



**KRİZANTEM 3D POROZ YAPILI $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$
FOTOKATALİZÖRÜ İLE KRİSTAL VİOLET BOYAR
MADDESİNİN FOTOELEKTROKATALİTİK
BOZUNMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Büşra KAZAN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Prof. Dr. Taner TEKİN
2023
(Her hakkı saklıdır.)**

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**KRİZANTEM 3D POROZ YAPILI $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ FOTOKATALİZÖRÜ İLE
KRİSTAL VİOLET BOYAR MADDESİNİN FOTOELEKTROKATALİTİK
BOZUNMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

(Investigation of Photoelectrocatalytic Degradation Kinetics of Crystal Violet Dyestuff With
Chrysanthemum 3D Porous $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Photocatalyst)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra KAZAN

Danışman: Prof. Dr. Taner TEKİN

Erzurum

Şubat, 2023

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Büşra KAZAN tarafından hazırlanan “Krizantem 3D Poroz Yapılı $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörü İle Kristal Violet Boyar Maddesinin Fotoelektrokatalitik Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi” başlıklı çalışması 09/02/2023 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Fatih SEVİM	Aslı Islak İmzalıdır
	Atatürk Üniversitesi	
Danışman:	Prof. Dr. Taner TEKİN	Aslı Islak İmzalıdır
	Atatürk Üniversitesi	
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Hikmet ÇİÇEK	Aslı Islak İmzalıdır
	Erzurum Teknik Üniversitesi	

Enstitü Yönetim
Kurulunun/....../....
tarih ve sayılı
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü
Aslı Islak İmzalıdır

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Prof. Dr. Taner TEKİN danışmanlığında sunulan “Krizantem 3D PoroZ Yapılı $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörü İle Kristal Violet Boyar Maddesinin Fotoelektrokatalitik Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	% 10	30
Kuramsal Temeller	% 14	30
Materyal ve Metot	% 18	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	%14	20
Sonuçlar ve Öneriler	%6	20
Tezin Geneli	%11	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Büşra KAZAN	Prof. Dr. Taner TEKİN
27.1.2023	27.1.2023
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışması boyunca bana rahat bir çalışma ortamı sunan değerli fikirlerini paylaşan yardım ve yönlendirmeleri ile her zaman destekleriyle arkamda olan her anlamda hoşgörü ve fedakarlığını hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Taner TEKİN 'e

Yüksek lisans eğitimine başladığım ilk günden beri ne zaman danışsam büyük bir sabırla beni dinleyen ve aynı özveriyle bana faydalı olabilmek için elinden geleni yapan bana her zaman destek olan ve her konuda anlayışla yaklaşan bilgisini ve tecrübelerini benden hiç esirgemeyen en büyük destekçim ve meslek hayatımda bana verdiği bilgi ve tecrübelerden yararlanabileceğimi düşündüğüm yol göstericim Sayın Doç. Dr. Hakan KIZILTAŞ'a ve laboratuvar ortamında iyi veya kötü her ortamı paylaştığım her anımda desteğini hiç esirgemeyen ve bana her konuda tecrübeleriyle yardımcı olan Sayın Doktora öğrencisi Derya BİRHAN'a ve tez aşamasında bana her anlamda destek olan sevgili eşim Fatih KAZAN'a , kardeşim Esra ÇANLIÖZ'e ve arkadaşlarım Seda İRDEMEZ, M. Göksu KUMCU ve Hilal TOSUN'a destekleri ve yardımları için teşekkür ederim.

Ve her koşulda maddi ve manevi olarak yanımda olan desteklerini hep hissettiğim ne olursa olsun daima yanımda olan ilgi ve şefkatleriyle dualarını benden esirgemeyen anneme ve babama sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Büşra KAZAN

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KRİZANTEM 3D POROZ YAPILI $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ FOTOKATALİZÖRÜ İLE KRİSTAL VİOLET BOYAR MADDESİNİN FOTOELEKTROKATALİTİK BOZUNMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Büşra KAZAN

Danışman: Prof. Dr. Taner TEKİN

Amaç: Bu tez kapsamında $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörü sentezlendi. Sentezlenmiş olan bu fotokatalizör yapısal özelliklerinin incelenmesi için SEM-EDS, XRD ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Sentezlenen fotokatalizör Kristal Violet boyarmaddesi üzerinde fotokatalitik özellikleri ve bozunma kinetiğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Yöntem: $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörü solvotermal yöntem kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen bu fotokatalizörün kinetiği Kristal Violet boyarmaddesi üzerinde konsantrasyon, sıcaklık ve ışık şiddeti parametreleri ile belirlenip zamana karşı konsantrasyon grafiği çizilmiştir.

Bulgular: $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün oluşumlarını tamamladığı, düzgün dağılım sergilediği ve şekil olarak yapıları SEM analizleri ile belirlenmiştir. XRD analizleri yardımıyla, fotokatalizörünün içerikleri birebir olarak her bir malzemenin kart numaraları örtüştüğü görülmektedir. EDS analizi ile nanopartikülde ki kobalt, oksijen ve bizmut varlığı kanıtlanmıştır. Hazırlanan numunelerin bağları ve fonksiyonel grupları, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile tayin edilmiştir.

Sonuç: 20 ppm'lik Kristal Violet boyarmaddesi üzerinde $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörü kullanılarak gerçekleştirilen kinetik denemelerde, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve ışık şiddeti parametreleri incelenmiştir. Kristal Violet boyarmaddesinin $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörü üzerinde bozunma kinetiğine en uygun model şekilleri denenerek en uygun model türünün Network kinetik model olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörü, Kristal Violet, Network kinetik model, Krizantem yapı, Solvotermal yöntem

Şubat 2023, 73 sayfa

ABSTRACT

MASTER THESIS

INVESTIGATION OF PHOTOELECTROCATALYTIC DEGRADATION KINETICS OF CRYSTAL VIOLET DYE STUFF WITH CHRYSANTHEMUM 3D POROUS Co₃O₄@Bi₂O₃ PHOTOCATALYST

Büşra KAZAN

Supervisor: Prof. Dr. Taner TEKİN

Purpose: In this thesis, Co₃O₄@Bi₂O₃ photocatalyst was synthesized. SEM-EDS, XRD and FT-IR analyzes were performed to examine the structural properties of this synthesized. It was aimed to investigate the photocatalytic properties and degradation kinetics of the synthesized nanocomposite on Crystal Violet dyestuff.

Method: Co₃O₄@Bi₂O₃ photocatalyst was synthesized using the solvothermal method. The kinetics of this synthesized photocatalyst was determined by concentration, temperature and light intensity parameters on the Crystal Violet dyestuff, and a concentration graph was drawn against time.

Findings: It was determined that the Co₃O₄@Bi₂O₃ photocatalyst completed its formation, exhibited a uniform distribution and its structures in shape were determined by SEM analysis. With the help of XRD analysis, it is seen that the contents of the photocatalyst match exactly the card numbers of each material. The presence of cobalt, oxygen and bismuth in the nanoparticle was proven by EDS analysis. The bonds and functional groups of the prepared samples were determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

Results: Initial dye concentration, temperature and light intensity parameters were investigated in the kinetic experiments carried out using Co₃O₄@Bi₂O₃ photocatalyst on 20 ppm Crystal Violet dyestuff. By trying the most suitable model shapes for the degradation kinetics of the Crystal Violet dyestuff on the Co₃O₄@Bi₂O₃ photocatalyst, it was determined that the most suitable model type is the Network kinetic model.

Keywords: Co₃O₄@Bi₂O₃ photocatalyst, Crystal violet, Network Kinetics model, Chrysanthemum, Solvothermal method

February 2023, 73 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	xii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	4
Fotokatalizör	4
Heterojen fotokatalizörler	5
Heterojen fotokatalizörlerin kinetiği	5
Fotokatalitik mekanizma.....	6
Yarı iletken fotokatalizörler	7
Fotokatalizörlerde bant teorisi.....	9
Katkılı Yarı İletkenler	9
n- tipi yarı iletkenler.....	9
p- tipi yarıiletkenler.....	10
İnce film fotokatalizörler.....	11
Nanoteknoloji.....	12
Nanomateriyaller ve nanopartiküller.....	13
İnce film hazırlama teknikleri	14
Fiziksel Yöntemler	15
Termal buharlaştırma tekniği	15
Reaktif buharlaştırma	16
Sputtering	16
Kimyasal Kaplama Yöntemleri.....	16
Anodizasyon.....	16
Elektrolitik (ELD) kaplama.....	16
Hydro/solvo-thermal yöntem	17
Sol-jel yöntemi	18

İnce Film Oluşturulmasında Kullanılan Kaplama Teknikleri.....	19
Daldırmalı kaplama (Dip-oating) yöntemi.....	19
Sprey kaplama.....	20
Biriktirme Teknikleri	21
Buhar Biriktirme Teknikleri.....	21
Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD).....	21
Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD).....	22
Toz Halindeki Fotokatalizörler	22
Bi_2O_3 'in yapısı.....	22
Bi_2O_3 'in İletkenlik Türü.....	24
Kobalt oksit' in yapısı	25
MATERYAL VE METOTLAR.....	28
$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Katalizörünün ve Fotoelektrodun Hazırlanması	28
Fotokatalitik Aktivitelerin Belirlenmesinde Kullanılan Malzemeler.....	28
Fotokatalizör Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar	29
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	29
X-Işını kırınımı (X-ray diffraction, XRD)	30
Morötesi-Görünür Işık Spektrofotometresi (UV-VIS).....	30
DC Güç Kaynağı	31
Sonikasyon (ultrases)	31
Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR).....	32
Yöntem.....	32
$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün ve fotoelektrodunun hazırlanması	32
Kaplanan malzemenin temizlenmesi.....	33
$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün Dip-coating yöntemi ile hazırlanması.....	33
$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesinin ve kinetiğinin belirlenmesi ..	34
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	37
$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün SEM analizi	37
$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün FT-IR analizi	39
Fotokatalitik bozunma kinetiğinin incelenmesi	41
Kinetik Model	44
$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörü üzerinde Kristal Violet boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma kinetiği.....	48
Başlangıç boya konsantrasyonuna karşılık kinetik model etkisi.....	51
Kinetik modele sıcaklığın etkisi.....	51

Işık şiddetinin kinetik modele etkisi	52
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	59



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Kristal Violet (KV)'nin özellikleri	28
Tablo 2. Fotokatalitik Aktivite Deneme Parametreleri.....	35
Tablo 3. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörünün Kullanıldığı Kristal Violet Boyarmaddesinin Fotoelektrokatalitik Kinetiğinin Bozunma Deneme Sonuçları	41
Tablo 4. Başlangıç Boya Konsantrasyonu için $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün Kristal Violet boyarmaddesinde ki bozunma kinetiği deneme sonuçları	42
Tablo 5. Işık Şiddeti Parametresi İçin, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörünün Kullanıldığı Kristal Violet Boyarmaddesinin Bozunma Deneme Sonuçları.....	43
Tablo 6. Sıcaklık Parametresi İçin, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörünün Kullanıldığı Kristal Violet Boyarmaddesinin Bozunma Deneme Sonuçları.....	44
Tablo 7. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörünün Kullanıldığı Kristal Violet Boyarmaddesinin Bozunma Kinetiği Parametrelerine Ait Farklı Başlangıç Boya Konsantrasyonu İçin $\ln(\text{Co}/\text{C}_{\text{dye}})$ Değerleri	45
Tablo 8. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörünün Kullanıldığı Kristal Violet Boyarmaddesinin Bozunma Kinetik Parametrelerine Ait Farklı Sıcaklıklar İçin $\ln(\text{Co}/\text{C}_{\text{dye}})$ Değerleri.....	46
Tablo 9. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörünün Kullanıldığı Kristal Violet Boyarmaddesinin Bozunma Kinetik Parametrelerine Denemelerine Ait Farklı Farklı Işık Şiddetleri İçin $\ln(\text{Co}/\text{C}_{\text{dye}})$ Değerleri	47
Tablo 10. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörün Kullanıldığı Bozunma Kinetiği Parametrelerine Ait k_a ve k_b Model Sabitleri	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Katalizör yüzeyinde gerçekleşen işlemlerin şematik gösterimi	6
Şekil 2. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörüne ait Z şeması	7
Şekil 3. Üç farklı materyal için enerji diyagramı	9
Şekil 4. n-tipi yarıiletken maddenin oluşturulması	10
Şekil 5. Silisyum kristaline 3 ait bağlı katkı atomu. Bor katkı atomu merkezde gösterilmiştir	11
Şekil 6. İnce film üretim teknikleri	15
Şekil 7. Hidrotermal zeolit sentezi	18
Şekil 8. Çözelti hazırlamadan son katı yapı oluşumuna kadar şematik sol-jel kaplama süreci	19
Şekil 9. Dip-coating yöntemi	20
Şekil 10. Malzemenin hazırlanmasını, hücrenin püskürtülmesini gösteren Sprey Kaplama metot taslağı ve tavlama aşaması	20
Şekil 11. Bi_2O_3 'in kristal yapıları	23
Şekil 12. Florit (CaF_2) yapı şematik gösterimi.....	24
Şekil 13. Co_3O_4 'ün kristal yapısı	26
Şekil 14. Kristal Violet (KV) boyasına ait spektrum grafiği.....	29
Şekil 15. Ultrases cihazı	32
Şekil 16. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ sentezinin şematik gösterimi.....	33
Şekil 17. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ kaplama çözeltisi	34
Şekil 18. Kaplanan ITO malzemesi.....	34
Şekil 19. Kristal Violet boyar maddesinin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek.....	35
Şekil 20. Kristal Violet boyar maddesinin fotoelektrokatalitik bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek	36
Şekil 21. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün SEM görüntüsü	37
Şekil 22. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün SEM görüntüsü	38
Şekil 23. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün EDS görüntüsü.....	38
Şekil 24. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörüne ait XRD analizi	39
Şekil 25. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörüne ait FTIR analizi	40
Şekil 26. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin fotoelektrokatalitik kinetiğinin bozunma denemelerine ait konsantrasyon-zaman grafiği	41

Şekil 27. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma kinetiği parametrelerine ait farklı zamanlarda konsantrasyon-zaman grafiği	42
Şekil 28. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma kinetiğine ait farklı ışık şiddetleri için konsantrasyon-zaman grafiği	43
Şekil 29. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma kinetiğine ait farklı sıcaklıklar için konsantrasyon-zaman grafiği	44
Şekil 30. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma kinetik parametrelerine ait farklı başlangıç boya konsantrasyonu için $\ln(\text{Co}/\text{C}_{\text{dye}})$ -zaman grafiği	45
Şekil 31. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma kinetik parametrelerine ait farklı sıcaklıklar için $\ln(\text{Co}/\text{C}_{\text{dye}})$ -zaman grafiği	46
Şekil 32. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma kinetik parametrelerine ait farklı farklı ışık şiddetleri için $\ln(\text{Co}/\text{C}_{\text{dye}})$ -zaman grafiği.....	47
Şekil 33. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma kinetiği denemelerine ait farklı konsantrasyon için $t/(\text{C}_0-\text{C})-\ln(\text{C}_0/\text{C})/(\text{C}_0-\text{C})$ grafiği.....	49
Şekil 34. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma denelerine ait farklı sıcaklıklarda ki $t/(\text{C}_0-\text{C}_{\text{dye}})-\ln(\text{C}_0/\text{C}_{\text{dye}})/(\text{C}_0-\text{C}_{\text{dye}})$ grafiği	49
Şekil 35. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma denelerine ait farklı farklı ışık şiddeti $t/(\text{C}_0-\text{C}_{\text{dye}})-\ln(\text{C}_0/\text{C}_{\text{dye}})/(\text{C}_0-\text{C}_{\text{dye}})$ grafiği	50
Şekil 36. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunmasında baş. Boya konst $(\text{C}_0) - 1/k_a$ grafiği	51
Şekil 37. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma kinetiği parametrelerinde $1/T - \ln(k_a)$ grafiği	52
Şekil 38. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunmasında ışık şiddeti- k_a grafiği	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	: Yüzde
°C	: santigrat derece
dk	: dakika
gr	: gram
ml	: mililitre

Kısaltmalar

AOP	: İleri Oksiadasyon Prosesleri
C _{Bo}	: Boya Konsantrasyonu
EDS	: Enerji Dağılım Spektroskopisi
E _g	: Enerji Bant Aralığı
FTIR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
H ₂ O	: Su
ITO	: Indium Kalay Oksit
k _b	: Adsorbsiyon Denge Sabiti
KV	: Kristal Violet
O ₂	: Oksijen
OH	: Hidroksil Radikali
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV	: Ultraviyole Işık
XRD	: X-ışını Kırınım Diyagramı

GİRİŞ

Sanayinin hızla gelişmesi ile halk arasında oluşmakta olan doğal kaynakların kirliliği gibi insan varlığının yaşamını ciddi şekilde tehdit eden kirlilik sorunlarını da beraberinde getirmiştir. Bu kirlilik ile basit ve etkili bir şekilde nasıl başa çıkılacağı her zaman bir araştırma konusu olarak yer almıştır ve bu kirliliği arıtmak için birçok katalizör çalışmasına yer verilmiştir. Endüstriyel alanlarının su kaynaklarını fazlasıyla kirletmesine sebep olmaktadır. Çevremizin temiz olması bu bağlamda fazlasıyla önemlidir. Bu endüstriyel alanların içeriği genel olarak karşımıza boyar maddeler, çeşitli bakteriler ve birtakım kötü kokular gibi yapıları içeren kavramlar olarak çıkar. Atık maddelerin oranındaki fazlalık, teknolojik arıtım cihazları sayesinde arıtılabilir veya yüksek olan maliyet giderilebilir. Fakat bu atıklarda kanserojen maddeler ile kararlı yapıda olan ağır yapılı metaller bulunur ve organik maddelere büyük oranda yer verilir.

Günümüzde atıkların büyük bir oranını oluşturan boyarmaddelerin birçoğu biyolojik bozulmalara karşı dayanıklı oldukları için geleneksel biyolojik proses ile giderilmesi oldukça zor olmasına karşın adsorpsiyon, mikrofiltrasyon, ozonlama ve klorlama gibi yöntemler kimyasal, fiziksel ve biyolojik atıkların giderilmesi için fazlasıyla kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan bu süreçlerin başka bir kirlilik ortamı meydana getirmesi ve fazla maliyetli olması nedeniyle aktif olarak kullanımı belirli sınırdadır. Bu süreçlerin avantajlı olmadığı yerlerden dolayı, endüstriyel atıklar, ekosistem üzerinde büyük orandaki tehlikelerin uzaklaştırılması için alternatif çözümleri bulunması ve yeni tür malzemelerin üretimi genel anlamda en çok ilgi uyandıran konulardan biridir.

En alternatifli yöntem olarak atıkların giderilmesinde, verim sağlama ve seçicilik bulundurmaması nedeniyle “Heterojen Foto katalitik Prosesleri” olarak belirlenmişlerdir. Belirlenen yöntemlere göre enerjisi yüksek olmayan yarı iletkenlerin UV ışığının etkisi ile suda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırması yöntemine dayanır. UV ışınlarına maruz kalarak kuvvetli oksitleyici (yükseltgen) olan yarı iletkenlere foto katalizör adı verilmektedir. Foto katalizörler ile beraber, doğal su kaynaklarımızın kirliliklerinin giderilmesi sağlanmış, daha maliyetli olan güneş ışığı yardımıyla gerçekleşmiştir. Gün ışınlarının, büyük organik molekülleri daha küçük organik moleküllere parçalanarak gerçekleşir. Reaksiyonun sonucu olarak H_2O , CO_2 ve mineral tuzları gibi ürünler meydana gelir.

Heterojen Foto katalitik bozunmalarda, foto katalizör olarak metal oksitlerin kullanımı daha çoktur. Foto katalizör yarı iletken 390 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip ışınlarla uyarıldığı zaman iletkenlik bandında elektron yoğunluğu (e_{IB}^-) meydana gelir, valans bandından bir elektron iletkenlik bandına geçerek valans bandında pozitif elektron boşluğu (h_{VB}^+) oluşur. Bu elektron-boşluk çiftlerinin oluşmasıyla, metal oksit yüzeyinde redoks tepkimelerini başlatabilme yeteneği oluşur. Sulu süspansiyon sistemlerinde, boşluklar yüzeydeki OH^- gruplarıyla reaksiyon verir. OH^- radikalleri oluşturur. OH^- radikalleri ise bilinen en iyi oksitleyicilerdir (Ahounbar et al., 2021).

Yüksek verimli ve görünür ışığa duyarlı fotokatalizör üretimi, fotokataliz araştırmaları arasında önemli bir konu olmuştur. Son zamanlarda, morfolojik ve yüzey yapılı fotokatalizörün hazırlanmasına çok dikkat edilmiştir. Az maliyetli yeni özelliklere sahip fonksiyonel malzemeler, çeşitli alanlardaki uygulamalarda çok önemlidir. Gözenekli malzemeler çok sayıda gözenek ve aktif bölgeye sahip olduklarından, çevresel kirleticilere karşı fotokatalitik reaksiyon olarak büyük ölçüde fayda sağlamaktadır. Gözenekli malzemeler daha büyük gözenekleri, gözenekli katalizörler yoluyla reaktanların hızlı taşınmasını sağlarken, gözenekli malzemelerin daha küçük gözenekleri, reaktan adsorpsiyonu/desorpsiyonu için yüksek yüzey alanları ve katalitik işlemlerde daha fazla reaksiyon alanı sağlar (Liu et al., 2011). İçi boş malzemelerin, iç boşlukları, geniş spesifik yüzey alanları ve yüzey geçirgenliği nedeniyle farklı teknolojik alanlarda önemli potansiyel uygulamalara sahiptirler. İçi boş gözenekli malzemelerin, bozunma oranlarını önemli ölçüde artıran gözeneklerin iç yüzeyinde hedef kirleticiler için ayarlanabilir bir ortam sunmuştur. Dolayısıyla, fotokatalizörün ışık absorpsiyon özelliği, fotokatalitik verimliliği açısından çok önemli bir rol oynar. Bizmut oksit (Bi_2O_3) iyi elektriksel iletken olduğu için, termal özellikleri ve dar bant aralığından (2,8 eV) dolayı son zamanlarda çekme gücü olan bir malzemedir. Şimdiye kadar Bi_2O_3 nanoçubuk, nanoparçacık, mikroküre, nanofiber gibi çeşitli özelliklere sahip farklı yöntemlerle hazırlanmıştır.

Kompozit malzemeler, yük ayrımını artırarak ve görünür ışık absorpsiyonunu genişleterek fotokatalitik aktiviteyi artırmanın bir yolunu sağlar. Özel f ve d elektron yörünge yapısı nedeniyle, dönüşüm verimliliğini artırmak için nadir toprak elementleri ve bunların oksitleri Bi_2O_3 'te katkılanabilir. Önemli bir manyetik p-tipi yarı iletken olarak kobalt oksit, sensörler, heterojen katalizörler, elektrokromik cihazlar ve manyetik malzemeler gibi potansiyel uygulamaları nedeniyle özel ilgi görmektedir. Co_3O_4 Co(II) iyonlarının tetrahedral 8a sitelerini işgal ettiği ve Co(III) iyonlarının oktahedral 16d sitelerini işgal ettiği kübik bir oksit iyonları dizisine dayanan normal spinel kristal yapısına aittir. Azo bileşiği, fotokatalitik işlemlerde kullanılan en önemli boya gruplarından biridir. Azo boyalar arasında Kristal Violet,

farklı fotokatalizörler tarafından oksidasyon bozunması çalışmaları için bir model bileşik olarak kullanılmıştır (Hsieh et al., 2013). Tekstil ve diğer endüstrilerden kaynaklanan sularda bulunan organik boyalar ciddi çevresel hasara neden olur ve bu nedenle günümüzde önemli boyuttaki ekolojik problemlerden biridir. Kristal menekşe, kağıt, deri ve baskı endüstrisinde yaygın olarak kullanılan trifenilmetan boyadır. Toksik, su organizmalarını içeren ancak bunlarla sınırlı olmayan mutajenik etkiye sahiptir ve ayrıca kanserojen olarak kabul edilir. Heterojen fotokataliz, özellikle organik kirleticiler (boyalar), atık su arıtımı için en umut verici (yeni) teknolojilerden biridir (Vasic et al., 2017). Fotokatalitik aktivite, UV ışık ışıması altında Kristal Violet (CV) boya renk giderme/dekompozisyon reaksiyonunda kullanılır. Katalizör dozajı, ilk boya konsantrasyonları, UV ışınlama işleminin süresi ve reaksiyon döngülerinin sayısı gibi çeşitli operasyonel parametrelerin etkisi de dikkate alınarak yapılır. Elde edilen sonuçlara göre katalizör miktarının artması ve başlangıçtaki CV konsantrasyonlarının azalması ile daha hızlı boya giderimi amaçlanır. $\text{Co}_3\text{O}_4\text{Co(II)}$ yanı sıra Bi_2O_3 de iletkenliğinden dolayı birçok araştırmaya konu olmuştur. Toz yapıda olan bazı katalizörlerin ortamdan uzaklaştırılmasından dolayı son dönemlerde genellikle ince film kullanılmaktadır. Endüstriyel potansiyeli açısından teknolojik olarak çok fazla ilgi görmüştür. Bilim dünyası son dönemlerde ince film kaplamalarla ilgili çeşitli özellikleriyle de teknolojiye büyük önem taşımaktadır (Lee et al., 2012).

KURAMSAL TEMELLER

Fotokatalizör

Fotokataliz, birçok organik kirleticinin bozunması için umut verici bir alternatif olarak ortaya çıkan çevre dostu bir tekniktir. Mevcut fotokatalitik sistemin endüstriyel uygulamalarını sınırlayan zayıflıkları, düşük görünür ışık kullanımı, hızlı şarj rekombinasyonu ve foto-oluşturulmuş elektronların ve deliklerin düşük göç kabiliyetini içerir. Bu nedenle metaller ve geçiş metallerinin yanı sıra metal olmayanlar ve metaloidler (yani grafen, karbon nanotüp ve karbon kuantum noktaları) gibi çeşitli elementler, fotodegradasyon performansını arttırmak için yardımcı katalizörler olarak fotokatalizöre eklenir. Pestisit, farmasötik bileşikler gibi kalıcı organik kirleticilerin tedavisinde fotokatalistlerin uygulanması, atık sudaki yağ ve tekstil de konu olmuştur. Ayrıca membran filtrasyonu ile entegre olan hibrit fotokatalitik sistem ve bunların membran üretim yöntemleri de gözden geçirilmiştir. Bu derleme, çeşitli heterojen fotokatalizör türlerini, mekanizmasını, biyokütle destekli fotokatalizörün sentez yöntemlerini, gerçek atık sudaki organik maddelerin fotokatalitik bozunmasını ve fotokatalitik reaktör tasarımlarını ve çalışma parametrelerini ve ayrıca fotokatalizörlü membranın en son gelişimini özetler. Artan dünya nüfusu ve sürekli endüstriyel ve tarımsal gelişme nedeniyle su kaynaklarında organik kirleticilerin artış eğilimi tüm dünyada gözlenmektedir. Yüksek konsantrasyon da biyolojik olarak parçalanabilen kirleticiler içeren atık sular, biyolojik arıtma işlemleriyle arıtılabilir. Bununla birlikte, farmasötik tekstil ve tarım gibi çeşitli endüstrilerden gelen atık su, genellikle düşük biyolojik olarak parçalanabilirliğe sahip toksik kirleticiler içerir. Bu toksik kimyasalların yaygın bir şekilde uygulanması ve atık sudan eksik şekilde uzaklaştırılması, yüzey sularında, yeraltı sularında ve belediye kanalizasyon arıtma tesislerinde her yerde keşfedilmiştir. Biyolojik oksijen ihtiyacının (BOİ) kimyasal oksijen ihtiyacına (KOİ) oranı düşük bir değerde tespit edilen atık su, karmaşık bileşime sahip kalıcı organik kirleticiler içermektedir. Piyasada umut vadeden birçok kimyasal arıtma yöntemi olmasına rağmen, su arıtma prosesin de kullanılan oksitleyici ajanlar, kirleticilerin karmaşık yapısını ayrıştırma ve mineralize etme konusunda zorluklarla karşılaşmaktadır. Çevre dostu, sürdürülebilir ve enerji tasarrufu sağlayan bir teknoloji olarak bilinmektedir. Bu teknoloji, atık sudaki düşük biyolojik bozunabilirlik, yüksek karmaşıklık ve yüksek konsantrasyonda ki kirleticilere uygulanır. Katalizör ile birlikte fotoreaksiyonların hızlanmasını sağlayan fotokatalizörler, heterojen ve homojen fotokatalizörler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Heterojen katalizörlerin temel kararlılığının daha fazla olması, tepkime ortamından daha kolay ayrılabilmesi, yeniden

kullanılabilirliğinin ucuz olması ve reaksiyonlarının bulunduğu ortam ile farklı fazlarda meydana gelmesi homojen katalizörlere göre daha avantajlı olduğunu göstermektedir (Akyüz, 2019).

Heterojen fotokatalizörler

Heterojen yarıiletken fotokatalizörler metal oksitler, TiO_2 , metal nitrürler, metal sülfürlerdir. Bunlar içerisinde su ayrışma reaksiyonunda görünür bölgede çalışma potansiyeli en yüksek olan metal sülfürlerdir. Özellikle en çok CdS ve ZnS kullanılmıştır. Ancak CdS var olan genlerin yeni genotiplerini oluşturması sonucunda az miktarda hidrojen üretimi ve fotouyarımlı elektronlar ile ışık aydınlatması altında yüksek aktivite göstererek yarıiletken korozyonuna yol açması nedeniyle farklı alternatifler aranmıştır. Yapılan çalışmalarda farklı yarıiletkenler ile kompozit oluşturulmuş, iletkenlik bandında Cds'nin fotouyarımlı soymetaller de bulunan elektronların elektronik mertebeye taşındığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda yuvarlak çift metalli sülfür malzemesini TiO_2 ve C_3N_4 gibi yarıiletken malzemeler ile bir araya getirildiğinde veya Eozin boyası kullanılarak denemeler yapıldığında Pt ile karşılaştırılabilir bir hidrojen üretimi sergilediği bildirilmiştir.

ZnS ise CdS' e göre görünür ışığı daha az absorplaması, hızlı elektron-boşluk çiftleri oluşturması, daha geniş bant aralığına ve yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olması ile birlikte avantajlarından faydalanmak ve dezavantajlarını azaltmak için farklı metal ve metal kalkojenitler hazırlanarak fotoaktivitesinin artırılması amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalarda fotokatalitik aktivitenin farklı parametrelerin etkileyebileceği gösterilmiş, özellikle element tipi, yapı kompozisyonu, kristal yapı, taneciklerin boyutu ve yüzey özellikleri önemli parametreler oluşturmuştur. Ayrıca sentez yöntemi de malzeme özelliklerinin şekillenmesinde önemi etkileri bulunmaktadır. ZnS ve Cds gibi yapıların fotokatalizörlerinde ki fotokatalitik aktivitelerini daha iyi kullanmak amacıyla bazı sentez metotları geliştirilmektedir. Bu metotlar elektrokimyasal sentez, mikrodalga sentez metodu, kimyasal banyo depozisyonu, hidrotermal ve solvotermal gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu metotlardan solvotermal yöntem tatbik ve kolay bir yöntem olması açısından üstündür (Akyüz, 2019).

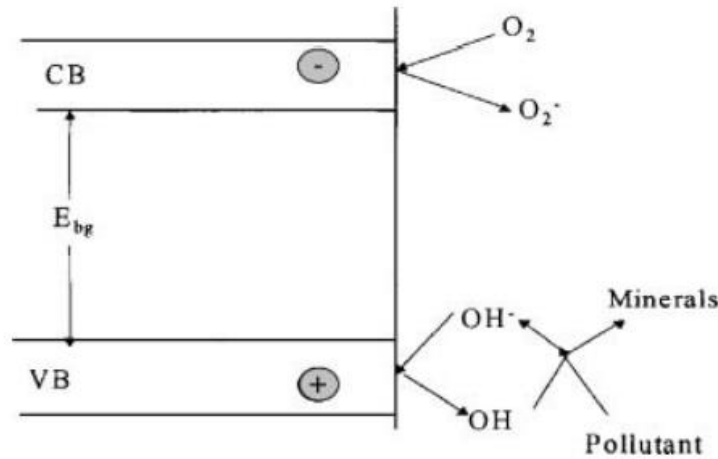
Heterojen fotokatalizörlerin kinetiği

Termodinamik özelliklere göre bir fotokatalizörün fotokatalitik proseste uygun özellikleri taşıması güçlü verimin olacağını kanıtlamaz. Yarıiletken bir fotokatalizörün fotokatalitik verimini etkileyen unsunlar bulunur. Bunlar adsorpsiyon kapasitesi, mikro ve nano seviyedeki yapısı, kristal yapısı, enerji aralığı, ko-katalizörler ve yüzey-arayüzey morfolojisidir. Böylece bir fotokatalizörün toplam verimini yük uyarımı, yükün taşınması, yükün transferi, ışık

verimi ve yük kullanımı oluşturmaktadır. Bu değerlerden herhangi birinin kaybı fotokatalitik verimi azaltmaktadır. Daha fazla fotouyarımlı e^-/h^+ çifti oluşturacağından porozlu yüzeylerin seçilmesi ve nano yapıları parçacıkların yan yana gelip kümelenmesinin sağlaması ve fotokatalizörlerin kendine özgü yüzey alanları fotokatalitik verimin artırılmasına katkısı bulunmaktadır (Akyüz, 2019).

Fotokatalitik mekanizma

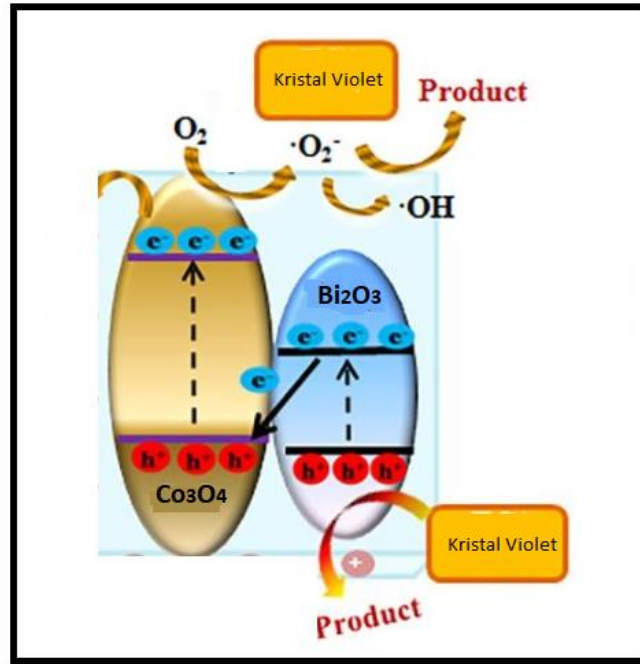
Fotokatalizörler, fotokataliz arıtma sürecinin ekonomik olarak uygulanabilir olmasını sağlayan kirleticilerin bozunması için güneş enerjisinin kullanılmasından sorumludur. Foto-indüklenmiş elektronlar ve delikler oksijen (O_2), su (H_2O) ve hidroksil grupları ile reaksiyona girerek hidroksil radikalleri ($\cdot OH$) ve süper oksit radikal anyonları ($\cdot O_2^-$) gibi reaktif oksijen türlerini (ROS) oluşturur. Fotokatalizörler geniş bant aralıklı enerjiler (E_g), düşük ışık absorpsiyon yetenekleri ve foto-indüklenmiş elektronların ve deliklerin hızlı rekombinasyon oranları gibi bu teknolojinin avantajlı kullanım alanlarını engelleyen bazı eksiklikleri vardır. Yüksek E_g değeri, yük taşıyıcı ayrımı sağlamak için daha fazla enerjinin emilmesini gerektirir. Ek olarak, elektronlar ve delikler, fotokatalitik reaksiyona katılmadan birbirleriyle yeniden birleşebilir. Rekombinasyon hızı çok hızlıdır, bu da fotodegradasyon sürecini gerçekleştirmek için yüzey reaksiyonda mevcut olandan daha az sayıda reaktif oksijen türlerini ile sonuçlanır. Bu nedenle, genel fotokatalitik kuantum verimliliği önemli ölçüde engellenir (Koe et al., 2020).



Şekil 1. Katalizör yüzeyinde gerçekleşen işlemlerin şematik gösterimi

Geleneksel olarak sentezlenen hetero yapılarda elektron ve boşluklarının aktarılamadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle $Co_3O_4@Bi_2O_3$ gibi hetero yapılar için bir Z şeması önerilmektedir. UV ışık altında fotojenlenmiş elektron boşluk çiftleri üretilmiştir. Bi_2O_3 'in iletim bandında hareket eden elektronlar Co_3O_4 'e geçerek burada Co_3O_4 'in iletim bandında ki elektronlarla

yeniden birleşir. Yani daha dar bir bant aralığı oluşturarak fotojenlenmiş elektron boşluklarını yüksek ayırma verimliliği sağlar (Yang et al., 2019).



Şekil 2. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörüne ait Z şeması

Yarı iletken fotokatalizörler

Endüstriden veya organik bileşiklerden kaynaklanan su kirliliği tarımsal faaliyetle ilişkili çevresel etki nedeniyle sürekli bir endişe kaynağı olmuştur. Bu sorunu çözmek için kullanılan yöntemler arasında, hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) gibi oldukça reaktif bir radikal oluşumundan oluşan Gelişmiş Oksidasyon Prosesi'ni (AOP) sayılabilir güçlü ve seçici olmayan bir oksidanın çoğu ile hızla reaksiyona girer. $\bullet\text{H}_2\text{O}$ ve $\bullet\text{O}_2$ gibi serbest radikaller bozunma sürecinin bir parçası olabilir; ancak hidroksil radikallerinden daha az reaktiftirler. Yarı iletken nanopartiküller, proses verimliliği ile ilgili önemli bir faktörü karakterize eden yüksek spesifik yüzey alanı sundukları için Heterojen fotokatalizde kullanılmıştır. Bununla birlikte, nanopartiküllerin küçük boyutları nedeniyle, toz geri kazanımı ve yeniden kullanımı zor olduğundan onları kirliliğin bir parçası yapar. Bu sorunun üstesinden gelmek için olası bir çözüm, yarı iletkenin inert bir madde üzerinde ince bir film olarak hareketsizleştirilmesi, numunenin geri kazanılması ve malzemelerin yeniden kullanılmasının sağlanmasıdır. Diğer yandan, ince film oluşumu ile mevcut yarı iletken yüzey alanı azalmaktadır (Falsetti et al., 2021).

Fotokatalizör olarak yarı iletken metal oksitlerin kullanıldığı fotokataliz ile organik kirleticilerin sulu sistemden uzaklaştırılması, hafif reaksiyon koşulları, kirleticilerin tam

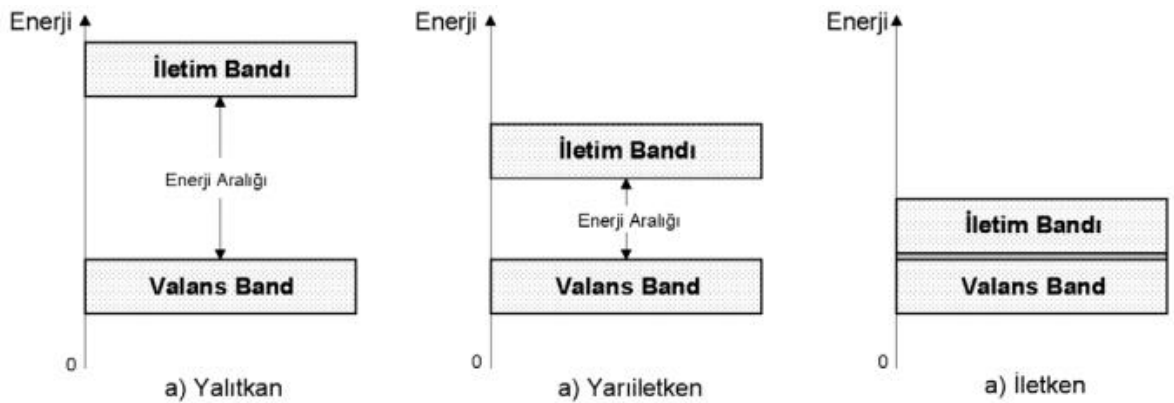
mineralizasyonu ve düşük işleme maliyeti gibi avantajları nedeniyle atık suyun arıtılmasında çok önemli bir rol oynar.

Organik kirleticilerin fotodegradasyonu için ideal bir fotokatalizör, görünür ışığın ışıması altında kirleticileri etkin bir şekilde bozunabilir. Dar bant aralıklı bir yarı iletken, görünür ışığın ışıması altında fotokatalizör olarak kullanılabilir, ancak foto kaynaklı pozitif deliklerin ve elektronların hızlı rekombinasyonu fotokatalitik aktiviteyi engeller. Bu nedenle, kompozit malzemeler geliştirilerek foto kaynaklı pozitif deliklerin ve elektronların rekombinasyonunu engellemeye yönelik girişimlerde bulunmaktadır. Boyalarla kirlenmiş atık su için görünür ışığa duyarlı aktif fotokatalizörün geliştirilmesi, fotokataliz araştırmacıları arasında önemli bir rol oynar. Yarı iletken bizmut oksit, kararlı yapı ve uygun bant aralığı enerjileri nedeniyle son zamanlarda bilim dünyasında önemli bir konu olmuştur. Bizmut oksit Bi_2O_3 , farklı kristal tiplerinde bulunur. Bunlar: α - Bi_2O_3 fazında ki krsital yapısı, β - Bi_2O_3 fazında ki krsital yapısı, γ - Bi_2O_3 fazında ki krsital yapısı, δ - Bi_2O_3 fazında ki krsital yapısı, ε - Bi_2O_3 ve ω - Bi_2O_3 fazlarında ki krsital yapısıdır. Farklı kristal türleri arasında, α - Bi_2O_3 , Bi_2O_3 , katalizde, kimyasal yakıt hücrelerinde, fotovoltaiik hücrelerde ve optik ince filmlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. α - Bi_2O_3 ve β - Bi_2O_3 sırasıyla 2,85 ve 2,58 eV bant aralığına sahiptir, bu nedenle her ikisi de görünür ışınlama altında aktive edilebilir. Bununla birlikte, hızlı rekombinasyon foto-indüklenmiş elektron deliği, Bi_2O_3 'ün görünür ışık fotokatalizörü olarak pratik uygulamasını sınırlar. Bu nedenle, fotoindüklenmiş elektron deliğinin rekombinasyon oranını azaltmak için girişimlerde bulunulmuştur. Bi_2O_3 'ün yarı iletkenlerle bağlanması, fotoindüklenmiş elektron ve deliği ayırmanın etkili yollarından biridir. Bi_2O_3 'ün bir yarı iletken metal oksit ile birleştirilmesi, iki yarı iletken arasında bir elektrik alanı ile bir hetero bağlantı ara yüzünün oluşmasına neden olur. Bu şekilde, heteroeklem olarak oluşturulan elektrik alanı, yüklerin bir yarı iletkeniden diğerine taşınmasına yardımcı olur ve bu da fotoindüklenmiş yükler arasında etkili bir ayırım sağlar. Bu nedenle Bi_2O_3 yarıiletken heteroeklemlerde, yüklerin ayrılması, yüklerin kullanım ömrünün artması ve yüklerin adsorbe edilmiş substrata aktarılma veriminin artması gibi avantajlar elde edilebilir. Co (II) ve Co (III)'den oluşan spinel kobalt oksit (Co_3O_4), olağandışı özellikleri nedeniyle geniş bir inceleme alanına sahiptir. Co_3O_4 'ün yüksek katalitik aktivitesinin, oksijenin farklı durumlarda adsorpsiyonundan ve Co_3O_4 'teki oksijen boşluklarında ki varyanstan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, 1,2–2,1 eV aralığındaki dar bant aralığı, organik kirleticilerle kirlenmiş atık suların arıtılması için fotokatalizde Co_3O_4 'ü çekici kılmaktadır. Bi_2O_3 'ün kristallerinde oksijen boşlukları olduğundan ve Co_3O_4 oksijen içeriği açısından zengin olduğundan, Bi_2O_3 Co_3O_4 'te kafes oksijeninin hareketliliğini ve aktivitesini destekler, bu da foto-indüklenmiş elektron-boşluk çiftinin ayrılmasına neden olur ve sonuçta foto katalitik aktiviteyi artırır (Saeed et al., 2022).

Fotokatalizörlerde bant teorisi

Valas bandı, bütün enerji hallerinin 0 K'de elektronlar tarafından ele geçirildiği, yarı iletkenlerde ve izolatorlerdeki yüksek enerji bandıdır. İletim bandı ise bu bandı takip eden bant olarak karşımıza çıkar. İletkenlerin iletim bandı, 0 K sıcaklıkta elektronlar tarafından çevrelenen bu bant en yüksek şekilde varsayılan banttır. Göreceli olan konumlarına göre tüm katılar üç ana grupta incelenir. Bunlar: İletkenler, iletim bandı ve valans bandının üst üste binmesiyle ve iletim bandı denilen bir bant meydana getirmesiyle oluşan malzemelerdir ki bu malzemelerde enerji boşluğu bulunmamaktadır. Bu sebeple herhangi bir düşük enerji alan elektron, bantlar arasında bir engele uğramadan, serbest bir şekilde hareket edebilir (Kızıldaş, 2014).

Maddelerin üç grupta sınıflandırılmasında enerji bantlarının önemi yadsınamaz. Bu sınıflandırmada yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerin enerji bantları da bulunur. Bir yalıtkanda geniş olan enerji bandı az sayıda serbest elektron içerir. Bundan dolayı iletkenlik bandına serbest elektronlar atlama yapamaz. Bir iletkene baktığımızda valans bandı ile iletkenlik bandının birbirine geçtiğini görürüz. Bu sebepten ötürü dışarıdan herhangi bir kuvvet uygulanmaksızın valans elektronlarının çoğu iletkenlik bandına geçebilir. Aşağıdaki şekil 3'de de görüldüğü gibi yarı iletken bir maddenin enerji aralığı; yalıtkana göre daha dar bir haldeyken, iletkene göre daha geniş bir şekildedir (YILMAZ, 2015).



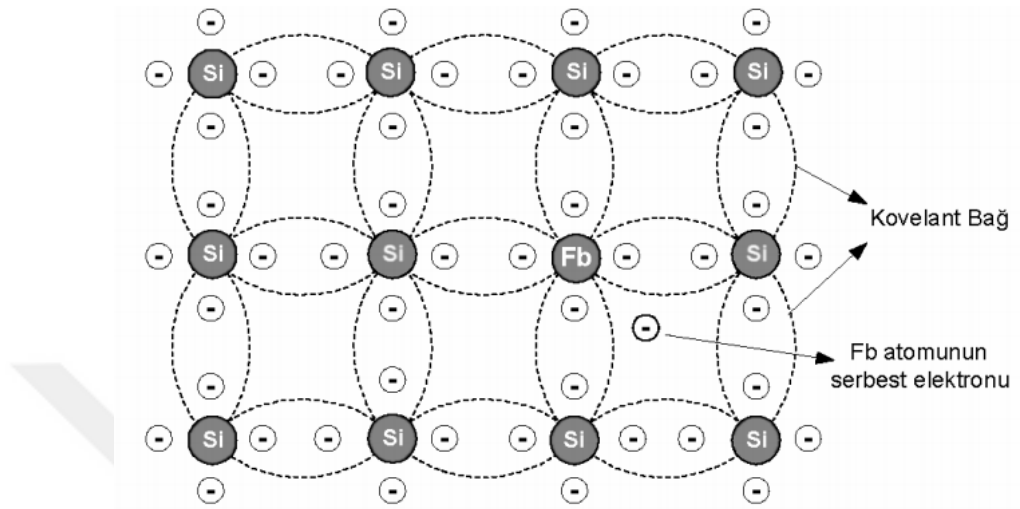
Şekil 3. Üç farklı materyal için enerji diyagramı

Katkılı Yarı İletkenler

n- tipi yarı iletkenler

Atomlara katkı maddesi ilave edilerek saf silisyumun iletkenlik bandındaki delikleri artırılır. 5 adet değerli valans elektronu vardır. Bunlar: bizmut (Bi), fosfor (P), Arsenik (As) veya antimon'dur. Katkı maddesi olarak 5 valans elektrona sahip fosfor, belli bir oranda silisyuma ilave edildiğinde kovalent bağ oluşur. Diğer silisyum atomları ile nasıl bir kovalent bağ oluşturulduğunu ise şekil 4'de verilmiştir. Silisyumun 4 valans elektronu ile fosfor

atomunun 4 valans elektronu kovalent bağ oluşturur. Fosfor'un 1 valans elektronunun açıkta kalmasıyla ayrılır. Açıkta kalan elektron ise iletkenliğin artırılmasını sağlar. Bunun nedeni herhangi bir atoma bağlı olmamasıdır. İletkenliğin kontrolü elektron sayısı ile sağlanabilir. Silisyuma eklenen atomların sayısı ile bu durum oluşur. Bu iletkenlik elektronu katkı sonucu oluşturulur ve valans bandında bir boşluk oluşturmaz.



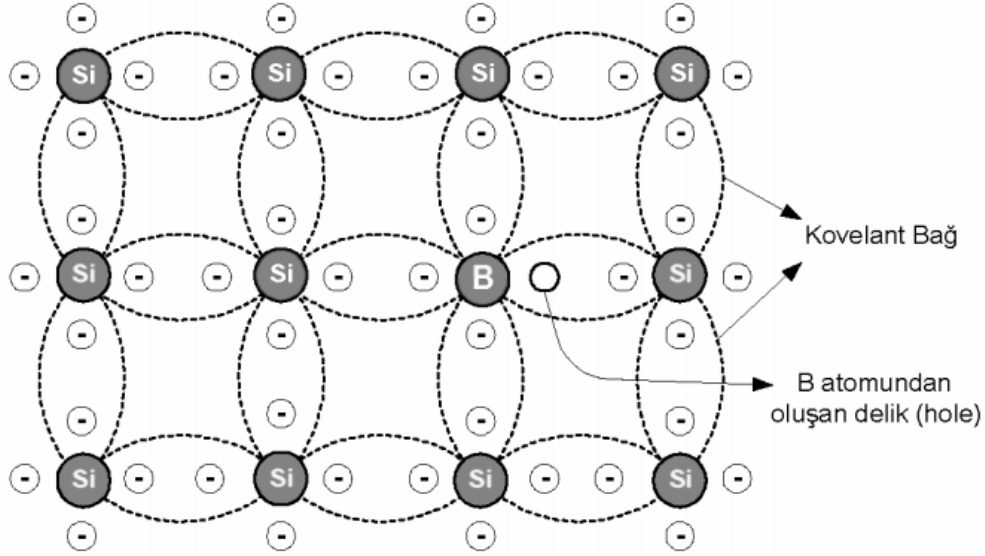
Şekil 4. n-tipi yarıiletken maddenin oluşturulması

Silisyum veya germanyum maddesinin akım taşıyıcılarının çoğu elektrondur ve bunlara n-tipi yarı iletken malzeme denir. n-tipi olan bu malzemede elektronların adlandırılması çoğunluk akım taşıyıcıları olarak karşımıza çıkar. Bu sebepten dolayı n-tipi malzemede elektronlar akım taşıyıcılarıdır. Isı ile oluşturulan birkaç adet elektron boşluk çiftleri de vardır. Bu boşluklar bahsettiğimiz bu 5-değerli katkı maddesi ile oluşturulmamışlardır. Boşluklar, azınlık taşıyıcıları olarak adlandırılır n-tipi malzemede. Ortak valans bağı ise elektrону oluşturmaz (YILMAZ, 2015).

p- tipi yarıiletkenler

Yeni bir kristal yapının oluşumu, saf silisyum atomu içerisine 3 valans elektrona sahip atomların belli bir oranda eklenmesi ile sağlanır. Bu oluşturulan yeni kristal yapıda boşluk sayısı artırılmış olur. 3 valans elektrona sahip atomlar olarak: alüminyum (Al), Bor (B) ve Galyum (Ga) elementlerini örnek olarak sunabiliriz. Mesela saf silisyuma belli bir oranda bor eklendiği zaman bor elementinin 3 valans elektronu, silisyumun 3 valans elektronu ile ortak kovalent bağ oluşturduğunu görürüz ama silisyumun 1 valans noksanlığı oluşur. Buna “boşluk” ya da “delik –hole–” denir. Boşlukların sayısı silisyuma eklenen katkı miktarıyla kontrol edilebilir. Bu yöntemle yeni malzeme elde edilir ve bu malzemeye de p-tipi yarı iletken malzeme denir. Bu malzemede boşluklar pozitif yüklüdür. Dolayısı ile p-tipi malzemede akım taşıyıcıları boşluklar çoğunluk olarak karşımıza çıkar. p-tipi 17 malzemede azınlık akım

taşıyıcıları ise elektronlardır. p-tipi malzemede birkaç adet serbest elektron da meydana gelmiştir. Isı ile oluşan boşluk çifti esnasında bunlar oluşmuştur. Silisyuma yapılan katkı esnasında bu serbest elektronlar oluşturulamazlar. p-tipi malzemede elektronlar azınlık akım taşıyıcılarıdır (YILMAZ, 2015).



Şekil 5. Silisyum kristaline 3 ait bağlı katkı atomu. Bor katkı atomu merkezde gösterilmiştir

İnce film fotokatalizörler

İnce film uygulamaları özel olarak seçilen malzemelerin elektriksel, optik ve fiziksel özellikleri gibi faktörlere dayanır. Bu gibi faktörler, genel olarak ince filmleri imal etmek için kullanılan teknikleri ve işlemleri kapsar (Rossnagel, 2003).

Fotokatalitik ince film malzemeleri, enerji, çevresel iyileştirme, kendi kendini temizleyen pencereler, su ayırma, karbondioksit gibi geniş bir uygulama yelpazesi için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Dökme malzemeler yerine bunların mikro yapılarına uygulanabilen ince filmler kullanıldığından maliyet avantajları çoktur. Fotokatalitik ince filmler ışık enerjisini (fotonları) emer ve filmde bir dizi kimyasal reaksiyon yaratır. Sudan oksijen üretimi ve organik maddelerin indirgenmesi gibi kimyasal redoks reaksiyonları, filmde üretilen elektron deliği çiftleri (eksitonlar) tarafından katalize edilir.

Mikroteknoloji ile bağlantılı olarak ince film ve düşük boyutlu yapı teknolojileri, özellikle tıbbi ve enerji ile ilgili uygulamalar için geleneksel dökme malzemelere dayalı birçok teknoloji ve cihazın yerini hızla almaktadır. İnce film fotokatalitik ve foto-aktif malzemeler daha çok benimsenmiştir. Basitçe ince film fotokatalitik malzemelerin kullanılmasıyla,

malzeme kullanımında tek başına önemli bir maliyet tasarrufu sağlanır. Yeni uygulamalar ayrıca ek faydalar sağlar. Bunlar;

- Pencerelemin ömrünün uzatılması ve temizlik prosedürlerinin azaltılması
- Düşük maliyetli fotovoltaiik teknoloijisi
- Organik ve inorganik kirleticilerin azaltılması
- Zararlı bakterilerin etkisiz hale getirilmesi ve öldürölmesi
- Enerji üretimi ve CO₂ tutumu
- Daha düşük maliyetli biyomedikal cihazlar (yapay akciğer gibi)
- Düşük maliyetli hidrojen üretimi
- Su ayırma

Fotokatalist olarak reaksiyon için yüzey alanı çok önemlidir. Bu sebepten dolayı ince film fotokatalizör ile kaplanmış herhangi bir alt tabaka fotokatalitik aktivite alanı sağlayabilir (Islam, 2020).

Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, çok küçük boyutlarda yapılan çalışmalarda kullanılan bir çalışma sahasıdır. 1 ile 100 nanometre boyutlarında kullanılan mühendislik ve teknoloji çalışmalarının yapıldığı uygulamalara denir. Nanoteknoloji günümüzde çok farklı bilim alanında, performansın iyileştirilmesi için kullanılmaktadır. Nano boyuttaki metaryaller, nanoteller, nanotüp, nano kemer, nanoşerit, nanolif, nanopartiküller gibi yapıların kuantum noktaları ve içi boş küreler gibi yapıları iyileştirmek için farklı nano boyutlu yapılar oluşturulmuştur. Özellikle tıp alanında nanotıp olarak birçok alanda kullanılan ilaçların çözölmemiş yan etkilerine çare bulmak için oluşmuştur. Bu nedenle, nano bazlı meteryaller, farklı sayırlıkların teşhisi, tedavisi gibi çeşitli yönlerde kullanılmaktadır.

Canlıların alanı olan biyoloji, çok küçük boyutta unsur içerir. Özellikle biyolojideki genetik ve DNA gibi öğelerde nano ölçek ile ilgilidir. Nanoteknoloji genetik, biyoteknolojiden farklı olarak nanofiziğe, kimyaya, madde bilimine ait mühendisliği içine alır. Nanoteknolojik meteryaller ve canlılar arasındaki bağların büyük ölçekte kontrolünü sağlar.

Nanoteknolojilerinin başlangıcı olarak, taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ile atomik kuvvet mikroskobu (AFM) gibi cihazlar nano boyuttaki yapıların fotoğraflanması ve yönlendirilmesinde büyük rol oynamıştır. Bu icatlar çeşitli alanlardaki bilim insanların önünü açmış, atomik çözölünürlükte ve atomları harekete geçirmek ile birlikte tayf üzerini incelemek için yeni icatlar edilmiştir. Nanoteknoloji çeşitli dallara ayrılmıştır. Bu dallar gıda, kozmetik, tarım, elektronik ve sağlıktır.

Kullanılan araç ve gereçlerin fizikokimyasal ve biyolojik nitelikleri atomlardan farklı bir gruptadır.

Nanoteknoloji bütün dünyada önem kazanmıştır. ABD ve Çin nanoteknoloji araştırma ve geliştirme alanında 60'tan fazla ülke arasında iki lider ülke olarak bulunmaktadır. Bilgiyi daha da geliştirmek için dünyanın her yerinde temel planları vardır (MUAFAIAH, 2019).

Nanomateriyaller ve nanopartiküller

Nanoteknolojinin oluşması ile nanoyapılı maddeler üretilmeye başlamıştır. Bulunan birçok meteryal, mikro ve nanometre ölçeklerinde düzenlenmiştir. Polimer ve çelik üretimi olmak üzere sanayide kullanılan nanoölçekten yararlanılmaktadır. Nano teknoloji geniş kapsamlı ele alınırsa ince film kaplamalarda kullanmak için mikro yapı ya da bilgisayar çiplerin de kullanılmıştır. Doğal nanoölçekli sistemler arasında, hücreler, proteinler, virüsler, bakteriler vardır. Bundan dolayı nanoteknoloji hayatımıza yeni dahil olmamıştır.

Nanoteknolojinin temelini nanomalzemeler oluşturur. Nano yapı bilimi ve teknolojisi, son yıllarda Dünya'da hızla büyümekte olan çeşitli bilim dalları arasında bir inceleme ve iyileştirme çalışma sahasıdır. Malzemelerin üretim metotlarında ve erişilebilecek fonksiyonelliklerin kapsamında yenilik yapma gücüne sahip, ileride yükselecek önemli geniş bir alana sahip olacaktır. Genel bir betimleme yapılacak olursa nano malzemeler, nano ölçekte bir boyuta sahip (100nm'den az) ince filmler ve yüzey kaplamaları gibi ince tabakalar olarak tanımlanabilir. Bunlara bilgisayar çiplerin de ki özellikleri örnek verebiliriz. İki boyutlu nano ölçekli meteryaller, nanotel ve nanotüpleri içinde barındırır. Üç boyutlu nano ölçekli materyallere ise örnek olarak çökelti, kolloidler ve kuantum noktaları verilebilir. Ayrıca bu sınıflandırmaya nanometre boyutunda ki tahıllardan oluşan nanokristal malzemeler de girer.

Nanomalzemeleri dört maddede kategori edebiliriz.

Bu kategoriler;

1. Karbon bazlı nanomalzemeler: İçeriğinde karbon bulunan nanomalzemelere denir. İçi boş tüpler, elipsoidler veya küreler gibi yapılarda da bulunabilirler. Bu kategoride Fullerenler, karbon nanolifler, karbon soğanları, karbon nanotüpler, karbon karası ve Grafen bulunur.
2. Kompozit esaslı nanomalzemeler: Kompozitler, genellikle organik, metal ya da karbon bazlı nanomalzemelerin birleşiminden oluşur.
3. İnorganik esaslı nanomalzemeler: Metal ve metal oksit nanopartikülleri içerir. Bu kategoride nanomalzemeler bazı metal nanopartikülleri, metal oksit partikülleri ve yarı iletken olarak silikon, seramik şeklinde oluşabilir.

4. Organik esaslı nanomalzemeler: Genellikle organik malzemelerden meydana gelen nanomalzemedir, bu kategori içinde karbon bazlı ve inorganik bazlı nanomalzemeler yoktur.

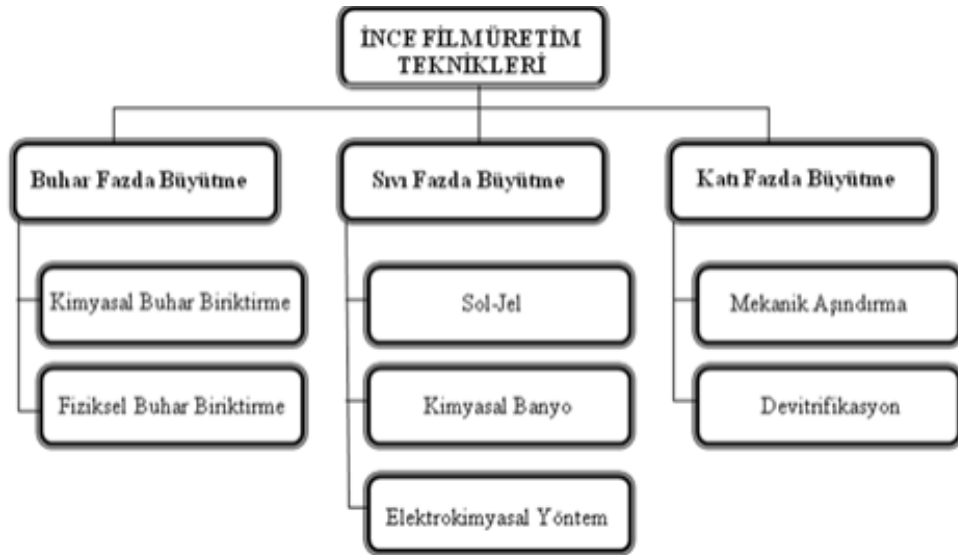
Nanobiyomalzemelerde ki ana çekirdek nanopartiküllü yapıları oluşturur. Bunun yanı sıra, biyolojik açıdan ele alınarak bir bağ oluşturulursa, nanoparçacıkların bir diğer yüzü olarak o etki yaratan biyolojik ya da moleküler kabukların bağ oluşturmalarıdır. Nanopartikülleri biyoyumlu biçimde dönüştürmek için kaplama aralıkları kademeli olarak antikorlar, biyopolimerler ya da mono tabakalar vardır. 10-1000nm aralığında yer alan partiküller nanoparçacıklar olarak tanımlanır. Partiküllerin sürekli hareket halinde bulunması parçacıkların termal stabilite difüzyonunu, depolama kapasitesi, yüzey alanının çok fazla gelişmesine olanak verir. Bunun yanı sıra katalitik aktivite olarak eklenen enzimler bazı ilaçların resolisyonu, zarar verme derecesi ve biyo yararlılığını değiştirmesine yol açmıştır. Genellikle üretilen maddeler arasında güneş pilleri, biyosensörler, fotodetektörler, seramikler vardır (MUAFLAH, 2019).

İnce film hazırlama teknikleri

İnce film biriktirme teknikleri genel olarak fiziksel biriktirme ve kimyasal biriktirme yöntemleri olarak kategorize edilebilir. Fiziksel biriktirme, termal buharlaştırma, elektron ışını buharlaştırma, püskürtme gibi fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniklerini içerir.

Kapalı alan buhar taşıma (CSVT), atomik katman biriktirme (ALD), fırça kaplama, sıcak duvar biriktirme (HWD), darbeli lazer biriktirme ve moleküler ışın epitaksi (MBE).

Kimyasal biriktirme yöntemleri; kimyasal banyo biriktirme (CBD) yöntemi, plazma ile kuvvetlendirilmiş kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yöntemi, kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, kimyasal spreyl piroliz (CSP) yöntemi, ardışık iyonik katman adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi, metal organik kimyasal ile buhar biriktirme (MOCVD) , döndürmeli kaplama, daldırma tekniği ve çözelti dispersiyon yöntemidir. İnce film teknikleri bilimsel ve endüstriyel açıdan önemli bir alana sahiptir. Cam ve seramikler üzerinde ilk olarak kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra birçok farklı film türleri elde edilmiştir. İnce film üretim teknikleri temel olarak fiziksel ve kimyasal açıdan farklı gruplara ayrılır. Ayrıca bulunduğu fizikler hâle göre farklı sınıflara ayrılır (Sönmezoğlu et al., 2012).



Şekil 6. İnce film üretim teknikleri

Fiziksel Yöntemler

Termal buharlaştırma tekniği

Fiziksel buhar biriktirme veya PVD aşamaları temel atomları veya normalde gaz fazında bulunmayan küçük atom gruplarını içerisine alır. Genel olarak bu atomlar katı veya sıvı fazda bulunan bir kaynaktan geçerek ve atomların tutunduğu bir film oluşturarak katı bir yüzeye çarpar.

Termal Buharlaştırma Fiziksel Buhar Biriktirmenin (PVD) yaygın yöntemlerinden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bahsedilen yöntem, çeşitli nesnelerin yüzeyine saf malzeme kaplamaları uygulamak için kullanılır. Aynı zamanda vakum teknolojisi olan bir İnce bir Film Biriktirme biçimidir. Filmler olarak da adlandırılan kaplamalar, genellikle angstrom ile mikron arasındaki kalınlık aralığındadır ve tek bir malzeme olabilir veya katmanlı bir yapıda birden çok malzeme olabilir. Termal Buharlaştırma, katı bir materyali yüksek bir vakum odası içinde ısıtmayı ve onu bir miktar buhar basıncı üreten bir sıcaklığa getirmeyi içerir. Vakum içinde, nispeten yüksek olmayan bir buhar basıncı da oda içinde buhardan meydana gelen bir bulut oluşturabilir. Bu buharlaştırılmış malzeme şimdi, bölmeyi geçen ve alt tabakaya çarparak bir kaplama veya film olarak yapışan bir buhar akımı oluşturur.

Vakum buharlaştırmadaki temel adımlar şöyledir;

1. Katı veya sıvıdan gaz haline faz değişimi.
2. Buhar malzemesi, buharlaşma kaynağından alt tabakaya düşük gaz basıncıyla hareket eder.
3. Buhar malzemesi alt tabakaya çarptığında yoğunlaşır (Rossnagel, 2003).

Reaktif buharlaştırma

Reaktif buharlaşma, bir buharlaşma kaynağından gelen bir tür ile buharlaştırma odası içindeki gazdan gelen başka bir türden oluşan bileşik filmlerin oluşmasıdır. Bunun açık bir örneği, oksijen, karbon, nitrojen veya suyun genellikle istenmeyen, metalik olmayan filmler oluşturmak üzere çöken filmlerle reaksiyona girdiği, zayıf vakum nedeniyle oluşabilen çökeltici filmlerin kontaminasyonudur. Buharlaştırılmış ve arka plan gazı türlerinin nispi varış oranları kolaylıkla hesaplanabilir (Rossnagel, 2003).

Sputtering

Sputter tabanlı prosesler, partikül emisyon prosesinin kinetiğindeki buharlaşmadan temel olarak farklıdır. Buharlaşmaya dayalı tekniklerde, atomlar, kaynak malzemenin makroskopik bir bölgesini erime noktasına ve ötesine kadar ısıtarak termal olarak yayılır. Püskürtme, film biriktirme için ilgilenilen enerji aralığında karakterize edilebilir. Enerjik bir parçacık aynı zamanda hedef olarak da bilinen bir yüzeye çarptığında bir püskürtme olayı meydana gelir. Gelen parçacık genellikle bir inert gaz iyonudur, ancak enerji yeterliyse herhangi bir iyon, nötr atom, molekül ve hatta foton kullanılabilir. Enerjik parçacığın yüzey üzerindeki etkisi, yüzeydeki ya da yüzeye yakın atomlardan bir ya da daha fazlasını kinetik olarak yerinden oynatmaktadır. İlk parçacıktan önemli ölçüde kinetik enerji almış olan bu yerinden oynamış atomlar, hedef malzemenin daha derinlerine doğru ilerler ve ek atomları yerinden çıkarır (Rossnagel, 2003).

Kimyasal Kaplama Yöntemleri

Anodizasyon

İyon iletkenlik özelliği açısından madeni kaplamalarda kullanarak yapılan bu kaplama türünde, kaplama malzemesi kaplama malzemesi çözünmüş çözelti içerisinde olmalıdır. İyon iletkenliği ile kaplanacak olan malzeme bu sistemde anodu oluşturur.

Devreye bir akım gelirse bir süre sonra çözelti içerisinde iyon halinde bulunan bu malzeme anoda ulaşarak kaplamayı tamamlamış olur (Yılmaz, 2015) .

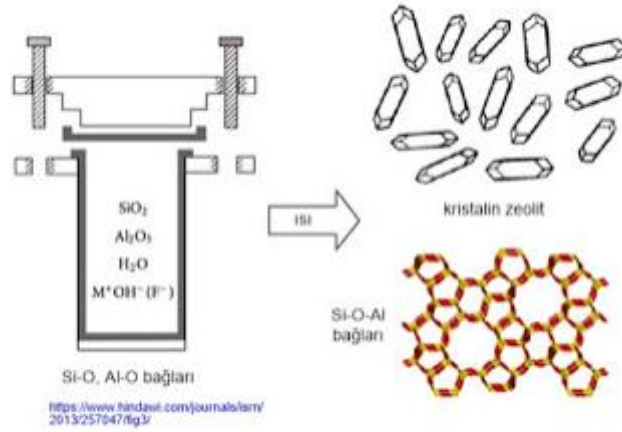
Elektrolitik (ELD) kaplama

ELD, iletken substratlar üzerinde düzgün bir kalınlık dağılımına sahip yoğun bir metalik kaplama oluşturmak için kullanılan elektrokimyasal bir işlemdir. Bir elektrokimyasal birim hücre içine yerleştirilirken substrat ve biriktirme malzemeleri katot ve anot olarak seçilir. Anot ve katot kutupları arasında bir potansiyel farkı uygulayarak, metalik iyonlar çalışma elektrolitine ve oradan alt tabakaya doğru hareket eder. Biriktirme aşaması, devredeki şarj akımı

nedeniyle oluşan elektrolitin doygunluğunu gerektirir. Bu teknikte, elektrolitin metalik iyonlarının konsantrasyonu kaplama işlemi sırasında sabit kalır. Bu yöntem çoğunlukla dekoratif ve düşük korozyon/aşınma uygulamaları için kullanılsa da, optik, elektronik, biyomedikal, yüksek teknoloji gibi diğer uygulamaların geliştirildiğine dair raporlar vardır (Fotovvati et al., 2019).

Hydro/solvo-thermal yöntem

Sentetik inorganik kimyanın önemli dalları hidrotermal ve solvotermal sentezlerdir. Hidrotermal ve solvotermal reaksiyonlar, malzemeleri eritmek veya yeniden kristalleştirmek için sırasıyla uygun sıcaklıkta (100°C – 1000°C) ve basınçta (1 MPa–100 MPa) sulu çözelti veya organik çözelti içeren kapalı ve ısıtılmış bir cihazdaki sentezleri ifade eder. Normal koşullar altında nispeten çözünmezler. Bu tekniklerin kökeni, minerallerin sentezine ve minerallerden elementlerin çıkarılmasıdır. Son zamanlarda, diğerlerinin yanı sıra, zeolitler, mikro gözenekli veya nano malzemeler gibi geleneksel ve gelişmiş bileşiklerin inorganik sentezlerini, kuvars gibi büyük tek kristallerin büyümesini, atıkların işlenmesini ve jeotermal ve biyo-hidrotermal süreçlerini içerir. Hidro/solvotermal kimyanın çalışabilirliği ve ayarlanabilirliği, sentetik kimya ile mevcut malzemelerin fiziksel özellikleri arasında köprüler kurulmasını sağlar. Hidro/solvotermal reaksiyonun tanımı yazardan yazara değişir ve uygulamaya bağlıdır. Daha geniş anlamda, hidro/solvo termal proses “Kapalı bir sistemde oda sıcaklığının üzerinde ve 1 atm'den daha yüksek basınçlarda (sulu veya susuz) bir çözücü varlığında herhangi bir heterojen veya homojen kimyasal reaksiyon” olarak tanımlanır. Bu nedenle bazı araştırmacılar hidrotermal reaksiyonları kimyasal taşıma reaksiyonlarının özel bir durumu olarak tanımlarlar. Reaksiyon sıcaklığına göre hidro/solvotermal sentezler şu şekilde de sınıflandırılabilir; kritik altı (100°C – 240°C) veya süper kritik (1000°C ve 0,3 GPa'ya ulaşabilir). Bazı durumlarda, hidro/solvotermal reaksiyonlar, katı hal reaksiyonlarına göre çekici bir alternatif ve hafif sentetik yöntem sunar. Katı hal reaksiyonları, ara yüzeylerde hammaddelerin difüzyonuna bağlıken, hidro/solvotermal için reaktif iyonlar ve/veya moleküller çözelti halindedir. Reaksiyon mekanizmasındaki farklılık, aynı reaktanlar kullanılsa bile farklı ürünlere yol açabilir (Kerlin, 2015).

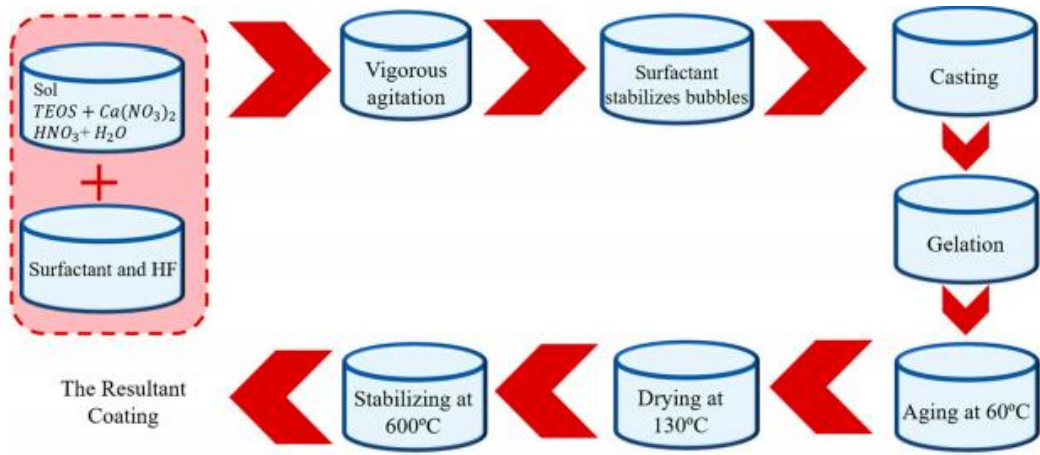


Şekil 7. Hidrotermal zeolit sentezi

Sol-jel yöntemi

Sol-jel kaplama, biyomedikal cihazların en başarılı kaplama işlemlerinden biridir. Bu süreç ve uygulamalarıyla ilgili çok çeşitli araştırmalar, kurulum ve performansı kolaylaştırabilir.

Öte yandan sol-jel, daha önce var olan kaplama katmanlarını korozyon ve iyon salımı açısından geliştirme yeteneğine sahiptir. Sıvı geçirgen doğası nedeniyle sol-jel, gözenekli kaplama yapılarını veya hasarlı katmanları kolayca kapatabilir. Sol olarak adlandırılan çözeltiyi yapmak için etanol/damıtılmış suda çözülmüş kalsiyum fosfor (CaP) öncüleri kullanılır.(Wang & Bierwagen, 2009) Çözeltiden bir jel fazı oluşturmak için hazırlanan karışım, çözeltinin sulu kısmını kolaylaştırmak ve viskoziteyi istenen seviyeye çıkarmak için farklı sıcaklıklarda ısıtmaya tabi tutulur. Onu sıvı bir çözeltiden jel fazına dönüştüren bu faz, sol-jel adını aldığı yerdir. Hazırlandıktan sonra parçalar veya cihazlar sol-jel ortamına sabit ve kontrollü bir hızda daldırılır. Bu işlem, çok katmanlı bir kaplama elde etmek için tekrarlanabilir veya aynı malzemeden daha kalın kaplama. Ek olarak, kaplanmış numuneler daha hızlı kuruması için veya sonraki işlem adımları için kaplama tabakasının yüzeyinde kasıtlı dehidrasyon çatlakları sağlamak için fırınlanabilir (Jeffrey Brinker, 1986).



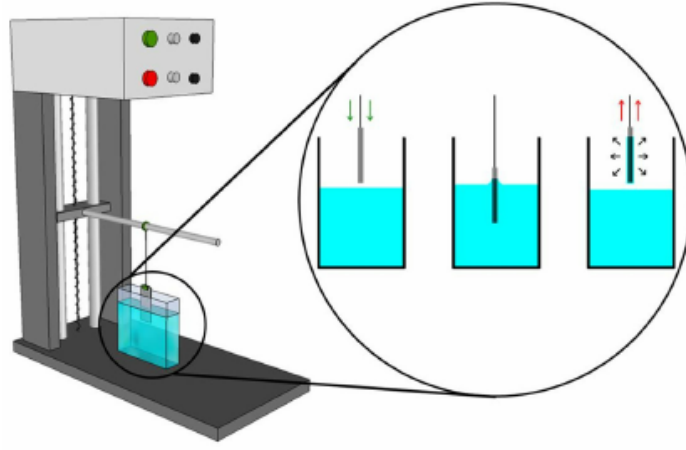
Şekil 8. Çözelti hazırlamadan son katı yapı oluşumuna kadar şematik sol-jel kaplama süreci

Sol-jel işleminin avantajı, kaplanan tabakanın iyi bir şekilde yapışmasını farklı geometrik yapılardaki kaplama kabiliyetini ve diğer benzer kaplama yöntemlerinden daha düşük maliyeti olmasıdır. Sol-jel kaplama daldırma kaplama, püskürtme ve döndürme olarak farklı şekillerde yapılmaktadır. Şekil 8’de, pürüzlü ve gözenekli bir mikro yapıya sahip sol-jel ile kaplanmış bir kaplama tabakasını göstermektedir. Bu işlemin bir dezavantajı, alt tabaka yüzeyindeki kaplama kalınlığını korumak için sabit bir şekilde daldırma ve çekme işleminin uygulanmasıdır. Ayrıca belirli kalınlıktaki kaplamalarda ısı işlem uygulandığı zaman kaplama hatası olma ihtimali vardır. Endüstriyel uygulamalar için sol-jel kaplama yöntemi, yavaş bir süreç olarak kabul edilir. Birçok bilimsel çalışmaya, sol-jel işlemi, bir alt tabakayı korozyona karşı koruma ve iyon salınımını azaltmada iyi performans gösterir (Fotovvati et al., 2019).

İnce Film Oluşturulmasında Kullanılan Kaplama Teknikleri

Daldırmalı kaplama (Dip-oating) yöntemi

Bu yöntem hazırlanan herhangi bir çözelti içerisinde daldırma yöntemi ile yapılan kaplama tekniklerinden biridir. Optik kalitesi ve homojenliği açısından ince filmler hazırlamak için iyi bir yöntemdir ve genellikle katı malzemeyi başka bir malzeme ile daldırarak kaplamak için kullanılan bir yöntemdir. Bu işlem, maddenin kaplama çözeltisine daldırılması ve maddenin çözeltilerden sabit bir oranda geri çekilmesi adımlarından oluşur.



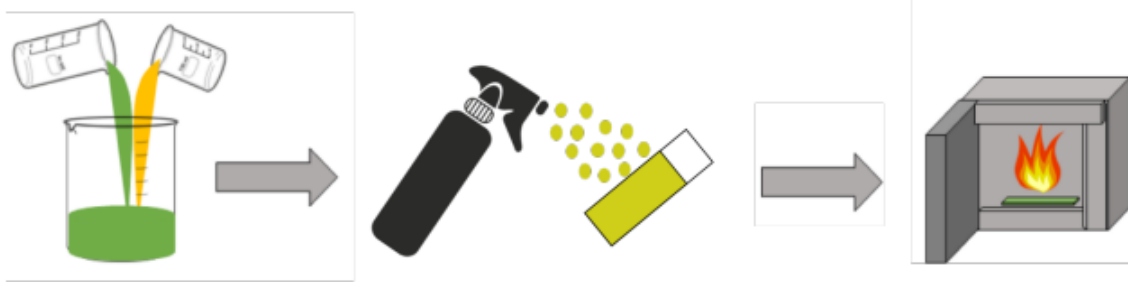
Şekil 9. Dip-coating yöntemi

Daldırma ile kaplama, temiz bir tabakanın bir sıvıya daldırıldığı ve daha sonra kontrollü bir şekilde sıcaklık ve basınç altında belirli bir hızda çekildiği bir işlemdir. Sıcaklık ve nem gibi çevresel koşullar kaplamayı etkileyen faktörlerdir. Kaplama işlemi ısıl işlem aşaması ile tamamlanır. Kristalizasyon işlemine gerek duyulursa kontrollü bir şekilde ısıl işlem uygulanır. Kalan çözücüü ve herhangi bir organik kalıntıyı çıkarmak için, ince filmler kurutulur ve uygun sıcaklıklarda kalsine edilir (Matuk, 2018).

Daldırma ile kaplama tekniği iki farklı şekilde uygulanabilir: birincisi, kaplanacak olan tabaka kaplama çözeltisinden kaldırarak (çekerek) veya numuneyi sabit bir konumda tutarak ve sabit bir hızda çekerek. Geri çekme işlemi genellikle daha ekonomik bir işlemdir (TEKİN, 2017).

Sprey kaplama

Ürünü düz bir yüzey boyunca homojen bir şekilde dağıtma özelliğine sahiptir püskürtme kaplama. Bu deneyde, hücrenin taban katmanına bay kullanılarak ürün püskürtülür ve fırında mukavemeti düzenlenir. Bu uygulama hızlı ve basit olduğundan dolayı kullanılmıştır. Püskürtme için kullanılan bay için püskürtülen miktar daha ölçülü bir kullanım için hesaplanır ve her hücreye püskürtülür. Aşağıda kullanılan metot gösterilmiştir (Scanlon et al., 2019).



Şekil 10. Malzemenin hazırlanmasını, hücrenin püskürtülmesini gösteren Sprey Kaplama metot taslağı ve tavlama aşaması

Biriktirme Teknikleri

Enzimin etkilediği madde olan substratlar üzerine kaplamaların biriktirilmesi için çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemler istenilen film özelliklerini etmek için önemlidir. Aynı kaplama malzemesi ile farklı biriktirme metotlarıyla biriktirilmesi ile farklı film oluşumuna ve büyümesini kontrol eden kendi karakteristik özellikleri vardır. İnce film biriktirme için kullanılan teknikleri ikiye ayırabiliriz. Bu teknikler fiziksel ve kimyasal olarak sınıflandırılabilir.

1. Buhar biriktirme tekniği

a. Fiziksel buhar biriktirme(PVD)

b. Hidrotermal yöntemler, plazma püskürtme gibi kimyasal buhar biriktirme(CVD), darbeli lazer biriktirme vb.

2. Islak kimyasal biriktirme tekniği

a. Sprey kaplama

b. Sol-jel kaplama

Fiziksel biriktirme(PVD)'ye göre kimyasal buhar biriktirme(CVD) ve sol-jel yöntemleri daha ucuzdur (Matuk, 2018).

Buhar Biriktirme Teknikleri

Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

İnce film hazırlamak için fiziksel buhar biriktirme(PVD) yöntemi kullanılır. Yatırım yapmak için ideal ve tutulan bir yöntemdir. Bir kaynaktan alınan atomlar biriktirme esnasında daha küçük sıcaklıklar ile buhar halinde bulunan substrata aktarılır. Bu yöntem ilk olarak 1976'da Granqvist ile Buhrman tarafından kullanılmıştır ve 1981'de Gleiter tarafından geliştirilmiştir. Yaygın kullanılan PVD çeşitleri Püskürtme ve buharlaştırmadır.

İlk olarak Püskürtme işlemi, gaz formda bulunan iyonların etkisiyle atomları kaynaktan uzaklaştırarak ince bir film oluşturur. Temel prensibi, tüm püskürtme teknolojileri için aynıdır.

Püskürtme yöntemlerindeki farkı güç kaynağı oluşturur. Kullanılan işlemler DC, RF, magnetron ve reaktif içerir. Bu biriktirme yöntemi 1852'de Grove tarafından keşfedilmiştir. Bu yöntemde, bir vakum içerisine malzemeler yerleştirilir. Kaynak malzeme buharlaşma sıcaklığına kadar ısıtılır, yoğunlaştırma işlemi ile daha soğuk bir katmanda bir film oluşur. Buhar biriktirme(PVD), film özelliklerini daha uygun haline getirmek için karakteristik özellikleri, substrat sıcaklığı, kimyasal birleşimi, biriktirme hızı ve basıncı önemlidir (Matuk, 2018).

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Bu işlem, tepkin gazların vakum ile alt tabakada birikmesidir. Birçok gaz içeren reaktörün içine gerekli olan film için substrat gönderilir. İşleyişin temel ilkesi, kaynak gazlar ile kimyasal tepkime meydana gelir. Kimyasal buhar biriktirme(CVD) üçe ayrılabilir. Bu yöntemler: Düşük basınçlı CVD, plazma CVD (PCVD) ve lazer CVD(LCVD)'dır. Düşük basınçlı CVD iyi seviyede homojen katmanlar oluşturur. LCVD ve termal CVD yüksek sıcaklık kullanırken, PCVD ise düşük sıcaklık kullanılır (Matuk, 2018).

Toz Halindeki Fotokatalizörler

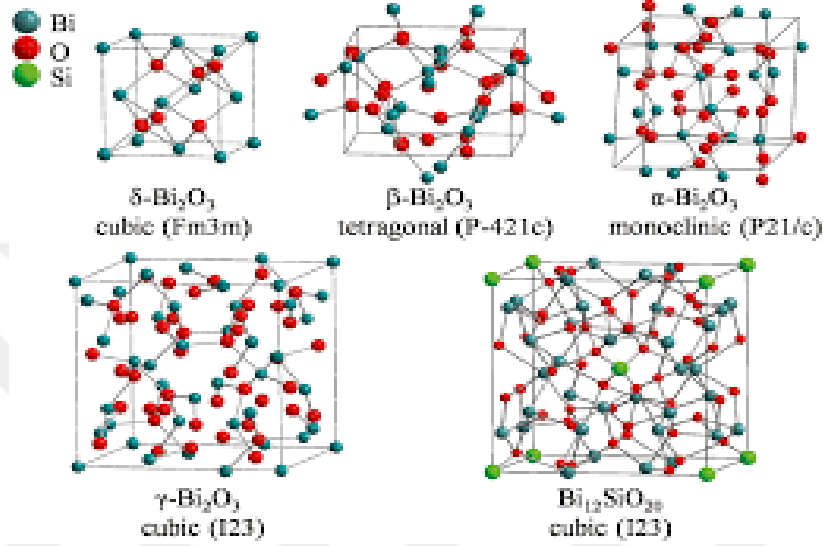
Nanomalzemeler, nanometre ölçeğinde (~100 nm) birden fazla boyuta sahiptir ayrıca nano ölçekte olmayan aynı malzemelerden farklı ve yeni özellikler göstermektedir. Nanopartikül sentezinde ki, karakterizasyon ve uygulamaları, genel “nanoteknoloji” çatısı altında yer alan nanoteknoloji alanlarının en önemli bölümlerinden birisidir. Son zamanlarda, nanopartiküller, mikropartiküllerden nanopartiküllere geçişinde bir maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde çok fazla oranda değişikliklere yol açtığından, araştırmacıların ilgi alanına girmiştir. Nano ölçekteki malzemelerin en önemli özellikler şöyledir: parçacıkların küçük boyutu, birim hacim başına artan bir yüzey alana sahip olmasına olanak sağlar ve bunun sonucu kuantum etkilerinin baskın olduğu alana girilir. Ayrıca artan yüzey alanı/hacim oranına, nanopartikülün yüzey hâkimiyetinde bir artışına sebep olur.

Nanopartiküllerin sentezindeki süreç oldukça karmaşıktır ve bundan dolayı farklı türde nanopartiküllerin üretilmesi için farklı teknikler bulunmaktadır. Bu hususla ilgili genel olarak tüm bu teknikler üç farklı başlığa ayrılmaktadır: (1) buhardan yoğunlaşma, (2) kimyasal reaksiyon ile sentez ve (3) öğütme gibi katı hal süreçleri. Bu teknikler uygulanarak, sadece saf nanoparçacıklar değil, bununla birlikte hibrid veya kaplamalı nanopartiküller (tekniklerin uygunluğuna bağlı olarak hidrofilik veya hidrofobik malzemeler ile) sentezlenebilir (Mahruza YUSİFLİ, 2019)

Bi₂O₃'ün yapısı

Bi₂O₃ (bizmut oksit), gaz sensörleri, oksijen pompaları, yakıt hücreleri vb. uygulamalarda kullanılan florit bazlı bir malzemedir. Bizmut oksitin altı polimorfa özelliğine (aynı bileşime sahip ancak farklı ambalajlara sahip malzemeler) sahip olduğu bilinmektedir. Farklı olan bu polifarma yapıları α -Bi₂O₃ polifarma yapısı monoklinik olarak adlandırılır. β -Bi₂O₃ polifarma yapısı tetragonal olarak adlandırılır. γ -Bi₂O₃ polifarma yapısı kübik gövde merkezli olarak adlandırılır. δ Bi₂O₃ polifarma yapısı kübik yüzey merkezli olarak adlandırılır. Son olarak ϵ -Bi₂O₃ ve ω -Bi₂O₃ polifarma yapıları sırasıyla ortonombik ve triklinik olarak

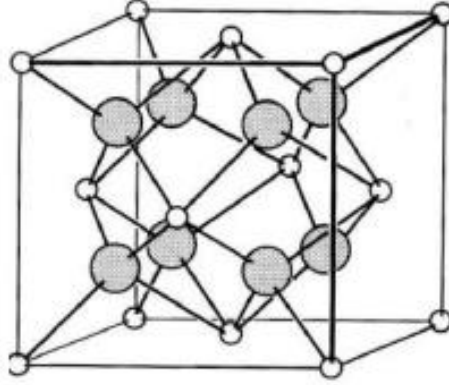
adlandırılır. Bu polimorflar, çeşitli uygulamalarda farklı özellikler sergiler. Örneğin, α - Bi_2O_3 , dalga boyu dönüştürücülerinde, optik anahtarlarda, ultra kısa puls üreteçlerinde ve doğrusal olmayan optik fiber cihazlarda kullanılır. Benzer şekilde, δ - Bi_2O_3 'ün, katı oksit yakıt hücrelerinde umut kullanımı ile son derece yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu bilinmektedir. Bi^{+3} iyonlarının yüksek polarize edilebilirliği ile birlikte oksijenin yapısındaki düzensizlik, malzemenin yüksek iyonik iletkenliğinde bir etken olmuştur (Lunca Popa et al., 2017).



Şekil 11. Bi_2O_3 'in kristal yapıları

Kararsız bir polifarma fazı olan δ - Bi_2O_3 (kübik yüzey merkezli) yüksek sıcaklıklarda CaF_2 (florit) örgüsü ile aynı yapıdadır. Bununla birlikte β - Bi_2O_3 (tetragonal) polifarma yapısı da florit yapının dağılmış kristal yapısı ile aynıdır. Dolayısıyla bu iki faz için yüksek sıcaklıkta kristal yapılarının birbirine benzer olduğu görülmüştür. δ - Bi_2O_3 (kübik yüzey merkezli) florit yapısında ki örgü hatası, iç kısımda ki örgü boşluklarının bulunduğu oksijen iyonlarının bulunduğu boşluklardır. Bizmut ve oksijen iyonlarının örgüde ki konumları Tetragonal β - Bi_2O_3 ve δ - Bi_2O_3 (kübik yüzey merkezli) kristalindeki örgü düzeni ile benzerliğini ortaya koymaktadır. β - Bi_2O_3 (tetragonal) polifarma yapısı her ne kadar fazla incelenmese de δ - Bi_2O_3 (kübik yüzey merkezli) polifarma yapısında ki hücre düzenine bakılarak bu hücre düzeninin benzerliğinden yararlanarak açıklanabilir. β - Bi_2O_3 (tetragonal) örgü yapısında oksijen iyon boşlukları bulunmaktadır. β - Bi_2O_3 'in yapısı yüksek sıcaklıkta kararlı bir yapıdadır. Bu yapıya Frenkel örgü tipi yapısı denir. Frenkel örgü tipi yapısı oksijen iyon boşluklarından oluşmaktadır. Frenkel örgü tipi genellikle şunu açıklar; örgü yapısında ki boş iyon noktalarının yerlerini ve iyonların hareketliliği hakkında bilgi verir. β , γ ve δ fazlarının örgü yapısı yüksek sıcaklıklarda düzensizdir. Doğada bazı kristal yapılar çok fazla bulunmaktadır. Dolayısıyla bu kristal yapılar doğada en çok görülen ve yaygın olarak kullanılan bileşiğin adı ile isimlendirilir.

Böyle bir yapıya sahip olan bileşik Florit (CaF_2) yapısıdır. Bu yapı kübik formdadır ve örgüde bulunan bütün noktaları doludur. Florit yapının örgü tipinde iyon eksikliğinden ötürü birkaç noktasında boşluklar bulundurulur. Kübik yapıda ki Şekil 12’de de gösterildiği gibi Ca atomu toplamda 4 tanedir. Bunlar köşelerde ve yüzeylerde bulunur. Dörtgen prizma şeklinde verilen bu yapıda toplamda 8 tane F atomu vardır.



Şekil 12. Florit (CaF_2) yapı şematik gösterimi

Şekilde 12’de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tetragonal yapısı köşe noktalarında 8 tane bizmut atomu alt örgü kısmında 6 adet oksijen atomunun olduğu görülmüştür. Ayrıca örgüde ki 2 nokta boşlukludur. Florit yapıyı tetragonal ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a=b\neq c$) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ olarak düşünüldüğünde örgü açıları $a=b\neq c$ eşitliği şeklinde olan uyumsuz florit yapısı formundadır. Dolayısıyla $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ kristal yapısı uyumsuz florit yapısından oluşmuştur da denilebilir. Alt örgüde yapısında ki bozukluk tetragonal örgü yapısının kübik yapıda ki genişlemeden dolayı olmasıdır.

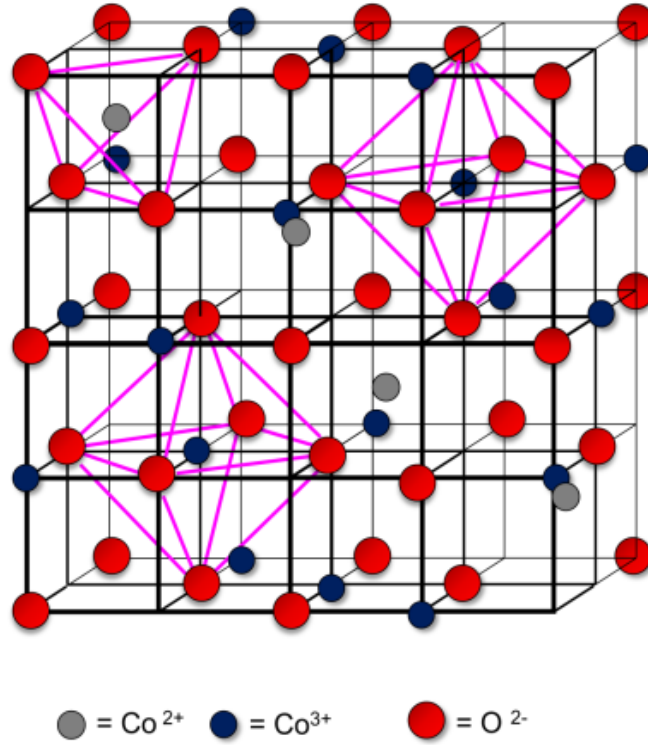
Bi_2O_3 ’in İletkenlik Türü

$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ p-tipi bir iletkenlik türüne sahiptir. α -fazının iletkenlik aralığında ki sıcaklığı 400°C - 729°C arasında değişmektedir. Bu iletkenlik aralığında elektron boşlukları ana yük taşıyıcı olarak adlandırılır. Aynı zamanda 650°C - 729°C aralığında O_2^- iyonları bulunan elektron boşluklarını hızlı bir şekilde doldurmaya başlar. Yaklaşık 730°C civarında ki sıcaklıklarda yapının δ -kübik faza geçmesi durumunda bu faz iyonik iletkenlik özelliği taşır. Bi_2O_3 ‘ün erimiş olan fazı için de iletkenlik mekanizması aynı şekilde iyoniktir. Saf halde bulunan kararsız yapıda ki Bi_2O_3 yüksek sıcaklıkta diğer bulunan tüm fazları ile birlikte iyonik iletkenlik özelliği gösterir. Yük taşıyıcıları içerisinde en hareketli olanları oksijen iyonlarıdır. Oksijenin δ fazındaki iyonik iletkenliği diğer fazlara göre daha fazladır. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazı iyonik ve elektronik iletkenliği özelliğini bir arada gösterir. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazının p-tipi ve n- tipi iletkenlik özelliğine bağlı olarak elektron yoğunluğu daha azdır. Buda bu iletkenlik türünü daha baskın olduğunu gösterir. Saf $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazının iyonik iletkenliği yüksek sıcaklıklarda yüksek iletkenli özelliği gösterdiği

kanıtlanmıştır. β - Bi_2O_3 fazının iletkenlik türü düşük basınçta oksijen iyonlarının azalmasıyla karışık tipte bir iletkenlik özelliği gösterdiğini ortaya koymuştur (ARI, 2012).

Kobalt oksit' in yapısı

Kobalt (Co) elementi periyodik tabloda 8B grubunda ve 3d geçiş metallerinde bulunan bir elementtir. 6A grubunda ki oksijen (O) elementi ile bir araya gelerek kobalt oksit bileşiği oluşur. Geçiş metallerinde ilk sırada bulunan mangan (Mn), nikel (Ni), demir (Fe) ve bakır (Cu) gibi elementlerin sahip olduğu ve sıklıkla karşılaşılan oksidasyon durumlarına göre kobalt (Co) farklı yapıda ki element grubundadır. En yaygın olarak gözlemlenen durumlarına göre kobalt, Co^{2+} ve Co^{3+} rağmen Co^{4+} olarak da oksidasyon durumuna sahip olabilir. Bundan kaynaklı kobalt elementi genellikle oksijen elementi ile bileşik oluşturduğunda 3 farklı tipte oksit oluşturduğu bilinmektedir. Bu oluşturduğu oksitler içerisinde en yaygın olarak 3 faz kullanılır. Bunlardan ilki kobalt (II) oksit fazıdır. İkincisi (CoO), kobalt (III) oksit fazıdır. Son olarak da (Co_2O_3) ve kobalt (II, III) oksit (Co_3O_4) fazları kullanılır. Genellikle yaygın olarak bulunan fazı Co_3O_4 'dir. Bu fazlardan CoO kendisi veya diğer oksit bileşiklerinin yüksek sıcaklıkta (1173 K) ısıtılımlar uygulandığında bile elde edilen bir üründür. Co elementi O (oksijen) ile arasında kolaylıkla bir bağ oluşturabilir. Bu yüzden CoO elde etmek oldukça güçtür. Böylelikle çok düşük sıcaklıklarda Co bileşeni ısıtılırsa Co_2O_3 bileşenini oluşturması daha mümkündür. Meydana gelen Co_3O_4 bileşeni, çok yüksek sıcaklıklarda (538 K) ısıtıldığında bile yapısında herhangi bir değişiklik meydana gelmeden oksijen ile arasında bağ kurarak aynı örgü yapısında ki Co_3O_4 bileşiğini oluşturur (Zeybekoğlu, 2018).



Şekil 13. Co₃O₄' ün kristal yapısı

Kobalt bileşenin düşük spin ve yüksek spin gibi farklı durumlarda bulunması kobalt oksiti 3d metal oksitlerden ayıran önemli özelliklerden biridir. Şekil 13'de kobalt iyonlarına ait farklı spin durumlarına göre kristal yarılmaları verilmiştir. Co³⁺ iyonları için düşük spinli durumda tetrahedral olan bu açıklık yaklaşık olarak 19000 cm⁻¹ seviyesindeyken, yüksek spinli durumlarda oktahedral Co²⁺ iyonların için spin durumu 3700 cm⁻¹ olarak ifade edilir. Genellikle Co³⁺ iyonlarının manyetik özellik taşımayan bir yapısı vardır. Bu yüzden Co³⁺ iyonundaki d elektronlarını taşıyan yörüngedeki elektronların tamamı çiftlenmiştir. Co²⁺ iyonları ise genellikle manyetik özellik taşırlar. Buda Co²⁺ iyonunda bulunan üç adet çiftlenmemiş d elektronu bulundurduğunu ve standart şartlarda Co₃O₄'ün en belirgin özelliği paramanyetik olmasıdır. Fakat düşük sıcaklıklarda ise anti ferromanyetik yapı özelliğini gösterir. Bu sebeple Co²⁺ iyonları arasındaki zayıf çiftlenimdir (Lisans et al., 2014).



UV ışık altında $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalitik bozunması için aşağıda verilen (Model-1) yalancı 1.mertebe kinetik denklemi elde edilir.

$$r_B = \left(\frac{-dC_B}{dt} \right) = k_p (C_B) \quad (6)$$

Bu eşitlikte; k_p , ışık şiddeti (I_a) ve başlangıç boya konsantrasyonu (C_{Bo}) ile değişimini gösteren aşağıdaki eşitlik ile tanımlanmaktadır

$$k_p = \left(\frac{k_{ap} I_a}{1 + K_B C_{Bo}} \right) \quad (7)$$

Burada k_{ap} , reaksiyon hız sabiti, K_B ise boya adsorpsiyon denge sabitlerini ifade eder.

Boyarmaddelerin bozunma kinetiği incelendiğinde yalancı birinci dereceden kinetik model (Model-1) ile yapılan araştırmalarda kinetik verileri tanımlamak için yeterli olmamıştır. Aşağıda verilen yeni bir kinetik model tanımlanmıştır (Model-2) (Tekin, 2014).

$$-\frac{dC_{dye}}{dt} = \frac{k_a C_{dye}}{(1 + k_b C_{dye})} \quad (8)$$

Bu eşitlikte k_a ve k_b ifadeleri Model-2 sabitleridir. Bu model Network model olarak tanımlanmıştır. Bu kinetik model, boyarmaddeler için bozunma kinetiğinde daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür (Tekin, 2014).

MATERYAL VE METOTLAR

Co₃O₄@Bi₂O₃ Katalizörünün ve Fotoelektrodun Hazırlanması

Co₃O₄@Bi₂O₃ sentezi solvotermal yöntem kullanılarak gerçekleştirildi. Co₃O₄@Bi₂O₃ sentezi için bizmut (III) nitrat penta hidrat (Sigma Aldrich, %98) , kobalt (II) nitrat hekzahidrat (Sigma Aldrich, %98), etilen glikol (Sigma Aldrich, %98), polietilen glikol (Sigma Aldrich, M_r 7000-9000), sodyum asetat (Sigma Aldrich, %99) kimyasallarının yanında distile su kullanılmıştır. Karışımları bi beher içerisinde karıştırmak için SONICS marka VCX750 model ultrasonikasyon cihaz kullanılmıştır.

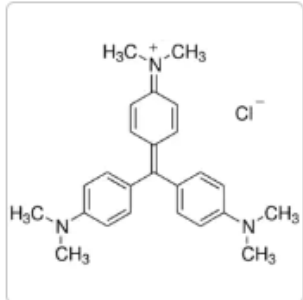
Bu yöntem kullanılarak yapılan bu işlem de 300 ml'lik teflon otoklav reaktörü kullanılmıştır. Oluşturulan karışımı ısıt işleminden geçirmek amacıyla ısıt iyileştirme olarak da adlandırdığımız PH050A model etüv kullanılmıştır.

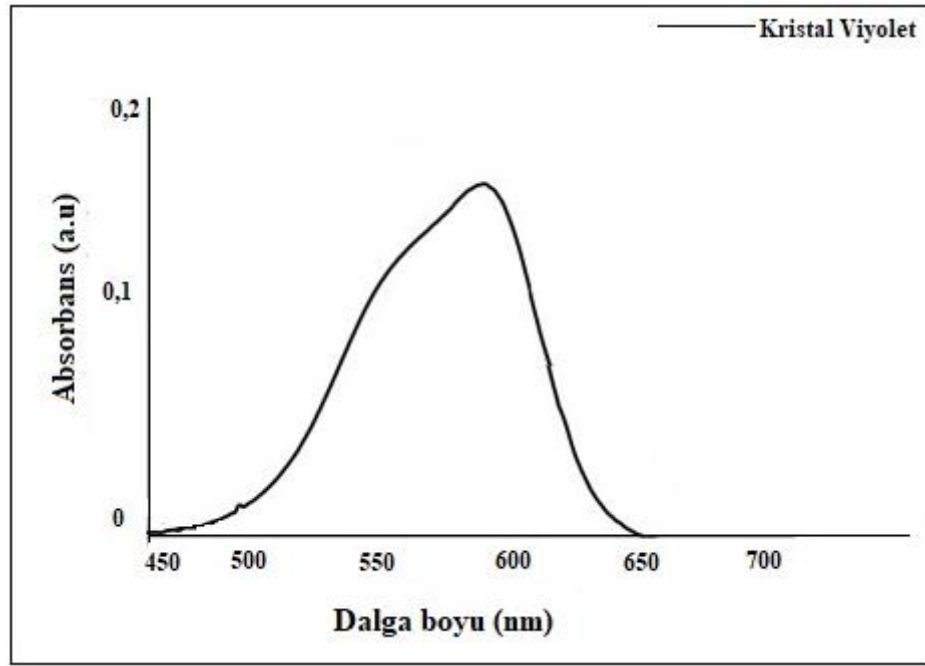
Hazırlanan katalizör' ün fotoelektrokatalitik aktiviteleri için elektriksel iletken ve optik geçirgen olan ince film kaplama olarak ITO (indiyum tin oksit, indiyum kalay oksit) , kobalt (II) nitrat hekzahidrat (Sigma Aldrich, %98), bizmut (III) nitrat pentahidrat (Sigma Aldrich, %98) sodyum hidroksit ve asetik asit kullanılmıştır. Karışımları bir beher içerisinde karıştırmak için SONICS marka VCX750 model ultrasonikasyon cihaz kullanılmıştır.

Fotokatalitik Aktivitelerin Belirlenmesinde Kullanılan Malzemeler

Fotokatalitik reaksiyonların incelenmesi ve adsorbe olarak kullanılan boyar maddelerden Kristal Violet (KV) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Denemelere başlamadan önce bu boyaya ait bilgiler Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Kristal Violet (KV)'nin özellikleri

Kullanılan Boyanın			
Adı	Formülü	Açık Formülü	Dalga Boyu
Kristal Violet	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl		593 nm



Şekil 14. Kristal Violet (KV) boyasına ait spektrum grafiği

Fotokatalizör Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu veya SEM (scanning electron microscope) olarak da bilinen bu kavram, yüzeylerin analizi için bir numunenin iki boyutlu görüntüsünü üretir. Çok yönlüdür ve yaygın olarak kullanılan bir elektron mikroskobudur. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşir ve numune yüzeyindeki şekilleri ile kompozisyonla alakalı bilgiler içeren değişik sinyaller üretir. Raster tarama ile elektron demeti yüzeyini tamamen tarar. Demetin bulunmuş olduğu konumu, algılanmış olan sinyalle eşleştirilir. Bu şekilde görüntü oluşturulur. 1 nanometreden çok daha yüksek çözünürlüğe ulaşmak SEM ile sağlanabilir. Yüksek büyütme elde etmek için yüksek vakum ve yüzeylerin elektro iletkenliği gereklidir ama düşük vakumda, nemli koşullarda ki bu çevresel taramalı elektron mikroskobu olarak anılır, çok düşük sıcaklıklardan yüksek sıcaklıklara yani değişen koşullarda çalışabilen özelleşmiş cihazlar da bulunmaktadır.

Elektron demeti tarafından uyarılan numune atomlarının yaydığı ikincil elektronlardan faydalanılırsa SEM' de görüntü oluşturmak mümkün olur. Numunenin değişik taraflarından kopan ikincil elektronların sayısındaki değişikliğin ilk olarak demetin yüzeyle buluşma açısına, yani yüzeyin topografisine bağlı olduğu görülür. Numuneden çeşitli sinyaller elde edilerek; ikincil elektronların yanında geri saçılan elektronlar, karakteristik X-ışınları, ışık, numune akımı ve aktarılan elektronlarla da amaca uygun topografi analizleri yapılır ve bununla beraber kompozisyon analizleri de yapılır.

Bu tez kapsamında üretilmiş olan fotokatalizörün SEM analizleri Zeiss firmasının Sigma 300 model aleti kullanılarak ortaya konmuştur. Ayrıca bütün fotokatalizörün EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) analizi ile bileşimleri belirlenmiştir.

X-Işını kırınımı (X-ray diffraction, XRD)

X-ışını kırınımı olarak bilinen XRD, maddelerin içerdikleri düzen özelliklerinin ve fazların saptanmasında kullanılan bir inceleme metottur. XRD, kristal fazın atomik dizilimi içerisinde X ışınlarının kırılması ilkesine dayanır. Her kristal ayrı ayrı kırınım profilleri tektir. Kırınım profilleri o kristalleri birebir tanımlar. X ışını difraksiyonu, toz numunelerde çeşitli özellikleri saptamakta da kullanılır. Bunların yanı sıra, bilmediğimiz bir numune ile karşılaştığımızda veri tabanında karşılaştırılması ile numune hakkında bilgi edinebiliriz. Ayrıca bu yöntemle içeriği bilinmeyen numunelerin bileşenlerini nicel olarak bilgi edinilebilir.

Bu tez için üretilen ince filmlerin XRD analizleri Rigaku marka D/Max-2200 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Morötesi-Görünür Işık Spektrofotometresi (UV-VIS)

UV-VIS spektroskopisi, belirli dalga boyu aralığında olacak şekilde morötesi ve görünür ışık bölgelerini içine alan, organik yapıda ki moleküllerin, iyon yapılarının betimlenmesinde karşımıza çıkan ve günümüz laboratuvarlarında rutin analizlerde de sıkça kullanılan bir tekniktir. Numune dalga bölgelerine bağlı olarak ışığın yüzeye dik açıyla geçmesine izin verecek şekilde tasarlanmıştır ve bu yöntemin temelinde bir ışın demetinin, bir örnekten geçirildikten ya da bir örneğin yüzeyinden yansıtıldıktan sonra ışın şiddetindeki azalmaya bağlı olarak soğurmanın (absorpsiyon) artması vardır. Geçen ya da yansıyan ışınlar her bir molekül tarafından kendine ait bir dalga boyu ile soğurulur. Bunun için referans spektrumlar ile molekül tayini gerçekleştirilebilir.

Kısacası belirli derişime sahip belirli bir dalga boyundaki soğurma ile ölçerek bulunur. UV-Vis spektroskopi özellikle çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümü için kullanılır. UV birçok molekül tarafından absorplanır. Farklı molekül yapıları ise farklı dalga boylarını absorplayabilir. Bunun sonucu olarak molekülün yapısını belirten absorpsiyon spektrumu birçok absorplanan bandından oluşmaktadır.

Bu tez kapsamında üretilmiş olan fotokatalizörün absorbans değerlerinin belirlenmesi amacıyla Shimadzu marka UV-3600 Plus model cihazdan yararlanılmış ve çözelti konsantrasyonlarının belirlenmesinde de Optizen α marka cihaz kullanılmıştır.

DC Güç Kaynağı

Doğru akım(DC) zamana bağlı olarak yönü ve şiddeti değişmeyen akımdır. DC güç kaynağı ise herhangi bir cihaza enerji vermek için kullanılan güç kaynağı çeşididir. DC güç kaynağının temel görevi, alıcıya enerji sağlamak için kaynaktan gelen enerjiyi doğru gerilim ve akıma çevirmektir. Çıkış gerilimi ve akımının ayarlanabildiği güç kaynağına programlanabilir güç kaynağı adı verilir. Potansiyel enerjiden tekrar enerji üretmeye elektrik enerjisi denir. Elektrik enerjisi çeşitleri ikiye ayrılır. Bunlar alternatif akım (AC) ve doğru akım (DC)'dir. AC akımda ileri ve geri olmak üzere iki yönde de akım akışı varken DC akımda tek yönlü (ileri) bir akış söz konusudur.

Alternatif akım ise zamana göre yönü ve şiddeti değişebilen akımdır. Buna örnek olarak elektrik şebekesi verilebilir. Şebekeden yani prizlerimizden gelen enerji alternatif akım olarak adlandırılır. Düşük güçteki elektronik cihazları çalıştırabilmek için alternatif akımı doğru akıma dönüştürmek gerekir. DC güç kaynakları bu dönüşümü sağlamak için kullanılır. Programlanabilir DC güç kaynakları ise elektronik devreleri test etmekte kullanılır.

Sonikasyon (ultrases)

Sonikasyon, ses dalgalarını kullanarak çözeltideki parçacıkları parçalar ve elektrik sinyali fiziksel sinyale dönüştürerek maddeleri ayırır. Bu titreşimler sayesinde, çözeltiler karıştırılır, katı bir maddenin sıvı bir madde içerisinde çözünmesi hızlandırılır ve çözünmüş gaz sıvılardan uzaklaştırılır. Ortam içerisinde yayılan akustik dalgalar sıkıştırmaya ve dekompresyona neden olarak yüksek miktarda enerji üretimi ve kütle transferinde artışlar oluşturmaktadır. Bunun temel nedeni ses dalgalarının ışık dalgaları gibi yansıması ve saçılmasıdır.

Sonikasyon ortamda ilerlerken ses dalgalarında birçok fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal etkiler oluşturur. Bu etkilerin en önemlisi kavistasyondur. Kavistasyon, ses dalgasının sıvıdan geçerken basıncın düştüğü yerlerde moleküller arasındaki mesafenin artması ile kabarcık oluşumu, kabarcıkların giderek büyümesi, salınması ve kritik hacme eriştiklerinde iç kısma doğru sönmesi olarak tanımlanmaktadır. Bu olay balonların iç patlamalarının olduğu yerde yoğun bir enerji oluşturarak ortamı ısıtır ve kimyasal reaksiyonlar açığa çıkarır. Oluşan yüksek sıcaklık ve basınçtan dolayı kavistasyon alanında yüksek enerjili kesme ve türbülans oluşur. Frekans, dalga boyu, genlik, ultrasonik güç, reaktör tasarımı ve ultrasesin uygulanma biçimi sonikasyon etkinliğinde belirleyici faktörlerdir. Bu tez kapsamında sonikasyonun etkisini inceleyebilmek için sonics marka vibra cell ultrases cihazı kullanılmıştır.



Şekil 15. Ultrases cihazı

Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR (Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi) moleküllerin yapısında bulunan bağların tanımlanmasında ayrıca sağlık ve mühendislik alanında genellikle müracaat edilen bir metottur. Temel olarak, kızılötesi ışınlarının molekül üzerine düşürülen ışınların soğurulması prensibine dayanır. Bu yöntem molekülde ki bağlara titreşim ve öteleme hareketi yaptırarak soğrulma işlemini amaçlamaktadır. Organik bileşiklerin yapılarındaki işlevsel gruplar, iki bileşiğin arasında fark olup olmadığını belirleyebilir. FT-IR fosfolipit, karbonhidrat, protein ve aminoasitlerin incelenmesinde de kullanılabilir. FT-IR neredeyse sınırsız kullanım alanı sağlar, nitel ve nicel olarak analizlerini yapar.

Bu tez kapsamında üretilen fotokatalizörün FT-IR analizleri Vertex firmasının 80v model cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Yöntem

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün ve fotoelektrodunun hazırlanması

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ sentezi solvotermal yöntem uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Prosedürde ki bilgilerden yararlanarak 7,76 gr $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1,164 gr $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 140 ml etilen glikol (EG) içerisinde ultrasonik karıştırıcıya tabi tutularak karıştırma işlemi yapılmıştır. Çözelti pembe rengine dönüşüncüye kadar ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra, 12 gram sodyum asetat (NaAc) yanında 5,6 gr polietilen glikol (PEG) solüsyonu eklenerek ve 15 dk süresince sürekli olarak karıştırılmaya devam edilir. Elde edilen solüsyon karışımı 200 ml'lik teflon otoklav reaktörü kullanılır. Etüv içerisinde toplamda 12 saat kalarak etüv içerisinde 200°C sıcaklıkta tutulur. Reaksiyon tamamlandıktan sonra otoklav reaktör çıkarılarak oda sıcaklığında tutularak soğumaya bırakılır ve bir mıknatıs yardımıyla çözelti ayrıştırılır. Huniye

yerleştirilen süzgeç kağıdı ile süzme işlemi yapılır ve distile su kullanılarak etanol yardımı ile en az 5-6 kez yıkama işlemi yapılır. Daha sonra etüv’ de 60°C sıcaklıkta 3 saat boyunca kuruma işlemine tabi tutulur. Kurutma işleminden sonra, 500 °C sıcaklık 3 saat süre ile kalsinasyona bırakılır.



Şekil 16. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ sentezinin şematik gösterimi

Kaplanan malzemenin temizlenmesi

Kaplama için kullanılacak olan kaplama malzemesi yüzeyinde bulunan bütün organik kirlilerden ve üzerinde buluna kirli tabakalardan arınmış olması gerekmektedir. Dolayısıyla kullanılacak olan ITO (indiyum tin oksit, indiyum kalay oksit) cam malzemesi temiz bir beher içerisine yerleştirilmiştir. Yapılan fotokatalitik aktivite deneyleri için kullanılacak olan ITO malzemenin tamamen temizlenmiş olması gerekir. Kullanılacak olan ITO malzemesi bir beher içerisine saf su doldurularak toplamda 10 dakikalık bir sürede ultra ses altında temizlenmiştir. Ultra ses işleminin ardından ITO malzemesi hava ortamında kurutularak önce 10 dk aseton ile muamele edilir ve hava ortamında kurutulur sonra 10 dk etanol ile muamele edilir ve hava ortamında kurutulur, son olarak 10 dk metanol ile muamele edilerek tekrar hava ortamında kurutularak temizleme işlemi gerçekleştirilir.

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün Dip-coating yöntemi ile hazırlanması

7,76 gr $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 1,164 gr $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bi behere katılarak etanole 2 saat 50 °C de bir karıştırıcı da çözdürülür. Daha sonra 1 gram NaOH 50 ml suda çözdürülerek oluşan pembe renkli karışım içerisine eklenerek Co_3O_4 ve Bi_2O_3 tozları çöktürülür. Çökelti, deiyonize suyla üç kez yıkanır ve içerisindeki fazla suyu uzaklaştırmak için 25 ml asetik asit kullanılarak çözelti yeniden dağıtılır. Çözelti 25 ml asetik asit içerisinde 140°C de ısıtılır.



Şekil 17. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ kaplama çözeltisi

Hazırlanan çözelti kapalı bir kaptaki bir gün süreyle bekletilir. Bekletilen çözelti daha önce temizlenmiş olan ITO malzemesi daldırılıp bekletilmeden aynı hızla geri çekilmiştir. Daha sonra 60°C 'e ayarlı bir etüvde 10 dk boyunca kurutma işlemi yapılmıştır. Bu kaplama işlemi 12 kez tekrar edilmiştir. Daha sonra kaplanan ITO 400°C 'de 2 saat kalsine edilmiştir.

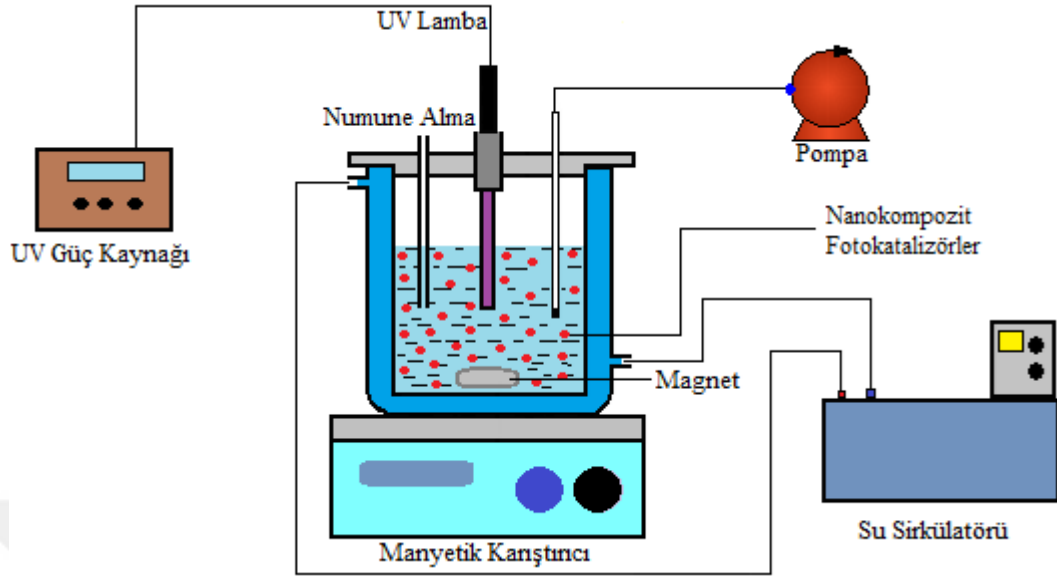


Şekil 18. Kaplanan ITO malzemesi

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesinin ve kinetiğinin belirlenmesi

Yapılan deneylerde kullanılan üretilen fotokatalizörlerin tekstil boyası gideriminde kullanılan Kristal Violet kullanılmıştır. Yapılan deneylerde ışığa karşı tamamen yalıtılmış ve ısıyı kontrol edilebildiği ceketli bir reaktör kullanılmıştır. Deneylerde ayarlanan reaksiyon sıcaklığı bir pompa vasıtasıyla su dolaşımı ile 20°C de sabit olarak tutulmuştur. Deneylerde kullanılan ışık kaynağı olarak reaktörün üst kısmından yerleştirilen 44 W/m^2 'lik (257 nm) UV

lamba çözeltiye daldırılmıştır. İşlem sırasında doymun konsantrasyonu sağlayan bir pompa ile hava gönderilmiştir.



Şekil 19. Kristal Violet boyar maddesinin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek

Boya çözeltisi 20 ppm ve 400 ml hacminde hazırlanarak ceketli reaktöre doldurulmuştur. Denemeler 15'er dakika ara ile toplamda 120 dakika içerisinde UV (Thermo Electron Evolution 500 spectrophotometer) spektrofotometresinden numuneler çekilerek boya konsantrasyon değerleri okunmuştur. Kristal Violet boyarmaddesinin kinetik çalışmasında fotokatalitik bozunma kinetiği denemeleri için kullanılan değerler Tablo 2'de verilmiştir.

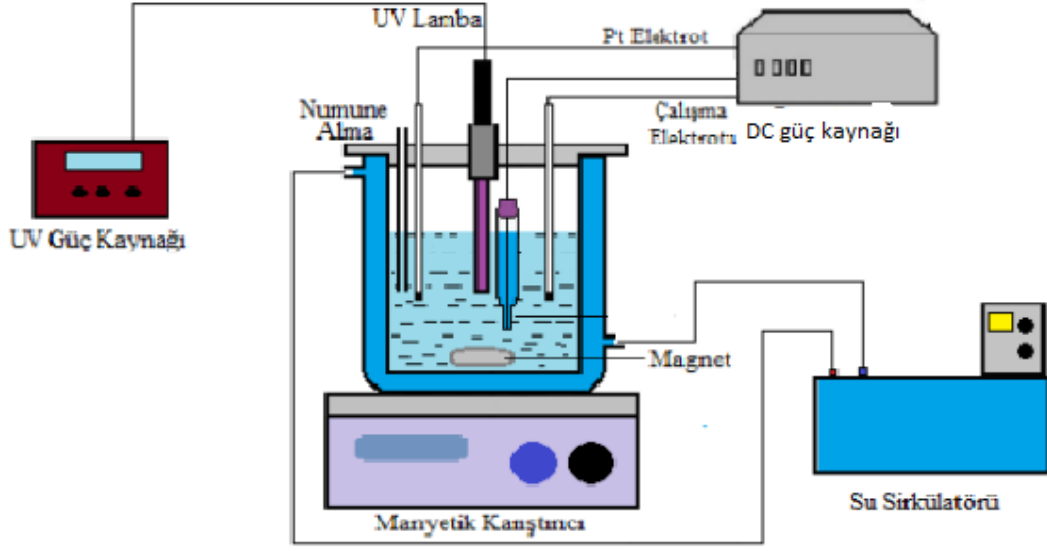
Tablo 2. Fotokatalitik Aktivite Deneme Parametreleri

Parametre	Değer
Başlangıç Boya Konsantrasyonu (ppm)	15-20-25-30
Sıcaklık (°C)	25-30-35-40
Işık şiddeti (w/ m ²)	44-88-132
O ₂ (mg/l)	Doygun (sabit)
pH	Boyanın pH'ı kullanıldı.

Co₃O₄@Bi₂O₃ Fotokatalizörünün fotoelektrokatalitik aktivitelerinin ve kinetiğinin belirlenmesi

Fotokatalitik sistemde de yapıldığı gibi fotoelektrokatalitik aktiviteler için sistem bir güç kaynağına bağlanılarak 0,6 V'a ayarlandıktan reaksiyon sıcaklığı sabit tutulup denemelerde

kullanılan ışık kaynağı olarak reaktörün üst kısmından yerleştirilen 44 W/m²'lik (257 nm) UV lamba ve ITO iletken cam mazlemesi çözeltiye daldırılmıştır.



Şekil 20. Kristal Violet boyar maddesinin fotoelektrokatalitik bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

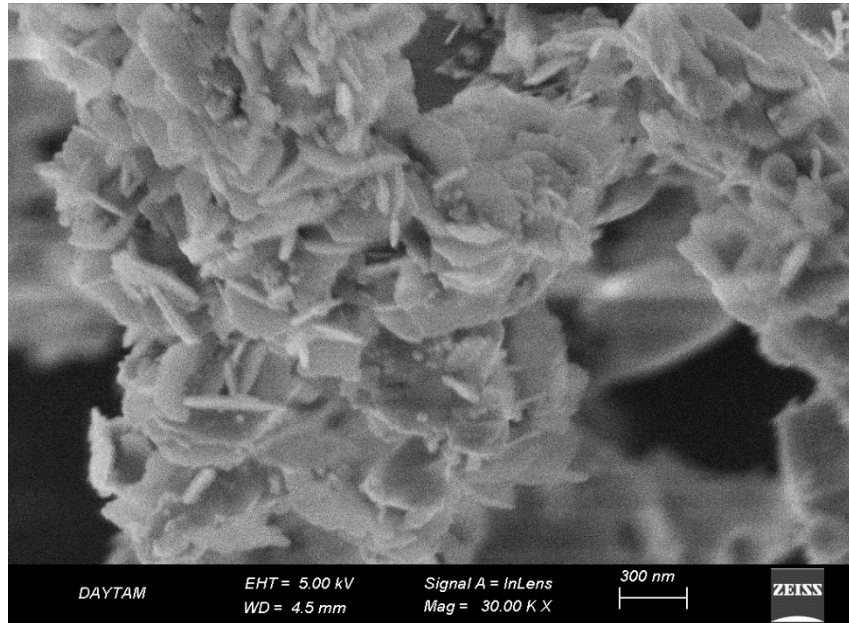
Sentezlenen $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün SEM-EDS analizi tüm yüzey yapısını tayin etmek amacıyla yapılmıştır. XRD analizinde ise genel kristal yapısı incelenmiştir. Fotokatalizörlerde ki fotoelektrokimyasal olayların incelenmesi için de doğrusal taramalı voltametri cihazı kullanılmıştır. Fotokatalizörün bileşenlerini ve karakterizasyonlarını belirlemek amacıyla FT-IR analizlerinden yararlanılmıştır. Sentezlenen $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün fotokatalitik aktivitelerini belirlemek için Kristal Violet boyarmadde üzerinde fotokatalitik bozunma aktiviteleri ölçülüp test edilmiştir.

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün karakterizasyonu

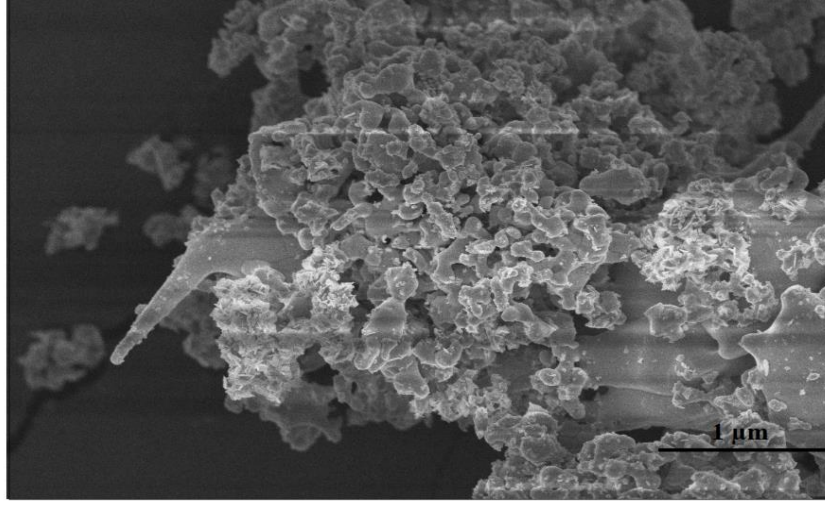
Sentezlenmiş olan $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ nanopartiküllerinin SEM-EDS, XRD, FT-IR analiz sonuçları ve nanopartiküllerin çap dağılım analizleri sırasıyla analiz edilip incelenmiştir. FT-IR analizleri için ölçümler 400 ile 4000 cm^{-1} arasında gerçekleştirilmiştir.

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün SEM analizi

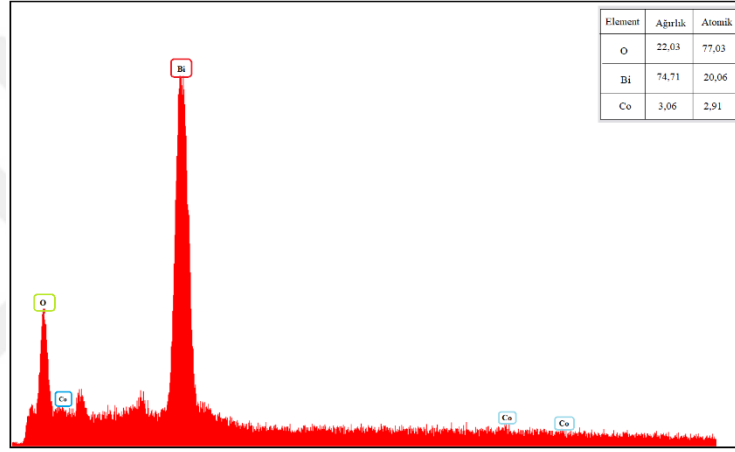
Solvotermal yöntemle sentezlenen $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ SEM karakterizasyon analizi şekil 21 ve şekil 22’ de SEM, şekil 23’de EDS analizi şekilde verilmiştir.



Şekil 21. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün SEM görüntüsü



Şekil 22. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün SEM görüntüsü



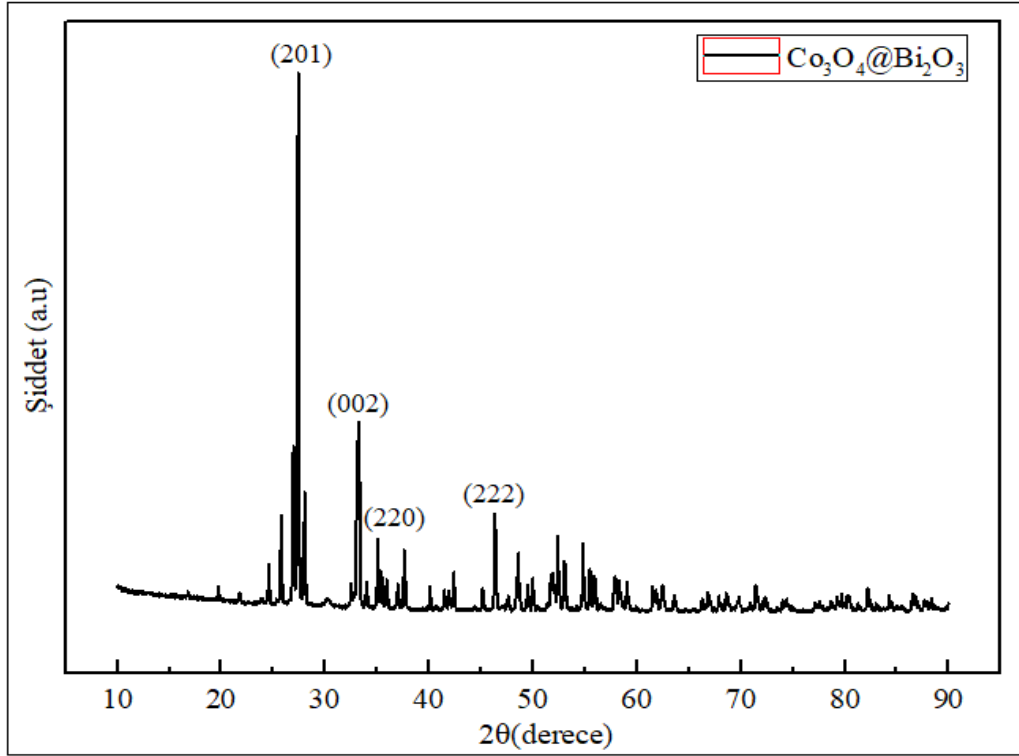
Şekil 23. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün EDS görüntüsü

Şekil 21 sentezlenmiş olan $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün SEM görüntülerini gösterir. Şekil 21 bu sentezin iyi bir kristal yapıya sahip olduğu krizantem yapısına benzer oluşumlar olduğu gözlemlenmiştir. Çiçeksi benzer yapının üzerinde kümeleşen yapıların Co_3O_4 olduğu belirlenmiştir. Burada geniş yüzey alanı ile bileşenler arasındaki ara yüzde yüklerin kolay bir şekilde taşınması, ışık emilimini ve adsorpsiyon etkinliğini artırarak katalitik aktivitelere katkıda bulunduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 22 numunesi ise pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Şekil 23' de ise numunelerin enerji dağılım spektrumlarını göstermektedir. Bi, O ve Co için tepe noktalarını görülmektedir. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ yapısına ait EDS analizi ile bu yapıda ki kobalt, oksijen ve bizmut varlığı tespit edilmiştir. EDS analizi, hazırlanan sentezin oksijenin ağırlıkça %22,03 bizmutun %74,71 kobaltın ise %3,06 miktarında varlığı tespit edilmiştir.

Co₃O₄@Bi₂O₃ fotokatalizörünün XRD analizi

Solvotermal yöntemle sentezlenen Co₃O₄@Bi₂O₃ XRD karakterizasyon analizi şekil 24’de verilmiştir.

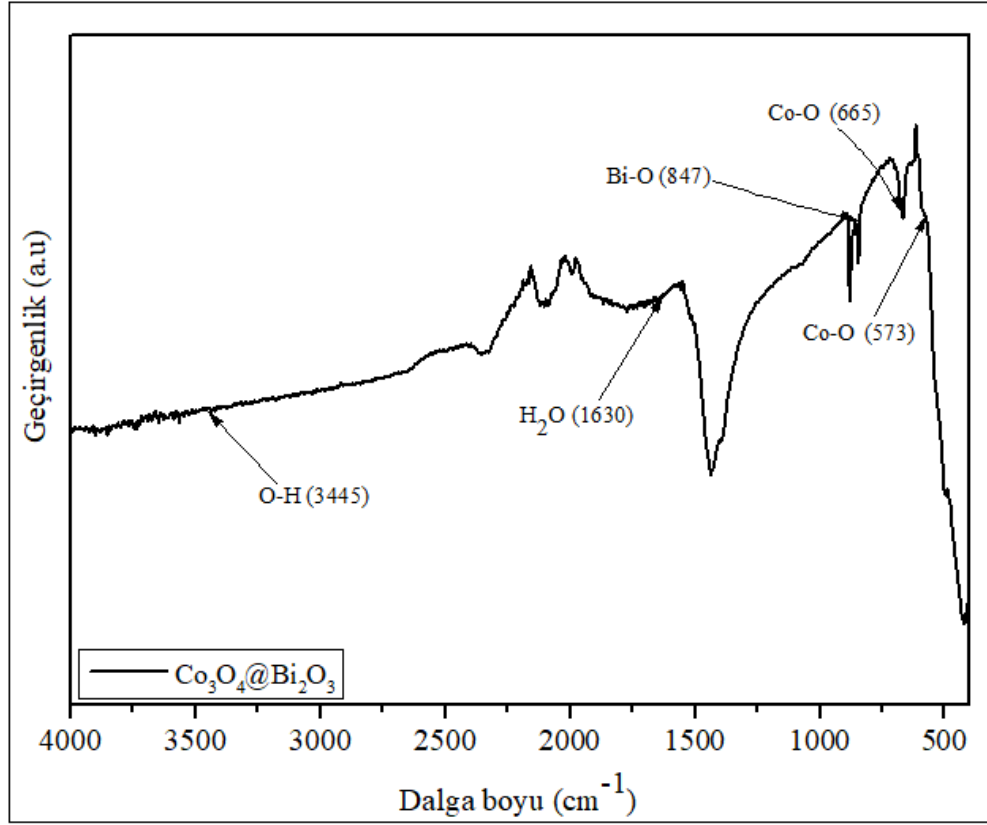


Şekil 24. Co₃O₄@Bi₂O₃ fotokatalizörüne ait XRD analizi

Co₃O₄@Bi₂O₃ oluşumu XRD analizi ile nanoyapıların oluşumu keskin ve yoğun kırınım pikleriyle doğrulanmıştır. Co₃O₄@Bi₂O₃ fotokatalizörü 26, 33 ve 35°’de (201), (002) ve (220) düzlemlerinde kırınım piki göstermiştir. XRD sonuçlarına göre Co₃O₄@Bi₂O₃ fotokatalizörünün JCPDS No: 42-1476 (Co₃O₄) ve JCPDS No: 65-2366 (Bi₂O₃) kart numaraları ile bire bir örtüştüğü görülmektedir. Ayrıca farklı herhangi bir pik bulunmamaktadır

Co₃O₄@Bi₂O₃ fotokatalizörünün FT-IR analizi

Solvotermal yöntemle sentezlenen Co₃O₄@Bi₂O₃ FT-IR karakterizasyon analizi şekil 25’de verilmiştir.



Şekil 25. Co₃O₄@Bi₂O₃ fotokatalizörüne ait FTIR analizi

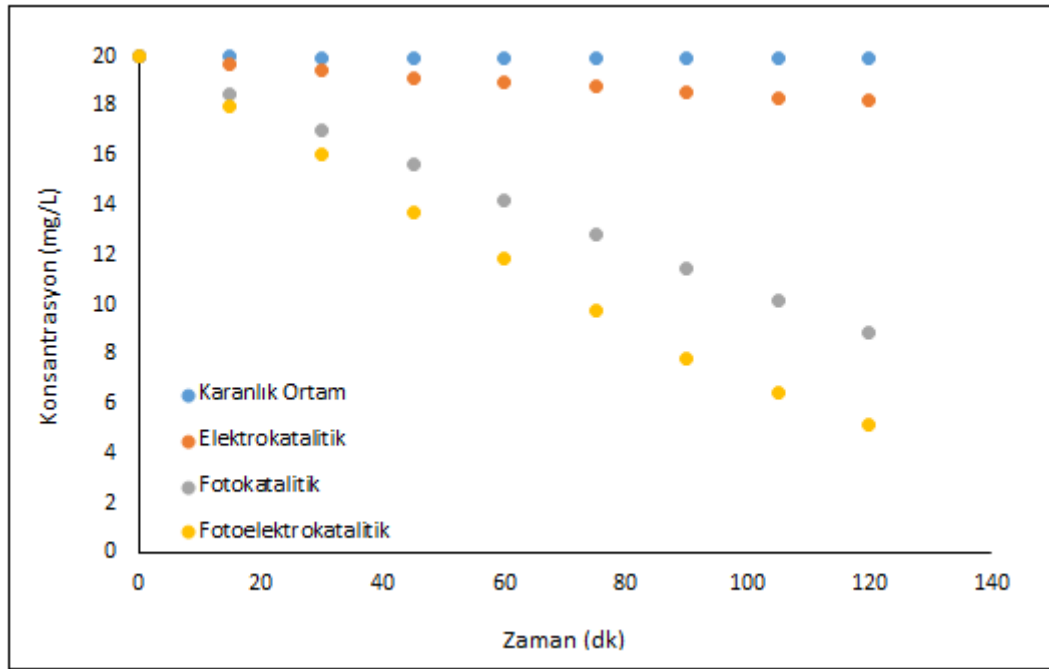
Hazırlanan numunelerin bağları ve fonksiyonel grupları, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile tayin edilmiştir. Şekil 25’de çeşitli tepe noktalarının gözlenebildiği numunelerin FTIR spektrumlarını göstermektedir. 3445 cm⁻¹ ve 1630 cm⁻¹ geniş absorpsiyon bantları Co₃O₄@Bi₂O₃ yüzeyinde bulunan –OH ve H₂O gruplarına aittir. 871 cm⁻¹, 573 cm⁻¹ ve 665 cm⁻¹ bantları ise sırasıyla Bi-O, Co-O ve Co-O gerilme titreşimleri ile ilgili olarak gösterilmiştir.

Fotoelektrokatalitik bozunma kinetiğinin incelenmesi

Kaplanan ITO mazlemesi Kristal Violet boyarmaddesi kullanılarak yapılan denemelerde ışığa karşı tamamen yalıtılmış ve ısının kontrol edilebildiği fotokatalitik denemelerde de olduğu gibi ceketli bir reaktör kullanılmıştır. ITO malzemesi Kristal Violet boyarmaddesinin içerisine daldırılıp güç kaynağı 0,6 V’a ayarlanarak sistem çalıştırılmıştır. Tablo 1’de yapılan denemeler için karanlık ortam, elektrokatalitik, fotokatalitik, fotoelektrokatalitik parametrelerinin 120 dakikalık bozunma sonuçları Tablo 1’de verilmiştir. Değişen konsantrasyon değerlerine karşılık zaman grafiği şekil 26’da gösterilmiştir.

Tablo 3. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörünün Kullanıldığı Kristal Violet Boyarmaddesinin Fotoelektrokatalitik Kinetiğinin Bozunma Deneme Sonuçları

Konsantrasyon				
Zaman (dk)	Karanlık ortam	Elektrokatalitik	Fotokatalitik	Fotoelektrokatalitik
Konsantrasyon	20 mg/L	20 mg/L	20 mg/L	20 mg/L
0	20	20	20	20
15	19,985	19,724	18,514	18,014
30	19,963	19,412	17,059	16,015
45	19,941	19,113	15,614	13,687
60	19,921	18,994	14,194	11,848
75	19,914	18,786	12,816	9,763
90	19,908	18,524	11,473	7,814
105	19,904	18,347	10,132	6,428
120	19,901	18,214	8,908	5,135



Şekil 26. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin fotoelektrokatalitik kinetiğinin bozunma denemelerine ait konsantrasyon-zaman grafiği

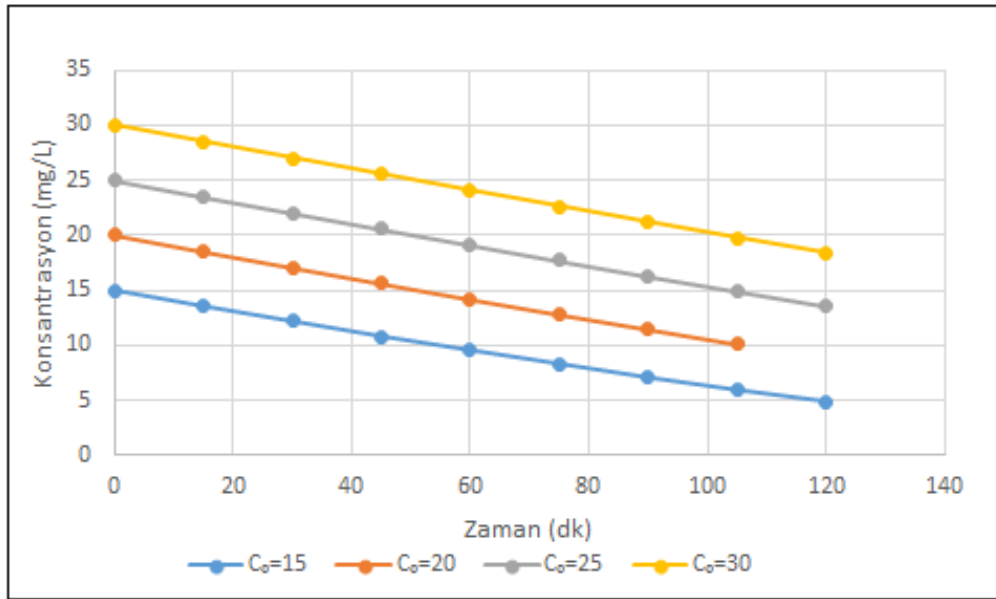
Fotokatalitik bozunma kinetiğinin incelenmesi

Kristal Violet çözeltisinin fotokatalitik olarak incelenmesi için yapılan deneylerde sentezlenmiş olan $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörü kullanılmıştır. Fotokatalitik denemeler için sırasıyla boya konsantrasyonu 20 ppm olarak ayarlanmış olup, 400 ml'ye tamamlanan çözelti hacmi için ışık şiddeti 44W/m^2 , sıcaklık 25°C ve katalizör miktarı ise 100 mg civarında belirlenip sisteme eklenmiştir. Kristal Violet boyarmaddesinin fotokatalitik bozunması

denemelerinde, başlangıç boya konsantrasyonu 15-20-25-30 ppm aralığında değiştirilmiştir. Işık şiddeti 44 W/m², 88 W/m² ve 132 W/m² olarak değiştirilmiştir. Son olarak sıcaklık parametresi 20°C-25°C-30°C-35°C olarak değiştirilip sonuçları grafik olarak gösterilmiştir.

Tablo 4. Başlangıç Boya Konsantrasyonu için Co₃O₄@Bi₂O₃ fotokatalizörünün Kristal Violet boyarmaddesindeki bozunma kinetiği deneme sonuçları

Zaman (dk)	Başlangıç Boya Konsantrasyonu			
	15 ppm	20 ppm	25 ppm	30 ppm
0	15	20	25	30
15	13,561	18,514	23,511	28,504
30	12,182	17,059	22,043	27,021
45	10,803	15,614	20,576	25,551
60	9,529	14,194	19,142	24,058
75	8,285	12,816	17,696	22,634
90	7,021	11,473	16,285	21,176
105	5,892	10,132	14,928	19,761
120	4,839	8,908	13,583	18,37



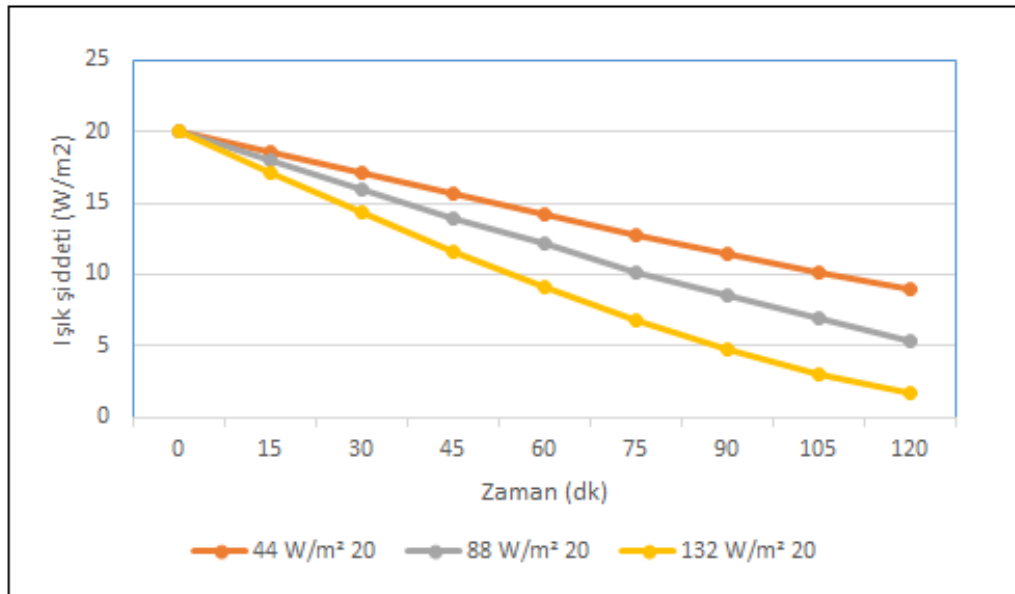
Şekil 27. Co₃O₄@Bi₂O₃ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma kinetiği parametrelerine ait farklı zamanlarda konsantrasyon-zaman grafiği

Şekil 27’de Co₃O₄@Bi₂O₃ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Kristal Violet boya çözeltisinin farklı konsantrasyonlarına karşın zaman grafiği elde edilmiştir. Grafik tümüyle ele alındığında her bir fotokatalizör için giderim değişimleri fark edilebilir bir açıdan görülmüştür. Co₃O₄@Bi₂O₃ nanopartikülüne ait başlangıç olarak 0. dakikadan itibaren 15 dk artan süre ile toplamda 120 dakikalık boya giderim 15 ppm’den 30 ppm ‘e kadar çıkarılarak 25°C 44 w/m²

ışık şiddeti ve toz numuneden 100 mg katılarak ölçümler yapılmıştır. 15 ppm 'de verim %67,74 iken 30 ppm'de verimin %38,76 olduğu tespit edilmiştir. Buda boya gideriminin iyi bir seviyede olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün katalitik aktiviteyi önemli ölçüde artırdığı saptanmıştır. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün yapısının geniş yüzeyli ve gözenekli çubuklardan oluşması daha aktif katalitik alanlar açığa çıkardığını ortaya koymuştur.

Tablo 5. Işık Şiddeti Parametresi İçin, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörünün Kullanıldığı Kristal Violet Boyarmaddesinin Bozunma Deneme Sonuçları

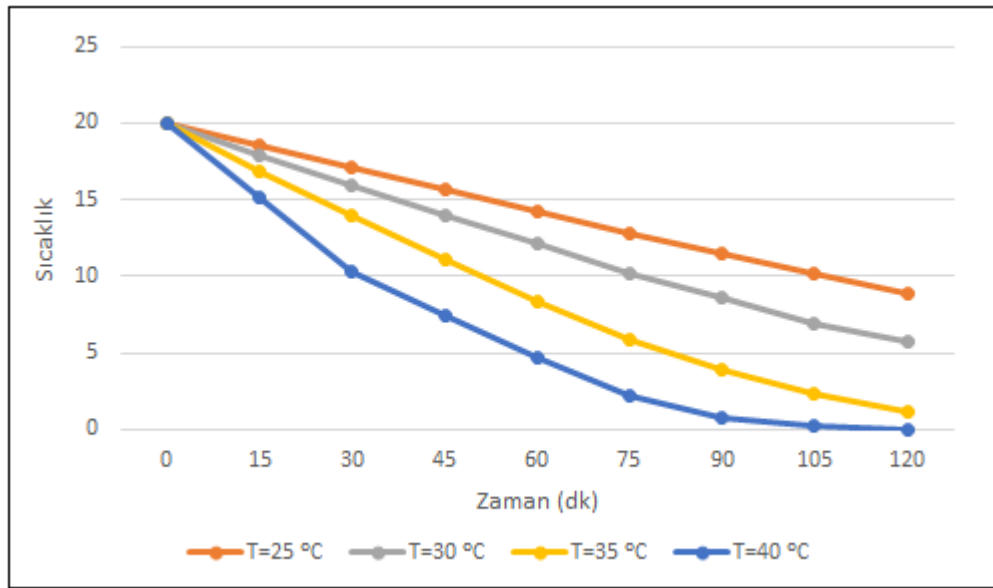
	IŞIK ŞİDDETİ		
	44 w/m ²	88 w/m ²	132 w/m ²
Zaman (dk)	Konsantrasyon (mg/L)	Konsantrasyon (mg/L)	Konsantrasyon (mg/L)
0	20	20	20
15	18,514	17,941	17,091
30	17,059	15,969	14,412
45	15,614	13,965	11,642
60	14,194	12,103	9,131
75	12,816	10,208	6,764
90	11,473	8,471	4,754
105	10,132	6,893	3,056
120	8,908	5,377	1,714



Şekil 28. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma kinetiğine ait farklı ışık şiddetleri için konsantrasyon-zaman grafiği

Tablo 6. Sıcaklık Parametresi İçin, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörünün Kullanıldığı Kristal Violet Boyarmaddesinin Bozunma Deneme Sonuçları

	Sıcaklık			
Zaman (dk)	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
Konsantrasyon	20 mg/L	20 mg/L	20 mg/L	20 mg/L
0	20	20	20	20
15	18,514	17,926	16,846	15,196
30	17,059	15,962	13,952	10,252
45	15,614	13,977	11,058	7,428
60	14,194	12,084	8,404	4,636
75	12,816	10,228	5,802	2,165
90	11,473	8,596	3,866	0,706
105	10,132	6,862	2,282	0,185
120	8,908	5,719	1,106	0,026



Şekil 29. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma kinetiğine ait farklı sıcaklıklar için konsantrasyon-zaman grafiği

Kinetik Model

Yalancı 1. Mertebe_kinetik_denklemleri olarak bilinen bu denklemler

$$r_B = \left(\frac{-dC_B}{dt} \right) = k_p (C_B) \quad (6)$$

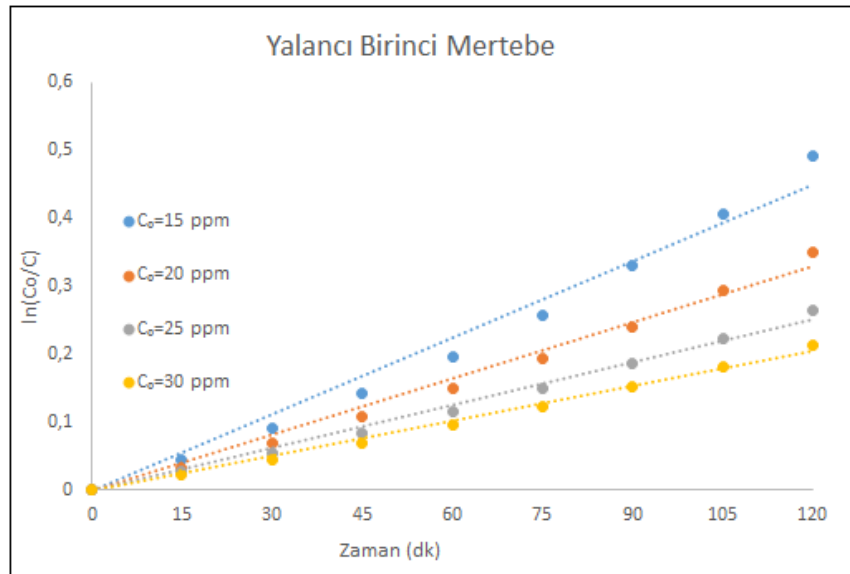
eşitliğinde görüldüğü gibi yalancı 1.mertebe kinetik denklemleri kullanılmıştır.(6) denklemleri integre edilirse;

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_{dye}}\right) = k_p \cdot t \quad (9)$$

eşitliği bulunur. Yalancı 1. Mertebe kinetik denklemi uyumluluğuna bakmak için sentezlenen bütün fotokatalizörler için parametrelerin zamana (t) karşı $\ln(C_0/C_{dye})$ değerleri tablo halinde getirilip grafik edilmiştir. Sentezlenen $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörü için zaman karşı boya konsantrasyon, sıcaklık ve ışık şiddeti deneme parametreleri ile grafik edilerek incelenmiştir.

Tablo 7. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörünün Kullanıldığı Kristal Violet Boyarmaddesinin Bozunma Kinetiği Parametrelerine Ait Farklı Başlangıç Boya Konsantrasyonu İçin $\ln(\text{Co}/C_{dye})$ Değerleri

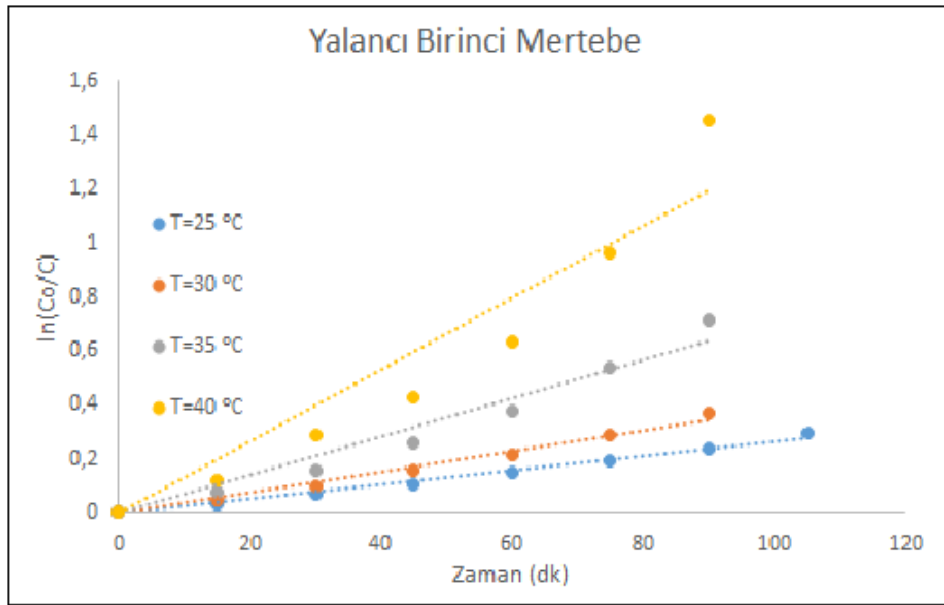
Zaman (dk)	Başlangıç Boya Konsantrasyonu $\ln(\text{Co}/C)$			
	15 ppm	20 ppm	25 ppm	30 ppm
0	0	0	0	0
15	0,0437	0,0335	0,0266	0,0222
30	0,0903	0,0690	0,0546	0,0454
45	0,1425	0,1075	0,08457	0,0697
60	0,1970	0,1489	0,1159	0,09586
75	0,2577	0,1932	0,1500	0,1223
90	0,3296	0,2413	0,1861	0,1512
105	0,40582	0,2953	0,2239	0,1813
120	0,4913	0,3512	0,2649	0,2130



Şekil 30. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma kinetik parametrelerine ait farklı başlangıç boya konsantrasyonu için $\ln(\text{Co}/C_{dye})$ -zaman grafiği

Tablo 8. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörünün Kullanıldığı Kristal Violet Boyarmaddesinin Bozunma Kinetik Parametrelerine Ait Farklı Sıcaklıklar İçin $\ln(\text{Co}/\text{C}_{\text{dye}})$ Değerleri

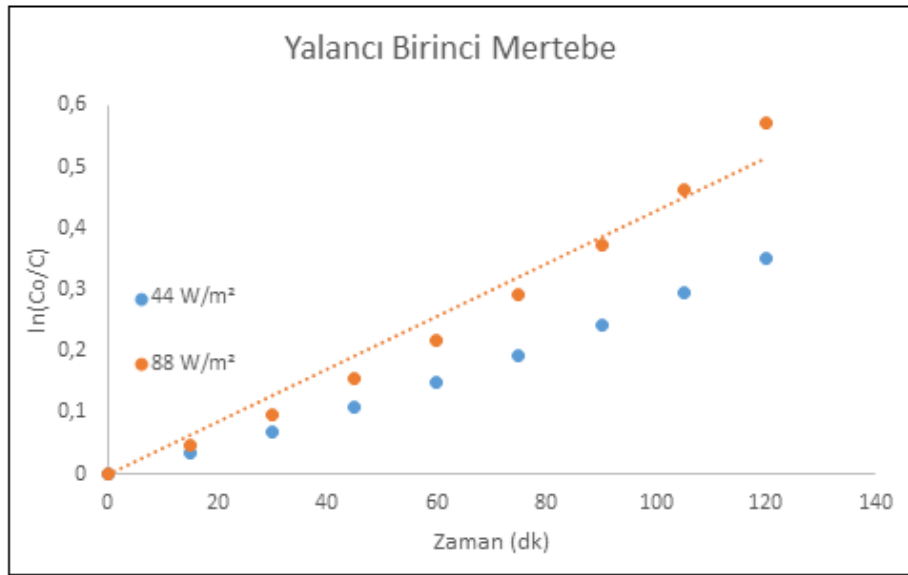
Zaman (dk)	Sıcaklık $\ln(\text{Co}/\text{C})$			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
Konsantrasyon	20 mg/L	20 mg/L	20 mg/L	20 mg/L
0	0	0	0	0
15	0,0335	0,04754	0,0745	0,11930
30	0,0690	0,09794	0,1563	0,2902
45	0,1075	0,1556	0,2573	0,4301
60	0,1489	0,21881	0,3765	0,6348
75	0,19327	0,2912	0,5374	0,9655
90	0,2413	0,3667	0,7137	1,4522
105	0,2953	0,4645	0,9427	2,0338
120	0,3512	0,5437	1,2572	2,8860



Şekil 31. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma kinetik parametrelerine ait farklı sıcaklıklar için $\ln(\text{Co}/\text{C}_{\text{dye}})$ -zaman grafiği

Tablo 9. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörünün Kullanıldığı Kristal Violet Boyarmaddesinin Bozunma Kinetik Parametrelerine Denemelerine Ait Farklı Farklı Işık Şiddetleri İçin $\ln(\text{Co}/\text{C}_{\text{dye}})$ Değerleri

Zaman (dk)	Işık şiddeti $\ln(\text{Co}/\text{C})$	
	44 w/m^2	88 w/m^2
	Konst. (mg/L) 20	Konst. (mg/L) 20
0	0	0
15	0,03352	0,0471
30	0,06907	0,0977
45	0,10751	0,1559
60	0,1489	0,2181
75	0,1932	0,2920
90	0,2413	0,3730
105	0,2953	0,4626
120	0,3512	0,5704



Şekil 32. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma kinetik parametrelerine ait farklı farklı ışık şiddetleri için $\ln(\text{Co}/\text{C}_{\text{dye}})$ -zaman grafiği

Yukarıda verilen şekil 28, 29, 30'da gösterildiği gibi bozunma kinetiği için verilen modelde 1.mertebe kinetik denklemi farklı boya konsantrasyon, sıcaklık ve ışık şiddeti değerleri için grafikler analiz edildiğinde bu verilerin yüksek değerlerinde liinerlikten sapmalar olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak sentezlenen fotokatalizörlerin fotokatalitik bozunma denemeleri için, kinetik model (Model-2) eşitliği kullanılmıştır. Model-2 eşitliğinde kullanılan k_a ve k_b sabitleri;

$$-\frac{dC_{dye}}{dt} = \frac{k_a C_{dye}}{(1 + k_b C_{dye})} \quad (8)$$

kinetik model sabitleridir. Bu eşitlikte $t=0$, $C_{dye} = C_0$ şeklinde integre edilirse;

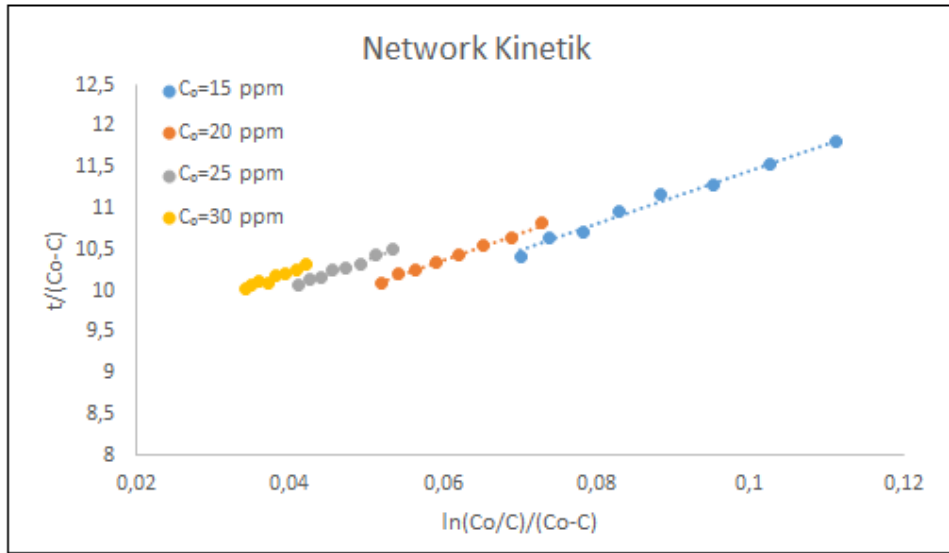
$$t = \frac{k_b}{k_a} (C_0 - C_{dye}) + \frac{1}{k_a} \ln\left(\frac{C_0}{C_{dye}}\right) \quad (10)$$

Eşitliğini ortaya koyar. Dolayısıyla verilen bu eşitlik lineerleştirilerek aşağıda verilen eşitlik (11) de gösterildiği gibi eşitliği ile model sabitleri eşitliğinde ki k_a ve k_b sabitleri hesaplanıp ve modele uyumlu olup olmadığı gözlemlenmiştir.

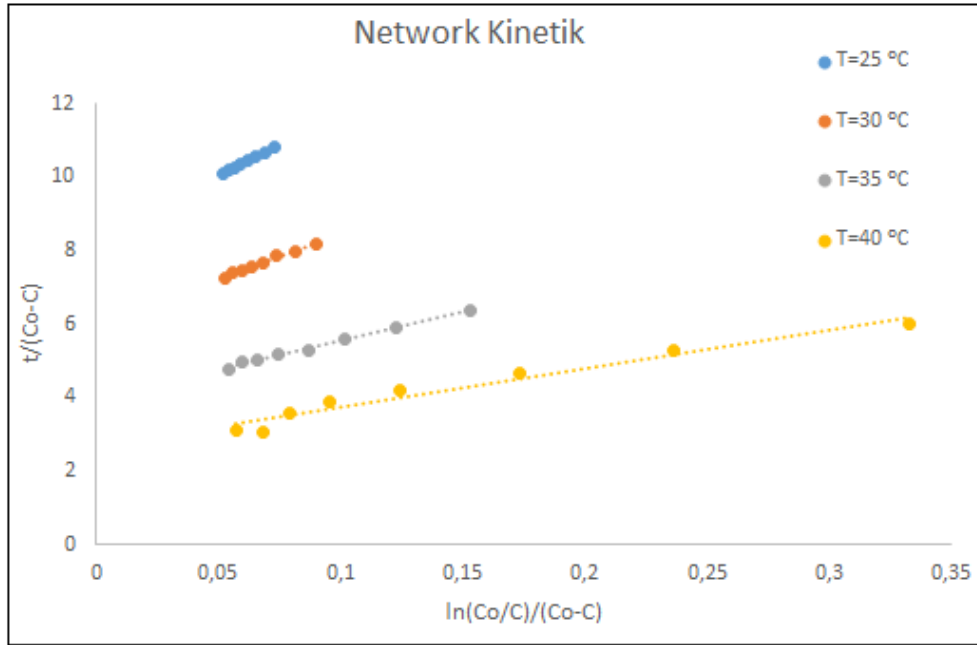
$$\frac{t}{(C_0 - C_{dye})} = \frac{k_b}{k_a} + \frac{1}{k_a} \frac{\ln(C_0 / C_{dye})}{(C_0 - C_{dye})} \quad (11)$$

Co₃O₄@Bi₂O₃ fotokatalizörü üzerinde Kristal Violet boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma kinetiği

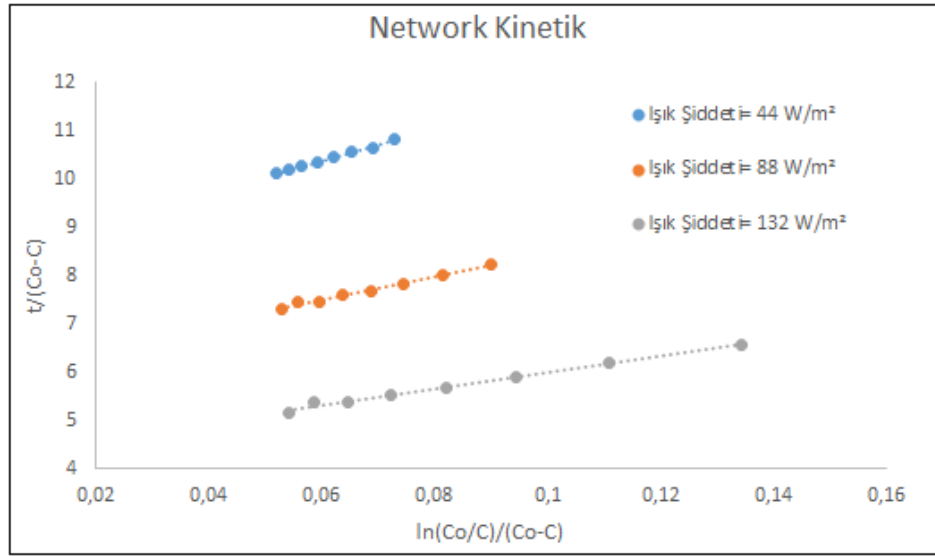
Co₃O₄@Bi₂O₃ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin fotokatalitik bozunmasında kinetiği denemeleri ele alındığında, sırasıyla başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve ışık şiddeti deneme parametreleri $\ln(C_0/C_{dye})/(C_0 - C_{dye})$ değerlerine karşı $t/(C_0 - C_{dye})$ değerleri grafik edilerek incelenir. Verilen denklemde önce kayma değerleri sonra eğim değerleri kullanılarak eşitlikte ki k_a ve k_b sabitleri hesaplanır. Sentezlenen Co₃O₄@Bi₂O₃ fotokatalizörünün deney parametreleri incelendiğinde değerlerin lineer bir grafik oluşturması Kristal Violet boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma kinetiğinin Model-2'ye uyumlu olduğunu göstermiştir.



Şekil 33. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma kinetiği denemelerine ait farklı konsantrasyon için $t/(C_o-C)-\ln(C_o/C)/(C_o-C)$ grafiği



Şekil 34. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma denelerine ait farklı sıcaklıklarda ki $t/(C_o-C_{dye})-\ln(C_o/C_{dye})/(C_o-C_{dye})$ grafiği



Şekil 35. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma denelerine ait farklı farklı ışık şiddeti $t/(C_o-C_{\text{dye}})-\ln(C_o/C_{\text{dye}})/(C_o-C_{\text{dye}})$ grafiği

Tablo 10. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ Fotokatalizörün Kullanıldığı Bozunma Kinetiği Parametrelerine Ait k_a ve k_b Model Sabitleri

Baş. Boya Konst. (mg/L)	k_a model sabiti (dak ⁻¹)	k_b model sabiti (L/mg)
15	0,0308	0,2540
20	0,0302	0,25381
25	0,02935	0,2546
30	0,0288	0,2549
Sıcaklık (°C)		
20	0,0302	0,2538
25	0,04198	0,2540
30	0,0639	0,2540
35	0,0945	0,2546
Işık Şiddeti (W/ m²)		
44	0,0302	0,2538
88	0,0418	0,2535
132	0,0590	0,2536

Tabloda ki verilere göre k_a ve k_b değerleri hesaplanmıştır. Tabloda ki verilere göre k_a değerlerinin değiştiği k_b değerlerinin ise sabit olduğu görülmüştür. k_b değerlerinin sabit kalması nedeniyle k_a değerleri için hız sabitinin model verileriyle değişimini veren aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$k_a = \frac{k_{ap} I_a}{1 + K_B C_{Bo}} \quad (12)$$

Başlangıç boya konsantrasyonuna karşılık kinetik model etkisi

Langmiur adsorbsiyon modelinde türetilen yukarıdaki eşitlik için reaksiyon hız sabiti k_a verilen değerler açısından ele alındığında bütün değerler için verilerin sabit olduğu görülür. Bundan dolayı başlangıç boya konsantrasyonu ile k_a değerinin (12) eşitliğinde de görüldüğü gibi ters orantılı olduğu belirlenmiştir.

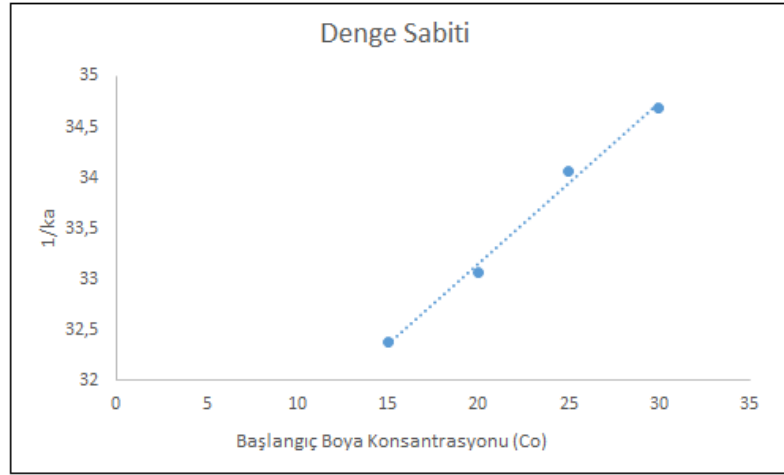
$$k_a \approx \left(\frac{k_1}{1 + K_B C_{Bo}} \right) \quad (13)$$

Bu denklem liinerleştirilirse ;

$$\frac{1}{k_a} = \frac{1}{k_1} + \frac{K_B}{k_1} C_{Bo} \quad (14)$$

Denklemini elde edilir.

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma denemelerinde, 25, 30, 35 ve 45 ppm için başlangıç boya konsantrasyonları hesaplanıp k_a değerleri kullanılmıştır. (C_{Bo}) konsantrasyonuna karşılık $1/k_a$ değerleri grafik edilip çizilmiştir. Bu grafikteki verilerden yararlanarak eğim ve kayma değerleri hesaplanıp adsorbsiyon denge sabiti (K_B)'nin değeri 0,028 olarak hesaplanmıştır.



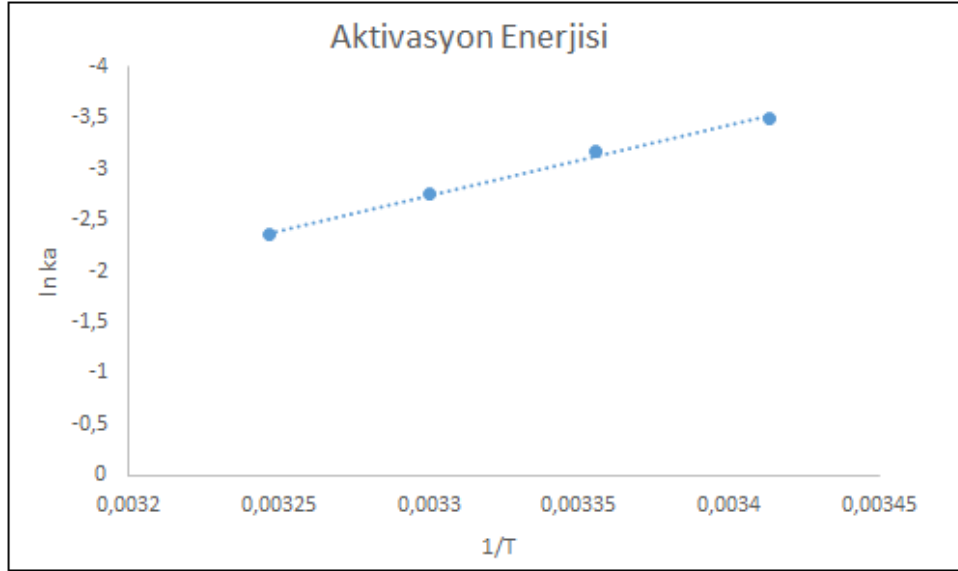
Şekil 36. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunmasında baş. Boya konst (C_o) - $1/k_a$ grafiği

Kinetik modele sıcaklığın etkisi

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma kinetiğinde Arrhenius eşitliği kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanır.

$$k_a = A \exp(-E_a / RT) \quad (15)$$

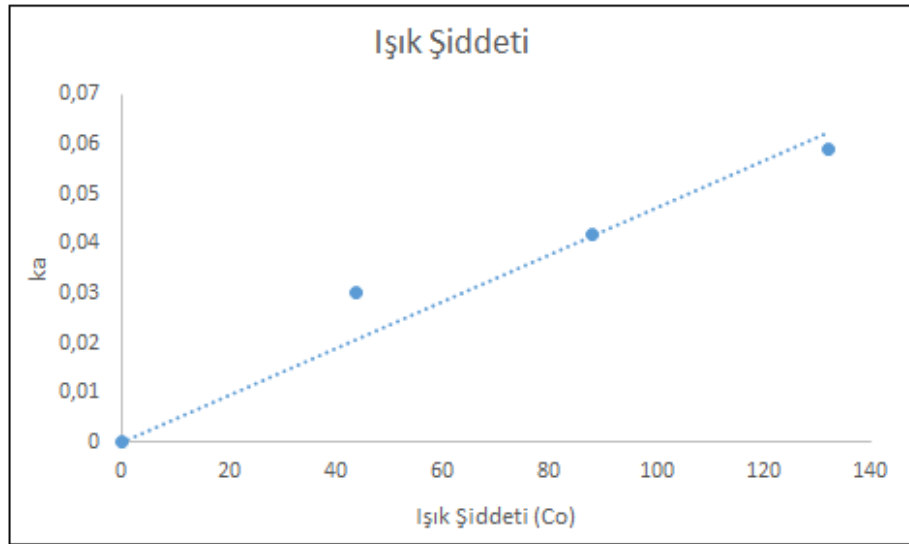
Verilen bu eşitlikte sıcaklık parametresinin etkisini incelemek için yapılan fotokatalitik bozunma kinetiği açısından eşitlikte verilen k_a model sabiti kullanılarak, $\ln(k_a)$ ye karşı $1/T$ değerleri grafik edilmiştir. Şekil 37’de grafiğin eğiminden katalizör olarak $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi E_a , 57,6 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 37. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunma kinetiği parametrelerinde $1/T$ - $\ln(k_a)$ grafiği

Işık şiddetinin kinetik modele etkisi

Kinetik model için ışık şiddeti (I_a) , (12) eşitliğinden de belirtildiği gibi k_a ile lineer bir şekilde değiştiği görülmektedir. Dolayısıyla, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma denemelerinde farklı değişken ışık karşılık denemeler yapıp, bu denemeler doğrultusunda k_a değerleri grafik edilip ele alındığında şekil 38’de kayma değeri bulunmayan lineer eğriler için bu model için uyumlu olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 38. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin bozunmasında ışık şiddeti- k_a grafiği

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörü sentezlenerek, fotokatalizörlerinin kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi konusu adı altındaki çalışmada boyarmadde olarak Kristal violet kullanılmıştır. Sentezlenen $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizör karakterizasyon çalışmalarında SEM, XRD ve FT-IR analizlerinden geçirilmiştir. Fotokatalitik aktiviteler için belirli konsantrasyon, sıcaklık ve ışık şiddeti aralıklarında değiştirilerek zaman grafikleri incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Solvotermal yöntemle sentezlenen $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün SEM analizinde iyi bir kristal yapıya sahip olduğu ve oluşan nano tabakaların homojen bir şekilde oluşup çubuk benzeri yapılar olduğu görülmüştür.
- EDS analizinde $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörlerdeki varlığı belirlenmiş olup katkılanmış olan maddelerin kütlece ve atomca yüzdesi belirlenmiştir. Bu fotokatalizör O,Bi ve Co için tepe noktaları net bir şekilde görülmektedir. Nanopartiküldeki kobalt, oksijen ve bizmut varlığı kanıtlanmış olup EDS analizinde oksijenin ağırlıkça %22,03, bizmutun %74,71, kobaltın ise %3,06 miktarında varlığı kanıtlanmıştır. Numunedeki düşük orandaki kobalt (Co) varlığı yüzeyde bulunan bir miktarda olsa kirliliğinin mevcut olduğunu göstermektedir.
- Solvotermal yöntemle sentelenmiş olan $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün XRD analizi ile keskin ve yoğun kırınım pikleri grafiğe göre doğrulanmıştır. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörü 26° , 33° ve 35° 'de (201), (002) ve (220) düzlemlerinde kırınım piki gösterdiği saptanmıştır. XRD sonuçlarına göre $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün JCPDS No: 42-1476 (Co_3O_4) ve JCPDS No: 65-2366 (Bi_2O_3) kart numaraları ile bire bir örtüştüğü belirlenmiştir. Ayrıca grafiğe göre farklı herhangi bir pik gözlemlenmemiştir.
- Solvotermal yöntemle sentelenmiş olan $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile sonuçlarına göre grafikte geniş absorpsiyon bant aralığı ve çeşitli tepe noktalarında keskin absorpsiyon bant aralıkları tespit edilmiştir. 3445 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} geniş absorpsiyon bant aralığını ifade etmektedir. Bu geniş bant aralığı $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ yüzeyinde bulunan $-\text{OH}$ ve H_2O gruplarına aittir. 871 cm^{-1} , 573 cm^{-1} ve 665 cm^{-1} keskin absorpsiyon bant aralıklarıyla belirlenerek sırasıyla Bi-O, Co-O ve Co-O gerilme titreşimleri ile ilgili olarak gösterilmiştir.

- Sentezlenmiş olan fotokatalizörü kesikli reaktörde boya giderimi fotokatalitik aktiviteleri incelendiğinde 120 dk içerisinde gerçekleşen boya giderimi farklı konsantrasyon, sıcaklık ve ışık şiddeti parametrelerine karşılık zaman grafiği ele alınmıştır. Farklı konsantrasyon değerlerine karşılık zaman grafiği ele alındığında grafik azalma yönünde eğilim göstermiştir. 15 ppm konsantrasyon değerinde verim %67,74 iken, 30 ppm konsantrasyonda giderim %38,8'e düşmüştür. Buda konsantrasyon değeri arttıkça giderimin de azalacağını göstermektedir. Değişen sıcaklık aralığında sıcaklık zaman grafiği ele alındığında ise 25°C sıcaklıkta giderim %55,4 iken 40°C sıcaklıkta giderim %99,87 olduğu gözlemlenmiştir. Buda sıcaklık arttıkça boya giderimin daha fazla olduğunu ortaya koymuştur. Değişen ışık şiddetine karşılık zaman grafiği ele alındığında 44W/m² ışık şiddeti değerinde giderim %55,46 iken 132 W/m² ışık şiddeti değerinde giderim %91,43 olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla bu durum artan ışık şiddetine karşın boya gideriminin daha fazla olduğunu ortaya koyar.
- Co₃O₄@Bi₂O₃ fotokatalizörünün kullanıldığı Kristal Violet boyarmaddesinin karanlık ortam, fotokatalitik, elektrokatalitik ve fotoelektrokatalitik için konsantrasyon zaman grafiği incelendiğinde karanlık ortamda değerlerin sabit olduğu saptanmıştır. Buda adsorpsiyon ve desorpsiyon dengesinin kurulmasından kaynaklanan salınımlar olduğu gözlemlenmiştir. Elektrokatalitik denemeler sonucunda boyanın %8,93'nün bozulduğu gözlemlenirken, fotokatalitik denemeler sonucunda boyanın %55,46'sının bozulduğu belirlenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda fotokatalitik etkinin elektrokatalitik etkinlikten daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Son olarak fotoelektrokatalitik denemeler sonucunda %74,3'lük bir oranla en yüksek bozunma oranını ortaya koymuştur.
- Kristal Violet boyarmaddesi için Co₃O₄@Bi₂O₃ fotokatalizörün bozunma kinetiği için yalancı 1.Mertebe kinetik eşitliği kullanılmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve ışık şiddeti gibi parametrelere karşılık zaman grafiği çizilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde yüksek olan değerlerinde liinerlikten sapmalar olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla aynı parametreler için kinetik model (Model 2) eşitliği kullanılmıştır. Kullanılan bu eşitliğe göre k_a ve k_b model sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu grafiklere göre aynı parametreler için grafikler çizilmiştir. Bu grafiklere göre liinerlik söz konusudur. Buda Kristal Violet boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma kinetiğinin Model 2'ye uyumlu olduğunu kanıtlamıştır.
- Model 2 eşitliğinde kinetik model için k_a ve k_b değerleri incelendiğinde k_a parametlerinin değiştiği k_b parametrelerinin ise sabit kaldığı gözlemlenmiştir.

Dolayısıyla k_b değerinin hiçbir şekilde değişmemesiyle k_a değerleri için literatürde önerilen hız denklem eşitliği kullanılmıştır.

- Kristal Violet boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma kinetiği parametrelerinde farklı konsantrasyonlara karşılık k_a değerleri 4.4 eşitliğinden kullanılarak konsantrasyona karşılık $1/k_a$ değerleri grafik edilip incelenmiştir. Bunun sonucunda adsorpsiyon denge sabiti olan K_B değeri 0,027959 olarak hesaplanmıştır.
- Sıcaklık parametresinin etkisini incelemek için Arrhenius eşitliğinden faydalanılmıştır. Bu eşitlikten yola çıkarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörü için bu değer 57,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- Kristal violet boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma denemelerinde, fotokatalizörlerin kullanıldığı denemeler için kullanılan kinetik modeldeki k_a model sabitinin deney parametreleriyle ilişkisini veren (12) eşitliğindeki k_{ap} değeri kullanılarak Levenberg-Marquardt metodu ile non-lineer regresyon analizi yapılarak hesaplanmıştır. İstatistik analiz sonucu hesaplanan k_{ap} değeri, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörü için 0,000695 olarak belirlenmiştir.
- **Sonuç olarak** üretilen ince-film fotokatalizörü Kristal Violet boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma kinetiği için aşağıda verilen genel hız denklemleri belirlenmiştir.
- $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Bi}_2\text{O}_3$ fotokatalizörünün kullanıldığı bozunma reaksiyonu için genel hız denklemi:

$$-\frac{dC_{dye}}{dt} = \frac{0,000695 I_a (e^{-6926,8/T})}{(1 + 0,027959 C_0)} \frac{C_{dye}}{(1 + 0,254 C_{dye})}$$

KAYNAKLAR

- Ahounbar, E., Mousavi Khoei, S. M., Urgan, M., & Shokouhimehr, M. (2021). Characteristics Of The Hierarchical Porous TiO_2 Layer Synthesized On Ti Via Plasma Electrolytic Oxidation: Role Of The Applied Voltage. *Ceramics International*, 47(6), 8279–8289.
- Akyüz, D. (2019). Grafen-Heteroatom Temelli Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Hidrojen Üretiminde Kullanımı. Arı, M. (2012). Farklı Oksit Katkılı Bi_2O_3 Tabanlı Üçlü Sistem Malzemelerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonu Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Farklı-Oksit-Katkılı- Bi_2O_3 -Tabanlı-Uçlu-Sistem-Malzemelerin-Sentezlenmesi-Karakterizasyonu-Ve-Elektriksel-Ozelliklerinin-İncelenmesi
- Falsetti, P. H. E., Soares, F. C., Rodrigues, G. N., Del Duque, D. M. S., De Oliveira, W. R., Gianelli, B. F., & De Mendonça, V. R. (2021). Synthesis And Photocatalytic Performance Of Bi_2O_3 Thin Films Obtained In A Homemade Spin Coater. *Materials Today Communications*, 27, 102214.
- Fotovvati, B., Namdari, N., & Dehghanghadikolaei, A. (2019). On Coating Techniques For Surface Protection: A Review. *Journal Of Manufacturing And Materials Processing* 2019, Vol. 3, Page 28, 3(1), 28.
- Hsieh, S. H., Lee, G. J., Chen, C. Y., Chen, J. H., Ma, S. H., Horng, T. L., Chen, K. H., & Wu, J. J. (2013). Hydrothermal Synthesis Of Mesoporous $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ Microsphere And Photocatalytic Degradation Of Orange I Dyes By Visible Light. *Topics In Catalysis*, 56(9–10), 623–629.
- Islam, S. (2020). Investigation Of Photocatalytic Activities Of Metal Oxide Ald Thin Films.
- Jeffrey Brinker, C. (1986). Sol-Gel Processing Of Silica: I. The Role Of The Catalyst. *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 87(1–2), 185–198.
- Kerlin, W. M. (2015). Hydrothermal Routes To Technetium Cluster Compounds.
- Kızıltaş, H. (2014). Metal İyonları İlaveli Nanotüp TiO_2 Fotokatalizörlerinin Kesikli Reaktörde Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi.
- Koe, W. S., Lee, J. W., Chong, W. C., Pang, Y. L., & Sim, L. C. (2020). An Overview Of Photocatalytic Degradation: Photocatalysts, Mechanisms, And Development Of Photocatalytic Membrane. *Environmental Science And Pollution Research*, 27(3), 2522–2565.
- Lee, W. L. W., Huang, S. T., Chang, J. L., Chen, J. Y., Cheng, M. C., & Chen, C. C. (2012). Photodegradation Of Cv Over Nanocrystalline Bismuth Tungstate Prepared By Hydrothermal Synthesis. *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 361–362, 80–90.
- Lisans, Y., Fizik, T., & Dalı, A. (2014). Kobalt Oksit Filminin Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilmesi Ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi Halil Eşgin Bu Tez Çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı Tarafından Desteklenmiştir. Proje No: 1306f269.
- Liu, Z., Bai, H., & Sun, D. (2011). Facile Fabrication Of Hierarchical Porous TiO_2 Hollow Microspheres With High Photocatalytic Activity For Water Purification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(3–4), 234–238.

- Lunca Popa, P., Sønderby, S., Kerdsonpanya, S., Lu, J., Arwin, H., & Eklund, P. (2017). Structural, Morphological, And Optical Properties Of Bi₂O₃ Thin Films Grown By Reactive Sputtering. *Thin Solid Films*, 624, 41–48.
- Mahruza Yusifli, Y. (2019). Kaplama Malzemelerinin Tasarlanmış Çinko Oksit Partiküllerinin Sitotoksikite Özelliklerine Etkilerinin Araştırılması.
- Matuk, A. S. (2018). Titania-Silica Sol-Gel Coatings On Glass.
- Muafiah, A. F. (2019). No Title. *Αλυσή. Αγωγή*, 8(5), 55.
- Rossnagel, S. M. (2003). Thin Film Deposition With Physical Vapor Deposition And Related Technologies. *Journal Of Vacuum Science & Technology A*, 21, 74.
- Saeed, M., Alwadai, N., Ben Farhat, L., Baig, A., Nabgan, W., & Iqbal, M. (2022). Co₃O₄-Bi₂O₃ Heterojunction: An Effective Photocatalyst For Photodegradation Of Rhodamine B Dye. *Arabian Journal Of Chemistry*, 15(4), 103732.
- Scanlon, M., Phung, A. T., Alvarado-Olivo, S., & Choate, R. R. (2019). Metal Oxide Photoelectrodes For Water Decontamination. Worcester Polytechnic Institute.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M., & Akin, S. (2012). İnce Film Üretim Teknikleri. 28(5), 389–401.
- Tekin, D. (2014). Photocatalytic Degradation Kinetics Of Congo Red Dye In A Sonophotoreactor With Nanotube TiO₂. *Progress In Reaction Kinetics And Mechanism*, 39(3), 249–261.
- Tekin, D. (2017). Farklı Nano-Film Fotokatalizörleri (TiO₂, ZnO, TiO₂/ZnO, Ag/TiO₂, Ag/ZnO) İle Kaplı Fotoreaktörlerde Boyarmaddelerin Fotokatalitik Bozunma Kinetiği. *Farklı Nano-Film-Fotokatalizörleri-TiO₂-ZnO-TiO₂-ZnO-Ag-TiO₂-Ag-ZnO-İle-Kaplı Fotoreaktörlerde-Boyarmaddelerin-Fotokatalitik-Bozunma-Kinetiği*
- Vasic, M. B., Randjelovic, M. S., Mitrovic, J. Z., Stojkovic, N. I., Matovic, B. Z., & Zarubica, A. R. (2017). Decolorization Of Crystal Violet Over TiO₂ And TiO₂ Doped With Zirconia Photocatalysts. *Hem. Ind.*, 71(3), 259–269.
- Wang, D., & Bierwagen, G. P. (2009). Sol–Gel Coatings On Metals For Corrosion Protection. *Progress In Organic Coatings*, 64(4), 327–338.
- Yang, L., Hu, Y., & Zhang, L. (2019). Architecting Z-Scheme Bi₂S₃@CoO With 3d Chrysanthemums-Like Architecture For Both Photoelectro-Oxidization And -Reduction Performance Under Visible Light. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122092.
- Yılmaz, H. (2015). Farklı İnce Film Fotokatalizörlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu Ve Fotokatalitik Aktivitesi Üzerine Ultrases Enerjisi Etkisinin İncelenmesi.
- Zeybekoğlu, E. (2018). P-Co₃O₄/ N-In₂O₃ Heteroeklem Diyotunun Üretimi Ve Karakterizasyonu.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	: Büşra KAZAN
Doğum tarihi	:
Doğum Yeri	:
Uyruğu	:
Adres	:
Tel	:
E-mail	:
Eğitim	
Lise	: Nenhatun Anadolu Kız Lisesi
Lisans	: Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Yüksek lisans	: Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora	:
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce	: İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	