsorpsiyon eğiliminin düşük fakat fotobozunma eğiliminin yüksek olması, MM'nin fotokatalizör yüzeyine yönelmeyi tercih ederken RB'nin sulu faz kısmına yönelmeyi tercih etmesi, bunun neticesinde de suda çözünmüş O_2 ile $^{\bullet}O_2^-$ ve su ile oluşan $^{\bullet}OH$ radikalleriyle karşılaşma olasılığının MM'ye göre daha

fazla ve daha yüksek fotobozunma özelliği ile ilişkilendirilmiştir. Sonuç olarak, MM ve RB'nin UV ışıması altında Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörü tarafından fotobozunmasında $^{\bullet}O_2^-$, e^-, h^+ ve $^{\bullet}OH$ reaktif türlerinin sinerjistik etkisi altında bozunduğu ve mineralize olduğu söylenebilir.

Sentezlenen Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörü hem MM hem de RB boyarmaddelerinin fotobozunmasında ihmal edilebilir bir fotokatalitik kaybı ile üç kez tekrar kullanılabilmiştir. Mıknatısla ayrılabilen ve geri kazanılabilen manyetik mezogözenekli Fe_3O_4-SiO_2-mezoTiO_2 fotokatalizörü, tiazin ve ksanten sınıfından MM ve RB katyonik boyarmaddelerinin fotokatalitik bozunmasında iyi bir performans sergilemiştir ve endüstriyel atık suları arıtmada iyi bir fotokatalizör olarak kullanılma konusunda umut vaat etmektedir.

KAYNAKLAR

Abdel-Aziz, R., Ahmed, M. A., & Abdel-Messih, M. F. (2020). A novel UV and visible light driven photocatalyst $AgIO_4$/ZnO nanoparticles with highly enhanced photocatalytic performance for removal of rhodamine B and indigo carmine dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 389: 112245. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112245

Ahmed, S. N., & Haider, W. (2018). Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review. *Nanotechnology*, 29: 342001. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea

Akbarzadeh, A., Samiei, M., & Davaran, S. (2012). Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Research Letters*, 7: 144. https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-144

Akpan, U. G., & Hameed, B. H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 170: 520–529. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.039

Al-Buriahi, A. K., Al-Gheethi, A. A., Senthil Kumar, P., Radin Mohamed, R. M. S., Yusof, H., Alshalif, A. F., & Khalifa, N. A. (2022). Elimination of rhodamine B from textile wastewater using nanoparticle photocatalysts: A review for sustainable approaches. *Chemosphere*, 287: 132162. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132162

Al-Gheethi, A. A., Azhar, Q. M., Senthil Kumar, P., Yusuf, A. A., Al-Buriahi, A. K., Radin Mohamed, R. M. S., & Al-shaibani, M. M. (2022). Sustainable approaches for removing Rhodamine B dye using agricultural waste adsorbents: A review. *Chemosphere*, 287: 132080. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132080

Abu-Reziq, R., Alper, H., Wang, D., & Post, M. L. (2006). Metal Supported on Dendronized Magnetic Nanoparticles: Highly Selective Hydroformylation Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.,* 128 (15), 5279−5282. https://doi.org/10.1021/ja060140u

Aliyan, H., Fazaeli, R., & Jalilian, R. (2013). Fe_3O_4 @mesoporous SBA-15: A magnetically recoverable catalyst for photodegradation of malachite green. *Applied Surface Science*, 276: 147–153. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.049

ALOthman, Z. A. (2012). A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5: 2874-2902. https://doi.org/10.3390/ma5122874

Alzahrani, E. (2017). Photodegradation of Binary Azo Dyes Using Core-Shell Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2 Nanospheres. *American Journal of Analytical Chemistry*, 8 (1), 95–115. https://doi.org/10.4236/ajac.2017.81008

Andrade, A.L., Souza, D.M., Pereira, M.C., Fabris, J.D., & Dominges, R.Z. (2009). Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with silica through a sol-gel approach. *Cerâmica,* 55: 420-424. https://doi.org/10.1590/S0366-69132009000400013

Arularasu, M. V. (2019). Effect of organic capping agents on the optical and photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 nanoparticles by sol–gel method. *SN Applied Sciences*, 1 (5), 393. https://doi.org/10.1007/s42452-019-0424-5

Atkins, P., Paulo J. (2006). Atkins Physical Chemistry. W. H. Freeman and Company, New York, 1053 pp.

Avşar Karakelle, S.B. (2019). Fonksiyonelleştirilmiş Manyetik Nanopartiküllerin Sentezi ve Boyar Madde Adsorpsiyonunda Kullanılması. *Yüksek Lisans Tezi*, BUÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa.

Banerjee, S., Gopal, J., Muraleedharan, P., Tyagi, A.K., & Raj, B. (2006). Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. *Current Science*, 90 (10), 1378-1383.

Başer, İ., & İnanıcı, Y. (1990). Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi Yayın No: 2, İstanbul, 218 ss.

Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., & Beenackers, A. A. C. M. (2002). Photocatalytic degradation for environmental applications - A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77: 102-116. https://doi.org/10.1002/jctb.532

Bustamante-Torres, M., Romero-Fierro, D., Estrella-Nuñez, J., Arcentales-Vera, B., Chichande-Proaño, E., Bucio, E., José, S., & Yachay, P. (2022). Polymeric Composite of Magnetite Iron Oxide Nanoparticles and Their Application in Biomedicine: A Review. *Polymers*,14: 172. https://doi.org/10.3390/polym

Chatterjee, D., José, S., & Dasgupta, S. (2005). Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6: 186-205. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001

Chen, F., Gao, Q., Hong, G., José, S., & Ni, J. (2008). Synthesis and characterization of magnetite dodecahedron nanostructure by hydrothermal method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 (11), 1775–1780. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.02.117

Ciocarlan, R. G., Seftel, E. M., Mertens, M., Pui, A., Mazaj, M., Novak Tusar, N., José, S., & Cool, P. (2018). Novel magnetic nanocomposites containing quaternary ferrites systems $Co_{0.5}Zn_{0.25}M_{0.25}Fe_2O_4$ (M = Ni, Cu, Mn, Mg) and TiO_2-anatase phase as photocatalysts for wastewater remediation under solar light irradiation. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 230: 1–7. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.030

Conceição, D. S., Graça, C. A. L., Ferreira, D. P., Ferraria, A. M., Fonseca, I. M., Botelho do Rego, A. M., Teixeira, A. C. S. C., & Vieira Ferreira, L. F. (2017). Photochemical insights of TiO_2 decorated mesoporous SBA-15 materials and their influence on the photodegradation of organic contaminants. *Microporous and Mesoporous Materials*, 253: 203–214. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.013

Das, S. K., Bhunia, M. K., & Bhaumik, A. (2010). Highly ordered Ti-SBA-15: Efficient H_2 adsorbent and photocatalyst for eco-toxic dye degradation. *Journal of Solid State Chemistry*, 183 (6), 1326–1333. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.04.015

Díez, A. M., Valencia, H. E., Meledina, M., Mayer, J., & Kolen'ko, Y. (2021). Photocatalytic-fenton process under simulated solar radiation promoted by a suitable catalyst selection. *Catalysts*, 11 (8), 885. https://doi.org/10.3390/catal11080885

Dubey, R. S., Rajesh, Y. B. R. D., & More, M. A. (2015). Synthesis and Characterization of SiO_2 Nanoparticles via Sol-gel Method for Industrial Applications. *Materials Today: Proceedings*, 2: 3575–3579. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.098

Dunn, J. H. (2006). Magnetoelastic Characterization and Domain Analysis of Magnetic Thin Films and Multilayers. MSc thesis, Texas State University-San Marcos, Texas, U.S.A.

Erdik, E. (2005). Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitapevi, 2. Baskı, Ankara, 531 ss.

Fajaroh, F., Setyawan, H., Nur, A., & Lenggoro, I. W. (2013). Thermal stability of silica-coated magnetite nanoparticles prepared by an electrochemical method. *Advanced Powder Technology*, 24: 507–511. https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.09.008

Filip, M., Petcu, G., Anghel, E. M., Petrescu, S., Trica, B., Osiceanu, P., & Parvulescu, V. (2021). FeTi- SBA-15 magnetic nanocomposites with photocatalytic properties. *Catalysis Today*, 366: 10–19. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.08.003

Fujishima, A., & Rao, T. N. (1997). Recent advances in heterogeneous TiO_2 photocatalysis. *Chem. Sci.*, 109 (6), 471-486. https://doi.org/10.1007/BF02869207

Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1: 1-21. https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2

Ge, B., Han, L., Gao, B., Zhang, T., Li, X., Zhu, X., Pu, X., & Li, W. (2019). A mesoporous SiO_2/TiO_2 composite used for various emulsions separation. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, *54* (6), 962–969. https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1521424

Haider, A. J., Jameel, Z. N., & Al-Hussaini, I. H. M. (2019). Review on: Titanium dioxide applications. *Energy Procedia*, 157: 17-29. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159

Hitam, C. N. C., & Jalil, A. A. (2020). A review on exploration of Fe_2O_3 photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. *Journal of Environmental Management*, 258: 110050. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110050

Hosseini, N., & Toosi, M. R. (2019). Combined adsorption process and photocatalytic degradation of some commercial herbicides over N-doped TiO_2 particles supported on recyclable magnetic hexagonal mesoporous silica. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 54 (11), 1697–1709. https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1539105

Huber, D. L. (2005). Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*, 1 (5), 482-501. https://doi.org/10.1002/smll.200500006

Humayun, M., Raziq, F., Khan, A., & Luo, W. (2018). Modification strategies of TiO_2 for potential applications in photocatalysis: A critical review. In *Green Chemistry Letters and Reviews*,11 (2), 86–102. https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1440324

Jabbar, Z. H., & Ebrahim, S. E. (2021a). Synthesis, characterization, and photocatalytic degradation activity of core/shell magnetic nanocomposites ($Fe_3O_4@SiO_2@Ag_2WO_4@Ag_2S$) under visible light irradiation. *Optical Materials*, 122: 111818. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111818

Jabbar, Z. H., & Ebrahim, S. E. (2021b). Highly efficient visible-light-driven photocatalytic degradation of organic pollutants by using magnetically separable supported heterogeneous nanocomposites ($SiO_2/Fe_3O_4/Ag_2WO_4$). *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 16: 100554. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100554

Jiles, D. (1991). *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Chapman and Hall, London, 440 pp. Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3868-4

Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*. 12: 908-931. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011

Kharisov, B. I., Dias, H. V. R., Kharissova, O. V, Vázquez, A., Peña, Y., & Gómez, I. (2014). Solubilization, dispersion and stabilization of magnetic nanoparticles in water and non-aqueous solvents: recent trends. *RSC Advances*, 4 (85), 45354-45381. https://doi.org/10.1039/C4RA06902A

Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004). TiO_2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49: 1-14. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010

Lewandowski, D., Cegłowski, M., Smoluch, M., Reszke, E., Silberring, J., & Schroeder, G. (2017). Magnetic mesoporous silica Fe_3O_4@SiO_2@meso-SiO_2 and Fe_3O_4@SiO_2@meso-SiO_2-NH_2 as adsorbents for the determination of trace organic compounds. *Microporous and Mesoporous Materials*, 240: 80–90. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.010

Liu, X., Tian, J., Li, Y., Sun, N., Mi, S., Xie, Y., & Chen, Z. (2019). Enhanced dyes adsorption from wastewater via Fe_3O_4 nanoparticles functionalized activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 373: 397–407. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.103

Ma, J., Sun, N., Wang, C., Xue, J., & Qiang, L. (2018). Facile synthesis of novel Fe_3O_4@SiO_2@mSiO_2@TiO_2 core-shell microspheres with mesoporous structure and their photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 743: 456–463. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.005

Mahmoudi, M., Sant, S., Wang, B., Laurent, S., & Sen, T. (2011). Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63: 24-46. https://doi.org/10.1016/j.addr.2010.05.006

Massart, R. (1981). Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *IEEE Transactions on Magnetics*, 17 (2): 1247-1248. https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061188

Mondal, K., & Sharma, A. (2016). Recent advances in the synthesis and application of photocatalytic metal-metal oxide core-shell nanoparticles for environmental remediation and their recycling process. *RSC Advances*. *Royal Society of Chemistry*, 6: 83589-83612. https://doi.org/10.1039/c6ra18102c

Moskowitz, B. M. (1991). Hitchhiker's guide to magnetism. *Environmental Magnetism Workshop*, 279: 1.

Mutuma, B. K., Shao, G. N., Kim, W. D., & Kim, H. T. (2015). Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442: 1–7. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.060

Naldoni, A., Altomare, M., Zoppellaro, G., Liu, N., Kment, Š., Zbořil, R., & Schmuki, P. (2019). Photocatalysis with reduced TiO_2 : From Black TiO_2 to cocatalyst-free hydrogen production. *ACS Catalysis*, 9 (1), 345–364. https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04068

Neouze, M. A., & Schubert, U. (2008). Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands. *Monatshefte fur Chemie*, 139 (3), 183–195. https://doi.org/10.1007/s00706-007-0775-2

Nicola, R., Costişor, O., Muntean, S. G., Nistor, M. A., Putz, A. M., Ianăşi, C., Lazău, R., Almásy, L., & Săcărescu, L. (2020). Mesoporous magnetic nanocomposites: a promising adsorbent for the removal of dyes from aqueous solutions. *Journal of Porous Materials*, 27 (2), 413–428. https://doi.org/10.1007/s10934-019-00821-y

Niculescu, A. G., Chircov, C., & Grumezescu, A. M. (2022). Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review. *Methods*, 199: 16–27. https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2021.04.018

Niu, P., Wu, G., Chen, P., Zheng, H., Cao, Q., & Jiang, H. (2020). Optimization of Boron Doped TiO_2 as an Efficient Visible Light-Driven Photocatalyst for Organic Dye Degradation With High Reusability. *Frontiers in Chemistry*, *8*: 172. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00172

Odling, G., & Robertson, N. (2015). Why is Anatase a Better Photocatalyst than Rutile? The Importance of Free Hydroxyl Radicals. *ChemSusChem*., 8: 1838–1840. https://doi.org/10.1002/cssc.201500298

Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., & Itaya, A. (1985). Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO_2 powder. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58: 2023-2028. https://doi.org/10.1246/bcsj.58.2015

Pang, Y. L., Lim, S., Ong, H. C., & Chong, W. T. (2014). A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO_2-based nanotubes photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*. 481: 127-142. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.007

Pedanekar, R. S., Shaikh, S. K., & Rajpure, K. Y. (2020). Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. *Current Applied Physics*, 20: 931-952. https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.04.006

Rabbani, M., Seghatoleslami, Z. S., & Rahimi, R. (2017). Selective adsorption of organic dye methylene blue by $Cs_4H_2PMo_{11}FeO_{40}\cdot 6H_2O$ in presence of methyl orange and Rhodamine-B. *Journal of Molecular Structure*, 1146: 113–118. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.134

Ramimoghadam, D., Bagheri, S., & Hamid, S. B. A. (2014). Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368: 207-229. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.05.015

Renuka, N. K., Praveen, A. K., & Aravindakshan, K. K. (2013). Synthesis and characterisation of mesoporous anatase TiO_2 with highly crystalline framework. *Materials Letters*, 91: 118–120. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.09.110

Ravikumar, K., Deebika, B., & Balu, K. (2005). Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: Application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 122 (1–2), 75–83. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.008

Roca, A. G., Gutiérrez, L., Gavilán, H., Fortes Brollo, M. E., Veintemillas-Verdaguer, S., & Morales, M. del P. (2019). Design strategies for shape-controlled magnetic iron oxide nanoparticles. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 138: 68-104. https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.12.008

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., & Unger, K.K. (1994). International union of pure and applied chemistry: physical chemistry division commission on colloid and surface chemistry, *Pure & Appl. Chem., Great Britain*, 66: 1739-1758. https://doi.org/10.1351/pac199466081739

Shi, D., Sadat, M. E., Dunn, A. W., & Mast, D. B. (2015). Photo-fluorescent and magnetic properties of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Nanoscale*. *Royal Society of Chemistry*, 7: 8209. https://doi.org/10.1039/c5nr01538c

Shi, H., Magaye, R., Castranova, V., & Zhao, J. (2013). Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data. *Particle and Fibre Toxicology*, 10: 15. https://doi.org/10.1186/1743-8977-10-15

Shibata, H., Ogura, T., Mukai, T., Ohkubo, T., & Sakai, H. (2005). Direct synthesis of mesoporous titania particles having a crystalline wall. *Journal of the American Chemical Society*, 127 (47), 16396–16397. https://doi.org/10.1021/ja0552601

Su, G., Liu, L., Zhang, L., Liu, X., Xue, J., & Tang, A. (2021). Fabrication of magnetic Fe_3O_4@SiO_2@$Bi_2O_2CO_3$/rGO composite for enhancing its photocatalytic performance for organic dyes and recyclability. *Environmental Science and Pollution Research*, 28: 50286–50301. https://doi.org/10.1007/s11356-021-14248-z/Published

Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., & Hameed, B. H. (2008). Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*, 225 (1–3), 13–28. https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.07.005

Teng, Z., Su, X., Chen, G., Tian, C., Li, H., Ai, L., & Lu, G. (2012). Superparamagnetic high-magnetization composite microspheres with Fe_3O_4@SiO_2 core and highly crystallized mesoporous TiO_2 shell. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 402: 60–65. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.03.019

Tong, H., Ouyang, S., Bi, Y., Umezawa, N., Oshikiri, M., & Ye, J. (2012). Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges. *Advanced Materials*, 24 (2), 229–251. https://doi.org/10.1002/adma.201102752

Tripathi, S. K., Kaur, R., Kaur, H., Rani, M., Kaur, J., & Kaur, H. (2015). Fabrication and electrical characterization of memristor with TiO_2 as an active layer. *AIP Conference Proceedings*. *Solid State Phenomena*, 222: 67-97. https://doi.org/10.1063/1.4915472

Tseng, T. K., Lin, Y. S., Chen, Y. J., & Chu, H. (2010). A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal. *International Journal of Molecular Sciences*, 11: 2336-2361. https://doi.org/10.3390/ijms11062336

Tu, J., Ding, M., Wang, T., Ma, L., Xu, Y., Kang, S., & Zhang, G. (2017). Direct Conversion of Bio-syngas to Gasoline Fuels over a Fe_3O_4@C Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst. *Energy Procedia*, 105: 82–87. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.283

Turchi, C.S., & Ollis, D.F. (1990). Photocatalytic degradation of organic contaminants: mechanisms inolving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, 122: 178-192. https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90269-P

Tunesi, S., & Anderson M. (1991). Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended TiO_2 ceramic membranes. *J. Phys. Chem.*, 95 (8), 3399-3405. https://doi.org/10.1021/j100161a078

Wilson, J., & Hawkes, J.F.B. (1998). Optoelectronics an Introduction, Prentice Hall Europe, Great Britain, 559 pp.

Xi, G., Yue, B., Cao, J., & Ye, J. (2011). Fe_3O_4/WO_3 Hierarchical Core-Shell Structure: High-Performance and Recyclable Visible-Light Photocatalysis. *Chemistry a European Journal*, 17: 5145-5154. https://doi.org/10.1002/chem.201002229

Xiaoting, Z., Heyong, C., & Meiying, Y. (2021). Research on Micro-Analysis System of Dye in Water Sample Based on Magnetic Nano-TiO_2. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 657: 012022. https://doi.org/10.1088/1755-1315/657/1/012022

Yıldız, A., Genç, Ö., & Bektaş, S. (1997). Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, 2. Baskı, Ankara, 506 ss.

Yoo, K. S., Lee, T. G., & Kim, J. (2005). Preparation and characterization of mesoporous TiO_2 particles by modified sol-gel method using ionic liquids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 84 (1–3), 211–217. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.05.029

Yu, J.X., Li, B.H., Sun, X.M., Jun, Y., & Chi, R.A. (2009). Adsorption of methylene blue and rhodamine B on baker's yeast and photocatalytic regeneration of the biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*, 45: 145-151. https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.03.007

Yuan, Q., Li, N., Geng, W., Chi, Y., & Li, X. (2012). Preparation of magnetically recoverable Fe_3O_4@SiO_2@meso-TiO_2 nanocomposites with enhanced photocatalytic ability. *Materials Research Bulletin*, 47 (9), 2396–2402. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.05.031

Yusefi, M., Shameli, K., & Jumaat, A. F. (2020). Preparation and Properties of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications: A Brief Review. *Journal of Advanced Research in Materials Science*, 75 (1), 10–18. https://doi.org/10.37934/arms.75.1.1018

Zhai, Q. Z. (2012). Inclusion of cefalexin in SBA-15 mesoporus material and release property. *Materials Science and Engineering C*, 32 (8), 2411–2417. https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.07.015

Zhang, J., Zhou, P., Liu, J., & Yu, J. (2014a). New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO_2. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (38), 20382–20386. https://doi.org/10.1039/c4cp02201g

Zhang, K., Xiangdong, W., He, T., Guo, X., & Feng, Y. (2014b). Preparation and photocatalytic activity of B-N co-doped mesoporous TiO_2. *Powder Technology*, 253: 608-613. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.12.024

Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279 (5350), 548–552. https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548

Zhao, G., Zou, J., Li, C., Yu, J., Jiang, X., Zheng, Y., Hu, W., & Jiao, F. (2018). Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B, methylene blue and 4-nitrophenol under visible light irradiation using TiO_2/MgZnAl layered double hydroxide. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29 (8), 7002–7014. https://doi.org/10.1007/s10854-018-8687-y

Zhuang, C., & Chen, Y. (2019). The effect of nano-SiO_2 on concrete properties: A review. *Nanotechnology Reviews*, 8: 562-572. https://doi.org/10.1515/ntrev-2019-0050

Zielińska-Jurek, A., Bielan, Z., Dudziak, S., Wolak, I., Sobczak, Z., Klimczuk, T., Nowaczyk, G., & Hupka, J. (2017). Design and application of magnetic photocatalysts for water treatment. The effect of particle charge on surface functionality. *Catalysts*, 7 (12), 360. https://doi.org/10.3390/catal7120360