



**MEZOGÖZENEKLİ $g-C_3N_4$ TABANLI KOMPOZİT
MALZEMELERİN ATIK SULARDAN BAZI
ORGANİK KİRLETİCİLERİN GİDERİMİNDE
FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Diren KILIÇ

**Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA
Ortak Danışman: Doç. Dr. Önder METİN**

**Doktora Tezi
Kimya Ana Bilim Dalı
2023
(Her hakkı saklıdır.)**

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

**MEZOGÖZENEKLİ g-C₃N₄ TABANLI KOMPOZİT MALZEMELERİN ATIK
SULARDAN BAZI ORGANİK KİRLETİCİLERİN GİDERİMİNDE
FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

(Evaluation of Photocatalytic Activity of Mesoporous g- C₃N₄ Based Composite Materials in
Removal of Some Organic Contaminants from Waste Water)

DOKTORA TEZİ

Diren KILIÇ

Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA
Ortak Danışman: Doç. Dr. Önder METİN

Erzurum
Haziran, 2023

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

MEZOGÖZENEKLİ g-C₃N₄ TABANLI KOMPOZİT MALZEMELERİN ATIK SULARDAN BAZI
ORGANİK KİRLİTİCİLERİN GİDERİMİNDE FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN
DEĞERLENDİRİLMESİ

Prof. Dr. Semra KARACA danışmanlığında, Diren KILIÇ tarafından hazırlanan bu çalışma, 20/06/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizikokimya Anabilim Dalı Kimya Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (✓/...)** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ <i>Selçuk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Semra KARACA <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Betül GÜZELDİR <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Mustafa ARIK <i>Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Sermet KOYUNCU <i>Çanakkale 18 Mart Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Yavuz ONGANER <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
İkinci Tez Danışmanı	Doç. Dr. Önder METİN <i>Koç Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır Enstitü Yönetim Kurulunun 08/11/2018 tarih ve 44/05 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

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: Bap-FHD-2018-6823

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak *Prof. Dr. Semra KARACA* danışmanlığında sunulan “Mezogözenekli g-C₃N₄ Tabanlı Kompozit Malzemelerin Atık Sulardan Bazı Organik Kirleticilerin Gideriminde Fotokatalitik Aktivitesinin Değerlendirilmesi” 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	1	30
Kuramsal Temeller	5	30
Materyal ve Metot	7	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	5	20
Sonuçlar ve Öneriler	0	20
Tezin Geneli	5	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
Diren KILIÇ	Prof. Dr. Semra KARACA
11.7.2023	11.7.2023
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

Bu doktora çalışması Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2018/6823 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Öncelikle tezimin hazırlanmasında bilgi, emek ve desteği ile bana yardımcı olan, beni yönlendiren ve tecrübeleriyle karşılaştığım zorlukları kolayca aşmamı sağlayarak sıcak ve hoşgörülü bir çalışma ortamı sunan danışmanım Sayın Prof. Dr. Semra KARACA'ya; yüksek bilgi birikimi, tecrübeleri, çalışma disiplini ve sağladığı imkanlar ile tezimi farklı bir boyuta taşımamı sağlayan ortak danışmanım Sayın Doç. Dr. Önder METİN'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu uzun süreçte tez izleme komitemde yer alarak ve çoğu zaman da yaptığımız toplantılara katılıp değerli görüşleriyle tezimin şekillenmesine katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Betül GÜZELDİR'e ve Sayın Prof. Dr. Mustafa ARIK'a, lisans eğitiminde bana ve sınıf arkadaşlarıma kimyayı sevdiren, kimyanın temellerini özümsememizi sağlayan ve Fizikokimya Anabilim dalını seçmeme sebep olan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜRSES'e, ortak çalışmalarımızda yer alarak bizi destekleyen Doç. Dr. Melike SEVİM'e ve Dr. Zafer EROĞLU'na, maddi ve manevi her alanda bana destek olan çok değerli laboratuvar arkadaşlarım Sayın Dr. Melike KARACA ve Sayın Dr. Canan KARACA'ya teşekkürü borç bilirim.

Aynı alanda çalışmasak bile sahip olduğu üstün zekâsı, çalışma ahlakı ile her zaman kendime örnek aldığım, her alanda olduğu gibi bilim alanındaki görüşlerine de çok değer verdiğim ve çok sevdiğim kıymetli eşim Sayın Doç. Dr. Korhan KILIÇ'a, beni her konuda desteklediği, bana güvendiği, ilgi ve sevgisini hiçbir zaman eksik etmediği için çok teşekkür ederim.

Ve tabii ki hayatımın anlamı kuzucuklarım; Hande, Gökçen ve Gökay'a da anneleri ile birlikte sabırla çalıştıkları için çok teşekkür ediyorum. Umarım sizlere bu konuda iyi bir örnek olabilmişimdir. Bilim dünyasının büyüüne sizlerin de kapılması dileğiyle...

Son olarak, bu doktora tezini, bana bugünlere gelmemi sağlayacak özgüveni kazandıran rahmetli babama ve babamın eksikliğini hissettirmeden beni bugünlere getiren, beni okutabilmek için elinden gelen herşeyi yapan, hakkını asla ödeyemeyeceğim rahmetli anneme ithaf ediyorum...

Diren KILIÇ

ÖZET

DOKTORA TEZİ

MEZOGÖZENEKLİ g-C₃N₄ TABANLI KOMPOZİT MALZEMELERİN ATIK SULARDAN BAZI ORGANİK KİRLETİCİLERİN GİDERİMİNDE FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Diren KILIÇ

Danışman: Prof. Dr. Semra KARACA
Ortak Danışman: Doç. Dr. Önder METİN

Amaç: Bu tez çalışmasında, sulu çözeltilerden antibiyotik sınıfından seçilen tetrasiklinin (TC) etkin giderimi için heteroeklem fotokatalizörü olarak stronsiyum oksitle modifiye edilmiş mezogözenekli grafitik karbon nitrür destekli titanyum dioksit (SrO-mpg-CN/TiO₂) ve mezogözenekli grafitik karbon nitrür/polianilin/çinko oksit (mpgCN/PANI/ZnO) üçlü nanokompozitlerinin basit bir sentezi gerçekleştirildi. Bu sentezlerde toksik olmayan, biyouyumlu, çevre dostu, yenilenebilir katalizörlerin üretimine öncelik verildi.

Yöntem: Hazırlanan nanokompozitlerin morfolojisi, optik ve dokusal özellikleri, çeşitli gelişmiş analitik tekniklerle sistematik olarak araştırıldı ve yapı-fotokatalitik etkinlik, olası bir mekanizma önerilerek ilişkilendirildi. İlk olarak XRD, HRTEM, HAADF-STEM, BET, SEM/EDS gibi tekniklerle hazırlanan katalizörlerin yapısal özellikleri, UV-Vis DRS, PL gibi tekniklerle optik özellikleri karakterize edildi. Hazırlanan katalizörlerin fotokatalitik prosesle TC gideriminde gösterdiği performans, katalizör miktarı, başlangıç TC konsantrasyonu, pH ve ışınlama süresi gibi çeşitli reaksiyon parametreleri incelenerek değerlendirildi. Reaksiyon ortamına çeşitli inhibitörler eklenerek optimum şartlarda deneyler yapıldı ve degradasyonda etkin olan reaktif oksidatif türler (ROS) belirlendi. Parçalanma ara ürünleri GC-MS yöntemiyle analiz edildi.

Bulgular: Fotokatalitik deneyler, TC bozunması için üçlü nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesinin, ikili ve tekli nanokompozitlerden daha yüksek olduğunu gösterdi. Yapılan deneylerden, UVA ışınması altında 180 dakikalık reaksiyon süresinde SrO-mpg-CN/TiO₂ katalizörü için doğal pH 5.06 ve mpgCN/PANI/ZnO katalizörü için pH 8, 0.1 g/L katalizör dozu, 10 mg/L TC konsantrasyonu olarak belirlenen optimum şartlarda en yüksek TC giderim etkinliği sırasıyla %91.73 ve %80 olarak gerçekleşti.

Sonuç: TC gideriminde SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitinin saf TiO₂' ye göre artan fotokatalitik aktivitesi, yüksek yük hareketliliği sağlayan, elektron boşluk rekombinasyonunu önleyen ve UVA radyasyonu altında redoks kapasitesinin artmasına sebep olan SrO'in fotkataliz mekanizmasında elektron transfer etme özelliğine atfedildi. mpg-CN/PANI/ZnO heteroeklem yapısının artan fotokatalitik etkinliği ise nanokompozitlerin birbirine uyumlu bant boşlukları ve kenar potansiyelleri ile oluşan sinerjistik etkiye dayandırıldı. Yine yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar ve kimyasal analizler sentezlenen üçlü heteroeklemlı yapıların mpg-CN'nin fotokatalitik aktivitesini iyileştirdiğini, daha fazla aktif merkezler sağladığını ve yük ayırma etkinliğini hızlandırdığını doğruladı. Ayrıca, sentezlenen fotokatalizörlerin başlangıç aktivitelerinde önemli bir düşüş olmadan art arda beş çevrime kadar tekrar kullanılabilmesi katalizörlerin yüksek stabiliteye sahip olduğunu da gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Grafitik karbon nitrür, Titanyum dioksit, Stronsiyum oksit, Polianilin, Çinko oksit, Z şema heteroeklem, Fotokatalizör, Tetrasiklin bozunması

Haziran 2023, 150 sayfa

ABSTRACT

Ph. D. THESIS

EVALUATION OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF MESOPOROUS g-C₃N₄- BASED COMPOSITE MATERIALS IN REMOVAL OF SOME ORGANIC CONTAMINANTS FROM WASTE WATER

Diren KILIÇ

Supervisor: Prof. Dr. Semra KARACA

Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Önder METİN

Purpose: In this thesis, a simple synthesis of strontium oxide-modified mesoporous graphitic carbon nitride supported titanium dioxide (SrO-mpg-CN/TiO₂) and mesoporous graphitic carbon nitride/polyaniline/zinc oxide (mpgCN/PANI/ZnO) ternary nanocomposites as an effective heterojunction photocatalyst for tetracycline (TC) removal from water was aimed. In these syntheses, priority was given to the production of non-toxic, biocompatible, environmentally friendly, renewable catalysts.

Method: The morphology, optical and textural properties of as-prepared nanocomposites are systematically investigated by various advanced analytical techniques, and the structure-photocatalytic efficiency was related by proposing a plausible mechanism. Therefore, photocatalysts were characterized by many advanced analytical techniques such as XRD, UV-Vis DRS, SEM, EDS before being used. The photocatalytic performance of SrO-mpg-CN/TiO₂ ve mpg-CN/PANI/ZnO nanocomposites was evaluated in TC degradation in water by examining various reaction parameters including catalyst amount, initial TC concentration, pH and irradiation time.

Findings: Photocatalytic experiments showed that the photocatalytic activity of ternary nanocomposites for TC degradation is higher than that of binary and pure nanocomposites. Detailed optimization studies have shown that the highest TC degradation efficiency is 91.73% and %80 respectively, using a catalyst dose of 0.1 g/L, a TC concentration of 10 mg/L at native pH 5.06 for the first catalyst and pH 8 for the second catalyst at a reaction time of 180 minutes under UVA irradiation.

Results: The enhanced photocatalytic activity of SrO-mpg-CN/TiO₂ nanocomposites was attributed to the moderator role of SrO for electron transport in the photocatalysis mechanism, which provides high charge mobility, suppresses electron/hole recombination, and improves redox capacity under UVA irradiation. The increased photocatalytic efficiency of the mpg-CN/PANI/ZnO heterojunction structure was attributed to the synergistic effect with the compatible band gaps and edge potentials of the nanocomposites. Again, the results obtained from the experiments and chemical analyzes confirmed that the synthesized triple heterojunction structures improved the photocatalytic activity of mpg-CN, provided more active centers and accelerated the charge separation efficiency. In addition, the ability of the synthesized photocatalysts to be reused for up to five consecutive runs without a significant decrease in their initial activity also demonstrated the high stability of the catalysts.

Keywords: Graphitic carbon nitride, Titanium dioxide, Strontium oxide, Polyaniline, Zinc oxide, Z-scheme heterojunction, Photocatalyst, Tetracycline degradation.

June 2023, 150 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
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
GİRİŞ.....	1
Farmasotik Kirleticiler ve Antibiyotikler.....	1
Sulu Çevredeki Antibiyotik Atıklarının Ekolojik Sistem Üzerine Etkileri.....	1
Sulu Çevredeki Antibiyotik Atıklarının Ülkeler Bazında Oranı.....	2
Ülkelerin Antibiyotik Direnç Oranları ve Türkiye'nin Ülkeler Arasındaki Yeri	2
Türkiye Atıksularındaki Antibiyotikler	2
KURAMSAL TEMELLER.....	4
Tetrasiklinler	4
Atık Su Arıtımı.....	5
Fiziksel ve biyolojik proseslerin atık su arıtımındaki etkisi.....	6
Atık su arıtımında kimyasal oksidasyon teknikleri.....	6
İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)	6
Fotoliz (UV/H ₂ O ₂)	9
Fotokataliz (Işık/Katalizör)	9
Solar Foto Fenton Prosesi (Güneş ışığı/Fenton)	14
Mikrodalga/H ₂ O ₂ (MW/H)	15
Sonoliz (Ultrases ışınlanması).....	15
Elektroliz (elektrotlar/akım).....	16
Ozon (O ₃)	16
Fenton (Fe ⁺² /H ₂ O ₂).....	16
Fotokatalitik materyaller	17
Fotokatalizörler	17
Metal veya ametal ile katkılama (Doping).....	18
Metal ve ametalle birlikte katkılama (Codoping)	19

Kompozit fotokatalizör oluşturma (Heteroeklem fotokatalizörler)	19
g-C ₃ N ₄ (g-CN) Tabanlı Kompozit Malzemelerden Oluşturulan Fotokatalizörler	23
Mezogözenekli grafitik karbon nitrit (mpg-CN).....	24
Titanyum Dioksit (TiO ₂)	26
Çinko Oksit (ZnO)	27
Polianilin (PANI)	28
Fotokatalizörlerin Hazırlanması	30
Kimyasal yöntemler	30
Fotokimyayı İlgilendiren Spektrum Aralıkları ve Fotokatalizde Kullanılan Işık	
Kaynakları	33
Ultraviyole ışık çeşitleri	34
Atıksu Arıtımında Kullanılan Fotoreaktörler	35
Asılı fotokatalizör partiküllü reaktörler (Bulamaç tipi fotokatalitik reaktör)	35
Sürekli inert taşıyıcı üzerine sabitlenmiş fotokatalizörlü reaktörler	35
Kaynak Özetleri.....	36
Atık Su Arıtımında g-C ₃ N ₄ Tabanlı Fotokatalizörlerle İleri Oksidasyon İşlemi	36
Atık Su Arıtımında g-C ₃ N ₄ Tabanlı Fotokatalizörlerle Tetrasiklin Antibiyotikinin	
Bozunması.....	42
MATERYAL VE METOT	48
Kullanılan Kimyasallar	48
Kullanılan Yardımcı Cihazlar	49
Örneklerin Sentezi.....	49
mpg-CN (mezo gözenekli grafitik karbon nitrid) Sentezi	49
ZnONPs sentezi.....	50
mpg-CN/PANI sentezi	51
mpg-CN/PANI/ZnO sentezi.....	52
SrO-mpg-CN/TiO ₂ sentezi	52
mpg-CN/TiO ₂ sentezi.....	53
TiO ₂ sentezi	53
Katalizörlerin Karakterizasyonunda Faydalanılan Teknikler	53
Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	53
EDS (Enerji dağılımı X ışını spektroskopisi)	55
Geçirimli elektron mikroskopu (TEM)	55
X- ışını kırınımı (XRD).....	57

X-Işını fotoelektron spektrometresi (XPS) veya kimyasal analiz elektron spektroskopisi (ESCA).....	58
UV-Vis difüze reflektans spektroskopisi	59
BET analizi.....	61
Fotoluminesans (PL)	62
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	64
Analitik Metotlar	65
Kirleticilerin maksimum absorbands değerlerinin belirlenmesi	65
Tetrasiklin (TC) bozunma veriminin hesaplanması	65
Yükün sıfır noktası (zpc)'nın hesaplanması.....	65
Bozunma Deneylerinin Yapılması	66
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	68
Örneklerin Karakterizasyonu	68
SrO-mpg-CN/TiO ₂ fotokatalizörü	68
Fotokatalitik Prosesle TC Bozunması.....	80
SrO-mpg-CN/TiO ₂ katalizörü için optimum şartların belirlenmesi	82
mpg-C ₃ N ₄ -PANI-ZnO fotokatalizörü ile yapılan deneyler	92
mpg-CN/PANI/ZnO katalizörü ile yapılan fotokatalitik TC oksidasyon deneyleri	101
mpg-CN/PANI/ZnO katalizörü için optimum şartların belirlenmesi	102
SONUÇLAR.....	110
KAYNAKLAR.....	112
ÖZGEÇMİŞ.....	134

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Atık Su Arıtma Yöntemleri	5
Tablo 2. Farklı Oksidantların Elektrokimyasal Potansiyelleri.....	8
Tablo 3. Fotokatalizörlerin Hazırlanma Yöntemleri.....	30
Tablo 4. Kimyasalların Listesi.....	48
Tablo 5. Kullanılan Yardımcı Cihazlar ve Cam Malzemelerin Listesi	49
Tablo 6. Fotokataliz Deneylerinde İncelenen Çeşitli Parametreler	67
Tablo 7. Sentezlenen Örneklerin Dokusal Özellikleri	76
Tablo 8. 30 Dakika Boyunca TC'nin Fotokatalitik Bozunması Sırasında Tespit Edilen Ara Ürünler.....	80
Tablo 9. SrO-mpg-CN/TiO ₂ Deneyinde Kullanılan Radikal İnhibitörler.....	87
Tablo 10. Sudan Tetrasiklin Giderimi İçin Çeşitli Yöntemlerin ve Katalizörlerin Karşılaştırılması.....	91
Tablo 11. Örneklerin Por Karakteristikleri	97

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Tetrasiklin (TC)'in yapı ve karakterizasyonu	4
Şekil 2. Farklı malzeme türleri	10
Şekil 3. Fotokataliz mekanizması.....	12
Şekil 4. Yarı iletken ara yüzlerin bant hizalanmaları	20
Şekil 5. Z şema fotokatalitik sistemleri	23
Şekil 6. TiO ₂ 'nin anataz, rutil ve brokit kristal fazları	27
Şekil 7. Polianilin'in moleküler yapısı	29
Şekil 8. UV, görünür ve yakın infrared spektrum aralıkları.....	34
Şekil 9. gC ₃ N ₄ fotokatalizörünün varlığında CPN'nin fotokataliz mekanizması	38
Şekil 10. (a) mpg-CN SEM görüntüsü (b) mpg-CN TEM görüntüsü (c) TiO ₂ TEM görüntüsü (d) BiVO ₄ TEM görüntüsü (e) BiVO ₄ /TiO ₂ TEM görüntüsü (f) mpg-CN/BiVO ₄ /TiO ₂ TEM görüntüsü.....	39
Şekil 11. mpg-CN /BiVO ₄ /TiO ₂ etkileşiminin şematik açıklaması	40
Şekil 12. Fe-O-gC ₃ N ₄ nanopartiküllerinin fotokatalitik etkileşim görüntüleri	41
Şekil 13. Thinley ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada fotokataliz mekanizmasının şematik gösterimi.	42
Şekil 14. Saf CuO, saf g-C ₃ N ₄ ve CuO/g-C ₃ N ₄ ikili kompozitinin fotoluminesans spektrumları	43
Şekil 15. Tetrasiklin bozunması için oksijen boşluklarının ve MXene kuantum noktalarının aracılık ettiği BiOBr/MXene/gC ₃ N ₄ 'nin Z-şema heteroyapısı.....	44
Şekil 16. LC-MS analizine dayalı olarak TC'nin potansiyel bozunma yolu	45
Şekil 17. Sentezlenen fotokatalizörlerin FESEM mikrografları (a) C ₃ N ₄ (b) MoO ₃ (c) Ag / C ₃ N ₄ ve (d) ağırlıkça %10 MoO ₃ / Ag / C ₃ N ₄	46
Şekil 18. mpg-CN nanokompozitinin hazırlanmasında izlenen aşamalar.....	50
Şekil 19. ZnONPs sentezinde kullanılan düzenek.....	51
Şekil 20. mpg-CN/PANI/ZnO sentezinin şematik gösterimi	52
Şekil 21. SrO-mpg-CN/TiO ₂ sentezinde kullanılan yöntemi gösteren akış şeması	53
Şekil 22. Taramalı elektron mikroskopunun (SEM) şematik gösterimi.....	54
Şekil 23. Geçirimli elektron mikroskopunun (TEM) şematik gösterimi.....	56
Şekil 24. Singlet ve triplet enerji seviyeleri	63
Şekil 25. Tetrasiklinin maksimum absorbands değerinin belirlenmesi.....	65
Şekil 26. Fotokataliz deneylerinde kullanılan reaktörün şematik gösterimi	66

Şekil 27. Hazırlanan mpg-CN (A) mpg-CN/TiO ₂ nanokompoziti (B), SrO-mpg-CN/TiO ₂ nanokompozit (C) örnekleri için HR-SEM görüntüsü ve Hazırlanan malzemelerin EDS analiz sonuçları (D).....	68
Şekil 28. (A) mpg-CN/TiO ₂ 'nin temsili TEM görüntüsü, (B,C) SrO-mpg-CN/TiO ₂ 'nin farklı büyüklüklerde kaydedilmiş temsili TEM görüntüsü ve (D) SrO-mpg-CN/TiO ₂ nanokompozitinin HR-TEM görüntüsü.....	69
Şekil 29. SrO-mpg-CN nanokompozitinin TEM görüntüleri.....	70
Şekil 30. (A) SrO-mpg-CN@TiO ₂ 'ye ait HAADF-STEM görüntüsü ve ilişkili EDS elementel haritalama görüntüleri.	71
Şekil 31. Kullanılan fotokatalizörlerin XRD desenleri.	73
Şekil 32. (A) SrO-mpg-CN/TiO ₂ nanokompozitlerinin XPS spektrumları, (B) Sr 3d, (C) Ti 2p, (D) O 1s, (E) C 1s ve (F) N 1s çekirdek seviyesi için araştırma spektrumu ve yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.	74
Şekil 33. (a) Kullanılan nanokompozitlerin nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, (b) Bu nanokompozitlere (Şekil içerisindeki tablo) karşılık gelen gözenek dağılımları	76
Şekil 34. (A) UV-Vis difüze reflektans spektrumu, (B) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 'ye karşı $h\nu$ Tauc Grafikleri (C) Kararlı hal fotoluminesans spektrumu , (D) Malzemelerin zamana bağlı PL spektrumları.....	77
Şekil 35. Farklı prosesler yoluyla TC giderimi.	81
Şekil 36. Katalizör konsantrasyonunun etkisi.	83
Şekil 37. İlaç konsantrasyonunun etkisi.	84
Şekil 38. Başlangıç çözelti pH'ının etkisi.....	85
Şekil 39. Radikal inhibitörlerin etkisi.....	87
Şekil 40. TC'nin SrO-mpg-CN/ TiO ₂ ile fotokatalitik bozunmasında muhtemel mekanizma.	89
Şekil 41. Fotokatalitik oksidasyon sırasında TC bozunması için SrO-mpg-CN/TiO ₂ nanokompozitlerinin yeniden kullanılabilirlik testi.	92
Şekil 42. (A) mpg-CN için SEM görüntüsü ve EDS spektrumu (B) mpg-CN/PANI için SEM görüntüsü ve karşılık gelen EDS spektrumu, (C) mpg-CN/PANI/ZnO için SEM görüntüsü ve karşılık gelen EDS spektrumu ve (D) mpg-CN/PANI/ZnO örneği için HRTEM görüntüsü	92
Şekil 43. Hazırlanan katalizörlerin XRD difraktogramı	93

Şekil 44. (A) mpg-CN/PANI/ZnO nanokompozitinin XPS araştırma spektrumu, (B) C 1s , (C) Zn 2p, (D) N 1s, (E) O 1s çekirdek seviyelerine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.	96
Şekil 45. (A) Hazırlanan örneklerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (B) karşılık gelen por-boyut dağılımı	96
Şekil 46. (A) Örneklerin UV–vis DRS spektrumu ve (B) İlgili örneklerin bant boşluğu değerlerinin hesaplanması için $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ değişimi	98
Şekil 47. Hazırlanan örneklerin FTIR spektrumları	99
Şekil 48. Saf mpg-CN, mpg-CN/PANI ve mpg-CN/PANI/ZnO nanokompozitlerinin PL emisyona spektrumları	100
Şekil 49. Farklı prosesler yoluyla TC giderimi	101
Şekil 50. Katalizör konsantrasyonunun etkisi. Deney koşulları.....	102
Şekil 51. Başlangıç TC konsantrasyonunun etkisi. Deney koşulları.....	104
Şekil 52. Farklı pH değerlerinde tetrasiklin türlerinin dağılımı	104
Şekil 53. Başlangıç çözelti pH'ının etkisi. Deney koşulları.	105
Şekil 54. İnhibitörlerin etkisi. Deney koşulları.	107
Şekil 55. Fotokatalitik işlem yoluyla mpg-CN/PANI/ZnO nanokompozitleri üzerinde TC bozunması için önerilen mekanizma.....	108
Şekil 56. Fotokatalitik oksidasyon sırasında TC bozunması için mpg-CN-PANI/ZnO nanokompozitlerinin yeniden kullanılabilirlik testi	109

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A_0	Başlangıç absorbans
A_t	t süre sonra absorbans
BET	Brunauer–Emmett–Teller
c	Işığın vakum ortamındaki hızı
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
CB	İletkenlik bandı
E	Enerji
e^-	Elektron
e^-/h^+	Elektron/boşluk (eksiton)
EDTA	Etilendiamin tetraasetik asit
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
E_g	Bant boşluğu
eV	Elektron volt
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi
g	Gram
GC–MS	Gaz kromatografisi kütle spektrometresi
h^+	Boşluk
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
$h\nu$	Işınının enerjisi
İOP	İleri oksidasyon prosesleri
J	Joule
L	Litre
LC-MS	Sıvı kromatografi-kütle spektrometresi
mHz	Megahertz
mL	Mililitre
ng	Nano gram
nm	Nanometre
N_2	Azot
OAc	Oleyik asit
OAm	Oleyilamin
s	Saniye
T	Sıcaklık
TC	Tetrasiklin

TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
UV–vis DRS	Ultraviyole–görünür dağınık yansıma spektroskopisi
V	Volt
VB	Değerlik bandı
XRD	X–ışınları difraktogramı
XRF	X–ışını floresans
ZPC	Sıfır yük noktası
α	Absorpsiyon katsayısı
λ	Dalga boyu
λ_{max}	Maksimum dalga boyu
μg	Mikrogram



GİRİŞ

Yeryüzündeki biyolojik aktivitelerin devamlılığı için en temel ihtiyaç sudur. Fakat ne yazık ki artan dünya nüfusu, endüstrileşme, kentsel yaşamın tercihi, küresel iklim değişimi, teknolojik gelişmeler gibi faktörler suların kirlenmesine ve doğal su kaynaklarının giderek azalmasına neden olmaktadır. Endüstriyel ve tıbbi atıkların sulara kontrolsüzce boşaltımı uzun yıllardan beri yüzey suları ve yeraltı sularını kirletmektedir. Bu atıksularda dezenfeksiyon yan ürünleri, endokrin bozucu bileşikler, kişisel bakım ürünleri, ilaçlar ve ağır metaller su kirliliğine neden olan başlıca kirleticilerdir. Bu kirleticilerin sulardaki küçük konsantrasyonları bile yüksek toksisitesinden dolayı tüm ekosistem için tehlikelidir (Phong Vo et al. 2019).

Farmasotik Kirleticiler ve Antibiyotikler

İlaçlar artan kullanımı ile beraber son yıllarda önemli su kirleticileri olarak dikkat çekmektedir. Su kaynaklarındaki ilaçların (farmasötikler) varlığı ile ilgili ilk çalışmalar 1970'li yıllarda yapılmıştır (Waleng and Nomngongo 2022). O zamandan beri de, farmasötiklerin su ortamında varlığını gösteren çalışmalara devam edilmektedir (Kim et al. 2007).

İlaç sınıfı içerisinde önemli bir yere sahip olup tıpta ve veterinerlikte mikrobiyal enfeksiyonları tedavi etmek amacıyla kullanılan antibiyotiklerin atık sularda bulunma yüzdeleri her geçen yıl artmaktadır. Antibiyotiklerin kontrolsüz, gereksiz ve yanlış kullanımı bu durumun ana sebeplerindendir. En yaygın antibiyotik tüketim göstergesi olan tanımlanmış günlük dozlarla (DDD's) ile ifade edilen antibiyotik tüketimi, 2000 ile 2015 arasında, %65 artmıştır (21,1–34,8 milyar DDD)(Tang et al. 2022; Zhang et al. 2020). Bu konuda bir önlem alınmazsa 2030 yılına kadar da yıllık büyüme oranlarına göre, toplam tüketimin %202 artarak 128 milyar DDD'ye ulaşacağı bildirilmektedir (Chen et al. 2021; Klein et al. 2018).

Çalışmalar; yüzey sularında, yer altı sularında, atık su girişlerinde, hastane atık sularında çeşitli konsantrasyonlarda antibiyotik kontaminantlarının bulunduğunu bildirmektedir (Wang et al. 2019). İlaç endüstrileri ve hastanelerin kanalizasyon çıkışlarında konsantrasyonlar çok yüksek seviyelere (mg/ml) ulaşırken (Larsson et al. 2007; Li et al. 2008; Gullberg et al. 2011;) yer altı, yer üstü su ortamlarında veya toprakta bu seviye çok daha düşüktür (litre başına nanogram ila mikrogram seviyelerinde) (Kümmerer 2009).

Sulu Çevredeki Antibiyotik Atıklarının Ekolojik Sistem Üzerine Etkileri

Antibiyotiklerin doğal su kaynaklarındaki yüksek konsantrasyonu mikroorganizmaları toksik hale getirip ekolojik dengeyi bozarken düşük konsantrasyonlarına sürekli maruz kalan

bakterilerde antibiyotiklere karşı direnç oluşur ve kazanılan bu direnç gen transferi ile diğer bakterilere aktararak antibiyotik direncinin yaygınlaşmasına neden olur (Jechalke et al. 2014). WHO; antibiyotik direncini, küresel sağlık için tehdit oluşturan büyük bir sorun olarak tanımlamıştır (Tartari et al. 2017). Antibiyotik direnci hakkında 2016 yılında yapılan bir inceleme gerekli önlemler alınmazsa 2050 yılına kadar her yıl 10 milyon kadar insanın hayatını kaybedeceğini bildirmektedir (Bassoum et al. 2019). Bu da şu anki kanser ve şeker hastalığı ölüm oranından daha yüksek bir ölüm oranına karşılık gelmektedir.

Sulu Çevredeki Antibiyotik Atıklarının Ülkeler Bazında Oranı

Dünya Sağlık Örgütü tarafından antibiyotik tüketimine dair yapılan son araştırmaya göre en düşük antibiyotik tüketimi, günde 4,4 DDD/1.000 kişi oranında Burundi'de ve en yüksek antibiyotik tüketimi, günde 64,4 DDD/1.000 kişi oranında Moğolistan'da gerçekleşmiştir. Avrupa bölgesindeki ülkelerde ise medyan tüketim günde 17,9 DDD/1.000 kişi olup, en yüksek antibiyotik tüketen ülke 38,2 DDD/1.000 kişi/gün ile Türkiye ve en düşük antibiyotik tüketen ülke 7,7 DDD/1.000 kişi/gün ile Azerbaycan olmuştur (World Health Organization 2018). Ülkemizin Avrupa'da en düşük antibiyotik tüketen ülkeden yaklaşık beş kat fazla tüketime sahip olması endişe vericidir.

Ülkelerin Antibiyotik Direnç Oranları ve Türkiye'nin Ülkeler Arasındaki Yeri

OECD Sağlık Politikası çalışmaları'nın son raporu, üye ülkeler arasında 2015 yılında en yüksek antimikrobiyal direnç oranlarının yaklaşık %35 ile Türkiye, Kore ve Yunanistan'a ait olup en düşük ülkelere yedi kat daha yüksek olduğunu belirtmiştir (İsler et al. 2019). Bu durum ülkemizde var olan hastane antibiyotik kısıtlama programlarının yetersiz olduğunu göstermektedir. Bu nedenle antibiyotik kullanım oranlarını azaltacak ek önlemler alınmalıdır. Ayrıca sulu ortamda var olan antibiyotik kontaminantlarının çevreci metotlarla en aza indirgenmesi sağlanmalıdır.

Türkiye Atıksularındaki Antibiyotikler

Dünya Sağlık Örgütü'nün 2015 yılı en son araştırma raporuna göre Avrupa Bölgesi'ndeki 46 ülke ve bölgede, farmakolojik alt gruplardan en çok kullanılan antibiyotik çeşitleri yayınlanmıştır. Türkiye'de en çok kullanılan antibiyotiklerin β -laktamlar, penisilinler, karbapenem, sefalosporin, tetrasiklin, sulfonamid, trimetoprim, makrolid ve kinolon gruplarından olduğu bildirilmiştir (World Health Organization 2018).

Bu doktora çalışmasında, veterinerlikte ve tıpta yaygın olarak kullanımının sonucu Türkiye'deki sularda sıklıkla bulunan ve antimikrobiyal direnç gelişimine sebep olduğu tespit

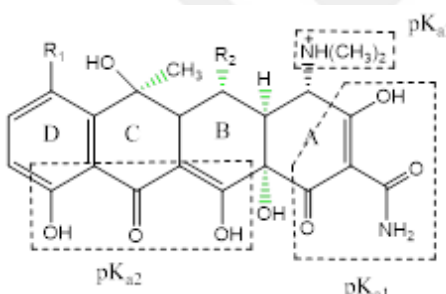
edilmiş tetrasiklin antibiyotiğinin fotokatalitik oksidasyonu çalışılmıştır (Öztürk ve Altınok 2013; Zhu et al. 2013; Topal et al. 2015; Balta 2020).



KURAMSAL TEMELLER

Tetrasiklinler

Tetrasiklin bileşikleri, amino grupları ve fenol halkaları gibi hem elektron açısından fakir hem de elektron açısından zengin parçalara sahip olduğu için üç farklı ayrışma (disiasasyon) sabiti değeri sergiler. Yapısındaki fenolik hidroksil, dimetilamino, asilamino grupları ve keto-enol konjuge çift bağ sistemi, tetrasikline benzersiz özellikler kazandırmaktadır (Balakrishnan et al. 2023). Bu çalışmadaki tetrasiklin bozunmasının sebebi, bu işlevsel ve elektron bakımından zengin grupların sırasıyla hidroksil radikalleri, boşluklar, hidrojen peroksit ve süperoksit radikalleri tarafından yok edilerek parçalanmasıdır.

Kimyasal Yapısı	MA	Molekül Formülü	λ_{max}	CAS Numarası
	480.9 g/mol	$C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$	357 nm	64-75-5

Şekil 1. Tetrasiklin (TC)'in yapı ve karakterizasyonu

Tetrasiklin antibiyotiği, gram pozitif ve negatif mikroorganizmalar ile mikoplazma ve protozoan parazitlerin neden olduğu enfeksiyonlara karşı etkili olan geniş spektrumlu antibiyotiklerden biridir. Ayrıca su ürünleri yetiştiriciliğinde verimi ve üretkenliği artırmak için çiftçiler tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünya çapında tetrasiklin tüketiminin 2030 yılına kadar yaklaşık %30'dan fazla olması beklenmektedir (Sharma et al. 2022).

İnsan ve hayvan vücutları tarafından tam olarak metabolize edilemeyen tetrasiklinin %70-90 kadarının aktif metabolit şeklinde vücuttan atıldığı gösterilmiştir (Nasseri et al. 2017). Ayrıca atık su temizleme üniteleri tarafından arıtılan suda kalan tetrasiklin miktarının diğer antibiyotiklere göre çok daha fazla olduğu ortaya konulmuştur. Örneğin atık su arıtma tesislerinde (WWTP) çeşitli antibiyotiklerin giderimi üzerine yapılan bir çalışmada WWTP, tüm antibiyotiklerin %80'ini giderebilirken, tetrasiklinin sadece %30'unu giderebilmiştir (Watkinson et al. 2007). Bu konuda yapılan bir çok araştırma vardır. Deblonde ve arkadaşları (Deblonde et al. 2011) temizlenmiş atık suda 2.37 mikrogram/litre oranında tetrasiklin

bulunduğunu göstermişlerdir. Mozaz ve arkadaşları (Rodriguez-Mozaz et al. 2015), yedi Avrupa ülkesindeki atık su arıtma tesislerinin nihai atık sularında 17 antibiyotik ve bunların içinde tetrasiklin antibiyotiğini tespit etmişlerdir. Yine Xu ve arkadaşları (J. Xu et al. 2015) Çin'deki atık su arıtma tesislerinin nihai sularında bulunan antibiyotiklerden tetrasiklin antibiyotiği ve onun oluşturduğu antibiyotik direnci üzerine çalışma yapmışlardır.

Tetrasiklinlerin konvansiyonel atık su arıtma teknikleri ile temizlenememesi nedeniyle sulu ortamlardan temizlenebilmesi için çeşitli metotlar kullanılmıştır. Güvenli, etkili ve ucuz bir yöntemin bulunabilmesi amacıyla yapılan bu çalışmalarda membran filtrasyonu ve adsorpsiyon gibi fizikokimyasal metotların yanı sıra elektrokimyasal, fotokimyasal ve fotokatalitik metotlar da kullanılmıştır (Daghrir and Drogui 2013). Fotokatalitik metotlar düşük maliyeti, çevre dostu olması ve etkinliği nedeniyle son yıllarda özellikle üzerinde durulan yöntemler olmaktadır.

Atık Su Arıtımı

Atık su arıtma prosesleri, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üçe ayrılır. (Tablo 1). Bu proseslerin bir arada, sıralı ve eş zamanlı kullanımı, kirleticilerin uzaklaştırılmasında veya indirgenmesinde etkili bir yöntem sağlayabilir, ancak verimlilik, uygulama ve maliyetle ilgili kısıtlamalar, pratik kullanımlarını sınırlayan ana faktörler olarak görülmektedir.

Tablo 1. Atık Su Arıtma Yöntemleri

FİZİKSEL	KİMYASAL	BİYOLOJİK
Adsorpsiyon	Kataliz	Aktif çamur
Koagülasyon	Elektroliz	Havalandırılmalı lagünler
Distilasyon	İyon değişimi	Anaerobik sindirim
Filtrasyon	Nötralizasyon	Flokülasyon
Yüzdürme	Oksidasyon	Mantar tedavisi
Köpük fraksiyonlama	İndirgeme	Damlayan filtreler
Yakma		Stabilizasyon
İyonizasyon radyasyonu		
Membran filtrasyonu		
Ters ozmoz		
Sedimentasyon		
Solvent ekstraksiyonu		

Fiziksel ve biyolojik proseslerin atık su arıtımındaki etkisi

Biyolojik arıtma genelde süt ürünleri ve tarımsal atık su arıtımı gibi sınırlı bir alan için işe yarayan bir teknik iken (Esfahani et al. 2021) diğer arıtma yöntemlerinin de pH limitleri, organik yük değişim aralığı, atık suların fizikokimyasal davranışı vb. gibi dezavantajları vardır (Ameta and Ameta 2018).

Geleneksel atık su arıtma tesislerinin çoğu, ilaçların %100 giderimi için özel bir sisteme sahip değildir (Watkinson et al., 2009). Bu tesislerde fizikokimyasal prosesler (çöktürme vb.) ve biyodegradasyon gibi tekniklerle arıtma yapılmaya çalışılır. Arıtma sistemlerinin çıkışındaki suların bünyesindeki ilaçlar; özellikle sülfanomid, tetrasiklin, makrolidler gibi antibiyotikler, inhibe edici özelliklerinden dolayı biyolojik olarak mikroorganizmalar tarafından parçalanamamaktadır. Ayrıca bunların adsorpsiyon katsayısının düşük olması klasik yöntemlerle arıtılamayarak suya geçmelerine neden olur (Batt et al. 2007). Yüksek kimyasal kararlılıkları sayesinde de yıllarca doğada değişik fazlarda bulunmaya devam ederler (S. Kim et al. 2005).

Atık su arıtımında kimyasal oksidasyon teknikleri

Kimyasal oksidasyon, organik bileşiklerin su ve karbondioksit veya alkol, aldehit, keton ve karboksilik asit gibi kolayca biyolojik olarak parçalanabilen diğer bazı ürünlere oksitlenmesi anlamına gelir ve KMnO_4 , Cl , O_3 , H_2O_2 , O_2 , fenton reaktifi (H_2O_2 ve Fe katalizörü) ve ClO_2 varlığında gerçekleşir. Yaş hava oksidasyonu, katalitik ıslak hava oksidasyonu ve ileri oksidasyon prosesleri (İOP) kimyasal oksidasyonun alt sınıflarıdır (Kumar Gupta et al. 2012). Daha küçük kirletici içeriğine sahip atık sularda ($\text{KOI} \leq 5.0$ g/l) İOP kullanılırken daha yoğun kirletici içeriğine sahip atık sularda, çok miktarda pahalı reaktantın kullanımı gerektiğinden, yaş hava oksidasyonu ve katalitik ıslak hava oksidasyonu kullanılır (Andreozzi et al. 1999).

Gelişmiş ülkeler, kirletici olarak ilaçları ayrı bir kategoride sınıflandırmakta ve çevre dostu alternatif ileri arıtma sistemleri kullanmaktadır. Bunların arasında oksidatif prosesler, hem biyolojik proseslerle arıtılamayan hem de aktif karbon veya membranlarla reddedilen atıksulardaki organik bileşenlerin indirgenerek parçalanması için kullanılabilir.

İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

İOP, ilk olarak Glaze ve arkadaşları tarafından "atık suların saflaştırmasını sağlamak için yeterli miktarda hidroksil radikallerinin üretimini içeren ortam sıcaklığına yakın ve basınçlı su arıtma işlemleri" olarak tanımlanmıştır (Glaze et al. 2008). Bir başka tanıma göre de İOP, organik bileşikler oksitlemek ve sudaki kirletici seviyelerini izin verilen toksik seviye

sınırlarına getirmek için oksidasyon potansiyeli yaklaşık 2,8 eV olan güçlü ve oldukça reaktif serbest hidroksil radikalının (OH $\cdot$) yerinde üretilmesine dayanan proseslerdir (Miklos et al. 2018). Bu prosesler, toksik kirleticilerin zararsız bileşenlere dönüştürülerek uzaklaştırılması veya dirençli kirleticilerin daha sonra geleneksel biyolojik yöntemlerle arıtılabilen biyolojik olarak parçalanabilir bileşiklere dönüştürülmesi için ön arıtma olarak kullanılmaktadır (J. L. Wang et al. 2012).

İOP, serbest radikallerin etkisiyle biyolojik olarak parçalanamayan ve inatçı bileşiklerin verimli ve hızlı bir şekilde bozunması ile sonuçlanan bir dizi oksidasyon serisidir. Bu radikallerin en önemlisi hidroksil radikali olmak üzere diğerleri süperoksit anyon radikali, hidrojen peroksit, hidroperoksil radikali ve singlet oksijen gibi reaktif oksijen türleridir. Hidroksil radikali, inatçı moleküller (ilaçlar gibi) dahil olmak üzere organik kirleticilerin çoğunu çok hızlı bir şekilde etkileyerek toksik bileşikleri zararsız CO $_2$ ve inorganik bileşiklere dönüştürür. Bu nedenle de ileri oksidasyon prosesleri (İOP'ler), yeşil ve sürdürülebilir teknoloji olarak kabul edilmiştir (D. Li et al. 2008; Dong et al. 2019).

İleri oksidasyon tekniklerinin her biri, farklı reaksiyon sistemlerine sahip olmasına rağmen sonuç olarak temel amaç hidroksil radikalini oluşturmaktır (Gautam et al. 2019).

Hidroksil radikalini bu kadar etkin yapan faktörler:

- Seçici olmaması
- Güçlü yükseltgeyici potansiyele sahip olması
- Reaktif olması (Hız sabiti $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aralığındadır.)
- Oluşturduğu oksidasyon ürünlerinin zararsız olması
- Reaksiyon sırasında (yerinde) oluşmasıdır (García-Montano et al. 2008)

Farklı oksidasyon süreçlerinde yaygın olarak kullanılan farklı oksidantlar ve bunların elektrokimyasal potansiyelleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Farklı Oksidantların Elektrokimyasal Potansiyelleri

Oksidant	Elektrokimyasal Oksidasyon Potansiyeli (V)
Florin	3.05
Hidroksil radikali	2.80
Atomik oksijen	2.43
Ozon	2.07
Persülfat	2.0
Perbromat	1.84
Hidrojen peroksit	1.77
Perhidroksil radikali	1.71
Hipoklorit	1.50
Bromat	1.49
Klor	1.35
Dikromat	1.32
Klorin dioksit	1.26
Permanganat	1.23
Moleküler oksijen	1.22
Perklorat	1.21
Brom	1.08
İyot	0.53

Tablo 2 fotokatalizde etkin rol oynayan hidroksil radikalının, florin hariç diğer tüm radikallerden daha etkin bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Bu radikal suda çözünmüş kirleticilerle bir dizi oksidasyon reaksiyonuna girer ve bunları zararsız CO₂, H₂O ve inorganik iyonlara dönüştürür. Bunları tamamen mineralize ederek ikincil bir atık oluşumuna sebep olmaz.

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), UV veya görünür ışık gibi bir ışık kaynağı etkileşimi ile çalışılıp çalışılmamasına göre ikiye ayrılabilir (Ameta and Ameta 2018).

1. Fotokimyasal İOP
 - Fotoliz (UV/H₂O₂)
 - Fotokataliz (Işık/Katalizör)
 - Foto Fenton (Güneş ışığı/Fenton)
2. Fotokimyasal olmayan İOP
 - Mikrodalga/H₂O₂
 - Sonoliz (Ultrases ışınlaması)

- Elektroliz (elektrotlar/akım)
- Ozon (O₃)
- Fenton (Fe⁺²/H₂O₂)

İleri oksidasyon proseslerinin; kirleticinin tamamen mineralleşmesi, radikallerin seçici olmaması, kolay olması, in situ uygulamalarda kullanılabilmesi ve kurulum maliyetlerinin düşük olması gibi avantajları vardır. Fakat bununla birlikte gereken kimyasallar ve enerji girdisi nedeniyle yüksek işletme maliyetleri olması da dezavantajlarıdır (Anjaneyulu et al. 2005). Bu nedenle çeşitli İOP proseslerinin biyolojik arıtma prosesleriyle kombine olarak kullanılması, yerine ve şartlara göre uygun İOP'lerin seçilmesi hem maliyetleri düşürür hem de daha etkin bir arıtma yapılmasını sağlar (Gogate 2008). Örneğin su kıtlığının yaşandığı bölgelerde güneşli gün sayısının ve güneş yoğunluğunun fazlalığı dikkate alınırsa enerji kaynağı olarak güneş ışığının ve güneşten yayılarak yeryüzüne ulaşabilen UVA ve UVB ışınlarının kullanıldığı fotokimyasal proseslerin tercih edilmesi enerji girdisini düşürerek maliyetleri azaltır. Türkiye coğrafi konumu sebebiyle güneşli gün sayısının yüksek olduğu bir ülke olup bu açıdan avantaj sahibidir.

Fotoliz (UV/H₂O₂)

İşlem H₂O₂ eklenmiş kirletici çözeltinin dalga boyu 190 nm'den küçük UV ışığı ile ışınlanması ile gerçekleştirilir. Böylece (1.1) denklemine göre sudaki kirleticiyi parçalayabilen güçlü OH[•] radikalleri oluşur. Oluşan bu radikaller, hidrojen atomunu çıkararak veya çift bağlara ekleyerek oksidasyon için organik bileşikler aktive eder (Catalkaya and Kargi 2007). H₂O₂' nin konsantrasyonu önemlidir. H₂O₂, başlangıçta güçlü OH[•] radikal oluşumu açısından pozitif etki yaratırken belli bir konsantrasyon artışından sonra radikal yakalayıcı olarak davranır ve daha az reaktif türler oluşturarak etkinliği düşürür.



Fotokataliz (Işık/Katalizör)

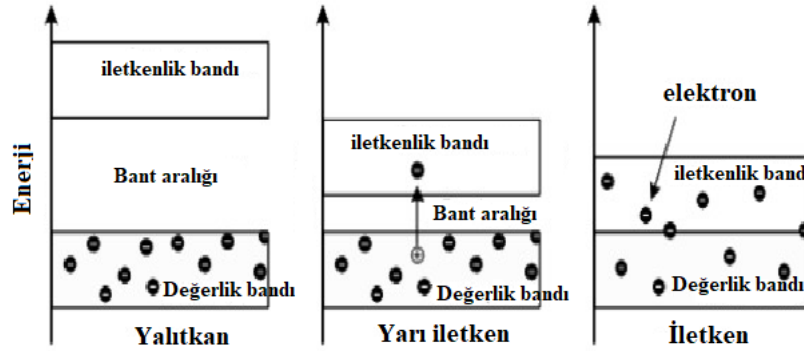
Fotokataliz atık sudaki organik kirleticilerin parçalanması, hidrojen üretimi, havanın saflaştırılması ve antibakteriyel aktiviteler gibi çeşitli alanlarda kullanılabilen bir prosestir. Düşük maliyeti, yüksek verimliliği, enerji ve çevre dostu uygulamalarda kullanılması, reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlerin zararsız olması diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında fotokatalizi daha önemli hale getirmektedir (Saravanan et al. 2017).

Hassani ve ark. da (Hassani et al. 2018) İOP'ler arasında, yarı iletken malzemelere dayalı fotokatalitik işlemlerin, kontamine sularda farmasötiklerin, boyaların ve diğer tehlikeli organik

bileşiklerin giderilmesi için oldukça verimli ve uygun bir yöntem olduğunu yaptıkları birçok çalışma ile göstermişlerdir.

Fotokatalizin doğru bir şekilde anlaşılabilmesi için öncelikle bant boşluğu ve fermi kavramları tanımlanmalıdır.

Bant Boşluğu (E_g): Her katının çeşitli elektriksel özelliklerden sorumlu olan, kendine özgü spesifik bir enerji bandı yapısı vardır. Değerlik bandının üstü (HOMO) ile iletkenlik bandının altı (LUMO) arasındaki enerji farkı, bant aralığı (E_g) olarak tanımlanır (Motooka and Uda 2015). Elektronlar belirli bir minimum enerji varlığında bir banttan diğerine atlayabilir. Bu gerekli enerji, katı malzemenin içsel bir özelliğidir ve ısı ya da ışık yoluyla kazanılır. Bant aralığı temelinde, malzemeler üç temel kategoriye ayrılır (Ameta et al. 2018). Bunlar sırasıyla yalıtkanlar, iletkenler ve yarı iletkenlerdir (Şekil 2).



Şekil 2. Farklı malzeme türleri

Farklı malzeme türlerinin yaklaşık bant aralıkları şöyle ifade edilebilir:(Shang et al., n.d.)

- metal veya iletken bant aralığı $< 1,0$ eV
- yarı iletken bant aralığı $1,5-3,0$ eV
- yalıtkan bant aralığı $> 5,0$ eV

Büyük bant boşluklarına sahip maddeler genellikle yalıtkandır, daha küçük bant boşluklarına sahip olanlar yarı iletkenlerdir, iletkenler ise ya çok küçük bant boşluklarına sahiptir ya da hiç bant boşlukları yoktur. Çünkü değerlik ve iletkenlik bantları sürekli bir bant yapısı oluşturmak için üst üste binerler.

Fermi Seviyesi: Ünlü fizikçi Enrico Fermi tarafından ortaya atılan bu kavram elektronla dolu olma olasılığının %50'ye denk geldiği enerji seviyesi olarak tanımlanır. Dolayısıyla fotouyarılmış katkısız bir yarı iletkende elektron ve boşluk sayıları eşit olduğu için fermi seviyesi bant boşluğunun tam ortasına denk gelir. n veya p tipi yarı iletkenlerde ise elektron

yoğunluğu değiştiği için fermi seviyesi sırasıyla iletkenlik bandına ve değerlik bandına doğru kayar. Fermi seviyesi heteroeklem fotokatalizörlerde yük akışının yönünü gösterdiği için önemlidir. Yük termodinamik olarak yüksek fermi seviyesine sahip yarı iletkeniden düşük fermi seviyesine sahip yarı iletkene doğru akar (Janzen, A.F 1979). Sonuç olarak fermi seviyelerinin eşitlenmesiyle gerçekleşen bant bükülmesi yük akış yolunun da bir göstergesidir (Pahi et al. 2023).

Fotokataliz homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılabilir. Bu ayrım fotokatalizörün ve ortamın fazına göre yapılmıştır.

Homojen ve Heterojen Fotokataliz

Fotokatalizör ve reaksiyon ortamı aynı fazda ise buna homojen fotokataliz, aynı fazda değilse heterojen fotokataliz denir. Yani homojen fotokatalizde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken heterojen fotokatalizde reaksiyon fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir. Heterojen fotokatalizde tepkimeler yüzeyde gerçekleştiği için suyun fotokatalizör yüzeyindeki adsorpsiyonu önemlidir.

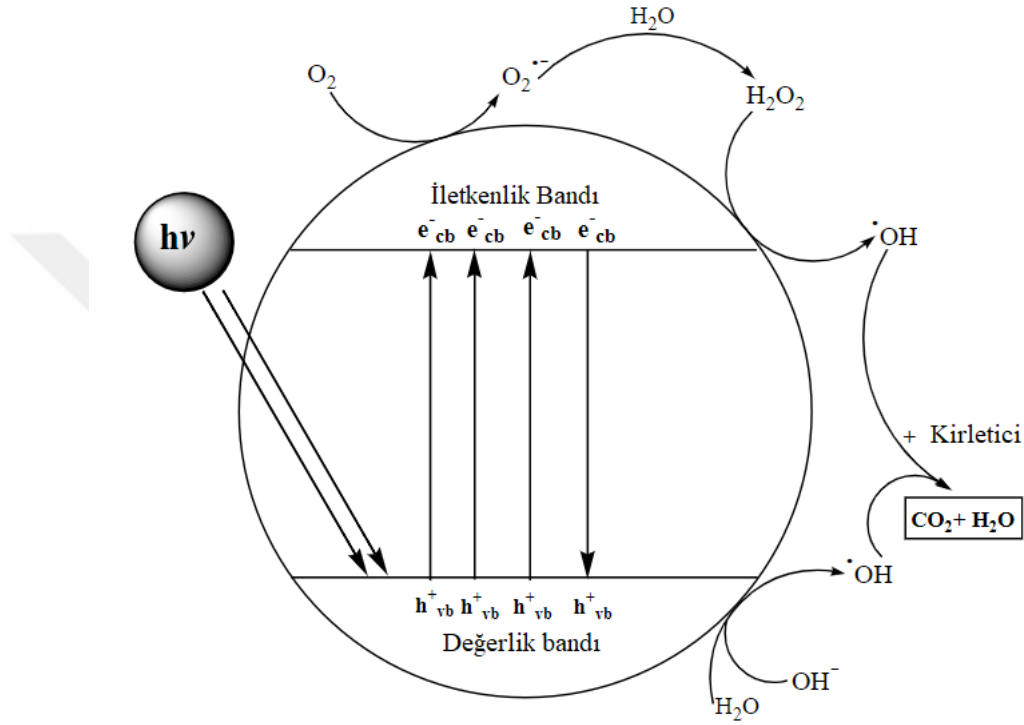
Heterojen fotokatalizde katalizör malzemesi uygulamadan sonra kolayca ayrılabileninden, fotokatalitik su arıtımı için en sık kullanılan tekniktir. Homojen fotokatalizde ise, kullanılan katalizörün ayrılması zor bir iştir (Baruah et al. 2019).

Fotokatalitik sürecin başlangıcı



Fotokatalitik reaksiyonlar, fotokatalizörün bant boşluğu enerjisine (E_g) eşit veya daha yüksek enerjiye sahip bir fotonun absorpsiyonu ile başlar. Uygun dalga boyundaki ışığın soğurulması değerlik bandındaki elektronların uyarılmasına neden olur (Ameta et al. 2018). Uyarılmış elektronlar fotokatalizörün değerlik bandından (VB) iletkenlik bandına (CB) doğru hareket ederler. Değerlik bandından yükselen elektronların yerinde ise pozitif yüklü boşluklar oluşur. Yani elektron-boşluk çiftleri oluşarak yük ayrımı gerçekleşir. Daha sonra bu yük ayrımından dolayı fotokatalizörün yüzeyinde bir takım redoks reaksiyonları gerçekleşir. Uyarılmış elektronlar indirgeyici, elektronların ayrılması ile oluşan boşluklar ise yükseltgeyici olarak davranır. Burada boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Boşluklar ve elektronlar karşılaştırılacak olursa boşlukların yükseltgeme potansiyeli elektronların indirgeme potansiyelinden yüksektir. Bu nedenle yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ilk önce boşluklarla etkileşime girer. İletkenlik bandında bulunan uyarılmış elektronlar oksijen ile

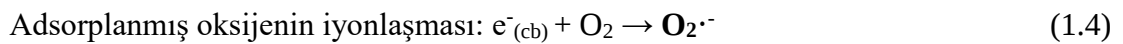
süperoksit veya hidroperoksil radikallerini oluşturmak üzere reaksiyona girer. Bu reaktif oksijen radikalleri su içerisindeki kirleticilerin su ve karbondioksit indirgenmesi için kullanılır. Süperoksit radikalleri aynı zamanda sekonder indirgenme basamaklarında da kullanılabilir. Bu reaksiyon gerçekleştiği esnada değerlik bandındaki pozitif boşluklara ortamda var olan H₂O molekülleri girer ve suyun oksidasyonu meydana gelir. Bu reaksiyon hidroksil radikalleri ve hidrojen iyonunu üretir. Kirleticiler ile reaksiyona giren hidroksil radikali H₂O ve CO₂ oluşturur (Carp et al. 2004; Byrne et al. 2018).



Şekil 3. Fotokataliz mekanizması (Daneshvar et al. 2004)

Şekil 3'e göre önce foton absorpsiyonu ile fotokatalizörün yüzeyinde e⁻/h⁺ çiftleri (eksiton) oluşur. Daha sonra değerlik (VB) ve iletkenlik bandında (CB) radikal oluşum reaksiyonları (redoks) gerçekleşir. Değerlik bandındaki pozitif yüklü boşluklar, fotokatalizörün yüzeyine adsorplanmış suyu oksitler ve •OH radikallerini üretir. İletkenlik bant elektronları, fotokatalizör parçacıkları üzerine adsorplanmış oksijeni (O₂) yakalar. İletkenlik bant elektronları ve O₂, süperoksit anyon radikali (O₂•⁻) oluşturmak üzere birbirleriyle reaksiyona girer. Daha sonra süperoksit anyon radikalleri sudan gelen H⁺ ile reaksiyona girer ve hidroperoksil (OOH•) radikalleri ile hidrojen peroksiti (H₂O₂) üretir (Ameta et al. 2018).

Fotokataliz sürecindeki indirgeyici reaksiyonlar (iletkenlik bandı)



(Süperoksit oluşumu)



Bu aşamada oluşan hidroperoksil radikalleri ($\text{HO}_2^{\cdot}$), foto uyarılma sonucu oluşan boşlukların yaşam ömrünü iki kat artırır.



Fotokataliz sürecindeki oksidatif reaksiyonlar (Değerlik bandı)



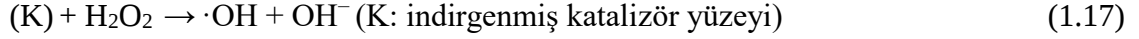
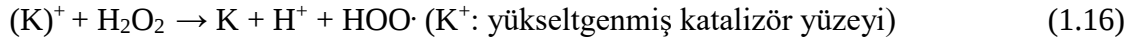
Yukarıdaki reaksiyonlardan görülebileceği gibi hem indirgenme hemde yükseltgenme reaksiyonları sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır. Hidroksil radikali $E_0 = +3.06 \text{ V}$ redoks potansiyeli ile en güçlü radikaldır ve seçici değildir (Daneshvar et al. 2004).

Fotokatalizde oluşan H_2O_2 'nin muhtemel reaksiyon şemaları

Literatüre bakıldığında çeşitli H_2O_2 reaksiyon şemaları aşağıdaki gibi gösterilebilir (Kılıç et al. 2021) (Z. Chen et al. 2023):

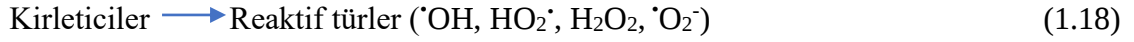


Yukarıda H_2O_2 'nin reaksiyon şemalarına bakıldığı zaman en önemli kısmın, organik moleküllerle reaksiyona girmek için kullanılabilen H_2O_2 'nin fotolizinden hidroksil radikallerinin üretilmesi olduğu açıktır. Burada H_2O_2 daha çok iletkenlik bandındaki elektronlar için elektron tutucu görevi yapar. H_2O_2 elektron yakalarken üretilen OH^- ise değerlik bandındaki (VB) boşluklarla reaksiyona girerek elektron ve boşlukların tekrar birleşmesini geciktirir. Fotolize ek olarak H_2O_2 hem oksitlenmiş hem de indirgenmiş katalizör yüzeyi ile reaksiyona girer ve hem katalizör hem de H_2O_2 aynı anda redoks reaksiyonlarına katılır.

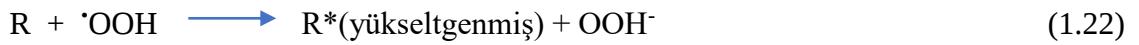
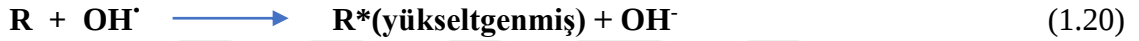


Bu reaksiyonlar sırasında çok miktarda hidroksil radikali ve iyonu üretilir. Bunlar da hem elektron boşluk tutucu olarak görev yaparken hem de organik moleküllerle reaksiyona girer.

Oluşan aktif türlerle kirleticilerin reaksiyonları



Reaksiyonlar sırasında oluşan aktif türlerden süperoksit anyon radikalleri ($\cdot O_2^-$), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve hidroperoksil radikalleri ($HOO\cdot$) direk organik molekülleri oksitlemek için de kullanılabilir fakat bir hidroksil radikali kadar güçlü bir oksitleyici değildir.



Eksiton rekombinasyonu

Yüzeydeki uyarılmış elektronlarla etkileşime girerek yük ayrımını devam ettirecek yeterli elektron inhibitörü yoksa üretilen yük taşıyıcı yeniden birleşir ve ısı şeklinde enerji salar.

Bu çalışmada heterojen fotokataliz işlemi sırasında üretilen reaktif oksijen türlerinin belirli bölgelere saldırısı, tetrasiklin bileşiklerinin bozunmasını sağlar. Tetrasiklin bozunması; oldukça işlevsel ve elektron bakımından zengin olan çift bağın, fenolik grupların ve amino gruplarının, hidroksil radikalleri, boşluklar, hidrojen peroksit ve süperoksit radikalleri tarafından yok edilerek parçalanmasından oluşur. (Balakrishnan et al. 2023).

Solar Foto Fenton Prosesi (Güneş ışığı/Fenton)

Bu proste hidrojen peroksit ve UV radyasyonu Fe^{+2} ile kombine edilir. Klasik fenton yöntemine ve fotolize oranla daha fazla radikal oluştuğu için organik kirleticilerin bozunma verimi artar (Pignatello et al. 2006).





(Kavitha and Palanivelu 2005)

Mikrodalga/H₂O₂ (MW/H)

Mikrodalga destekli oksidanlar kullanılarak radikal üretimine dayanan bir prosestir. Mikro dalga foton enerjisi yaklaşık 0,0015 eV'dir. Bu değer kimyasal bağların kırılmasında yetersiz olduğu için tek başına mikrodalga sistemleri bir kimyasal oksidasyon işleminde kullanılamaz. Mikrodalga ışınımı ile gerçekleştirilen bu proseste, aşırı ısınma, sıcak noktalar ve radyasyonun polar maddeler tarafından seçici absorpsiyonu gibi termal ve termal olmayan etkiler öne çıkmaktadır. Mikrodalğanın kimyasal reaksiyonlarda geleneksel ısıtmaya (CH) alternatif olarak endüstriyel kullanımı, esas olarak reaksiyon süresini önemli ölçüde azaltmıştır(Y. Wang et al., 2009).Bu nedenle mikrodalga genellikle katalizörlerle birlikte İOP'lere yardımcı unsur olarak reaksiyon hızını artırmada ve bu sayede kimyasal oksidasyonların maliyetlerini düşürmede kullanılır. H₂O₂'nin oksidan olarak seçilme sebebi ise radikal üretimi için güçlü bir kaynak ve çevre dostu bir madde olmasıdır (Asgari et al. 2014; Chavoshani et al. 2020).

Sonoliz (Ultrases ışınlaması)

Herhangi bir kimyasal eklenmeden veya üretmeden sudaki inatçı organik bileşikler mineralize etmek için kullanılabilen en yeni ileri oksidasyon tekniklerinden biridir. Bu nedenle atıksuları temizlemede “yeşil” bir yöntem olarak kabul edilir. Bu yöntemde suyun pirolizi yoluyla OH radikalleri üretmek için 20KHz-500 MHz aralığındaki insan kulağının duyamayacağı yüksek frekanslı ses dalgaları (ultrason) kullanılır(Khare et al. 2021; B. Yadav et al. 2020). Sonoliz bir sıvıda çok küçük zaman aralıklarında küçük akustik kaviteasyon kabarcıklarının oluşmasına, büyümesine ve patlamalı olarak çökmesine dayanır (Aoudj et al. 2019). Kaviteasyonun çökmesi, 500 atm den daha yüksek bir basınçta ve kaviteasyon balonunda yaklaşık 5200 K'e varan yüksek sıcaklıkta ve 1900 K çözelti-kaviteasyon kabarcığı arasındaki arayüzey bölgesinde yerel sıcak noktaların (hot point) oluşmasına neden olur. Bu koşullar

altında, kirleticiler boşluk veya kavitasyon-sıvı arayüzü içinde termal olarak bozunabilir. Ayrıca su ultrason dalgaları ile serbest radikallere ayrışır ve H_2O_2 katılmadan oksidan olarak oluşur. Böylece serbest radikaller (OH radikalleri) ara yüzey bölgesindeki veya yığın çözeltideki kirleticileri indirgemektedir. Bu indirgeme olayı çökmekte olan bir kavitasyon kabarcığı içinde ve/veya kavitasyon kabarcığını çevreleyen bölge içinde (sıcaklığın hala sabit olduğu yerde) gerçekleşir (Ali et al. 2014; Enomoto and Okitsu 2015; Labrada et al. 2015).

Elektroliz (elektrotlar/akım)

Elektrokimyasal oksidasyon şeklinde de adlandırılan bu yöntem özellikle endüstriyel atıkların sudan temizlenmesi için kullanılan bir ileri oksidasyon tekniğidir (Sirés et al. 2014).

Bir güç kaynağına bağlı anot ve katot olarak çalışan iki elektrottan ibarettir. Uygun elektrolit varlığında sisteme bir enerji girişi (akım) sağlanır. Daha sonra elektronların etkisiyle güçlü oksitleyici türler oluşur ve organik kirleticileri parçalar. Organik bileşikler zararsız ara ürünlere, CO_2 ve H_2O ya dönüşür. Sisteme dışarıdan bir kimyasal eklenme durumu olmayıp “yeşil” tekniklerden biri olarak kabul edilir (Särkkä et al. 2015).

Ozon (O_3)

H_2O_2 den daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ozon (O_3) tabanlı prosesler su ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan tekniklerdir (Ikehata and Li 2018). O_2 molekülleri, bir enerji kaynağı tarafından oksijen atomlarına ayrıştıktan sonra bir oksijen molekülü ile çarpışırsa O_3 (Ozon) oluşur. Ozon tek başına kullanıldığında seçicilik, zararlı kalıcı ara ürünler oluşturma, ozonun yarı ömrü az olduğu için oksidasyon işleminin tamamlanamaması, işlemin zor olması, yüksek enerji ihtiyacı gibi çeşitli dezavantajlar yarattığı için katalitik ozonlama gibi genellikle ozon tabanlı farklı prosesler şeklinde kullanılır (Chavoshani et al. 2020; Linden and Mohseni 2014). Ozonda bir dizi işlem sonucu oluşan OH radikalleri kirleticilerin bertaraf edilmesinde kullanılır. Burada ozon, hidroksil radikallerinin oluşumu için temel kaynaktır (Martín-Pozo et al. 2022).

Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2)

İlk kez 1894'te Fenton tarafından Fe^{+2} tuzu ile H_2O_2 arasındaki reaksiyon sonucu OH radikallerinin oluşumu olarak tanımlanmıştır. Burada oluşan hidroksil radikalleri çözeltideki organik kirleticilerin oksidasyonu için seçici olmayan bir şekilde kullanılır (Utset et al. 2000).

Fotokatalitik materyaller

Fotokatalizörler

Işığın soğuran ve kimyasal reaksiyonlar için katalizör görevi gören substratlara fotokatalizör denir. Tüm fotokatalizörler temel olarak yarı iletkenlerdir. Fotokatalizörler; zehirli boya, buğu önleme, enerjinin korunması ve depolanması, hidrojen ve hidrokarbon yakıtları gibi güneş yakıtlarının üretimi, koku giderme, sterilizasyon, kendi kendini temizleme, hava temizleme, atık su arıtımı (çeşitli kirleticilerin ayrıştırılması için güneş enerjisini doğrudan kullanma) vb. proseslerde kullanılır (Ameta et al. 2018).

Fotokatalizör seçilirken dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır:

- 1) Fotokatalizör öncelikle görünür bölgenin ikinci öncelik olarak da UV bölgenin büyük kısmını absorbe edebilecek uygun bant boşluğuna sahip olmalıdır. Çünkü Güneş dünyamıza yaklaşık %5 UV ışını, %43 görünür bölge ışını, %52 infrared ışını gönderir.
- 2) Kendi gibi başka yarı iletkenlerle kombine edilip kullanılacaksa her bir yarı iletkenin CB ve VB potansiyelleri önceden teorik olarak hesaplanmalıdır. Sonra bu yarı iletkenler arasında termodinamik olarak yük aktarımı gerçekleşip gerçekleşmeyeceği değerlendirilmelidir.
- 3) Yük aktarımının geçiş yönünü belirleyebilmek için gerekirse fermi seviyeleri belirlenmeli, bant bükülmeleri çizilmelidir.
- 4) Eğer kullanılması düşünülen fotokatalizörler bu şartları sağlamıyorsa ya kullanılacak fotokatalizörler değiştirilmeli ya da modifiye edilmelidir.

Fotokatalizörlerin modifiye edilmesi ile bant yapısı ayarlanarak daha etkili fotokatalizörler üretilebilir. Ayrıca modifikasyon elektron-boşluk çiftlerinin daha uzun süre ayrılmasını sağlayıp elektron-boşluk rekombinasyonlarını engellemeye de yardımcı olur.

İşte fotokatalizörlerin yukarıda bahsedildiği gibi proseslerde verimli bir şekilde kullanılabilmesi için elektron-boşluk çiftlerinin daha uzun süre ayrılmasını sağlayıp rekombinasyonlarını engelleyecek çeşitli stratejiler önerilmiştir (Low et al. 2017). Bu stratejiler, sadece UV bölgede ışık soğurabilen ve geniş bant aralığına sahip fotokatalizörlerin modifiye edilerek görünür spektrum aralığında ışığı soğurmasını sağlayabilmektedir. Böylece doğal enerji kaynağı olan güneş kullanılarak hem enerji tasarrufu sağlanmış hem de daha çevreci bir yaklaşım elde edilmiş olur (G. Xie et al. 2013). Çünkü güneş spektrumu UV ışığın yalnızca yaklaşık % 4'ünü içerir.

Metal veya ametal ile katkılama (doping), metal ve ametalle birlikte katkılama (codoping) ve kompozit fotokatalizör oluşturma (heteroeklem fotokatalizörler) bu stratejilerin en önemlilerindendir.

Metal veya ametal ile katkılama (Doping)

Saf halde bulunan fotokatalizöre metal veya ametal katılanması ile yarı iletkenin bant boşluğunu azaltıp görünür bölgede foto uyarılma sağlanmasına katkıda bulunan bir tekniktir. Bae ve arkadaşları da katkılamayı, fotokatalitik yarı iletkene bir elektron-boşluk çiftinin sokulmasını içeren bant aralığı mühendisliğinin bir parçası olarak tanımlamıştır. Co, Cr, Fe, Ni, Cu gibi metallerle katkılama iletkenlik bandının altında yeni bir bant oluştururken; F, Si, S, Cl, N, Br, I gibi ametallerle katkılama değerlik bandının üstünde yeni bir bant oluşturarak bant boşluğunun daralmasını sağlar (Q. Zhang et al. 2011). Fotokatalizörlerin yapısına birden çok ögenin dahil edilmesi, tek ögeli katkılamaya kıyasla farklı doğal sınırlamaların üstesinden gelmek için daha avantajlıdır. Ahmad ve ark. (Ahmad et al. 2023) fotokatalizörler çerçevesinde ortak katkılı elemanların rolünü “Bir eleman, fotokatalizörün bant yapısını hareket ettirirken, diğeri ikame edilmiş elementin fotokatalizörün çerçevesine girmesini teşvik eder veya telafi eder” şeklinde açıklamıştır.

Yarı iletken fotokatalizörler katkılama yapılmasına ve katkılamanın çeşidine göre iki sınıfa ayrılabilir: Bunlar içsel ve dışsal (p veya n tipi) fotokatalizörlerdir.

İçsel fotokatalizörler (Katkısız fotokatalizörler)

Herhangi bir katkı maddesi türü katılmamış saf bir yarı iletkenidir. Bu nedenle etkili bir fotokatalizör olması malzemenin özelliğine bağlıdır. İçsel yarı iletkenlerde, uyarılmış elektronların ve boşlukların sayısı birbirine eşittir ($n = p$). Örnek olarak Si, Ge, GeAs örnek verilebilir. Bu tip katalizörlerde fermi seviyesi bant boşluğunun tam ortasındadır.

Dışsal fotokatalizörler

İçsel yarı iletkenlere safsızlıkların eklenmesiyle oluşturulur. Bu işleme doping (katkılama) denir. Kristal kafes yapısına safsızlık eklenmesi, yük sayısını artırır. Elektron veya boşluğun yoğunluğu, safsızlıkların ilavesiyle değiştirilebilir. Yarı iletken yapıya katkılama yapıldığı zaman (safsızlık ilavesi) elektron yoğunluğu artıyorsa bu yarı iletkenler n tipi (negatif anlamında), boşluk yoğunluğu artıyorsa bu yarı iletkenler p tipidir (pozitif kısaltması ile). TiO_2 , ZnO, CdS, SnO_2 , ve WO_3 n tipi fotokatalizörlere; PbS, Cu_2O , Co_3O_4 ve NiO p-tipi fotokatalizörlere örnek olarak verilebilir (Y. Gao et al. 2020). n tipi yarı iletkenlerde elektron

yoğunluğu arttığı için fermi seviyesi iletkenlik bandına doğru kayarken p tipi yarı iletkenlerden elektron yoğunluğu azaldığı için fermi seviyesi değerlik bandına doğru kayar.

Metal ve ametalle birlikte katkılama (Codoping)

Yarı iletkenin hem anyon hem de katyon bölgelerine birlikte katkılamadır. Co-doping olarak adlandırılan iki tür atomlu doping yarı iletkenler, tek elemente kıyasla daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterir. Çünkü bu durum daha düşük kararsızlık, daha yavaş yük taşıma hareketi ve bunun sonucu olarak daha düşük elektron-boşluk çifti rekombinasyonu sağlar (Moradi et al. 2021). Ayrıca güneş spektrumunun daha büyük bir kısmından yararlanmak için fotokatalitik malzemelerin adsorpsiyon eşiğini görünür bölgeye kaydırır (Chiarello and Selli 2014). Guo ve arkadaşlarının (Z. Guo et al. 2014) yaptığı çalışma da ortak katkılamanın bant aralığını tek katkılamaya göre daha fazla düşürdüğünü doğrulamaktadır.

Kompozit fotokatalizör oluşturma (Heteroeklem fotokatalizörler)

Yarı iletken fotokatalizörlerde fotojenlenmiş elektron-boşluk çiftlerini verimli bir şekilde ayırıp elektron boşluk rekombinasyon hızını azaltacak ve yarı iletkenleri spektrumun görünür bölgesinde ışığa duyarlı hale getirecek yöntemlerden bir tanesi de farklı fotokatalizörleri bir arada kombine edip kullanmaktır. Son zamanlarda oldukça ilgi gören bir yaklaşımdır. İlk olarak 1979'da Bard ve arkadaşları (Bard 1979) tarafından yeşil bitkilerin fotosentezinden ilham alınarak geliştirilmiştir.

Heteroeklem, farklı bant yapısına sahip iki yarı iletken arasındaki ara yüz olarak tanımlanır. Bu ara yüz birinci fotokatalizör tarafından adsorbe edilen enerjinin ikinci fotokatalizöre aktarıldığı anlamına gelir ve bu durum çeşitli bant hizalama modellerini oluşturur (Byrne et al. 2018; Low et al. 2017). Bir yarı iletken bağlantısında yüklerin nasıl hareket edeceği, arayüzdeki enerji bant yapılarının hizalanmasına bağlıdır. Yarı iletken ara yüzler üç tip bant hizalaması ile karakterize edilebilir (Şekil 4).

Tip 1 (Çapraz boşluk tipi) (Straddling gap)

Tip 1 heteroyapılarda bir yarı iletkenin bant aralığı tamamen diğ erinin bant aralığında bulunur. Şekil 4'ten de görüldüğü gibi yarı iletken X'in iletkenlik bandı (CB) yarı iletken Y'nin iletkenlik bandından daha yüksek, değerlik bandı (VB) ise yarı iletken Y'nin değerlik bandından daha düşüktür. Bu durum, ışık ışıması altında, elektronların ve boşlukların sırasıyla yarı iletken Y'nin CB ve VB seviyelerinde birikmesine sebep olacaktır. Ancak hem elektronlar hem de boşluklar aynı yarı iletken üzerinde biriktiğ inden, elektron-boşluk çiftleri, etkili bir şekilde ayrılamaz. Ayrıca, daha düşük redoks potansiyeline sahip yarı iletken üzerinde bir redoks

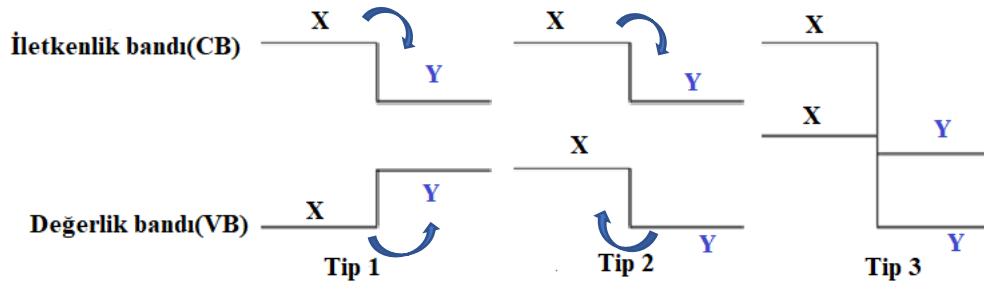
reaksiyonu gerçekleşir, böylece heteroeklemlili fotokatalizörün redoks kabiliyeti önemli ölçüde azalır (Hyun et al. 2013).

Tip 2 (Kademeli boşluk tipi) (Staggered gap)

Bant aralıkları örtüşür. İki yarı iletken arasındaki bant bükülmesi yoluyla foto indüklenmiş elektron-boşluk çiftlerinin etkili bir şekilde ayrılmasına atfedilebilen bir heteroeklem oluşumudur. Bir yarıiletkenin hem iletkenlik bandı hem de değerlik bandı diğer yarı iletkeninkinden daha düşük olduğu için elektronlar bir yarı iletkende toplanırken boşluklar diğer yarı iletkende toplanır. Şekil 4'e göre yarı iletken X'in CB sineki elektronlar yarıiletken Y'nin CB sine göç ederken yarı iletken Y'nin VB'sindeki fotojenlenmiş boşluklar yarı iletken X'in VB'sine göç eder. Böylece iki yarı iletken arasında karşılıklı uzamsal bir ayırma meydana gelerek fotokatalitik aktivite artmış olur (W. Chen et al. 2015; Jiang et al. 2017)

Tip 3 (Kırık boşluk tipi) (Broken gap)

Bant aralıkları hiç örtüşmez. Taşıyıcı transferi için durum tip 2 ile benzerlik göstermesine rağmen örtüşme olmadığı için iki yarı iletken arasında elektron boşluk göçü gerçekleşemez (Yu et al. 1992).



Şekil 4. Yarı iletken ara yüzlerin bant hizalanmaları

Bu üç tip hizalanmaya bakıldığında zaman en etkili olanın elektron ve boşlukları uzamsal olarak ayırarak fotokatalitik süreçlerin süresini uzatan Tip 2 kademeli boşluk tipi olduğu kolayca söylenebilir. İki fotokatalizör arasındaki sinerjistik etki fotokatalitik aktiviteyi artırır. Yarı iletken ara yüzey hizalanmasında Tip 2 heteroeklemlili katalizör en etkin yapıya sahip olması ile birlikte kendi içinde bazı dezavantajları da beraberinde getirmiştir. Bunun sebepleri:

1- Tip 2 fotokatalizörlerinde indirgeme ve oksidasyon reaksiyonları, sırasıyla daha düşük indirgeme ve oksidasyon potansiyellerine sahip yarı iletkenler üzerinde gerçekleşir. Çünkü elektron ve boşluk aktarımı yüksek indirgeme ve oksidasyon potansiyellerine sahip yarı iletkenlerden düşük indirgeme ve oksidasyon potansiyellerine sahip yarı iletkenlere doğru gerçekleşir. Bu durum redoks reaksiyonlarının etkinliğini düşürür (H. Wang et al. 2014).

2- Tip 2 hetero yapıda gerçekleşen yük aktarımı yarı iletkenlerin iletkenlik bantları arasında elektron ve değerlik bantları arasındaki boşluk transferi şeklindedir. Ancak elektron-elektron ve boşluk-boşluk arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri bu durumu güçleştirir (Marschall 2014).

Bu dezavantajlardan dolayı Tip 2 ile benzer bir bant yapısına sahip fakat yük taşınma yolu farklı bir mekanizma olan Z şema oluşturulmuştur.

Z şema heteroyapı

Z şema heteroyapı denilen bu mekanizmada yük taşınma yolu bir Z harfine benzer. Bu yapı hem foto uyarılmış elektron ve boşlukların etkin bir şekilde ayrılmasını hem de yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının yüksek potansiyele sahip VB ve CB'lerde gerçekleşmesini sağlar. Ayrıca bu mekanizmada elektrostatik çekim kuvvetleri etkin olduğu için Tip 2 de karşılaşılan itmeden kaynaklanan fiziksel zorluklar ortadan kalkmış olur (Jin Yun et al. 2011; Maeda 2013). $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$, $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-CdS}$ yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip heteroeklemler katalizörlerden sadece birkaçıdır (Huang et al. 2015; Zhao et al. 2018; Zhu et al. 2022).

Z şema fotokatalitik sistemleri farklı taşıma ortamlarına göre üçe ayrılır:

Geleneksel Sıvı Fazlı Z Şema Fotokatalitik Sistemi

İki farklı fotokatalizör ve bir alıcı/verici çiftinden oluşan bu sistem fotokatalizörler arasında fiziksel temas gerektirmez. Reaksiyon, redoks A/D çiftlerinin aracılık ettiği yük aktarımına bağlıdır. Şekil 5.1 X ve Y fotokatalizörlerinin VB'sindeki elektronlar ışık absorpsiyonundan sonra CB'lerine uyarılır. Daha sonra Y'nin CB'sinde bulunan uyarılmış elektronlar mekik redoks ortamındaki yüksek değerli iyonlarla (A) reaksiyona girerek tüketilirken X'in VB'sindeki boşluklar düşük değerli iyonlarla (D) reaksiyona girerek tüketilir (yüksek değerli türleri yeniden oluşturmak için). Böylece X'in CB'sinde kalan elektronlar ve Y'nin VB'sinde kalan boşluklar güçlü redoks kabiliyetlerini korurlar (Qi et al. 2017).

Geleneksel sıvı fazlı Z şema fotokataliz mekanizmasında dikkat edilmesi ve gerekli önlemlerin alınması gereken bazı noktalar vardır (Mishra et al. 2022). Bunlar:

- a) Elektron alıcısı (A) ve donörü (D), sırasıyla X'in CB'sindeki fotojenlenmiş elektronlarla ve Y'nin VB'sindeki boşluklarla da reaksiyona girebilir. Termodinamik olarak bu reaksiyonların gerçekleşmesi suyun bölünmesinden daha olasıdır. Bu durum da kirleticilerin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarında rol alacak yüksek potansiyelli elektron ve boşlukların sayısını azaltacaktır. Bu

nedenle geriye dönük reaksiyonları engelleyecek ve fotokatalitik verimin devamlılığını sağlayacak metotlar kullanılmalıdır.

- b) Geleneksel Z şema ara yüzündeki redoks ortamı, fotokatalizörlerle aynı dalga boyundaki ışığı absorpladığı için fotokatalizörlerin ışık absorpsiyonunu azaltmaktadır.
- c) A/D redoks araçları uzun süre kararlı kalamayabilir.
- d) Reaksiyonlar sıvı fazda gerçekleştirilmek zorundadır.

Tamamen Katı Hal Z Şema Fotokatalitik Sistemi

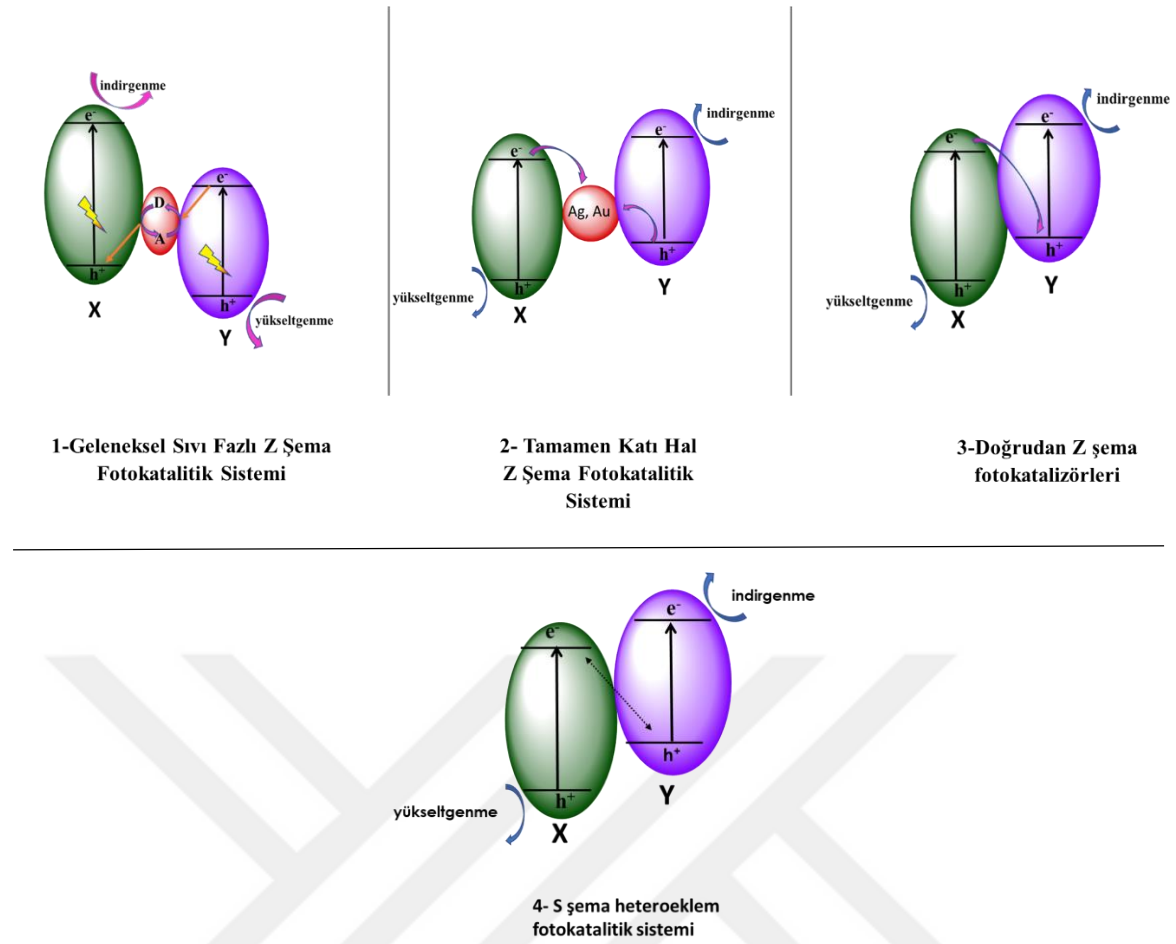
2006 yılında Tada ve arkadaşları tarafından geleneksel Z şema sistemine alternatif olarak geliştirildi (Tanaka 2006). Geleneksel Z şema mekanizmasına göre avantajı tüm fazlarda kullanılabilmesidir. Geleneksel Z şema ara yüzündeki redoks ortamı gelen ışığın bir kısmını emdiği için fotokatalizörlerin ışık absorpsiyonu azalmaktadır. Katı hal Z şema sisteminde ise bu sorun ortadan kalkmıştır. Yük doğrudan katı-katı heterojen arayüzü aracılığıyla iletilir. Bu da iletim mesafesini kısaltır (Şekil 5.2). Tamamen katı hal Z-düzeni sisteminde elektron aracısı genellikle metaller (soy-yarı soy metaller), karbon bazlı malzemeler (grafen vb.) ve organik polimerlerdir. Bu sistemde genellikle değerli metallerin kullanılması ise maliyeti artıran olumsuz bir faktördür (C. Liu et al. 2013; Ye Yuan et al. 2021; Zhou and Zou 2015).

Doğrudan Z Şema Fotokatalitik Sistemi

Bu sistem nadir ve pahalı elektron araçlarının gerekli olmaması dışında, geleneksel tamamen katı hal Z-düzen heterobağlantılı fotokatalizörlerinkiyle aynıdır (Şekil 5.3). Ancak bu şema hakkında çok fazla çalışma yapılmamıştır (Byrne et al. 2018).

S-Şema Fotokatalitik Sistemi

Bir S-şema fotokatalitik sisteminde fotouyarılmış yüksek potansiyelli elektronlar ve boşluklar sırasıyla Y'nin CB'sinde ve X'in VB'sinde saklanırken, düşük potansiyelli uçlardaki foto uyarılmış elektron ve boşluklar birleşerek güçlü bir redoks potansiyeli ortaya çıkarır. Böylece yüksek potansiyelli uçlarda saklanan elektron ve boşluklar kirleticinin bozunmasında kullanılarak fotokatalitik verimi artırır.



Şekil 5. Z şema fotokatalitik sistemleri

g-C₃N₄ (g-CN) Tabanlı Kompozit Malzemelerden Oluşturulan Fotokatalizörler

Çok az miktarda H atomu ile birlikte esas olarak C ve N atomlarından oluşan metal içermeyen yarı iletken bir polimer olan grafitik karbon nitrür (g-CN), görünür ışık ışınlaması için uygun bir bant aralığına (~2.7 eV, 454 nm), yüksek termal ve kimyasal kararlılığa ve ayrıca iyi elektronik özelliklere sahip olması (Qian et al. 2018; Sureshkumar et al. 2018; Theerthagiri et al. 2014; Xu et al. 2011) gibi üstün özellikleri ile fotokataliz çalışmalarında önemli bir yer edinmiştir. Çeşitli iki boyutlu malzemeler arasında g-CN, C ve N atomlarının sp² hibritleşmesiyle oluşturulan π konjuge grafitik düzlemlerden oluşan N substitüe grafitik çerçeve olarak kabul edilebilecek benzersiz bir katmanlı malzemedir. Teter ve arkadaşları (Teter and Hemley 1996) CN'de teorik hesaplama yoluyla 5 faz olduğunu bulmuştur. Bunlar α -CN, β -CN, kübik CN, psodö kübik CN ve g-CN'dir ve bunların bant aralıkları sırasıyla 5.49, 4.85, 4.30, 4.13 ve 2.7eV'dir. Bunların arasında g-CN en dar bant aralığına ve en iyi ışık absorpsiyonuna sahiptir.

g-CN'nin tri-s-triazin (C₆N₇) ve triazin (C₃N₃) olarak adlandırılan iki temel birimi vardır. Bunlardan ilki daha stabildir. Tri-s-triazin (C₆N₇) veya triazin (C₃N₃) halkaları üçgensel nano gözenekli düzgün dağılımı ile katmanlı bir yapı oluşturmak için, grafen katmanlarıyla

yakından ilişkili bal peteği yapısından farklılık gösteren C-N bağları ile bağlanır. Ortam sıcaklığında en kararlı allotrop olan g-CN alkali, asidik ve organik çözücülerde çözünmez ve havada 600°C'ye kadar termal kararlılığı vardır (Liao et al. 2019). g-CN 'nin katman aralığı yaklaşık 0,326 nm'dir. Bu grafitinkinden biraz daha küçüktür. Elektriksel iletkenliği ise 15cm'den azdır. g-CN'ün, sınırlı yüzey alanına (10–20 m²/g) ve düşük yük ayırımına sahip olması ise önemli dezavantajlarından ikisidir (Idris et al. 2018). Bu nedenle, g-CN öncü olarak kullanılarak çeşitli kimyasal işlemlerle mezogözenekli g-CN (mpg-CN) haline dönüştürülmüştür. mpg-CN daha geniş bir yüzey alanına (150–200 m²/g) sahiptir (Idris et al. 2018; Liu et al. 2017; Qian et al. 2018).

Bu çalışmada g-C₃N₄ uluslararası platformlarda artık g-CN olarak adlandırılmaya başlandığı için bu şekilde nitelendirilecektir.

Mezogözenekli grafitik karbon nitrit (mpg-CN)

Fotokatalitik malzemelerin gözenekliliği, etkinliklerinin artırılması için önemli bir parametredir. Redoks reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için kirleticilerin fotokatalizörün yüzeyinde adsorbe edilmesi gerekir. Gözenekli yapılar kirleticilerin adsorpsiyonunu kolaylaştırarak daha fazla erişilebilir bölge sağlarlar. Tepkimeye giren moleküllerin difüzyon uzunlukları, yüksek özgül yüzey alanları nedeniyle azalır. Daha izole, daha ayrılmış aktif alanlar yük taşınması için özel kanallar sağlar (Zhou et al. 2020). Dolayısıyla bu çalışmada kullanılan mpg-CN, g-CN'ye kıyasla daha fazla fotokatalitik aktif merkez ve daha etkili foto kaynaklı yük aktarımı sağlamaktadır (Fard et al. 2019; Liu et al. 2017).

Foto-üretilmiş elektron boşluk çiftlerinin rekombinasyona eğilimi, mpg-CN'nin de fotokatalitik performansını sınırlamaktadır (Chen et al. 2015). Bu sınırlamaların üstesinden gelmek ve mpg-CN'nin fotokatalitik aktivitesini arttırmak için görünür bölgede daha fazla foton absorpsiyonu, absorbe edilen fotonların verimli kullanımı ve etkin yük ayrımı sağlayan heterojen fotokatalizörlerin dizaynı en önemli stratejilerden biridir (Wang and Liu 2019). Literatürde, g-CN'nin fotokatalitik performansının geliştirilebilmesi için, metal iyon katkılı heteroeklemlerin tasarımı, metal nanoparçacıkların ve/veya diğer yarı iletkenlerin birleştirilmesi gibi çeşitli yöntemler kullanılmıştır. (Chen et al. 2021; Liu et al. 2021). Örneğin, g-CN'nin fotokatalitik performansının, Au ve Ag gibi yüzey plazmon rezonans (SPR) bandına sahip nanoparçacıklarının desteklenmesiyle arttırılabildiği gösterilmiştir (Humayun et al. 2018; Qian et al. 2018; Tang et al. 2018). Ancak, az bulunan bu metallerin yüksek maliyetleri nedeniyle elde edilen g-CN/Au veya Ag kompozitleri pratikte kullanılmamaktadır (Li et al. 2018). Ayrıca, bu yöntemler iki bitişik katman arasındaki elektron transferini de hesaba katmamaktadır (Zhou et al. 2019). Öte yandan, şimdiye kadar mpg-CN'nin fotokatalitik

aktivitesinin iyileştirilmesinde giriş ışığı absorpsiyon bölgesi için metal oksit yüklemeye yönelik çalışmalar da yapılmıştır. Bu çalışmalar aktif merkezlerin sayısını artırıp yüklerin ayrımını etkinleştirmeyi amaçlamaktadır (Shi et al. 2020). Literatürde SrO da, bu amaçla katkı maddesi olarak kullanılmıştır (Abdelkader et al. 2012; Harish et al. 2017; Pozan and Kambur 2013; Yang et al. 2016). Örneğin, Pozan ve Kambur (Pozan ve Kambur 2013) toprak alkali oksit (MgO, CaO, SrO) katkılı TiO₂ katalizörlerinin, TiO₂'nin bant aralığını daralttığı için UV ışması altında sudaki 4-klorofenolün (4-CP) bozunmasında fotokatalitik aktiviteyi arttırdığını bildirmişlerdir. Yang ve arkadaşları ise (Yang et al. 2016) CO giderimi için Au/TiO₂ fotokatalizörlerini kullanmışlar ve daha sonra da SrO ekleyerek aktivitenin yüksek oranda arttığını rapor etmişlerdir. Bu artışın, TiO₂'nin elektron fermi seviyesindeki ve Au'nun elektron yoğunluğundaki artışa bağlı olduğunu göstermişlerdir. Harish ve ark. ise (Harish et al. 2017), fotokatalizör olarak ZnO/SrO nanoçubuklar ve nanopodların, saf ZnO ve ZnO/SrO nanoçubuklar kaplı nanopodlardan daha yüksek bir fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu bildirmişlerdir. g-CN'nin metal oksit yarı iletkenlerle olan hetero-eklemlerinin de, su arıtma (Aksoy et al. 2020; Eghbali et al. 2019; Hassani et al. 2018; Irfan et al. 2019) gibi çeşitli fotokatalitik uygulamalar için gelişmiş fotokatalitik aktivite sağladığı ortaya koyulmuştur. Bununla birlikte, literatürde toprak alkali metal oksit modifiye mpg-CN ve metal oksit yarı iletkenli heteroeklem fotokatalizör kullanılan çalışma bulunmamaktadır. Özel elektronik bant yapısına sahip olan TiO₂'li SrO-modifiyeli mpg-CN içeren heteroeklemlili fotokatalizörler, tekli veya ikili analoglardan daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olacaktır (Wei et al. 2020).

Bu çalışmada g-C₃N₄ tabanlı iki farklı heteroeklem fotokatalizör sentezlenerek sudan TC antibiyotığının gideriminde etkinliği üzerine çalışmalar yapılmıştır.

SrO-modifiye mezogözenekli Grafit Karbon Nitrür/Titanyum dioksit nanokompozitleri (SrO-mpg-CN/TiO₂)

SrO-modifiye edilmiş mpg-CN destekli TiO₂ nanoparçacıkları (bundan böyle SrO-mpg-CN/TiO₂ olarak anılacaktır) basit bir one-pot sentezi ile sudan TC'nin bozunması için bir heteroeklem fotokatalizörü olarak kullanılmıştır. Atık sulardan antibiyotiklerin bozunması için verimli bir fotokatalizör hazırlama arayışında, SrO ile modifiye edilmiş mpg-CN ve TiO₂ içeren yeni bir Z-şeması heteroeklem fotokatalizörü tasarlanmıştır. Burada SrO, mpg-CN'nin alkali metal oksit destekli yüzey modifikasyonunun sinerjistik bir etkisini yaratırken; fotokataliz mekanizmasında elektron taşınması için bir moderatör olarak hareket ederek yüksek bir yük hareketliliği sağlar, elektron/delik rekombinasyonunu baskılar ve redoks kapasitesini geliştirir.

mpg-CN/PANI/ZnO nanokompozitleri

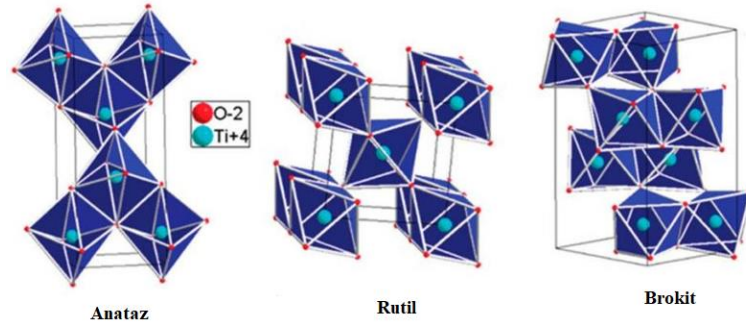
Bu çalışmada, yarı iletken özelliği gösteren mpg-CN'e iletken polimer olarak polianilin (PANI) katkılanması, daha sonra bu mpg-CN/PANI hibrit malzemesine bant boşluğu daha yüksek olan nano yapıdaki ZnO' in desteklenmesi amaçlanmıştır. TiO₂ en yaygın olarak kullanılan fotokatalizör olmasına rağmen onun sadece UV ışığı altında etkin olması ve güneş ışığının yaklaşık %4'lük kısmında aktivite göstermesi (Jo et al. 2016), çalışmanın çeşitliliğini kısıtlayacağından tercih edilmemiştir. Onun yerine doğrudan bant boşluğuna sahip yarı iletken olan ZnO seçilmiştir. ZnO desteklenmesi sonucunda elde edilen mpg-CN/PANI/ZnO nanokompozitinin artan yüzey alanına bağlı olarak aktif merkezlerin sayısının artması, yük ayrımının etkin şekilde gerçekleşmesi ve elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme süresinin uzaması, kısaca katalitik aktivitesinin yüksek olması amaçlanmıştır.

g-CN/PANI veya bu malzemenin başka bir malzemeye kombinlenmesiyle elde edilen malzemelerin fotokatalitik aktivitelerinin değerlendirildiği çalışmalar vardır. Ancak literatürden bildiğimiz kadarıyla, mpg-CN'e PANI katkılanması sonucu elde edilen hibrit malzemeye ZnO gibi doğrudan bir yarı iletkenin desteklenmesi ile elde edilecek nanokompozitlerin fotokatalizör olarak kullanıldığı bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu bağlamda sentezlenen katalizörün özgünlüğü yüksektir. Ayrıca ZnO nanopartikül sentezi için uygulanan yöntem orijinaldir.

Titanyum Dioksit (TiO₂)

Titanyum Dioksit çok çeşitli alanlarda kullanılan bir fotokatalizördür. Özellikle titanyum dioksit nanokristalleri, yığın özelliklerine kıyasla sıra dışı fiziksel/kimyasal özellikleri ve geleneksel katalizör desteği, fotokatalitik substrat, fotokimyasal/fotoelektrokimyasal, güneş pili vb. potansiyel uygulamaları nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmüştür. TiO₂'nin anataz, brokit ve rutil olmak üzere üç farklı allotropik fazı vardır (Şekil 6). Hepsinin farklı alanlar için farklı etkinlikleri vardır. Berry ve Mueller (Berry and Mueller 1994), %70/%30 anataz/rutil karışımın atık su arıtımında organik maddelerin oksidasyonu için en iyi oran olduğunu bildirmiştir. Termodinamik kanunlarına göre, üç polimorf için faz stabilitesi rutilden brokit ve anataza doğru azalır. Bu nedenle kararlı yapıyı oluşturmak için anatazdan brokite faz geçişi gerçekleşir. Bununla birlikte, tane boyutu yeterince küçük olduğunda, faz ilişkileri ve geçiş kinetiği önemli ölçüde değiştirilebilir. Bunun nedeni, faz stabilitesinin üç faz arasındaki yüzey enerjisi farklılıklarına bağlı olmasıdır (Zhu et al. 2005). TiO₂'nin üç farklı kristal fazı arasında, anataz, 11 nm'den küçük partikül boyutu ile (daha düşük toplam serbest enerji nedeniyle) yüksek kararlılık gösterirken; rutil, 35 nm'den büyük parçacık boyutu ile termodinamik

kararlılık gösterir ve brokit için ise bu değer 11–35 nm'dir. Saf brokit fazının sentezi çok zor olduğu için, brokitin özellikleri çok az bilinmektedir.



Şekil 6. TiO₂'nin anataz, rutil ve brokit kristal fazları (Haggerty et al. 2017)

Partikül boyutlarından kaynaklanan kararlılık durumlarına göre fazlar arası geçişler gerçekleşebilir. Yapılan değerlendirmelerde faz geçişlerinde tanecik boyutlarının da değiştiği göz önünde tutulmalıdır. TiO₂ nanokristalleri genellikle iki veya üç fazlı şekilde kullanılır. Faz geçişi; safsızlık, partikül boyutu, reaksiyon atmosferi ve sentez durumu gibi çeşitli faktörlerden etkilenebilmektedir (Okada et al. 2001; Sun et al. 2002).

TiO₂'nin ana avantajları; asidik ve bazik koşullara maruz kalma durumunda yüksek kimyasal stabilitesi, toksik olmayan davranışı, nispeten düşük maliyeti, çevre açısından güvenli olması ve yüksek oksitleme özelliğidir. TiO₂'nin dezavantajları ise fotokataliz uygulamalarında istenmeyen bir özellik olan geniş bir bant aralığına sahip olması (3,2eV) ve düşük kuantum verimliliğidir (Ong et al. 2018). Bu nedenle TiO₂'nin fiziksel ve elektriksel özelliklerini değiştirmek ve bant aralığını daraltmak için metal veya ametallerle katkılama yapılır.

Çinko Oksit (ZnO)

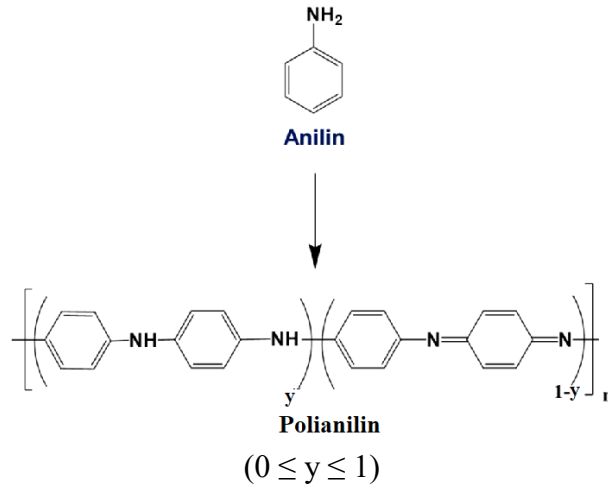
Düşük maliyeti, yüksek redoks potansiyeli, toksik olmaması ve çevre dostu olması gibi özellikleri ile önemli bir yarı iletken fotokatalizördür (Khademalrasool et al. 2016; Lee et al. 2016). Ancak (3.37 eV)'luk geniş bir bant aralığına sahip olması ve sadece UV ışığı absorbe edebilmesi dezavantajlarıdır (Sansenya et al. 2022). Bununla birlikte fotokatalitik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan TiO₂'den daha etkindir. Çünkü UV ışık spektrumunun büyük bir kısmını absorplayabilir. Ayrıca ZnO'nun elektron transferini hızlandıran elektron hareketliliği (200–300 cm² V⁻¹ s⁻¹) ve bu sayede sahip olduğu yüksek kuantum verimliliği TiO₂ (0.1–4.0 cm² V⁻¹ s⁻¹)'den daha fazla olduğu için daha yüksek fotokatalitik performans gösterir. Aynı zamanda ZnO'nun VB potansiyeli, TiO₂'nin VB potansiyelinden daha düşük olduğu için ZnO tarafından üretilen hidroksil radikalının oksidasyon potansiyeli, TiO₂ tarafından üretilen hidroksil radikalından daha yüksektir (Daneshvar et al. 2004) . Bu durum da kirleticilerin daha güçlü bir şekilde parçalanmasını sağlar.

ZnO'nun hem bu güçlü özelliklerinden görünür bölgede de faydalanmak hem de elektron boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu önlemek için heteroeklem yapı bileşeni oluşturma, metal/ametallerle katkılama, soy metalleri biriktirme, karbon malzemeleri birleştirerek yüzey modifikasyonu sağlama gibi yöntemler kullanılmıştır (Yildirim et al. 2016; Karthik et al. 2022). Fotokimyasal reaksiyonların esas olarak katalizörün yüzeyinde meydana geldiği göz önüne alındığında, bu yöntemlerden yüzey modifikasyonu, mükemmel fotokatalizörü oluşturmak için en ilgi çekici yöntemlerden biri olarak kabul edilmiştir. Yüzey modifikasyonu, yüzeyin yükünü, işlevselliğini, reaktivitesini değiştirip kararlılığı artırabilmektedir (Fu et al. 2008).

Polianilin (PANI)

İletken polimerler, katkılama gibi belirli koşullar altında polimerin elektron iletkenliğini sağlayan π -konjuge kimyasal bağlara sahip monomer birimlerinden oluşan özel bir bileşik ailesine aittir. Bu polimerler çeşitli uygulamalar için kullanılacak malzemelerin üretilmesi için umut vaat etmektedir. Örneğin metallerin veya yarı iletkenlerin yerine kullanılabilir. Çünkü iletkenlik, düşük yoğunluk ve kolay işlenebilirlik özelliklerine sahiptir. Dispenza ve ark. (Dispenza et al. 2006) iletken polimerleri, uzamsal olarak uzatılmış bir π -bağ sisteminin varlığının iletkenliklerine yol açtığı yarı iletken yapıya sahip makromoleküller olarak tanımlamıştır.

İletken bir polimer olan polianilin (PANI) dayanıklı, zehirsiz, kimyasal olarak kararlı, kolay ve düşük maliyetle sentezlenen ve basit katkılama kimyasına sahip olan bir polimer olup iyi bir elektron vericisi ve mükemmel boşluk (h^+) alıcısıdır. Polianilin görünür bölgede yüksek absorpsiyon katsayısı ($\sim 5 \times 10^4$)'na sahiptir. Ayrıca yük taşıyıcılarının yüksek hareketliliği PANI'yi fotokatalizde tercih edilir hale getirmektedir. Daha da önemlisi, PANI ve g-CN 'nin özdeş sp^2 hibrit π yapısı ve karbon ağı, onların aralarında uygun heteroyapılar oluşturmaya imkan verir (Zhang et al. 2014; Liu et al. 2017). Polianilin indirgenmiş (y) ve yükseltgenmiş (1-y) bloklardan inşa edilmiş monomer birimlerden oluşur (Şekil 7).



Şekil 7. Polianilin'in moleküler yapısı (Liu et al. 2017)

Polianilinler, tamamen indirgenmiş lökomeraldin bazı, tamamen oksitlenmiş pernigranilin bazı ve yapısında değişen oksitlenmiş ve indirgenmiş tekrar birimlerinden oluşan zümrüt bazı (emeraldin) olmak üzere üç farklı oksidasyon durumunda bulunabilen bir iletken polimer sınıfıdır. Polimerin redoks durumu, sürekli olarak sıfırdan bire değişebilen y değeri tarafından belirlenir. $y=0,5$ 'te polianilin zümrüt formunda oluşur. $y=0$ tamamen oksitlenmiş form olan pernigraniline karşılık gelirken, $y=1$ tamamen indirgenmiş lökomeraldine karşılık gelir. Pernigralin ve emeraldin tuzlar ve bazlar olarak bulunabilir (Bhandari 2018).

π -konjuge yapıya sahip olan polimerik PANI'nin elektronik özellikleri, metal yarı iletkenler ile birleştirilerek optimize edilebilir. Çünkü saf polimerik yarı iletkenlerin düşük yüzey alanı, katmanlı istiflenme yapısı ve yüksek e^-/h^+ çifti rekombinasyon hızı gibi istenmeyen özellikleri vardır. Bu nedenle, fotokatalitik aktiviteyi arttırmak için yarı iletken polimerlerin elektronik yapısını ayarlamak gerekir (Alenizi et al. 2019). (Örneğin metal yarı iletkenler ile birleştirilerek elektronik özelliklerini kolayca ayarlamak gibi yöntemler)

Bu çalışmada sentezlenen iki farklı fotokatalizörün, UVA ışınlaması altında sudan TC bozunmasındaki fotokatalitik performansı, katalizör miktarı, başlangıç TC konsantrasyonu, pH'ı ve ışınlama süresi dahil olmak üzere bozunmayı etkileyen reaksiyon parametreleri incelenerek değerlendirilmiştir. Ayrıca; radikal inhibitör deneyleri ile, TC'nin fotokatalitik bozunma mekanizması ortaya koyulmuştur. Deney sonuçları; sentezlenen katalizörlerin, atık suların TC gibi organik kirleticilerin gideriminde etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Böylece bu çalışma, fotokatalizörler üzerinde çalışan araştırmacılar için yol gösterici olacaktır.

Fotokatalizörlerin Hazırlanması

Fotokatalizörlerin hazırlanma aşamasında, daha iyi fotokatalitik aktivite ve seçiciliğe sahip, kolayca yenilenebilir, dayanıklı, toksik olmayan, ekonomik, hazırlık metodolojisi ve yaşam süresi açısından sürdürülebilir verimli bir katalizör elde etmek için fotokatalitik malzemenin tüm fizikokimyasal özellikleri kombinlenir. Tüm bu özellikleri sağlayabilmek için çeşitli hazırlık yöntemleri vardır.

Fotokatalizörlerin hazırlanma yöntemleri fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki gruba ayrılabilir (García-López et al. 2021) (Tablo 3).

Tablo 3. Fotokatalizörlerin Hazırlanma Yöntemleri

Fiziksel Yöntemler	Kimyasal Yöntemler
Piroliz	Çökeltme/Birlikte çökeltme
Püskürtme	Sol jel
Bilyalı değirmen	Hidrotermal/Solvotermal
Lazer ablasyonu (foto ablasyon)	Mikroemulsiyon
Elektron ışını buharlaşması	Katı hal reaksiyonları
Elektrosprey	Çözelti yanma sentezi
Elektrokimyasal	
Mikrodalgalar/Elektromanyetik alan	

Fiziksel yöntemler; toplu, makroskopik malzemelerin nanopartiküllere bölünmesine dayanır. Ufalama, bilyalı öğütme ve farklı litografi türleri gibi "yukarıdan aşağıya" olarak adlandırılan metodolojilerdir.

Kimyasal yöntemler ise moleküllerden nihai bir katı oluşturmak için molekülleri bir araya getirmeyi amaçlayan ve katıyı hedef uygulamaya uygun boyut, bileşim ve yapıyı ele alacak şekilde uyarlamının avantajını gösteren "aşağıdan yukarıya" olarak adlandırılan yaklaşımlardır. Fiziksel yöntemlere göre daha düşük sıcaklık ve daha az enerji gerektirdiği için daha ekonomik ve sürdürülebilir sonuçlar vermektedir.

Kimyasal yöntemler

Sol jel Metodu

Sol-jel yöntemi, atomların nanopartiküle dönüştürüldüğü aşağıdan yukarıya bir yaklaşımdır. Bu yöntemde kolloidal bir süspansiyon olan sol jel oluşur. Fotokatalizörlerin hazırlanma süreci; sırasıyla hidroliz, polimerizasyon ve jelin kurutulması olmak üzere üç aşamalıdır.

Bu metotta öncelikle sentezlenmesi istenen fotokatalizöre uygun metal oksitler, alkoksitler veya metal tuzları seçilir. Sonra bunlar hidroliz yoluyla kolloidal bir sol oluşturur. Ardından polimerizasyon gerçekleşir ve jel benzeri bir yapı oluşur. Son olarak jelin, ortam koşullarında ya da hiperkritik koşullarda kalsinasyonu ile kserojel veya aerogel oluşur. Jel termal olarak işlenerek filmler, lifler, monolitler veya tek boyutlu tozlar gibi farklı formlarda fotokatalizörler elde edilir. Bu teknik; kararlı ve basit olması, daha kısa reaksiyon süresine sahip olması, çözeltinin moleküler düzeyde homojen olması, düşük sıcaklıkta gerçekleşebilmesi gibi avantajlara sahiptir. Bu şekilde yüksek saflıkta ve homojen ürünler elde edilebilir. İşlemin diğer bir büyük avantajı, fotokatalitik etkinliği artıran katkı maddelerinin işlemin herhangi bir aşamasında yapılabilmesidir (Meng 2012). Ancak reaksiyonun uzun sürmesi ve toksik kimyasal kullanımını gerektirmesi sol-jel yaklaşımının bazı dezavantajlarıdır (Acidereli et al. 2021).

Çökeltme/birlikte çökeltme

Bu işlem için öncü genellikle klorür, nitrit vb. metal tuzlarıdır. Bu metal tuzları sulu çözelti içinde çözülür, ardından metal hidroksitin çökmesi için çözeltiye baz (sodyum hidroksit, amonyum hidroksit vb.) eklenir. Sodyum veya amonyum tuzları yıkandıktan sonra hidroksitlerin kalsinasyonu ile bir fotokatalizör metal oksit elde edilir. Başlangıç öncü çözeltisi birden fazla metal tuzundan oluşuyorsa, son aşamada metal oksit karışımına sahip fotokatalizör elde edilir (Ashik et al. 2018). Sol jel ve birlikte çökeltme yöntemleri çok kullanılan yöntemler olmakla birlikte pahalı ön maddeler ve çözücüler gerektirmesi nedeniyle maliyeti yüksektir (Liang et al. 2019)

Hidrotermal

Hidrotermal sentez, minerallerin yüksek basınçta sıcak suda çözünerek tek kristallerin oluşumu olarak tanımlanabilir (Kafle 2020). İşlem genellikle düdüklü tencereye benzer otoklav adı verilen çelik bir kapta gerçekleştirilir. Otoklav dereceli fırın içine konularak istenilen sıcaklıkta sentez yapılabilir. Sıcaklığın ayarlanması ve çözeltinin uygun miktarı ile basınç ayarlanması da yapılabilir. Otoklavların ham maddesi, paslanmaz çelik veya titanyum gibi yüksek basınca dayanıklı malzemelerdir. İç kısımlarında politetrafloroetilen (PTFE) kapak bulunur. Bu da korozyonun önlenmesine yardımcı olur. (İcten 2021). Çözücü olarak su kullanılır. Hidrotermal sentezde mineralizasyon için NaOH gibi bir metal hidroksit (örneğin NaOH) kullanılır. Sentezlenecek madde bir metal iyonu içeriyorsa öncü olarak metal alkoksitler veya metal tuzlarından faydalanılır. Çekirdeklenmeyi parçacık büyümesi takip eder. Bu istenilen partikül boyutu dağılımına sahip toz fotokatalizör oluşumunu sağlar (Dorey 2012). Hidrotermal yöntemle sentezlenen fotokatalizörler, daha iyi tane gelişimi, daha küçük parçacık

boyutu ve daha düzgün dağılım sağlaması gibi özellikleriyle tercih edilmektedir. Diğer çözelti sentez yöntemleriyle karşılaştırıldığında enstrümantasyon, enerji ve malzeme öncülleri açısından da daha ucuzdur.

Solvothermal

Solvothermal yöntem, çözücü olarak organik veya susuz bir çözücü ve karışımın belirli bir sıcaklıkta reaksiyona girdiği hidrotermal yöntem temelinde geliştirilmiştir (Buonsanti et al. 2008). Her çözücünün farklı kaynama noktasına sahip olması özelliğinden faydalanılarak reaksiyon sıcaklığı ayarlanabilir. Hidrotermal yöntem genellikle oksit fotokatalizörlerin veya bazı suya duyarsız kükürt içeren bileşiklerin hazırlanmasında kullanılırken, III-V yarı iletkenler, karbürler, florürler ve diğer fotokatalizörler gibi suya duyarlı bazı bileşiklerin hazırlanmasında uygulanamaz. Hidrotermal yöntemle karşılaştırıldığında, solvothermal yöntem, çözücü bazlı ham madde yelpazesini genişletir fakat kullanılan çözücülerin çevreye dost olmayan kimyasallar olması hidrotermal yöntemi yeşil yöntem olarak tercih edilir duruma getirir. Fotokatalizörlerin solvothermal yöntemle sentezinde sırasıyla çekirdeklenme, çözünme, yeniden kristalleşme ve büyüme aşamaları gerçekleşir. Bu aşamalar ile sol-jel ve hidrotermal yolla yapılan sentezlerden ayrılır (Liang et al. 2019).

Mikroemülsiyon

Mikroemülsiyonlar, polar faz (genellikle su), apolar faz (genellikle yağ) ve yüzey aktif madde olmak üzere en az üç bileşen içerir. Bunlar izotropik, makroskopik olarak homojen ve termodinamik olarak kararlı çözeltilerdir (Malik et al. 2012). Emülsiyonlardan farkı bileşenlerin basit bir şekilde karıştırılması ve emülsiyonlar oluşturulurken gereken yüksek kesme koşullarının olmamasıdır. Yüzey aktif madde molekülleri yağ ve su arasında bir ara yüz oluşturur. Bu yüzey aktif madde moleküllerinin hidrofobik kuyruğu ve hidrofilik başı sırasıyla yağ fazında ve sulu fazda çözünür (McEvoy et al. 2007).

Katı hal reaksiyonları

Öncü olarak katı reaktantlar kullanılır. Katı reaktantların karışımı oluşturulur. Bu karışım ısıtılır. Böylece kimyasal ayrışma reaksiyonları gerçekleşir. Ayrışma sonucunda yeni bir katı bileşim veya gaz elde edilir. Bu yöntem genellikle basit oksitler, karbonatlar, nitratlar, hidroksitler, oksalatlar, alkoksitler ve diğer metal tuzlarından karmaşık oksitlerin üretimi için kullanılır (Buekenhoudt et al. 2010).

Çözelti yanma sentezi

Çözelti yanma sentezinde iki ana bileşenden söz etmek mümkündür: Bunlar yakıt ve oksidandır. Yakıt ve oksidana metal katyonlar eşlik eder. Bunlar arasında hızlı ve kendiliğinden devam eden bir redoks reaksiyonu gerçekleşir. Oksidan olarak, genellikle metal nitratlar gibi metal öncülleri kullanılır. Yakıt olarak metal iyonları ile kompleksler oluşturabilen sitrik asit, üre, glisin gibi organik maddeler kullanılır (Ghose et al. 2013). Çözelti yanma sentezinde üç aşamadan söz edilir. Önce yanma karışımı oluşturulur. Sonra jelimsi yapı oluşur. En son jel yanar (Deganello et al. 2009)

Bu çalışmada, SrO-mpg-CN/TiO₂ ve mpg-CN/PANI/ZnO nanokompozitleri, reaksiyon sırasında (in-situ) sol-çökeltme ve ardından hidrotermal işleminden oluşan iki aşamalı bir protokol kullanılarak sentezlenmiştir.

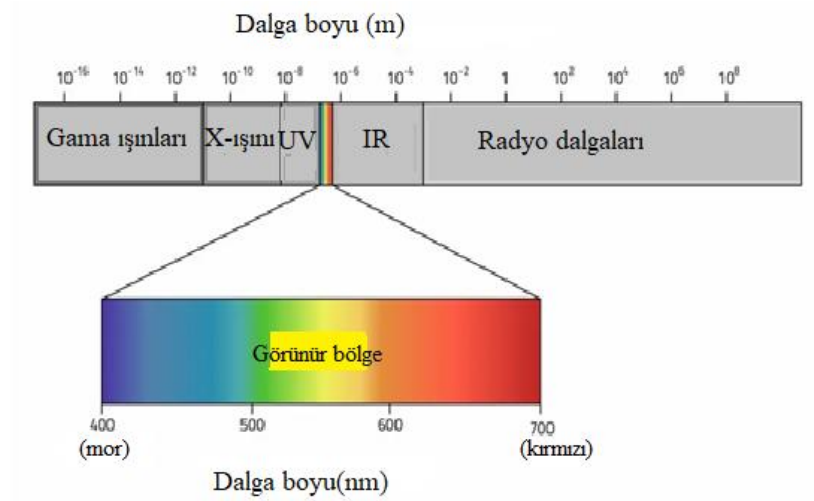
Fotokimyayı İlgilendiren Spektrum Aralıkları ve Fotokatalizde Kullanılan Işık Kaynakları

Fotokatalitik çalışmalarda öncelikle istenen, güneşin tüm spektrumundan (Şekil 8) yararlanabilen katalitik malzemelerin geliştirilmesidir. Böyle bir katalitik malzemenin geliştirilebilmesi için, bu tür malzemelerin UV, görünür ve kızılötesi bölgelerin fotonlarını verimli bir şekilde işlemesi gerekir. Çünkü güneşten sadece UV, görünür bölge ve infrared ışınları dünyamıza ulaşabilmektedir ve bunların %5 UV'i, %44'ü görünür bölge, %53'ü infrared ışınlarıdır. Bu nedenle daha önceden bahsettiğimiz katyonlar ve anyonlarla katkılama, heteroeklem oluşturma gibi yöntemlerle optimize edilerek güneş spektrumunun farklı UV, görünür ve kızılötesi bölgelerinin fotonları için aktif katalizörler oluşturmaları sağlanır (Kubacka et al. 2021). Örneğin tüm içsel UV ışığı aktif fotokatalizörleri, göreceli geniş bant boşluklarına sahip oldukları için yalnızca UV ışığına yanıt verirler. Yapılan katkılamalar, heteroyapılar vs. sayesinde fotokatalizörlerin bant yapısı ayarlanarak fotokatalizörlerin ışık absorpsiyonu UV'den görünür ışık bölgesine genişletilir (Sang et al. 2014).

Tipik bir yarı iletkenin ışık tepkisi aralığı, güneş ışığı kullanılırken anlaşılması gereken önemli bir parametredir. λ_g (yarı iletkenin optik absorpsiyon bandının eşik dalga boyu) ve bant aralığı (E_g) aşağıdaki denklemle ilişkilidir:

$$\lambda_g = 1240 / E_g \quad (1.30)$$

E_g ve λ_g arasındaki ters ilişki , geniş bant aralığına (>3,0 eV) sahip bir yarı iletkenin yalnızca UV ışığını ($\lambda < 413$ nm) emebileceğini, ancak 3,0 eV'den daha dar bir bant aralığının görünür ışığın kısmi absorpsiyonunu mümkün kıldığını gösterir (Liu et al. 2020).



Şekil 8. UV, görünür ve yakın infrared spektrum aralıkları

Ultraviyole ışık çeşitleri

Ultraviyole ışık, ana emisyon bandında dalga boyuna göre üç çeşittir. Görünür ışığa yakınlığına göre sıralanırsa en yakın (UVA), 365 nm düzeyinde bir maksimum emisyon bandında yer alır. Sonra (UVB) 312 nm'lik bir emisyon bandında yer alır. En son UVC, 250 nm'lik bir emisyon bandında yer alır. Bu uzak ultraviyole aralığı olarak adlandırılır (Corté et al. 2011). Atmosfer UVA ve UVB ışınlarının dünyamıza ulaşmasına izin verirken, UVC ve UVB ışınları dünyamıza gelemeden ozon tabakası tarafından tutulur. Dolayısıyla dünyada UVC radyasyonunu kullanabilmek için lamba veya lazer gibi yapay bir kaynak kullanılır. UV ile çalışılan fotokataliz deneylerinde kullanılan katalizörün UV ışığı absorplaması gerekmektedir. Örneğin Bono ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada nükleik asitler sırasıyla 200 ve 265 nm'de maksimum absorpsiyon pikine sahip olan monosakkaritleri ve nükleobazları içerir. Bu değerler UVB ve UVC ışıklarının dalga boylarına tekabül ettiği için havadaki bakteri ve virüslerin DNA ve RNA ürünlerini indüklemeye en etkili ışıkların UVB ve UVC olduğu kabul edilir (Bono et al. 2021).

Fotokataliz tepkimelerinde en çok tercih edilen UVA ışığıdır. Çünkü ışığın şiddeti arttıkça fotokataliz yerine fotoliz reaksiyonu gerçekleşebilmektedir. Fotoliz, reaktantın istenen ürüne dönüşümünü sağlamak için yeterli fotonu sağlayacak yüksek yoğunluklu ultraviyole ışık kullanımını içeren bir mekanizmadır (Speight, 2018; Schaller 2023). Bu nedenle fotokatalitik reaksiyonların verimliliğini artırmak için fotoliz reaksiyonları devre dışı bırakılmaya çalışılır.

Atıksu Arıtımında Kullanılan Fotoreaktörler

Fotokatalizde kullanılan reaktörler çalışmanın etkinliği açısından son derece önemlidir. Çünkü fotokatalizde gerçekleşen tüm olaylar burada gerçekleşmektedir. Pareek et al. (2008)'e göre bir fotoreaktör birim hacim başına katalizöre gelen fotonları orantılı bir şekilde dağıtmalıdır (Hossain, 2019).

Fotoreaktör tasarımında fotokatalizörlerin konuşlandırılması dikkate alınır. Buna bağlı olarak fotoreaktörler ikiye ayrılır. Bu sistemlerde yarı iletken katalizör ya kolloidal bir formda ya da hareketsizleştirilmiş bir film olarak kullanılır.

Asılı fotokatalizör partiküllü reaktörler (Bulamaç tipi fotokatalitik reaktör)

Su arıtımı için tipik fotokatalitik reaktörler, genellikle toz katalizörün sıvı içinde süspansiyon edildiği bulamaç tipindedir. Asılı fotokatalizör partiküllü reaktörlerde, birim hacim başına düşen fotokatalizör yüzey alanı yüksektir. Bu tip reaktörlerde, katalizörü sistemde tutmak ve arıtılmış atık suyun boşaltılmasına izin vermek için müteakip partikül ayırımına ihtiyaç duyulur. Ayrıca adsorpsiyon önemlidir. Çözeltide reaksiyona girenlerin adsorpsiyonu ne kadar yüksek olursa verim o kadar artar. (Matthews 1992).

Bu yaklaşımın ana avantajları, basit konfigürasyon, düşük maliyet, yüksek temas yüzeyi ve fotokatalizörlerin yeniden kullanılabilirliğine fırsat vermesidir (Belver et al. 2019).

Dezavantajları ise katalizörün işlem bittikten sonra çözeltiden ayrılma zorluğu olabilir. Oluşan çok ince katalizörle karışmış süspansiyon katalizörün geri dönüşümünü zorlaştırabilir. Bu da hem maliyetleri artırır hem de zaman kaybına sebep olur. Ayrıca UV ışığını sadece katalizör değil çözeltideki organik bileşenler de penetre ettiği için birim miktara düşen foton sayısı azalabilir (Ray and Beenackers 1998).

Sürekli inert taşıyıcı üzerine sabitlenmiş fotokatalizörlü reaktörler

Asılı fotokatalizör partiküllü reaktörler, genellikle birim hacim başına daha geniş fotokatalizör yüzey alanında reaksiyonların gerçekleşmesini sağlarlar. Sürekli inert taşıyıcı üzerine sabitlenmiş fotokatalizörlü reaktörlerde fotokatalizör hareketsizleştirildiği için fotokatalizör ile etkileşecek kütle miktarı düşer (Erdei et al. 2008). Bu reaktörlerde bozunma giderimi, geometrik faktörlere bağlıdır. Bu geometrik faktörler aydınlatılmış yüzey alanı-hacim oranı ve harici kütle transferini belirler (Duran et al. 2010).

Kaynak Özetleri

İleri oksidasyon prosesleri, ilk defa atık su arıtımı fikriyle ortaya çıkmıştır. Bunlar gelecek vadede yeşil kimyasal yaklaşımlar olarak adlandırılırlar ve gelecekte, çevreye dost prosesleri ve oluşturduğu zararsız ara ürünleri sayesinde çeşitli atık su arıtma teknolojileri arasında baskın bir yer bulacaklardır (Ameta and Ameta 2018). İlk kez içme suyu arıtımı için 1980'lerde öne çıkan bu yaklaşım daha sonra atık suların arıtımı için de uygulanmış ve bu konuda çok sayıda bilimsel çalışma yapılmıştır (Deng and Zhao 2015). Bu çalışmalar arasında bizim doktora çalışmasında kullandığımız fotokatalizörlerin farklı kompozitleri, farklı sentez metotları ve yine kullandığımız antibiyotiğin farklı fotokatalizörlerle giderimini içeren literatür çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Atık Su Arıtımında g-C₃N₄ Tabanlı Fotokatalizörlerle İleri Oksidasyon İşlemi

Zhang ve grubu tarafından yapılan araştırmada (Shouwei Zhang et al. 2014), grafitik karbon nitrit (g-C₃N₄) tabakalarında polianilin (PANI) nano çubuklarının hiyerarşik nanokompozitleri (CN-PANI), -20°C altında seyreltik polimerizasyonla başarılı şekilde sentezlenmiştir. CN-PANI fotokatalizörleri görünür bölge ışığı ile metilen mavisi (MB) ve metil oranj (MO) boyaalarının gideriminde kullanılmıştır. CN-PANI nanokompoziti kendini oluşturan bileşenlerden daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir. İki boya arasında MO'nun degradasyon etkinliğinin aynı şartlar altında MB'ninkinden daha yüksek olduğunun anlaşıldığı bu çalışmada aradaki farkın iki boyanın adsorplanma eğilimleri arasındaki farktan kaynaklandığı anlaşılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm parametreler incelenmiş ve g-CN ve PANI arasındaki etkileşimin elektron-boşluk transferini sağlayacak enerji bant pozisyonlarını oluşturduğu, eksiton yük ayrımını sağladığı, yüzey alanını artırdığı söylenmiştir.

Bir başka araştırmada (Liu et al. 2017), GQDs/PANI /g-CN üçlü hetero-yapısı, in situ polimerizasyon ve elektrostatik kendi kendine birikim yaklaşımı ile başarılı bir şekilde tasarlanmış ve hazırlanmıştır. Burada hazırlanan GQD / PANI / g-CN kompoziti, bipolar membranın (BPM) ara tabakasını oluşturmuştur ve sonuç olarak, GQDs / PANI / g-CN üçlü fotokatalizörünün, su ayrışmasında yüksek bir fotoelektrokatalitik verim sağlamıştır.

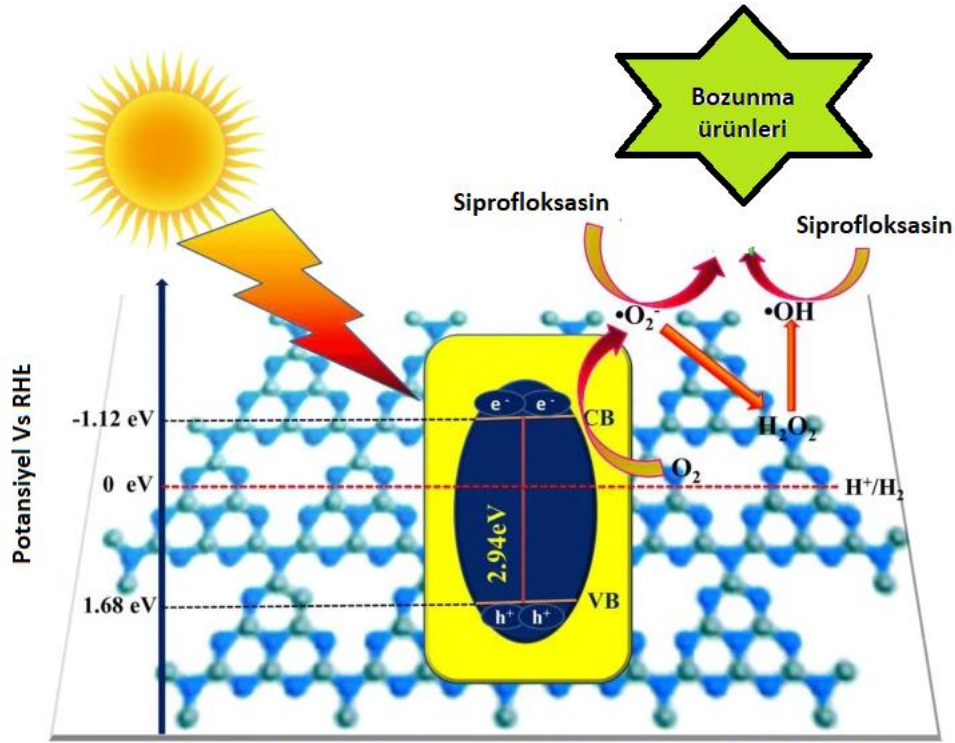
Farklı PANI-g-C₃N₄ oranlarında yeni bir polianilin-grafitik karbon nitrit (PANI-g-C₃N₄) kompozitini buz banyosunda soğutulan toz g-C₃N₄ varlığında anilin monomerinin in situ oksidatif polimerizasyon biriktirilmesiyle sentezleyen Ge ve grubu (Ge et al. 2012), katalizörün hedef kirlenici olarak seçilen metilen mavisinin görünür bölge radyasyonu altında fotokatalitik

prosesle giderimini incelemişler ve yük ayrımının iyi şekilde sağlanmasından dolayı katalizörün yüksek aktivite gösterdiğini bulmuşlardır.

Chen ve grubu (Chen et al. 2014) ultrasonik dispersiyon yöntemi ile çekirdek-kabuk yapıları ZnO/mpg-CN fotokatalizörünü sentezlemişlerdir. Kabuğun kalınlığının, fotokatalitik aktivite ile yakından bağlantılı olan mpg-CN miktarının ayarlanmasıyla ayarlanabildiğini, % 4'lük bir ağırlık oranındaki ZnO/mpg-CN numunesinin, en yüksek UV ışığı fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu ve bunun saf ZnO'nunkinden yaklaşık 2.0 kat daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca ZnO/ mpg-CN'ün görünür ışıktaki fotokatalitik aktivitesinin, mpg-CN'nin miktarına bağlı olduğunu belirlemişlerdir. Artırılan mpg-CN miktarı fotokatalitik aktiviteyi artırmıştır. ZnO @ mpg-CN fotokatalizörünün iyileşen UV fotokatalitik aktivitesinin, ZnO ve mpg-CN arasındaki hibritleşme etkisiyle ilişkilendirilebileceğini tespit eden grup, ZnO üzerindeki fotojenik boşlukların kolaylıkla mpg-CN'e aktarılabilmesiyle yük ayrımının daha iyi sağlandığını ve rekombinasyon ihtimalinin azaldığını doğrulamışlardır. Görünür ışık fotokatalitik aktivitesinin artması, C₃N₄ kabuğu ve ZnO çekirdeği arasındaki kafes ve enerji seviyesi eşleşmesiyle oluşturulan hetero-bağlantı arayüzleri ve çekirdek-kabuk yapısından kaynaklanmıştır. C₃N₄ üzerine gelen görünür ışığı absorplayan elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına doğru transfer olmuşlardır. C₃N₄ üzerindeki uyarılmış elektronlar, ZnO'nun iletkenlik bant potansiyeli C₃N₄'ünkinden daha düşük olduğu için doğrudan ZnO'nun iletkenlik bandına göç eder. Böylece rekombinasyon hızı azalarak fotokatalitik aktivite artar.

Alenizi ve arkadaşları (Alenizi et al. 2019) kongo kırmızısının (CR) ayrışması için görünür ışık aktif gC₃N₄ /TiO₂/polianilin nanokompozitinin sentezi için kolay bir *in situ* oksidatif polimerizasyon yöntemi kullanmışlardır. Güneş ışığı ışınlaması altında (P25) TiO₂'nin gC₃N₄ ve polianilin ile kompozitini yapmadan önce yüzey alanını ve adsorpsiyon özelliklerini geliştirmek için alkali hidrotermal işlemle TiO₂ kenarı üzerinde katmanlı bir yapı oluşturmuşlardır. PL ve UV-Vis analiz sonuçları, e⁻ /h⁺ çiftinin hızlı ayrılmasını ve gC₃N₄/TiO₂/PANI nanokompozitinin bant aralığı enerjisinde azalmayı göstermiştir. Sonuçlar, TiO₂, PANI ve gC₃N₄'ün gC₃N₄/TiO₂/PANI nanokompoziti içerisinde sinerjistik davranış gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu durum CR'nin fotokatalitik bozunmasının yüksek verimlilikle gerçekleşmesini sağlamıştır. CR'nin fotokatalitik bozunması, pH 5,7 ve 180 dakikada 20 mg/L için neredeyse %100 olmuştur. Harcanan katalizörün yeniden kullanılabilirlik çalışmasında, dört ardışık döngüden sonra bozunma verimi %90'a düşmüştür. Bu sonuçlarla gC₃N₄/TiO₂/PANI fotokatalizörünün stabil ve etkin bir katalizör olduğu bildirilmiştir.

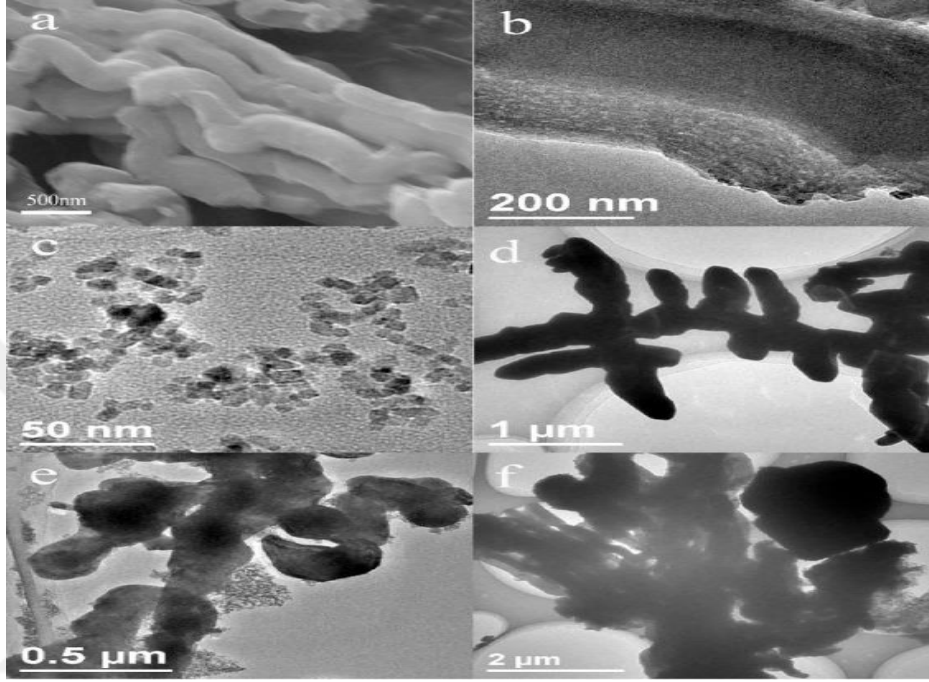
Pattnaik ve arkadaşları (Pattnaik et al. 2019) metal içermeyen ve ayarlanabilir elektronik özelliklere sahip, görünür ışık spektrumunda aktif özellikleri ile benzersiz bir organik yarı iletken fotokatalizör olan gC_3N_4 'ün düşük özgül yüzey alanı, hızlı rekombinasyon oranı gibi dezavantajlarını ortadan kaldırmak amacıyla, gC_3N_4 'ü eksfoliasyonla sentezlemişlerdir. Ardından bu fotokatalizörü XRD , UV-Vis DRS, FESEM, PL, TEM gibi tekniklerle karakterize etmişlerdir. Sentezlenen 1 g/L'lik fotokatalizör, 20 ppm siprofloksasin(CPN) ilacının bozunması için 1 saat boyunca güneş ışığında fotokataliz işlemine maruz bırakılmış ve %78 oranında verim elde edilmiştir. Doğrusal süpürme voltametri, eksfoliye gC_3N_4 nanoparçacıklarının MS grafikleri ve elektrokimyasal direnç (EIS) gibi elektrokimyasal testlerin sonuçları, eksfoliasyondan sonra gC_3N_4 'ün fotokatalitik aktivitelerinin sonuçlarını doğrulamıştır. Bu çalışmada ayrıca muhtemel reaktif türleri ve CPN bozulmasına yönelik mekanizmayı belirlemek için radikal inhibitör testleri de yapılmıştır.



Şekil 9. gC_3N_4 fotokatalizörünün varlığında CPN'nin fotokataliz mekanizması (Pattnaik et al. 2019)

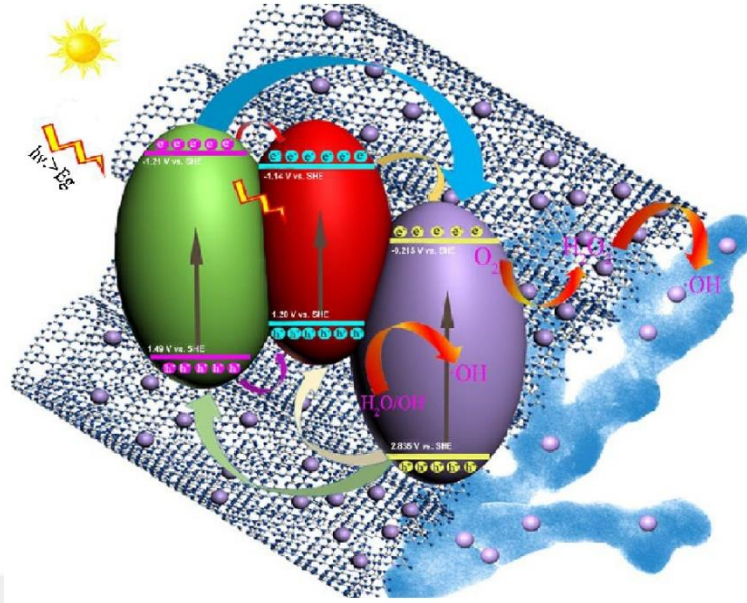
Zhao ve arkadaşlarının (Zhao et al. 2018) yaptığı çalışmada, üçlü ve ikili heteroeklem kompozitler kalsinasyon-hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve yapısı, kimyasal bileşimi, optik özellikleri açısından karakterize edilmiştir. Sentezlenen fotokatalizörler, metilen mavisinin (MB) fotokatalitik olarak bozunmasında incelenmiştir. Nanokompozit bileşenlerinden mpg-CN ve $BiVO_4$ görünür ışığı absorplayabilmelerine rağmen %39 ve % 31 gibi düşük bir bozunma verimi elde edilmiştir. Bu nedenle $BiVO_4/TiO_2$, mpg-CN/ $BiVO_4/TiO_2$ ikili ve üçlü

kombinasyonları oluşturularak %94'lük bir verime ulaşılmıştır. Ayrıca, Fotoluminesans analizi ile en düşük rekombinasyon oranının üçlü kompozitte olduğunu bildirmişlerdir. Büyütülmüş TEM görüntüsünde gösterildiği gibi (Şekil 10), TiO_2 nanopartikülleri BiVO_4 'ün yüzeyi üzerinde düzgün bir şekilde dağılmıştır ve üçlü mpg- C_3N_4 / BiVO_4 / TiO_2 kompoziti açıkça görülmektedir. Bu yapıda mezogözenekli yapı ve yüzeyde kaplanmış TiO_2 nanopartikülleri dikkat çekmektedir.



Şekil 10. (a) mpg-CN SEM görüntüsü (b) mpg-CN TEM görüntüsü (c) TiO_2 TEM görüntüsü (d) BiVO_4 TEM görüntüsü (e) $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ TEM görüntüsü (f) mpg-CN/ $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ TEM görüntüsü (Zhao et al. 2018)

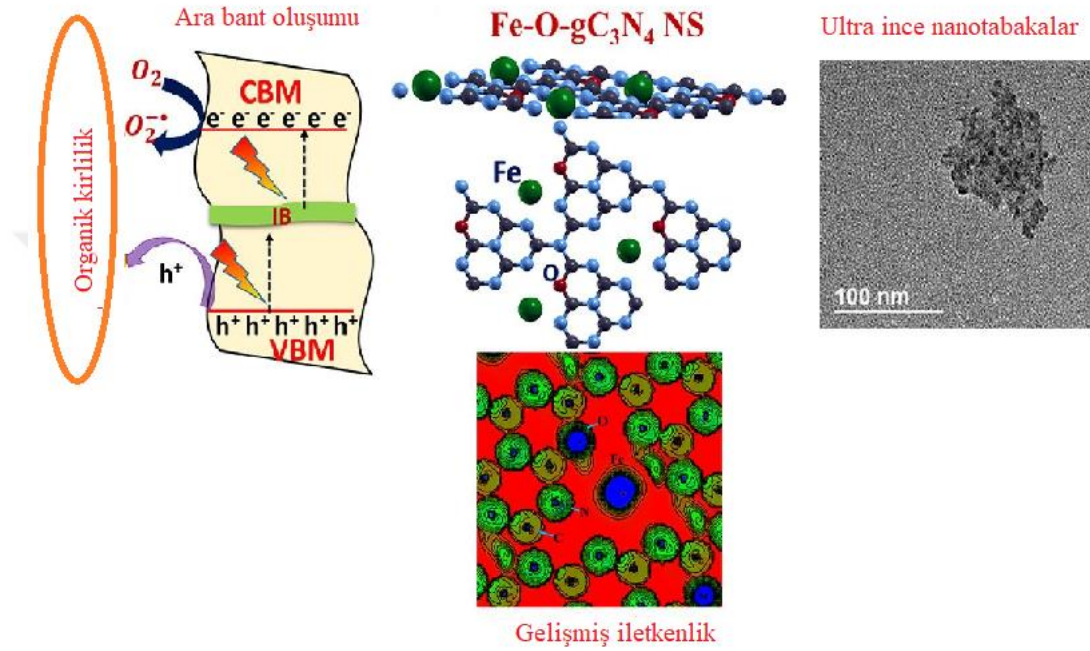
Beş kez tekrar edilen geri dönüşüm reaksiyonları nanokompozitin yüksek fotostabiliteye sahip olduğunu göstermiştir. Her bir nanokompozit için hesaplanan bant boşlukları ve kenar potansiyelleri, radikal inhibitör deneyleri ile aktif radikal türlerin belirlenmesi ve yapılan diğer analizler sonucunda muhtemel mekanizma oluşturulmuştur. MB bozunma mekanizmasının yanı sıra mpg-CN / BiVO_4 / TiO_2 hibrit fotokatalizörünün arayüzlerinde elektron deliği ayırma ve transfer işlemleri şematik olarak Şekil 11'de gösterilmiştir.



Şekil 11. mpg-CN /BiVO₄ /TiO₂ etkileşiminin şematik açıklaması (Zhao et al. 2018)

Sathishkumar ve arkadaşlarının (Sathishkumar et al. 2022) yaptıkları çalışmada sülfametoksazolün (SMX) gelişmiş bozunması için g-C₃N₄ kullanılarak birbirleriyle yakından ilişkili fotokataliz ve biyolojik bozunma (ICPB) prosesleri araştırılmıştır. g-C₃N₄ hazırlandıktan sonra karbon keçe üzerine kaplanmıştır . Karışık kültür biyofilmi, yüzeyde bir biyo-taşıyıcı olarak geliştirilmiştir. %74'lük fotokatalitik ve %95'lik ve ICPB SMX bozunma verimi elde edilmiştir. ICPB'nin görünür ışık adsorpsiyonu ve fotokatalitik aktivitesinin oldukça yüksek, şarj rekombinasyonunun ise düşük olduğu gösterilmiştir. Elektron paramanyetik rezonans spektrumu, •OH ve O₂• radikallerinin oluşumu, SMX'in biyolojik olarak parçalanabilen ara bileşiklere ayrışmasına aktif olarak katıldığını ve ardından, biyofilimde bulunan bakteri topluluklarının biyolojik olarak parçalanabilen bileşiği karbon dioksit ve suya mineralize ettiğini doğrulamıştır. Ayrıca,bozunma etkinliğininin, yüzey elektronunu yakalayan NO₃⁻, PO₄⁻ ve Cl⁻ ilavesi ile artırıldığı gösterilmiştir. gC₃N₄ biyohibritinin art arda beş geri dönüşümden sonra %85 SMX bozunma verimliliği gösterdiği stabilite deneyleri ile ortaya koyulmuştur. Biyohibritin, bakteri topluluklarını reaktif oksijen türlerinden ve antibiyotik toksisitesinden koruyan 47 mg/L protein, 14 mg/L karbonhidrat ve 13 mg/L hümkik asit içerdiği hücre dışı polimerik madde karakterizasyon sonuçları ile tespit edilmiştir. Ayrıca, biyotoksisite araştırması için bozunma ürünleri E.coli üzerine uygulanmıştır. Bu yöntem ile de %83 detoksifikasyon etkinliği gösterilmiştir. Genel olarak, bu çalışma ile gC₃N₄ fotokatalizörünün sülfametoksazolü etkili bir şekilde parçaladığı, bu hali ile de bir ICPB'deki kullanılabilecek, gelecek vaat eden çevre dostu bir yöntem olabileceği göstermiştir.

Yadav ve grubu (Yadav et al. 2022); g-C₃N₄'ün yüzey alanı, ışık adsorpsiyon kapasitesi, elektron-boşluk ayırımı ve arayüzdeki yük transferlerini iyileştirerek fotokataliz mekanizmasından maksimum verim almak için g-C₃N₄'ün istiflenmiş tabakalarını eksfoliye edip karışık asit işlemiyle ultra ince nano tabakalar oluşturmak için katmanları yatay olarak parçalamışlardır. Bu işlemlerden sonra g-C₃N₄'ün yüzey alanı yaklaşık 50 nm'nin altında düzlemsel boyuta sahip nano-tabakaların oluşumu nedeniyle 120 m²/g' a kadar artmıştır (Şekil 12).

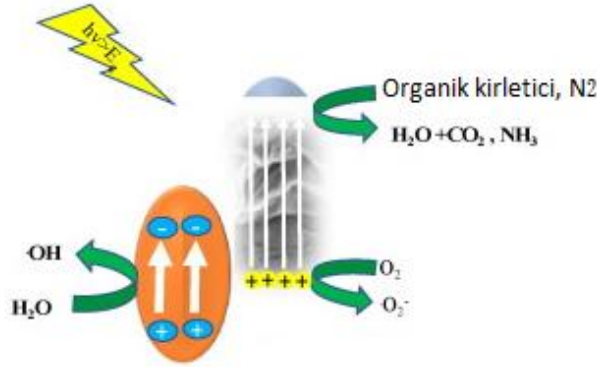


Şekil 12. Fe-O-gC₃N₄ nanopartiküllerinin fotokatalitik etkileşim görüntüleri (Yadav et al. 2022)

Ayrıca ametal (O₂) anyon dopingi ve metal (Fe) nanoparçacıklarının ilavesi hafif ışınlama altında gC₃N₄ NS'in aktivitesini artırmıştır. Bu farklı stratejilerin uygulanması ile saf g-C₃N₄'e göre g-C₃N₄NS'in aktivitesi 17 kat artmıştır. Kimyasal analizler ve deneysel sonuçlar daha fazla fotonun adsorpsiyonuna olanak sağlayan N-Fe-O hibritleşmesinin, g-C₃N₄'ün bant boşluğu içinde bir ara bant oluşumuna neden olduğunu göstermiştir. Nanotabakalı yapı sayesinde fotojenlenmiş yüklere yüzeye doğru daha kısa bir mesafe sağlanmıştır. Ayrıca; Fe ve O'nun bir araya gelmesi ile ara yüzde en düşük yük transfer direncini oluşturulmuş ve yüzeyde adsorbe edilmiş kirlitici moleküllerin verimli bir şekilde parçalanması sağlanmıştır. Sonuç olarak Fe-O-g-C₃N₄NS şeklinde oluşturulmuş bir yapının tüm bu faydalı özelliklerinin yanı sıra ucuz ve kararlı elementlerle, çeşitli fotokatalitik reaksiyonlarda etkili bir şekilde uygulanabilirliği önerilmiş, g-C₃N₄'ün eksik noktalarını iyileştirmek için kendilerinin yaptığı gibi içsel morfolojik ve elektronik yapısını ayarlamamanın etkili bir yol olduğu bildirilmiştir.

Atık Su Arıtımında g-C₃N₄ Tabanlı Fotokatalizörlerle Tetrasiklin Antibiyotiğinin Bozunması

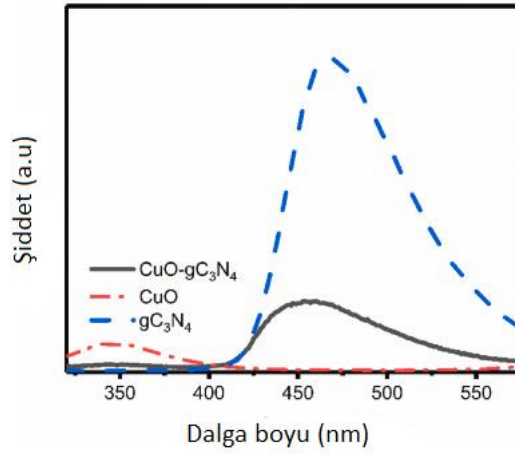
Thinley ve arkadaşları (Thinley et al. 2023) tarafından yapılan çalışmada, MnTiO₃ /Ag/g-C₃N₄'ün (manganez titanat /gümüş/grafitik karbon nitrür) kalsinasyonunu da içeren sol-jel tekniği yoluyla kolay sentezi gerçekleştirilmiştir. Güneş ışığını simüle ederek, sentezledikleri bu katalizörü tetrasiklin antibiyotiğinin fotokatalitik bozunması için kullanmışlardır. Kompozitin fiziksel ve optik özelliklerini ortaya koymak amacıyla XRD, FESEM, FTIR ve PL gibi farklı karakterizasyon yöntemleri ile çalışmışlardır. Optik çalışmalar, malzemenin hem UV hem de görünür ışık spektrumlarında ışığı adsorbe ettiğini göstermiş ve 2,5 eV'lik bir bant aralığı değerine sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Çalışma sonunda sentezledikleri MnTiO₃ /Ag/g-C₃N₄ kompozitinin, 120 dakika içinde %61 tetrasiklin bozunması sağladığı, ayrıca LED ışık ışınlaması altında saatte ortalama 0,74 ppm (41 µmol) amonyak üretimine sebep olduğu, bu şekilde yüksek fotokatalitik aktivite sergilediğini ortaya koymuşlardır.



Şekil 13. Thinley ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada fotokataliz mekanizmasının şematik gösterimi. (Thinley et al. 2023)

Singh ve grubu (Singh et al. 2023) tarafından yapılan çalışmada, sulu bir çözelti içindeki tetrasiklin antibiyotiği, çözelti yanması ve ardından emdirme yöntemi ile sentezlenen CuO-g-C₃N₄ kompoziti kullanılarak parçalanmıştır. Yapısal analizler; CuO'nun kristalliğinin, gözenekli ve tabakalı yapısı nedeniyle katalitik reaksiyonu artıran g-C₃N₄ ile yüklenmesinden sonra kararlı kaldığını ortaya çıkarmıştır. g-C₃N₄'ün bu morfolojisi, CuO'nun yüzey alanını 15.295 m²/g artırmıştır. Ayrıca, bu kompozitte g-C₃N₄ CuO'nun bant boşluğunu azalttığı için CuO'nun optik absorpsiyonunun g-C₃N₄ yüklendikten sonra arttığı bulunmuştur. PL analizinde, CuO/g-C₃N₄ ikili nanokompoziti, CuO'dan daha düşük yoğunlukta pik vermiştir. Bu da oluşan ikili kompozitin elektron-boşluk yük ayrımını daha iyi sağladığı yönündedir. Çalışma sonucunda, tetrasiklinin fotodegradasyon etkinliğinde ortaya çıkan artışın, yüzey alanındaki

artış ve CuO/g-C₃N₄ kompozitinde daha fazla aktif bölge varlığından kaynaklandığını bildirmişlerdir.

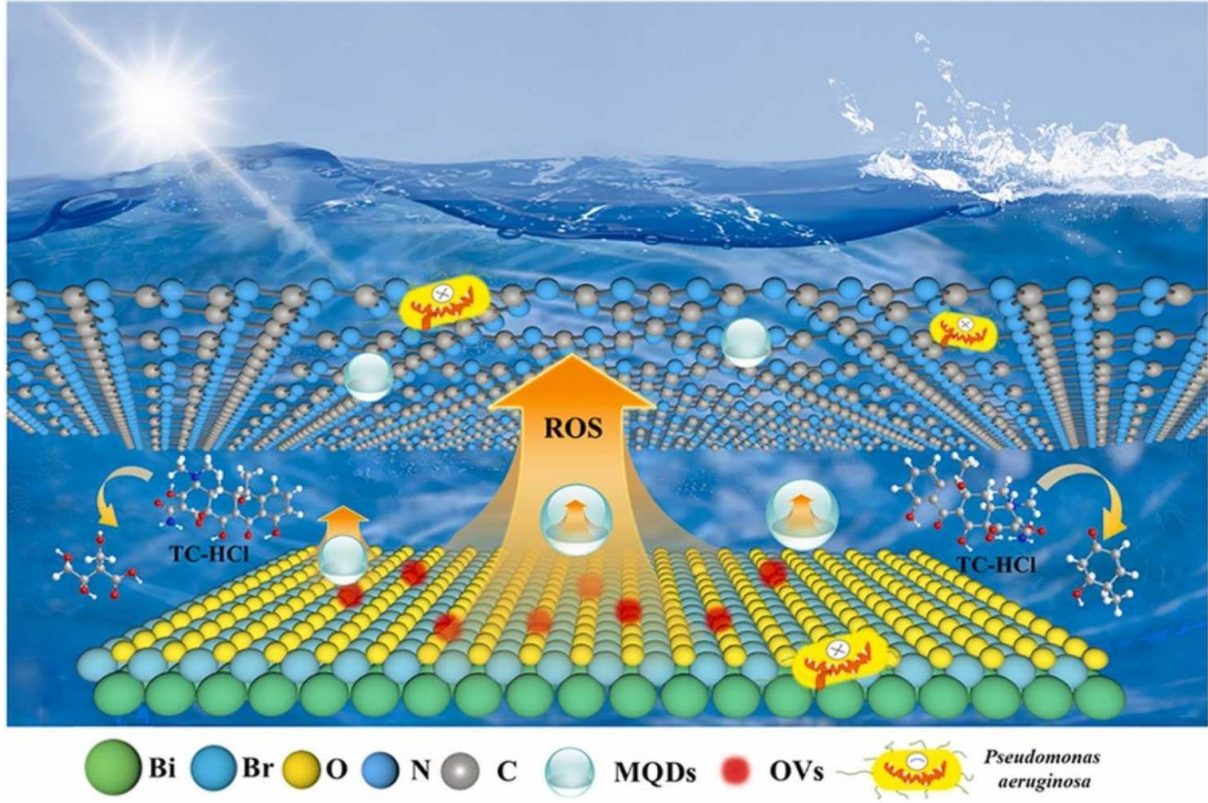


Şekil 14. Saf CuO, saf g-C₃N₄ ve CuO/g-C₃N₄ ikili kompozitinin fotoluminesans spektrumları (Singh et al. 2023)

Guo ve arkadaşları (Guo et al. 2020) tarafından yapılan çalışmada atık sudan tetrasiklin antibiyotığının giderimi için yüksek kristalli g-C₃N₄ nano tabakalarına sabitlenmiş CoP nanopartikülleri sentezlenerek fotokatalitik aktivitesi değerlendirilmiştir. Güneş enerjisinden hidrojen üretimi ve organik kirliliklerin giderilmesi için gelişmekte olan ve gelecek vaat eden bir yarı iletken fotokatalizör olarak kabul edilen saf g-C₃N₄'ün fotokatalitik aktivitesini olumsuz etkileyen faktörleri bertaraf etmek için basit bir solvotermal yöntemle kararlı ve oldukça verimli, yüksek kristalli CoP/HCCN kompoziti oluşturulmuştur. Elde edilen kompozit, görünür ışık ışıması altında TC'nin bozunması için saf HCCN ve toplu g-CN'den daha üstün fotokatalitik performans sergilemiştir. Ağırlıkça %5'lik CoP/HCCN 120 dk'da %96,7 etkinlik göstermiştir. Ayrıca, sentezlenen malzemelerin kimyasal bileşimleri, morfolojik yapıları ve fotostabiliteleri, bir dizi karakterizasyon testi ile analiz edilmiştir. Geliştirilmiş fotokatalitik performansın esas olarak iki faktörden kaynaklandığı bildirilmiştir. Birincisi, yapısal kusurları azaltmak için HCCN oluşumu, ikincisi yardımcı katalizör olarak CoP'nin HCCN yüzeyinde foto üretilmiş elektron-boşluk çiftlerinin ayrılmasını hızlandırması ve numunelerin yüzey fotoreaksiyonunu güçlendirmesidir.

Gao ve arkadaşları (Gao et al. 2023) basit bir etilen glikol solvotermal yöntemi kullanarak oksijen boşluklarının ve MXene kuantum noktalarının aracılık ettiği BiOBr/MXene/g-C₃N₄ (CBM) Z-şeması heteroyapılı fotokatalizörler sentezlemişlerdir. Oksijen boşlukları O₂'nin kimyasal soğurulmasını teşvik ederken MXene kuantum noktaları hem elektron taşınmasını hızlandırmış hem de seçici olarak singlet oksijen üretmek için ışıma ile üretilmiş yükü desteklemiştir. Böylece CBM, görünür ışık ışıması altında, tetrasiklin

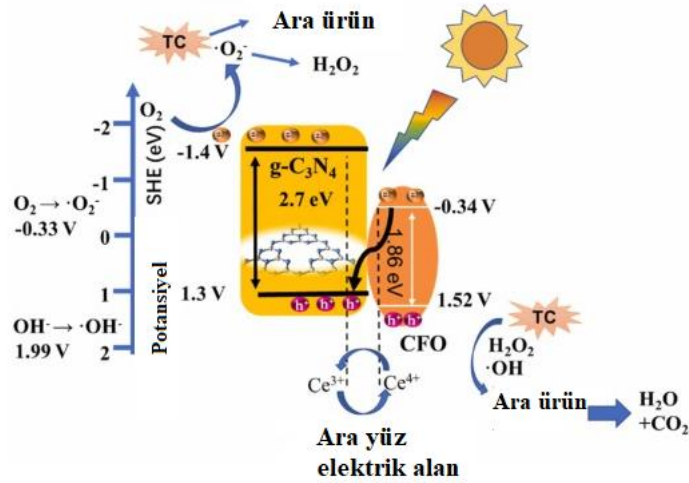
hidroklorürün (TC-HCl) %99'unun, 30 dakika içinde bozunmasına sebep olmuştur. MQD'nin, OV'lerin ve CBM'nin heteroeklem oluşumunun sinerjistik etkisi, yüksek fotokatalitik verimin ana unsuru olarak tespit edilmiştir.



Şekil 15. Tetrasiklin bozunması için oksijen boşluklarının ve MXene kuantum noktalarının aracılık ettiği BiOBr/MXene/gC₃N₄'nin Z-şema heteroyapısı (Gao et al. 2023)

Yapılan analizler, elde edilen deneysel sonuçlardan, CBM'nin çevre için zararsız olduğu bununla birlikte görünür ışık ışınlamasına maruz kaldığında hızla mükemmel bir fotokatalizöre dönüşerek antibakteriyel etki yarattığı söylenebilir. Bu araştırma, fotokatalitik heteroeklemlerde en son kusur mühendisliği ve kuantum nokta doping teknolojisini birleştirerek organik kirleticilerin sudan etkili bir şekilde uzaklaştırılmasına ilişkin yeni bilgiler sağlamıştır.

Qin ve grubunun (Qin et al. 2022) yaptığı çalışmada Z-şema in-situ polimerizasyon metodu ile gözenekli karbon nitrür (CN) kapsüllenmiş Ce-Fe bimetallik oksit (CN/CFO) sentezlenmiştir. Farklı CFO miktarları ile sentezlenen kompozitler arasında en etkilisi 25 mg'lık CFO olmuştur ve deneyler bu oran üzerinden yürütülmüştür. Küçük boyutlu CFO, CN'nin tabakaları arasında düzgün bir şekilde yerleşmiştir. Heteroeklemlili yapının oluşumu, bağlanma işlemi sırasında CN ve CFO arasındaki güçlü etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.

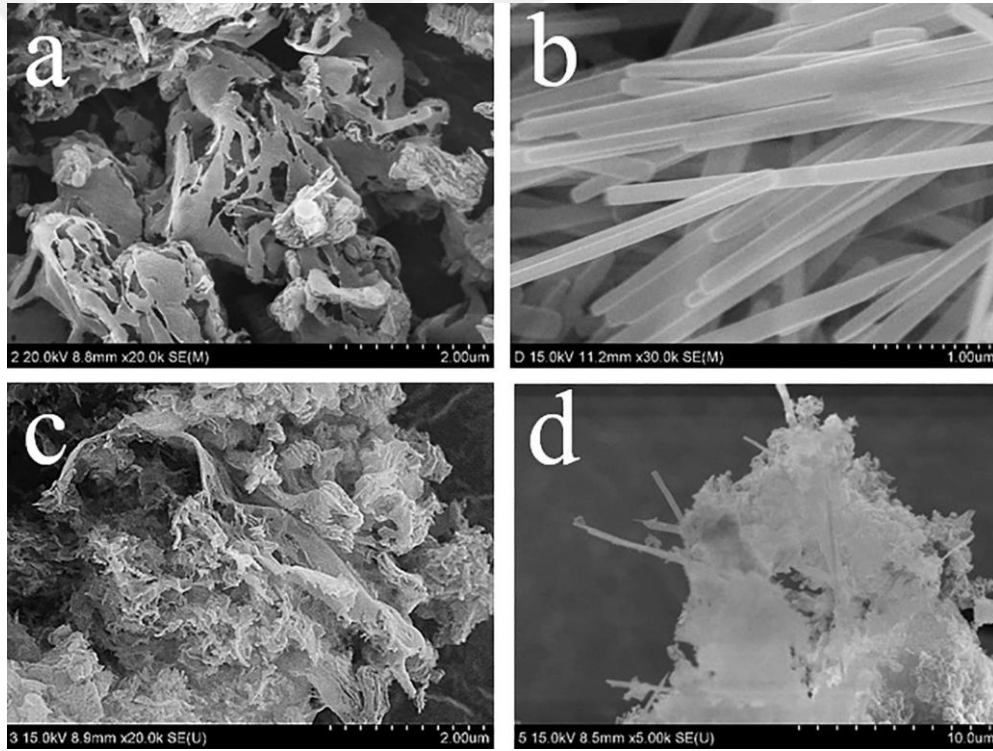


Şekil 16. LC-MS analizine dayalı olarak TC'nin potansiyel bozunma yolu (Qin et al. 2022)

CN@CFO-25 nanokompoziti kullanılarak, 21 dakika içinde %91,5'lik bir maksimum bozunma oranına ulaşılmıştır. Bu oran (0,125 g/L) saf CN'den 2,4 kat daha büyüktür. ESR ve radikal inhibitor deneyleri, saf CN'den altı kat daha güçlü olan CN@CFO-25'in fotokataliz mekanizmasında etkili olan radikalin aktif maddesinin esas olarak, $\cdot\text{O}_2^-$ olduğunu göstermiştir. Bu da, nanokompozitin yüksek fotokatalitik aktivitesinden Z-şeması elektron transferinin sorumlu olduğunu göstermiştir. CN@CFO-25, katalizörün asidik çözeltilerde daha stabil olmasını sağlar. Ayrıca, döngüden sonra Fe yayılma konsantrasyonunu önemli ölçüde azaltır. Geleneksel mekanik karıştırma yöntemiyle hazırlanan CN/CFO, CN'ye göre hafif artmış bir fotokatalitik aktivite göstermiş, bu aktivite ancak %72'ye ulaşmıştır. TC'nin olası bozunma yolları ve bozunma süreci, mas spektrometri ile analiz edilmiş ve olası bozunma yolları belirtilmiştir. Bakteri kültürü deneyi ile de (*E. coli*'ye karşı), TC'nin çevre dostu maddelere ayrıştığı gösterilmiştir.

Kassa (Kassa 2022) tarafından yapılan doktora çalışmasında grafitik karbon nitrür kuantum noktalı fotokatalizör temelinde kompozitler sentezlenerek fotokatalitik aktivitesi değerlendirilmiştir. Bu g-CN kuantum noktalar önce oksijen ve flor ametalleri ile modifiye edilmiştir. O@F-gCNQDs sentezinde başlangıç materyali olarak üre, sitrik asit ve NH_4F kullanılmıştır. Daha sonra da literatürde verilen reçetelere uygun bir biçimde hidrotermal olarak sentezlenen TiO_2 nanotüpleri ile birleştirilerek görünür bölgede aktif bir fotokatalizör elde edilmiştir. Sentezlenen bu katalizörlerin istenilen yapıda oluşup oluşmadığını kontrol etmek amacıyla XRD, XPS, SEM, TEM, PL gibi karakterizasyon analizleri yapılmıştır. O@F-gCNQDs/ TiO_2 kompoziti ile Rodamin Blue boyasının fotokatalitik bozunmasında 180 dk'da yaklaşık %92'lik verim elde edilmiştir.

Adhikari ve arkadaşları (Adhikari et al. 2020) ofloksasin ve tetrasiklin antibiyotiklerinin fotokatalitik bozunması için hidrotermal indirgeme yöntemleriyle Z-şema $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$ kompozitini sentezlemişlerdir. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu kullanılarak kaydedilen mikrograflara bakıldığında zaman, Şekil 17.a C_3N_4 yüzeyinde gümüş nanoparçacıkların birikmesi için uygun olan gözenekliliğe sahip yüksek katmanlı tipte bir yapıyı göstermektedir. Şekil 17.b'de tek MoO_3 nanokemer yapısı görülmektedir. Şekil 2.9.c ise $\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$ yapısını göstermektedir. Parçacıkların nano boyutu ve ayrıca $\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$ bileşik katalizöründeki düşük gümüş konsantrasyonu nedeniyle Ag nanoparçacıkları ayırt edilememektedir. Fakat Ag nanoparçacıklarının C_3N_4 üzerinde biriktirilmesinden sonra yapının gözenekliliğinin arttığı açıkça görülmektedir. Şekil 17.d'de MoO_3 'ün büyümesi, $\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$ varlığında engellenememiş ve Ag ile dekore edilmiş C_3N_4 'ün MoO_3 nanokemerine eklendiği anlaşılmıştır. .



Şekil 17. Sentezlenen fotokatalizörlerin FESEM mikrografları (a) C_3N_4 (b) MoO_3 (c) $\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$ ve (d) ağırlıkça %10 $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$

Sentezlenen katalizörlerin spesifik yüzey özellikleri, Brunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm analizinden ve ayrıca BJH gözenek boyutu dağılımından anlaşılmıştır. Üçlü kompozitte MoO_3 nano kuşakların varlığı ile gözenekliliğin azalması nedeniyle ağırlıkça %10 $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$ kompozitin yüzey alanı da azalmıştır. $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$ katalizörü, C_3N_4 üzerinde sadece Ag veya MoO_3 içeren katalizörlere kıyasla bozunma oranında üç kattan fazla bir artış göstermiştir. Yapılan analiz ve deneysel sonuçlar bu yüksek fotokatalitik verimin sebebinin ışığın daha güçlü emilimi, daha yüksek yük ayrımı ve yükün gümüş nanopartiküller aracılığıyla

arayüz temas bölgesinden iletilmesine dayandığını ortaya çıkarmıştır. Radikal inhibitör deneylerinden, hidroksil ve süperoksit radikallerinin, katalitik süreç için ana reaktif türler olduğu anlaşılmıştır.



MATERYAL VE METOT

Kullanılan Kimyasallar

Tüm kimyasallar alındıkları gibi kullanıldı. Tüm reaksiyonlar saf su kullanılarak gerçekleştirildi.

Tablo 4. Kimyasalların Listesi

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Markası
Guanidinyum klorür (GndCl)	CH_6ClN_3 , $\geq 99\%$	Sigma-Aldrich, Almanya
Ludox® HS40	SiO_2 , %40	Sigma-Aldrich, Almanya
Amonyum hidrojen diflorit	NH_4HF_2 , 95 %	Sigma-Aldrich, Almanya
Stronsiyum hidroksit oktahidrat	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, Almanya
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, % 96	Sigma-Aldrich, Almanya
Sodyum hidroksit	NaOH , %99	Sigma-Aldrich, Almanya
Hidroklorik asit	HCl , %37	Sigma-Aldrich, Almanya
Titanyum tetraklorit	TiCl_4	Fluka, Almanya
Tetrasiklin hidroklorit	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{HCl}$, 96%	Alfa Aesar, ABD
Amonyum persülfat	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Sigma-Aldrich, Almanya
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Sigma-Aldrich, Almanya
Çinko(II) asetat dihidrat	$\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, Almanya
Oleylamin	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$, >70%	Sigma-Aldrich, Almanya
1-octadecene	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, 90%	Sigma-Aldrich, Almanya
Triethylphosphine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{P}$, (%90)	Sigma-Aldrich, Almanya
Katalaz (Sığır karaciğerinden)	EC 1.11.1.6	Sigma-Aldrich, Almanya
Aseton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, (97%)	Sigma-Aldrich, Almanya
Hekzan	C_6H_{14}	Sigma-Aldrich, Almanya
İzopropanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, (99%)	Sigma-Aldrich, Almanya
Sodyum sülfat	Na_2SO_3	Fisher scientific Co., ABD.
Asetik asit	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, (100%)	Sigma-Aldrich, Almanya
2-propanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 99%	Merck, Almanya
Etilendiamin tetraasetik asit EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	Sigma-Aldrich, Almanya
Potasyum İyodür	KI	Sigma-Aldrich, Almanya
Benzokinon	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	Fluka, Almanya
Potasyum iyodat	KIO_3	Sigma-Aldrich, Almanya
Potasyum persülfat	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Fluka, Almanya
Hidrojen peroksit	H_2O_2 , 30%	Merck, Almanya
Sodyum nitrat	NaNO_3	Merck, Almanya

Kullanılan Yardımcı Cihazlar

Tablo 5. Kullanılan Yardımcı Cihazlar ve Cam Malzemelerin Listesi

Tür	Model	Üretici firma, ülke
Plastik şırınga	Genject	Genject, Türkiye
Mikropipet uçları	Eppendorf ep T.I.P.S.® Tip	Eppendorf, Almanya
Ultrasonik banyo	Bandelin Sonorex	Panadent, Almanya
Otoklav	El yapımı	Fattah Co., İran
Parafilm	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Flowmetre	SHO-RATE	Sho-Rate™, Almanya
Kronometre	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
UV-vis spektrofotometre	Varian Cary 100	Varian, Inc., Avustralya
pH-metre	Mettler Toledo	Mettler Toledo, Çin
Cam malzemeler	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Terazi	AS 220.R2	RADWAG, Polonya
Güç kaynağı (UPS)	A1-ENEL	ENEL, Türkiye
Zetametre	Zeta Meter 3.0 ⁺	Zeta-Meter, Inc., ABD
Süzgeç kağıdı	Whatman, 1442 110	Whatman International Ltd., İngiltere
Isıtcılı manyetik karıştırıcı	Heidolph	Heidolph, Almanya
UVA-lambası (8W, 16W)	F8T5 BLB	Philips, Hollanda
Santrifüj	Hettich EBA 20	Hettich, Almanya
Mikropipet	Eppendorf Research Plus®	Eppendorf, Almanya
Puar	ISOLAB	ISOLAB GmbH, Almanya
Kül fırını	Lenton	Lenton, İngiltere
Vial cam şişe	WHEATON	WHEATON, ABD
Kuvars küvet	100-QS Hellma	Hellma analytics, Almanya
Fırın	Mettler Toledo 2736	Köttermann, Almanya
Fotoreaktör	Borosilikat cam	Çalışkan cam Co. Türkiye

Örneklerin Sentezi

mpg-CN (mezo gözenekli grafitik karbon nitrür) Sentezi

4 g GndCI 4 mL saf suda çözülerek bir balon içerisindeki 10 g Ludox-HS40 çözeltisine damla damla eklendi. Elde edilen bileşim karıştırılarak 50 °C'ye getirildi. Bu sıcaklıkta 12 saat süreyle karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirildi. Oluşan beyaz renkli katı, havanda toz haline getirilerek krozeyle yerleştirildi. Sentezlenen katı malzeme, polimerizasyonun gerçekleşmesi için Ar(g) akışı altında dakikada 4–5 °C sıcaklık artışı olacak şekilde 550 °C'ye

ısıtılarak 2 saat tavlandı. Oluşan sarı renkli katı malzeme amonyum hidrojen diflorür çözeltisinde 2 gün boyunca bekletilerek silika uzaklaştırıldı. Beş kez su ve etanolle yıkandıktan sonra santrifüj edilerek mezogözenekli grafitik karbon nitrür elde edildi (Irfan et al. 2019).



Şekil 18. mpg-CN nanokompozitinin hazırlanmasında izlenen aşamalar

ZnONPs sentezi

ZnO nanopartikülleri oleilamin (OAm, >70%), trioktilfosfin(TOP)(%90) ve 1-oktadesen (ODE, 90%), varlığında $\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nin termal dekompozisyonunu içeren yeni ve ucuz bir protokol ile sentezlendi. Sentezde 0.25 mmol $\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.64 mL OAm, 0.1 mL TOP ve 15 mL ODE içeren karışım içerisinde çözüldü. Ortaya çıkan çözelti 190 °C sıcaklığa kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 1 saat boyunca N_2 atmosferi altında tutuldu (Şekil 18). Ardından çözeltinin sıcaklığı dakikada 10 °C hızla artırılarak 270 °C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu (25°C). Özel santrifüj tüplerine alınan çözeltiye 50 mL isopropanol eklendi ve çözelti 8500 rpm'de 12 dakika santrifüjlenerek ZnO nanopartikülleri ayrıldı. Elde edilen ZnO nanopartikülleri hekzan içinde dispers edildikten sonra kapalı kapta ve karanlıkta muhafaza edildi.



Şekil 19. ZnONPs sentezinde kullanılan düzenek

mpg-CN/PANI sentezi

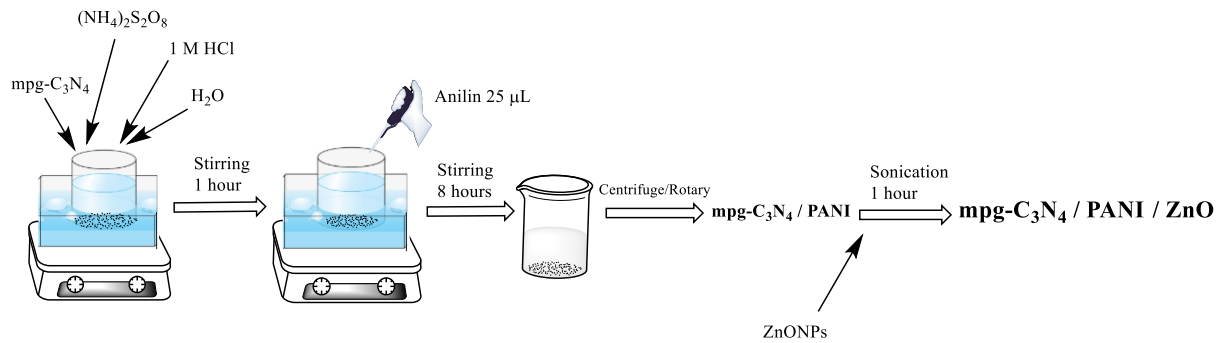
1 gram mpg-CN, 0.034 gram amonyum persülfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve 1.5 ml 1 M HCl çözeltisi 30 mL saf su içeren reaksiyon kabına alındı. Karışım mpg-CN partiküllerinin homojen süspansiyonunun oluşması için 1 saat karıştırıldı ve buz banyosuna yerleştirildi. Daha sonra 0.01 mL anilin monomeri bir mikro enjektörle damla damla soğuk karışıma ilave edildi. Ve oluşan karışım 8 saat buz banyosunda reaksiyonun gerçekleşmesi için bekletildi. Bu noktada buz banyosuna koymamızın sebebi, azalan sıcaklığın kristalleşmeyi artırarak daha yüksek bir yapısal düzene sahip polimer oluşumu sağlamasıdır. Sıcaklık düştükçe reaktantların difüzyon hızının azalacağı düşünüldüğü için her ihtimale karşı reaksiyon süresi 8 saat gibi uzun bir sürece yayılmıştır (Stejskal et al. 1998). Başlangıçta mpg-CN'ün hâkim olan sarı rengi anilin ilavesinden bir süre sonra yeşil renge dönüşmeye başladı. Bu da polianilinin oluşmaya başladığının bir göstergesidir. 8 saat sonunda mpg-CN/PANI çökeleği süzüldü ve çözelti renksizleşinceye kadar etanolle yıkandı. Elde edilen ürün vakumda kurutuldu (Ge et al. 2012).

Bu sentezde ortamın asidik oluşu polianilinin iletkenliğini artırmıştır. PANI'nin oluşum mekanizması anilinin amonyum persülfat ile oksidasyonundan oluşur. İletken PANI'nin elektronları amonyum persülfata geçer. Anilin ve amonyum persülfat arasındaki eş zamanlı elektron ve proton transferleri elektronötralliteyi sağlar (Blinova et al. 2007).

mpg-CN/PANI/ZnO sentezi

Sentez bir buz banyosunda mpg-CN varlığında anilin monomerinin in situ olarak oksidatif polimerizasyonu ve sonrasında ZnO ile desteklenmesiyle gerçekleştirildi.

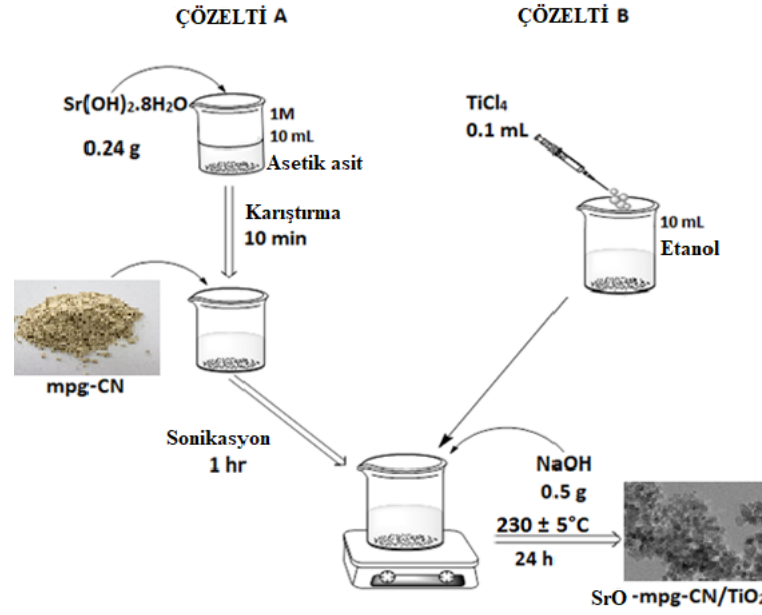
Hekzan içerisinde dispers edilmiş ZnO nanopartikülleri, önceden sentezlenmiş mpg-CN /PANI ile 1:1 oranında desteklendi. Bunun için, 150 mg mpg-CN/PANI 60 mL etanol ile sonikatör içerisinde yarım saat dispers edildi. Hekzan içerisinde dispers edilmiş ZnO nanopartikülleri mpg-CN /PANI dispersiyonuna eklendi. Son karışım 1 saat sonike edildikten sonra etanol eklenip 7500 rpm de 10 dk santrifüj edilerek mpg-CN/PANI/ZnO nanokompoziti çözeltiden ayrıldı.



Şekil 20. mpg-CN/PANI/ZnO sentezinin şematik gösterimi

SrO-mpg-CN/TiO₂ sentezi

Bu çalışmada SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompoziti in-situ sol çökeltme ve ardından hidrotermal işleminden oluşan iki aşamalı bir protokolle sentezlendi. Şekil 21'de SrO-mpg-CN/TiO₂ sentez aşamaları görülmektedir. 0.24 g Sr(OH)₂.8H₂O, 50 mL 1M asetik asit içinde çözüldü ve pH 4.3 değerinde şeffaf bir çözelti elde edildi. Bu çözeltiye, önceden hazırlanmış mpg-CN'nin 0.2 g kadarı ilave edildi ve 1 saat sonike edildi. Bu, çözelti A olarak adlandırıldı. Çözelti B'yi hazırlamak için, 10 mL etanole 0.1 mL TiCl₄ damla damla karıştırılarak eklendi. Çözelti B çözelti A üzerine eklenerek, pH'sı 1 olan sarı renkli çözelti elde edildi. Oluşturulan bu yeni çözeltiye, karıştırmaya devam edilirken 0.5 g NaOH ilave edildi. NaOH peletleri tamamen çözülene kadar karıştırmaya devam edildi ve pH değeri 11 olan beyaz bir çözelti elde edildi. Oluşan süspansiyon daha sonra teflon hidrotermal reaktöre aktarıldı ve 24 saat 230 ± 5°C sıcaklıkta tutuldu. Oda sıcaklığında soğutulan çözelti, 10 dakika 8500 rpm'de etanol ile santrifüj edildi (Rabuffetti et al. 2008.)



Şekil 21. SrO-mpg-CN/TiO₂ sentezinde kullanılan yöntemi gösteren akış şeması

mpg-CN/TiO₂ sentezi

mpg-CN/TiO₂ sentezi bölüm “SrO-mpg-CN/TiO₂ Sentezi”de açıklanan deney prosedürüne Sr(OH)₂.8H₂O eklenmeden aynı şekilde yapılmıştır.

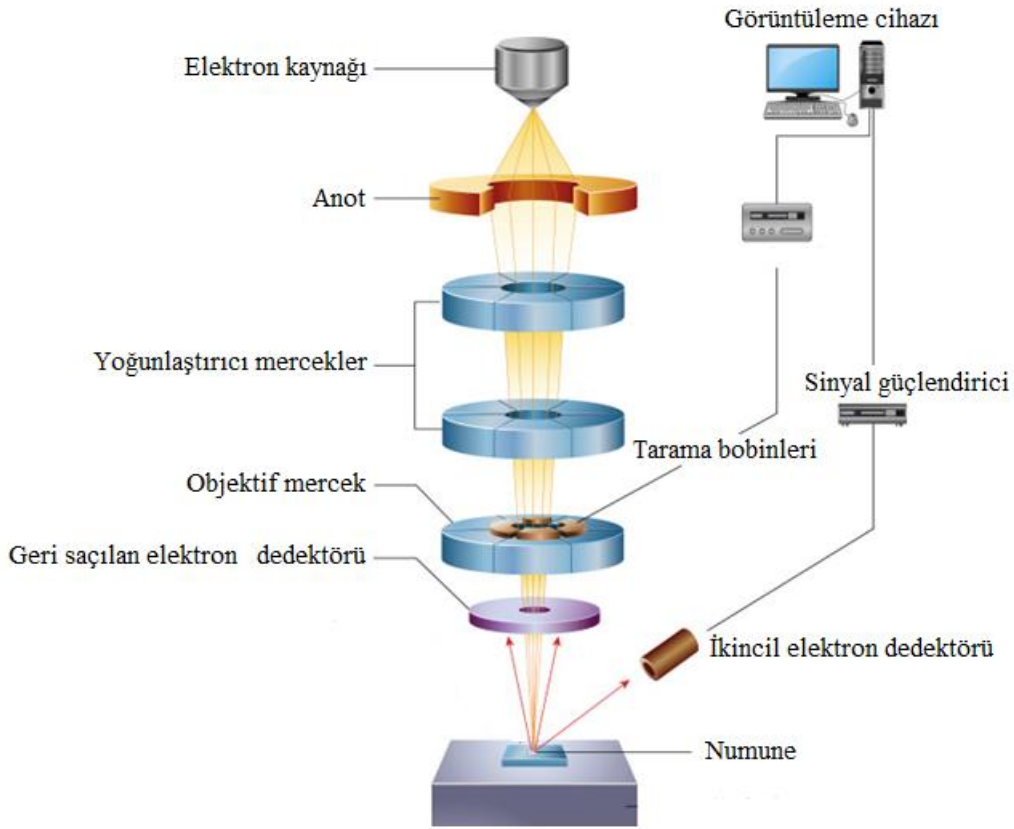
TiO₂ sentezi

TiO₂ sentezi bölüm “SrO-mpg-CN/TiO₂ Sentezi”de açıklanan deney prosedürüne Sr(OH)₂.8H₂O ve mpg-CN eklenmeden aynı şekilde yapılmıştır.

Katalizörlerin Karakterizasyonunda Faydalanılan Teknikler

Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopu veya SEM, çok küçük bir alana odaklandırılmış elektron ışınları ile katı numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskopu tipidir. Taramalı elektron mikroskopu katı maddenin mikro ve nano boyutta görüntüleme karakterizasyonunda sıklıkla kullanılır. Partikül boyut analizinde sıklıkla kullanılmasının nedeni birçok farklı madde için 10’nm ye kadar çözünürlük veren üç boyutlu görüntüler oluşturmalarıdır. Hatta SEM’in daha gelişmiş cihazları 2.5 nm’ye kadar çözünürlüğe ulaşmaktadır (Raval et al. 2019).



Şekil 22. Taramalı elektron mikroskobunun (SEM) şematik gösterimi (Inkson 2016)

Bir Taramalı Elektron Mikroskobu; elektron üretmek için kullanılan tungsten flaman lambaları veya alan emisyon tabancası, elektronları numunenin üzerine doğru hızlandırmak için yüksek voltajın uygulandığı anot tabakası, elektron demetini inceltmek için yoğunlaştırıcı mercekler, elektron demetini numune üzerine düşürmek için objektif mercek, elektron demetinin numune yüzeyini raster düzeninde taraması için tarama bobinleri, elektron demeti ile numune etkileşimi sonucu oluşan sinyal ve görüntüleri toplamak amacıyla çeşitli detektörler, sinyal güçlendiriciler ve sinyalleri üç boyutlu görüntülere dönüştüren veri çıkış biriminden (görüntüleme cihazı) oluşur (Skoog et al. 2016)(Şekil 22). Salınan elektronların ortamda var olabilecek diğer gazlarla etkileşimini engellemek, ortamı kirleticilerden ve oksitten uzak tutmak için işlem vakum ortamında gerçekleştirilir (Pathak Thassu 2009).

Taramalı elektron mikroskopunda görüntü açısından önem teşkil eden sinyaller geri saçılan ve ikincil elektronlardır (Skoog et al. 2016). Geri saçılan elektronlar, numune atomları ile gönderilen elektronların elastik çarpışması sonucu numuneden yansıyan elektronlardır. Geri saçılan elektronlardan alınan görüntüler, numunedeki farklı elementlerin atom numaralarına göre dağılımı hakkında bilgi sağlar. Daha büyük atomlar daha şiddetli elektron saçarlar ve daha güçlü sinyal üretirler. Bu da SEM görüntüsünde büyük atomların küçük atomlardan daha parlak bir görüntü vermesine sebep olur. Böylece numunenin bileşimi, fazları ve kristalografisi

hakkında bilgi edinilmiş olur (Yan 2010). İkincil elektronlar ise numune üzerine gönderilen bu yüksek enerjili elektronlarla katı numunenin iletkenlik bandındaki zayıf iletkenlik elektronlarının etkileşimi sonrası iletkenlik elektronlarının saçılması ile oluşur. İletkenlik bandından saçılan elektronlar yüzeyin 10 nm veya daha fazla aşağısından geldiği için katı yüzeyler hakkında bilgi verir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), ayrı ayrı kristallerin veya özelliklerin bileşiminin veya yönünün belirlenmesi için diğer ilgili enerji dağıtıcı X-ışını mikro analizi (EDX, EDS, EDAX) teknikleriyle beraber de sıklıkla kullanılmaktadır (Pathak and Thassu 2009).

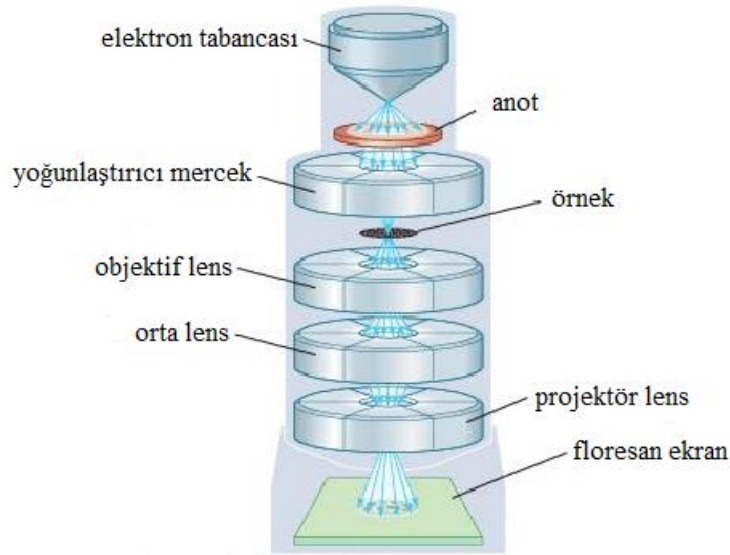
EDS (Enerji dağılımı X ışını spektroskopisi)

EDS, SEM ve TEM cihazları ile koordineli olarak çalışır. Malzemedeki elementlerin enerjilerinden faydalanarak elementlerin cinsi ve miktarı belirlenir. Numuneye yüksek enerjili radyasyon gönderilir. Numune içerisindeki atomların iç orbitallerinden kopan elektronların yerini doldurmak için dış orbitallerdeki elektronlar buraya geçer. Dış orbitallerdeki elektronların enerjisi daha yüksek olduğu için iç orbitallerdeki boşluklara geçerken X ışını yayarlar. Her bir atom cinsi için bu karakteristiktir. Bu şekilde her bir atomun yaydığı X ışınından bir histogram oluşturulur.

Bu tezdeki örneklerin morfolojisi, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS) detektörü (Almanya) ile donatılmış Zeiss Sigma 300 (Zeiss, Almanya) marka yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (HRSEM) kullanılarak belirlenmiştir.

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Malzemeleri daha detaylı karakterize etmek amacıyla optik mikroskop yerine SEM mikroskobu ve TEM mikroskobu sıklıkla kullanılır. TEM ve SEM'den elde edilen veri tipi benzerdir, ikisi de numunenin boyutu ve morfolojisi gibi benzer özelliklerini inceler. Fakat işlem süreci ve elde edilen görüntülerin hassasiyeti bakımından farklılıklar gösterirler (Tuomela et al. 2018). Taramalı elektron mikroskobunda (SEM), dar bir ışın demetinin raster düzeninde daha hacimli bir numune üzerinde taranması ile geri saçılan veya ikincil elektronlardan yayılan sinyallerle piksel piksel görüntü oluşturulur. Geçirimli elektron mikroskopunda (TEM) ise daha geniş bir ışın demeti ince hazırlanmış numunenin içerisinden geçirilerek kırınım veya kütle-kalınlık kontrastından kaynaklanan bir görüntü oluşur. Daha sonra bu görüntü bir dizi mercek sisteminden geçirilir ve fotoğraf filmine dönüştürülür. Geçirimli elektron mikroskopunun büyütme oranı ve ayırma gücü taramalı elektron mikroskobundan daha büyüktür. Ayrıca numune hazırlama süreci uzun ve zahmetlidir (Omidi et al. 2017).



Şekil 23. Geçirimli elektron mikroskobunun (TEM) şematik gösterimi (Bradbury et al. 2023)

Bu sistemde vakum ortamına yerleştirilmiş elektron tabancasından yayılan elektronlar elektrostatik lensler yardımıyla numune üzerine yönlendirilir. Numunenin yoğunluğuna bağlı olarak, numune ile elektronların etkileşimi nedeniyle elektronların bir kısmı absorplanır veya saçılırken, bir kısmı da numuneden geçer. Bu numuneden geçen elektronların sayısının görüntüleme için yeterli olması için numunenin oldukça ince olması gerekir. Numuneden geçen elektronlar mikroskobun altındaki floresan ekrana çarpar. Görüntü yoğunluğu numune yoğunluğuna bağlıdır. Daha yoğun bir numuneden daha az elektron geçeceği için daha koyu bir görüntü oluşur (Omidi et al. 2017).

Geçirimli elektron mikroskobunun numune hakkında farklı bilgiler elde edilmesini sağlayan parlak alan görüntüleme (BF), karanlık alan görüntüleme (DF), yüksek çözünürlüklü görüntüleme (HR), seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED), 3-D tomografi, enerji filtreli TEM (EFTEM), elemental haritalama, Z kontrast görüntüleme gibi birçok farklı tekniği vardır (Dorfs et al. 2011).

Bu çalışmada, nanopartikülleri tanımlamak ve karakterize etmek için yüksek açılı halka şeklindeki karanlık alan taramalı transmisyon elektron mikroskobu (HAADF-STEM) ve ilgili enerji dağılımlı X-ışını spektrometrisi (EDX) kullanılarak elemental haritalama yapıldı. Halka şeklindeki karanlık alan görüntüleme, bir taramalı transmisyon elektron mikroskobunda numunelerin haritalanması için bir yöntemdir. Bu görüntüler, dairesel karanlık alan detektörü ile saçılmış elektronların toplanmasıyla oluşturulur. HAADF-STEM'deki görüntü kontrastı atomik kütle (Z) ile bağlantılı, atom numarasının karesiyle orantılıdır (Utsunomiya and Ewing 2003).

Elementin yüksek atom numarasına sahip olması durumunda, çekirdek ve elektron ışını arasında daha büyük elektrostatik etkileşimler gerçekleşir. Bu da, daha yüksek açılarda daha fazla elektron saçılımına sebep olur. HAADF detektörü, daha büyük atom numaralı atomlardan daha büyük bir sinyal algılar. Sonuç olarak daha ağır elementler daha parlak kontrastlı görüntü oluşturur (Nellist and Pennycook 2000). Elementel haritalama analiz edilecek numunenin bir bölümündeki spesifik elementel bileşimin yorumlanmasına dayanır. Bu SEM veya TEM’de EDS analizinin kullanılması yoluyla gerçekleştirilir. İncelenecek alanın yüksek çözünürlüklü görüntüsü EDS verileriyle birlikte toplanır ve hem veriler hem de görüntüler eşleştirilir. Aynı zamanda toplanan dijital görüntüdeki her bir piksel için bir elementel spektrum alınır ve spektral özelliklerin nispi yoğunluğuna göre incelenecek numunenin temel bileşimlerinin katmanlarını ve konumlarını çeşitli renklerle karakterize eder. Görüntü elektron demetinin kademeli olarak raster düzeninde numune üzerine gönderilmesiyle elde edilir. İki boyutlu bir görüntü elde edilir (Chen et al. 2016).

Bu tez çalışmasında Lantan hekzaborür (LaB6) elektron tabancalı, hızlandırıcı voltaj aralığı 40-120 kV olan Hitachi HT7700 EXALENS TEM (Japonya) cihazı kullanıldı. Cihaz malzemelerin yüksek çözünürlüklü (HR) görüntülenmesi için de uygun olarak üretilmiştir.

X- ışını kırınımı (XRD)

Tek kristal veya polikristalin malzemeleri karakterize etmek ve incelemek için kullanılan bir yöntemdir. Numunenin kristal yapısının / yapılarının yanı sıra uzay grubu, kafes parametreleri, tercih edilen oryantasyon ve kristalit boyutu hakkında bilgi verir. Örneğin bizim de çalışmamızda kullanmış olduğumuz TiO₂’nin hangi kristal yapıda (rutil veya anataz) olduğunun tespit edilmesine olanak sağlar. Özetle, malzemedeki atomların dizilişi ve fazları belirlenerek nicel faz analizi yapılır (Wiley and Kauffman 2009)

Katı maddelerin %95’i kristal yapısına sahiptir. Kristaller; atom, molekül ve iyonlardan oluşan üç boyutlu, periyodik olarak birbirini tekrarlayan kafes yapılara sahip düz yüzeyli homojen katılardır. Kafeslerin her bir noktası atomları temsil eder. Bu birbirini tekrarlayan kafeslerin her birine birim hücre denir. Birim hücrenin üç doğrultudaki uzunlukları ve bunların arasındaki açılar bir paralel düzlemi tanımlar. Bu düzlemler birbirlerinden d mesafesi ile ayrılırlar. Bir katot ışın tüpü kullanılarak üretilen X ışınları, monokromatik radyasyon oluşturmak için filtrelendirilir. Daha sonra radyasyonu yoğunlaştırmak için ayarlanır ve paralel olarak numune üzerine yönlendirilir. X-ışını kırınımı, çalışma prensibi olarak Bragg kanununu baz alır ($n\lambda = 2d \sin \theta$). Bu denklemde n bir tamsayıdır, λ kristalize numuneye çarpan X-ışını ışınlarının karakteristik dalga boyu, d atom düzlemlerinin arasındaki mesafe ve θ , X-ray ışınlarının bu düzlemlerle ilgili açılarıdır (Nasrollahzadeh et al. 2019). Bragg eşitliği ile bu d

mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır. Burada kristalin maddenin atomik düzlemindeki farklı atomlara çarpan tek dalga boyuna sahip x ışınları, simetrik şekilde kırılarak birbirleriyle aynı yolu katederler. Bu nedenle saçılan dalga cephesinde birbirlerini kuvvetlendirirler. Yine bu atomik düzleme paralel olan diğer düzlemlerdeki atomlara çarpan x ışınları da aynı prensiple kırılarak saçılan dalga cephesi üzerinde birbirlerini kuvvetlendirirler. Sonuç olarak bir kırınım deseni oluşturacak şekilde, kristaldeki tüm atomların elektronları gelen x ışınları tarafından saçılmaya uğrar (Çaylak 2006). Bu kırınım deseni kimyasal bir parmak izi olarak da düşünülebilen karakteristik bir özelliktir. Bilinmeyen bir numunenin toz kırınım desenlerinden faydalanılarak belirlenmesi için numunenin elde edilen kırınım deseni literatürle karşılaştırılır (Elde edilen 2θ ve d değerleri standart değerlerle karşılaştırılır). Bu değerler literatürdeki ile aynı olursa numunenin kimyasal yapısı bulunur ve böylece tanımlanmış olur. Literatür verileri Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (International Centre For Diffraction Data, Swarthmore, PA)'den elde edilebilir (Skoog et al. 2016).

Bu tez çalışmasında, Cu-K α radyasyonlu (40 kV, 15 mA, 1.54051 Å) bir Panalitık Empyrean difraktometresi (Almanya) kullanılarak, oda sıcaklığında X-ışını kırınım (XRD) modelleri kaydedildi.

X-Işını fotoelektron spektrometresi (XPS) veya kimyasal analiz elektron spektroskopisi (ESCA)

XPS bir numunenin yüzeyini oluşturan elementlerin (Hidrojen ve Helyum hariç) temel bileşimi, kimyasal bağlanmaları, ampirik formülü, elektronik durumu, hakkında bilgi sağlar (Baer and Thevuthasan 2010). Ayrıca numunenin atomik bileşiminin yanısıra incelenen elementin ait olduğu bileşiklerin yapısı ve elementlerin yükseltgenme basamağı hakkında da bilgi verir. XPS'de numune x ışınları ile ışınlanıp yüzeyindeki atomların yörüngelerinden elektronlar kopararak kinetik enerjileri ölçülür. Daha sonra kopan elektronun bağlanma enerjisi Einstein'ın fotoelektrik denklemi ile bulunur:

$$E_K = h\nu - E_B \quad (1.31)$$

Enerjinin korunumu gereği; gelen fotonun enerjisi, elektronu koparmak için gerekli bağlanma enerjisi ile kopan elektronun kinetik enerjisi toplamıdır.

E_B : Kopan elektronun bağlanma enerjisi

$h\nu$: X-ışını fotonunun enerjisi

E_K : Kopan elektronun kinetik enerjisi (Hues and Lovejoy 2018)

Bu denklemden de anlaşılacağı üzere kopan elektronun kinetik ve bağlanma enerjisi, numunenin yüzeyine ışınlanan fotonun enerjisine bağlıdır. Bir elektronun bağlanma enerjisi, elektronun hangi atomdan ve orbitalden koptuğu bilgisini verdiği için o atom ve orbitalin karakterize edilmesini sağlar. Yani bağlanma enerjisi bir nevi parmak izi gibidir (Skoog et al. 2016).

XPS spektrumunda bağlanma enerjisine karşı elektron sayım hızı grafik edilir. Numunedeki yüzey atomları karakteristik pikler verir. Foto elektronların kinetik enerjisinden elde edilen piklerin yanısıra auger elektronlarından kaynaklanan pikler de sıklıkla görülmektedir. XPS spektrumunda her bir pike karşılık gelen enerji incelenen numunedeki bir elementi temsil ederken, piklerin altındaki alan da elementin nispi miktarını gösterir.

Bu çalışmada XPS analizi için 200 eV – 4 keV enerji aralığında çalışan bir Specs-Flex XPS (Germany) cihazı kullanılmıştır.

UV-Vis difüze reflektans spektroskopisi

Hazırlanan örneklerin optik özellikleri (dalga boyu aralığı, absorpsiyon şiddeti vb.) UV-görünür bölge difüze reflektans spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Bu teknik, UV bölgeden orta infrared bölgeye kadar uygulanabilen bir tekniktir ve bu aralıkta elektromanyetik spektrum taraması yapılır. Böylece bant aralığı boyutu ve türü (doğrudan veya dolaylı) belirlenir. Difüze reflektans spektroskopisinin çalışma prensibi, incelenecek numunenin yüzeyine gönderilen ışınların bu yüzeyden yansıyan ışınlara oranının ölçülmesine dayanır. Difüze reflektans spektroskopisi çok az miktarda toz halindeki veya saçılma yapabilecek mat (ışığı geçirmeyen) bir numunenin spektrumunu elde etmek için kullanılır. Işın ince toz numuneye gönderilir. Toz üzerinde yüzeyler çok olduğu için, bu birçok yüzeyden rasgele yansımalar gerçekleşir. Speküler yansımanın aksine difüze yansımada; yansıyan ışının şiddeti gelme açısından bağımsızdır (Skoog et al. 2016). Difüze reflektans spektrumu dalga boyu ve frekansın bir fonksiyonu olarak yüzeyden yansıyan elektromanyetik radyasyonun analizi ve toplanması yoluyla elde edilir. Burada elektromanyetik radyasyon eş zamanlı olarak saçılır ve absorplanır. Difüze reflektans spektroskopisini analiz etmek ve tanımlamak için elektromanyetik radyasyonun bu saçılma ve absorplama karakteristiklerini içeren Kubelka-Munk teorisi kullanılır. Difüze reflektans spektroskopisinden elde edilen yansıma verileri kantitatif olarak analiz yapmak amacıyla Kubelka-Munk verilerine dönüştürülür (Blitz et al. 2006). Kubelka Munk denkleminin gösterimi aşağıdadır.

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{\alpha}{s} \quad (1.32)$$

R'_{∞} = sonsuz kalınlığa sahip numunenin yansıması olup, numuneye gelen ışının şiddetinin absorpsiyon yapmayan standarttan yansıyan ışının şiddetine oranına eşittir.

$$\left(\frac{R_{\text{incelenen numune}}}{R_{\text{standart numune}}}\right)$$

α = numunenin molar absorpsiyon katsayısı

s = numunenin saçılma katsayısı

(Skoog et al. 2016)

Tauc grafiği bu eşitlikten elde edilen $f(R'_{\infty})$ değeri kullanılarak çizilir ve bant boşluğu tayini yapılır.

$$f(R'_{\infty})h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1.33)$$

Burada $h\nu$ fotonun enerjisini (eV); A , orantı sabitini ve E_g bant gap enerjisini; n elektronik geçiş türünü temsil etmektedir. $f(R'_{\infty})$, α ile orantılıdır. Çünkü saçılma dalga boyundan bağımsızdır. Dolayısıyla denklemi (1.34)'deki gibi yazabiliriz.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1.34)$$

Bant boşluğunu hesaplayabilmek için öncelikle n (geçiş türü) belirlenmelidir. Geçiş türünün (n) alabileceği dört değer aşağıdadır.

$n = 2$ (doğrudan izin verilen geçiş)

$n = 2/3$ (doğrudan yasaklı geçiş)

$n = 1/2$ (dolaylı izin verilen geçiş)

$n = 1/3$ (dolaylı yasaklı geçiş)

(Köferstein et al. 2013)

Absorpsiyon katsayısı foton frekansının bir fonksiyonu olarak çizildiği zaman absorpsiyonda ani bir dik artış gerçekleşirse, frekans doğrudan bant aralığı enerjisine ($n=2$) karşılık gelir. Eğer, ilk başta, küçük bir kademeli artış ve ardından ani bir artış gerçekleşirse, spektrum bir dolaylı bant aralığına ($n=1/2$) karşılık gelir. Bizim çalışmamızdaki grafikler dolaylı geçişe uyum gösterdiği için $n=2$ 'dir.

UV-Vis DRS spektroskopisi, sadece UV ve görünür bölge radyasyonunun, molekülün elektronik enerji seviyeleri arasında bir geçişe sebep olması temelinde ortaya çıkmıştır. Stark Einstein yasasına göre absorbe edilen ışığın enerjisi (yani absorpsiyon şiddeti) temel hal ile uyarılmış hal arasındaki fark olan bant boşluğuna eşittir. Absorpsiyon miktarı UV-Vis spektrofotometre ile ölçüldükten sonra bant boşluğu (E_g), $h\nu$ ' ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin çizildiği Tauc grafiğinden (1.34) ekstrapolasyonla bulunur. Burada α , UV'den hesaplanan absorbans değeridir. $h\nu$ ise aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (1.35)$$

(Osman and Sapawe 2020)

Grafikteki eğrilerin düz çizgi kısımlarına çizilen teğetler sıfır absorpsiyon katsayısı değerine extrapole edilerek bant boşluğu değeri (E_g) bulunur.

Çalışmamızda Shimadzu UV-3600 Plus (Japonya) cihazı kullanılarak ölçüm yapılmıştır.

BET analizi

Numunelerin spesifik yüzey alanları, por boyutları ve por hacimlerinin tespitinde Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisi kullanılır. Bu teori, zayıf van der Waals kuvvetleri ile, gaz moleküllerinin katı yüzeyine fiziksel olarak adsorplanması prensibine dayanır. Bu nedenle genellikle kimyasal etkileşime girmeyen 77 K deki N_2 gazı tercih edilir. BET teorisi tek tabakalı moleküler adsorpsiyon (Langmuir) teorisinin çok tabakalı adsorpsiyona uygulanmış şeklidir. Yani BET teorisi, çok katmanlı adsorpsiyon sistemlerinde anlamlıdır. Burada monomoleküler tabaka tarafından adsorplanmış gaz miktarı nispi basıncın bir fonksiyonu olarak gösterilerek, bir BET izotermi çizilir.

IUPAC, altı tip adsorpsiyon izotermi tanımlamıştır. İzoterm tiplerinden faydalanılarak adsorbentın porozitesi hakkında bilgi edinilir. Tip I mikroporoz adsorbenti, Tip II, III ve VI poroz olmayan veya makroporoz adsorbenti, tip IV ve V ise mezoporoz adsorbenti gösterir (Gregg et al. 1967; Li and Tao 2023). Adsorbent poroz olduğu zaman (özellikle mikroporoz) buharın yoğunlaşması doygunluk denge buhar basıncından (P_0) daha düşük relatif basınçlarda gerçekleşebilir (Kapiler etki) (Dane and Lenhard 2005). Dolayısıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmalarında oluşan bu basınç farkı adsorplanan ve desorplanan miktarın aynı olmamasına sebep olur ve bir dengeden söz edilmez. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin çakışmadığı histerizis eğrileri oluşur. Tip IV ve V adsorpsiyon histerizisi gösterir. Histerizis döngüsünün şekli ile malzemenin por boyut dağılımı, por geometrisi ve bağlanabilirliği arasında bir ilişki olduğu kabul görmüştür. IUPAC tarafından da ampirik bir sınıflandırma yapılmıştır. Bu sınıflandırmaya göre;

Tip H1: İyi tanımlanmış silindirik tip gözenek porlarından veya tek tip kürelerin aglomerlerinden oluşan gözenekli malzemelerde çizilen histerizis şeklidir.

Tip H2: Por boyut dağılımı ve por şeklinin iyi tanımlanamadığı düzensiz materyallere ait histerizis şeklidir. Dar boğaz kısıtlamalarının bir göstergesidir.

Tip H3: Yarık şekilli porlara sahip malzemelerde görülen histerizis şeklidir. Tip H3'teki desorpsiyon eğrisi histerizis halkası üzerindeki kuvvetle alakalı bir eğim içerir. Bu durum 77 K'da 0,4 ila 0,45 nispi basınç aralığında meydana gelen N₂ gazı için geçerlidir.

Tip H4: Dar yarık gözeneklerde görülen histerizis tipidir (Alothman 2012).

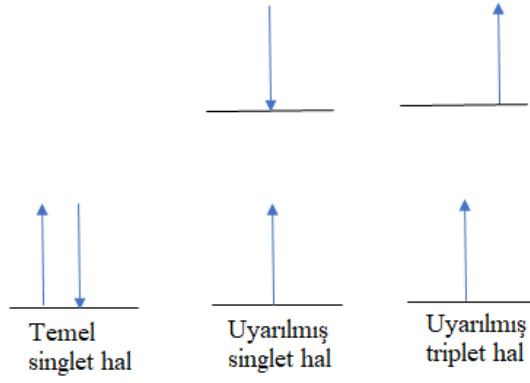
Bu çalışmada sentezlenen katalizörlerin yapısal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için 77 K'de azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi alındı ve bunlara karşılık gelen por boyut dağılımları Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi, yüzey alanları ise Brunner-Emmett-Teller (BET) yöntemi uygulanarak belirlendi. Bunun için de Gemini 2385 azot adsorpsiyon cihazı (Micromeritics Instruments, ABD) kullanıldı.

Fotoluminesans (PL)

Absorpsiyon spektrumu, atom, iyon veya moleküllerin, elektromanyetik radyasyonu (ışınımı) absorplayarak temel enerji seviyesinden uyarılmış enerji seviyesine geçerken radyasyonun absorpsiyonunu frekansın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçerek çizgiler halinde sergileyen bir tekniktir. Malzemenin atomik ve moleküler bileşimi, bu karakteristik çizgileri belirler (George et al. 2017).

Fotoluminesans ise ışık ile uyarılmış haldeki atom, iyon veya moleküllerin belirli dalga boylarında ışımlar yaparak yüksek enerji seviyesinden düşük enerjisi seviyesine geçmesi ile oluşur. Aslında yüksek enerji seviyesinden düşük enerji seviyesine geçerken ışımanın yayılması genel olarak emisyon olarak adlandırılır. Ancak emisyonda uyarılma fotonların (ışık kaynağı) absorpsiyonu ile gerçekleşiyorsa bu olaya fotoluminesans olarak adlandırılır. Fotoluminesans kendi içinde floresans ve fosforesans olmak üzere ikiye ayrılır.

Moleküllerde uyarılma, bağ orbitallerinde bulunan elektronların anti bağ elektronlarına geçmesi ile olur. Anti bağ orbitaline geçen elektron spinini değiştirmezse bu duruma uyarılmış singlet hal denir ve floresansın karakteristik özelliğidir. Eğer anti bağ orbitaline geçerken spinini değiştirirse bu duruma da uyarılmış triplet hal denir ve bu da fosforesansın karakteristiğidir. Floresans çok kısa ömürlü iken fosforesans ışınlama bittikten sonra bile dakikalarca devam edebilir (Skoog et al. 2016). PL spektroskopisi floresans ve fosforesans kullanır.



Şekil 24. Singlet ve triplet enerji seviyeleri

PL (Fotoluminesans Spektroskopisi), bir lazer ışını kullanılarak uyarılmış halden temel hale düşen bir maddeden üretilen ışığın yakalanmasını sağlayan bir yöntemdir. Fotoluminesans detektörü tipik olarak foton sayımı yapar. Bu spektroskopik yöntem, emisyon yapan fotonların enerjisinin ölçülmesine dayanır ve optik emisyon özellikleri ve verimleri, malzemelerin safsızlık içeriği ve bileşimi hakkında bilgi verir. Yayılan fotonun foton enerjisi, ilgili orbitaller veya bantlar arasındaki enerji farkının doğrudan bir ölçüsü olduğundan, yarı iletkenlerin bant aralığı veya moleküllerdeki HOMO-LUMO aralığının da belirlenmesinde kullanılabilir (Erbe et al. 2018). Fotoluminesans spektrumlarının yorumlanması nispeten basittir. Öncelikle, değişen dalga boylarında elektronların uyarılmasıyla oluşturulan absorbans spektrumundan, emisyon spektrumu için sabit uyarma dalga boyu belirlenir. Yani fotoluminesansta elektronları uyarmak için sabit bir dalga boyu kullanılır ve sonra elektronlar temel hale geçerken farklı dalga boylarında ışık yayılır. Yayılan ışığın yoğunluğu, spektrumdaki dalga boyuna karşı çizilir. PL spektroskopisi, malzemelerin belirli bir dalga boyunda yayabileceği tepe ışık yoğunluğunu ortaya koyduğu için, malzemelerin elektronik yapısını ve özelliklerini belirlemede kullanılabilir.

Yarı iletkenlerin bant aralığı ve momentum farkı, malzemeleri tanımlamak için çok önemlidir. Momentum farkı sıfıra eşit değilse dolaylı, sıfıra eşitse doğrudan bant boşluğundan söz edilir. Çalışılan malzemelerin bant boşluk karakteristikleri, ışık emisyonuna geçici tepkisi ve nispi şiddeti yarı iletkenlerin e^-/h^+ rekombinasyon proseslerini açıklamada önemlidir (J.-H. Kim et al., 2015). Fotoluminesansda önce fotonlar e^-/h^+ çifti oluşturmak üzere absorplanır, ardından minimum enerji seviyesine kadar bir gevşeme süreci gerçekleşir ve daha sonra malzemelerin elektronik yapısının karakteristiği olan ikincil fotonları elde etmek için yeniden birleşir (Seyhan 2010).

Bu rekombinasyon sürecinde, yayılan ışın genellikle bant boşluğu enerjisine eşit bir enerjiye sahiptir. Bu nedenle, fotoluminesans spektrumu bileşik yarı iletkenlerin temel

bileşimini ve bir katkı maddesi varsa katışıkları belirlemeye yardımcı olur (Baer and Thevuthasan 2010). Absorpsiyon spektrumundan elde edilen sonuçlar, emisyon spektrumu için sabit uyarılma dalga boyunun belirlenmesini sağlar. Emisyon spektrumu bu sabit dalga boyundaki uyarılmış elektronlarla oluşturulur. Fakat gözlenen emisyon, farklı dalga boylarında oluşur. Emisyon spektrumundaki en yüksek emisyon yoğunluğu, malzemelerin elektronik ve optik özelliklerini karşılaştırmada kullanılır.

Floresans spektroskopisinin zamana bağlı farklı bir uygulama şekli de zamana bağlı floresans spektroskopisidir (TRPL). Burada numune foton aracılığıyla uyarıldıktan sonra floresans şiddeti zamanın bir fonksiyonu olarak çizilir. Bu yöntem farklı yarı iletkenlerin optik karakterizasyonunda sıklıkla kullanılır ve emisyon bantlarının ömrünün belirlenmesini sağlar. Bu bant-bant geçişinin ışıınım ömrü bozunma bileşenine atfedilir (Zawadzka et al. 2016).

Bu çalışmada fotoluminesans spektroskopi datalarının elde edilmesi için Agilent Carry Eclipse PL(320nm) cihazı, zamana bağlı fotoluminesans spektrumlarının ölçülmesi için de Edinburg Instruments FLS1000 spektrometre (377 nm) cihazı kullanıldı.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

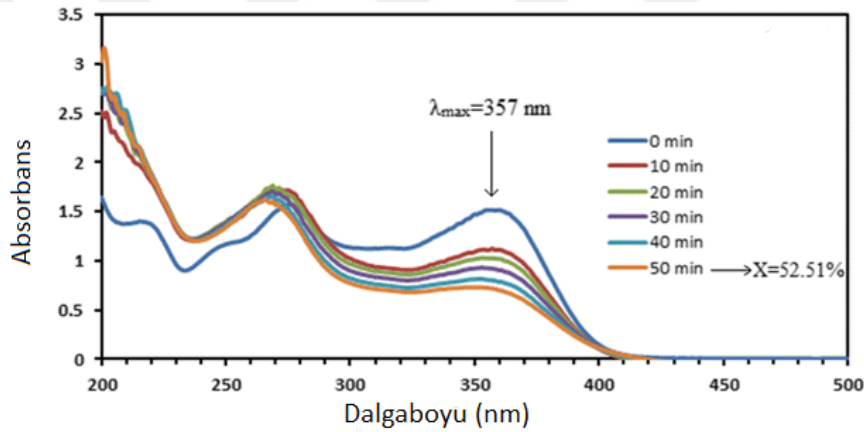
400 – 4000 cm^{-1} kızılötesi frekans aralığında çalışılan bir yöntemdir. Numune tarafından absorplanan IR radyasyonu, dönme ve titreşim enerjisine dönüştürülür. FTIR spektroskopisinde Fourier dönüşüm matematiksel yöntemi ile dedektörde tespit edilen zamana bağlı pikler daha anlaşılır olan frekansa bağlı piklere dönüştürülür. Oluşan absorpsiyon pikleri molekül içi bağlar arasındaki titreşim frekanslarına karşılık gelir. Bu titreşim frekansları molekül içi bağlar için geçerli olan sabit değerler olduğu için FTIR spektroskopisinden elde edilen bu titreşim verileri bir parmak izi gibi karakteristik değerlerdir. Dolayısıyla FTIR spektroskopisi ile molekül içi bağlar, molekül içi fonksiyonel gruplar, molekül yapısı, analiz edilecek malzemedeki bileşenlerin miktarı gibi bilgilere ulaşılabilir. Absorpsiyon bantları yorumlanırken, karakteristik bantlarda bir değişim varsa malzeme bileşiminde de bir değişim olduğu anlaşılır. Bu şekilde, kirlilikler, katkı maddeleri, bozunma ve oksidasyon durumları da tespit edilir (Sindhu et al. 2015; Titus et al. 2019) Bu teknikte katı, sıvı veya gazın infrared absorpsiyon veya emisyon spektrumları ve foto iletkenlikleri elde edilir. Ayrıca numunedeki bilinmeyen yapıları karakterize etmede, kirlilikleri, katkı maddelerini tespit etmede, bozunma ve oksidasyonu belirlemede kullanılır. Bu tespitler, otomatik yazılım verileri yardımı ile yapılır (Adeloju 2005). Dağılım spektrofotometrisi sadece dar bir dalga boyu aralığında yoğunluğu ölçebilmekte iken, bir FTIR spektrometresi geniş bir spektral aralıkta aynı anda yüksek çözünürlüklü spektral verileri toplayabilmektedir (Song 2017).

Bu çalışmada, FTIR spektrumu Tensor 27, Bruker (Almanya) kullanılarak, KBr pelet tekniği ile 1 cm^{-1} çözünürlük ve $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ kızılötesi frekans aralığında ölçülmüştür. Daha sonra elde edilen sonuçlar FTIR spektroskopi spektrum yazılım 5.0 versiyonu ile veriye dönüştürülmüştür.

Analitik Metotlar

Kirleticilerin maksimum absorbans değerlerinin belirlenmesi

Bu doktora çalışmasında hazırlanan katalizörler eşliğinde UVA ışığı altında fotokataliz prosesi kullanılarak kirletici olarak seçilen tetrasiklinin sulu çözeltilerden giderimi incelendi. Öncelikle tetrasiklin ilacının UV-görünür bölgede en yüksek pik verdiği dalga boyu belirlendi (Şekil 25). Bunun için 200 ile 800 nm aralığında tarama yapılarak, konsantrasyonu 20 mg L^{-1} olarak hazırlanan her bir ilaç çözeltisinin absorpsiyon spektrumu alındı. Ortaya koyulan spektrum grafiğinden tetrasiklin maksimum dalga boyu 357 nm olarak bulundu.



Şekil 25. Tetrasiklinin maksimum absorbans değerinin belirlenmesi

Tetrasiklin (TC) bozunma veriminin hesaplanması

Reaksiyonlarda TC bozunma verimi UV-vis spektrofotometresiyle spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. TC'nin bozunma verimi (%) aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$\text{Bozunma Verimi(\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1.36)$$

A_0 : Başlangıç TC konsantrasyonu

A_t : t periyodundan sonraki konsantrasyon

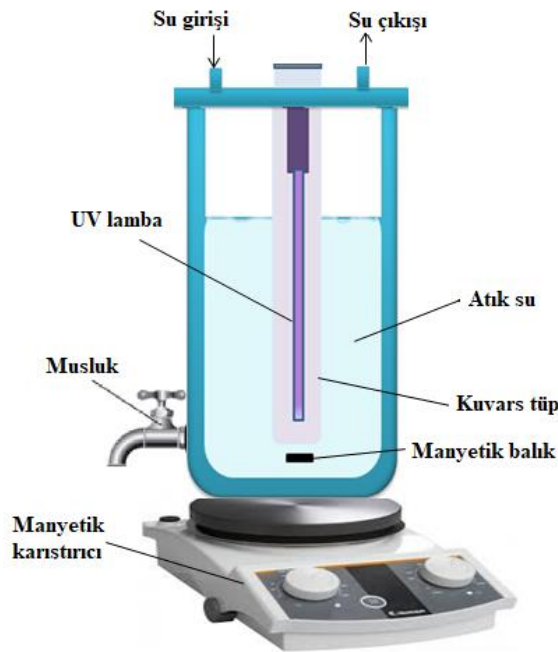
Yükün sıfır noktası (zpc)'nin hesaplanması

Sıfır yük noktası, adsorbanın net yüzey yükünün sıfıra eşit olduğu pH'dır. pH'nın zpc değerinin altında olduğu durumlarda katalizörümüzün yüzey yükü pozitif olurken, pH'nın zpc değerinin üzerinde olduğu durumlarda ise yüzey yükü negatif olacaktır. Yüzey yükü pozitif iken anyonlar, yüzey yükü negatif iken de katyonlar adsorbe edilebilir. Bu çalışmada Malvern

Zetasizer Nano ZSP (Malvern Inst. Ltd., UK) cihazı ile yükün sıfır noktası (zpc) değerleri hesaplanmıştır.

Bozunma Deneylerinin Yapılması

Çeşitli fotokatalizörler kullanılarak sulu çözeltilerden tetrasiklin giderimi amacıyla yapılan deneylerde kullanılan fotoreaktörler borosilikat camdan yapılmış olup iç hacimleri 1L'dir (Şekil 26). Sadece UV ışık etkisinin incelendiği deneylerde, güneş ışığının etki etmemesi için reaktörün dışı alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Yapılan birkaç güneş ışığı deneylerinde ise herhangi bir kaplama yapılmamış olup reaktör doğal ortama bırakılmıştır. Yapılan deneylerde amaç ucuz enerji kaynağı kullanmak olduğundan ışın kaynağı olarak güneş ışığı ve güneş ışığının da içerisinde doğal olarak bulunan UVA ışını kullanılmıştır. UVA ışınını elde etmek için kullanılan lamba 16W gücünde olup uzunluğu 28.3 cm'dir. Reaktör bir manyetik karıştırıcı üzerine oturtulmuştur.



Şekil 26. Fotokataliz deneylerinde kullanılan reaktörün şematik gösterimi

En iyi bozunmanın gerçekleştiği kirletici/katalizör oranı bir dizi deney sonucu belirlenmiş ve sonraki deneyler bu orana göre yapılmıştır. Çalışmanın amacı, en ekonomik şartlarda kirleticilerin atık sulardan arındırılması olduğundan düşük derişimli çözelti ve az miktar katalizörden en yüksek verimin alındığı oran kullanılmıştır. Bu oranlar 0,1 g/L katalizör miktarı ve 10 ppm ilaç konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. İki çeşit katalizörle deneyler gerçekleştirilmiştir. Bunlar düşük maliyetli ve çevre dostu SrO-mpg-CN/TiO₂ ve mpg-CN/PANI/ZnO katalizörleridir. SrO-mpg-CN/TiO₂ katalizörü ile deneyler doğal pH=5 ortamında gerçekleştirilmiş olup mpg-CN/PANI/ZnO katalizörü ile yapılan deneyler daha iyi

etkinlik sağladığı için pH=8 ortamında gerçekleştirilmiştir. En etkin pH ortamını bulmak amacıyla farklı pH çözeltileriyle denemeler yapılmıştır. pH ayarlamaları için H₂SO₄ ve NaOH (0,1M) çözeltileri kullanılmıştır. pH ayarında Mettler Toledo pH metresi (Çin) kullanılmıştır. Fotokatalitik bozunmanın yan ürünlerini belirlemek için GC-MS analizi yapılmıştır. Analizde 5977 serisi kütle seçici detektör, 7673 serisi otomatik örnekleyici ve chemstation yazılımı (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) ile donatılmış gaz kromatografisi (Agilent 7820A) kullanılmıştır. Deneylerde katalizör miktarı, TC başlangıç konsantrasyonu, başlangıç çözelti pH'ı gibi parametrelerin etkisi ve fotokatalizörün yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir (Tablo 6).

Tablo 6. Fotokataliz Deneylerinde İncelenen Çeşitli Parametreler

Katalizör miktarının etkisi
pH etkisi
Başlangıç Tetrasiklin konsantrasyonu etkisi
İnhibitör ilavesinin etkisi
Farklı prosesler

Fotokataliz deneylerinde kullanılan katalizörlerin içerisindeki g-CN, tabakalı bir yapıya sahiptir. g-CN'nin tabakalarını açmak ve çözeltiye daha iyi nüfuz etmesini sağlamak amacıyla katalizörler çözeltiye katılmadan önce yarım saat sonike edilmiştir. Bu katalizörler belirli derişimde hazırlanan standart tetrasiklin çözeltilerine eklendikten sonra saf su ilavesi ile toplam hacim 500 ml'ye tamamlanmıştır. İstenilen pH ayarlandıktan sonra bu hazırlanan 500ml'lik çözeltiler reaktöre aktarılmıştır. Belirli başlangıç konsantrasyonundaki çözelti, adsorpsiyon/desorpsiyon dengesinin sağlanması amacıyla 15 dk herhangi bir ışın görmeden manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Daha sonra ışın kaynağı açılmış ve böylece fotokataliz deneyi başlatılmıştır. Belirlenen aralıklarla reaktörden 7ml'lik numuneler alınmıştır. Alınan numunelerde ölçüm gerçekleşene kadar reaksiyonun devam etmemesi için az miktar Na₂SO₃ ilavesi yapılmıştır. Ardından 7500 rpm de santrifüj işlemi yapıp absorbans değerleri Varian Cary 100 UV-vis spektrofotometresiyle maksimum 357 nm dalga boyunda üç kez ölçülerek ortalama değer bulunmuştur. Denklem (1.36) ile TC'nin bozunma verimi (%) hesaplanmıştır.

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

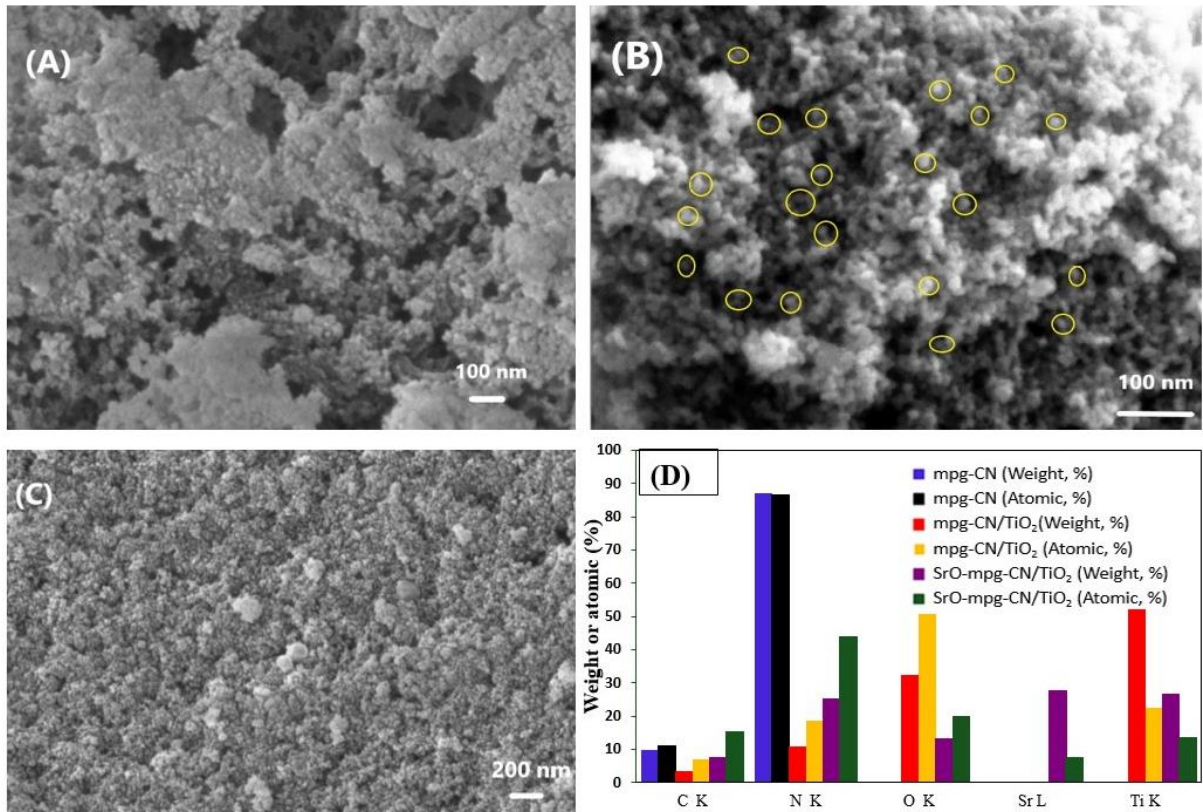
Örneklerin Karakterizasyonu

SrO-mpg-CN/TiO₂ ve mpg-CN/PANI/ZnO katalizörleri sentezlendikten sonra çeşitli ileri analitik teknikler kullanılarak hazırlanan katalizörler karakterize edildi. XRD, HRTEM, HAADF-STEM, BET, SEM/EDS gibi tekniklerle hazırlanan katalizörlerin yapısal özellikleri, UV-Vis DRS, PL gibi tekniklerle optik özellikleri karakterize edildi.

SrO-mpg-CN/TiO₂ fotokatalizörü

SEM/EDS analizi

Saf mpg-CN, mpg-CN/TiO₂ ve SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitlerinin yüzey morfolojileri yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (HR-SEM) kullanılarak incelendi ve alınan görüntüler ile EDS analiz sonuçları Şekil 27(A-D)'de verildi.

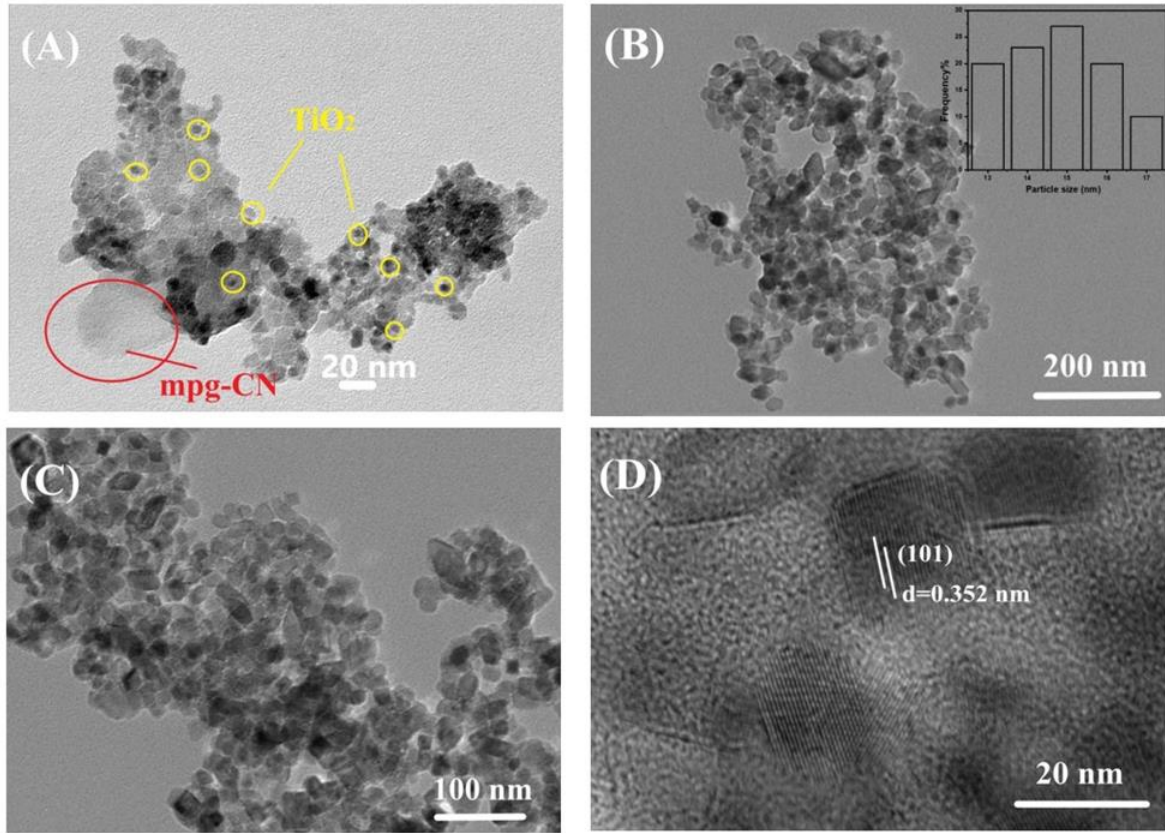


Şekil 27. Hazırlanan mpg-CN (A) mpg-CN/TiO₂ nanokompoziti (B), SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozit (C) örnekleri için HR-SEM görüntüsü ve Hazırlanan malzemelerin EDS analiz sonuçları (D)

Şekil 27.A'daki HR-SEM görüntüsü, mpg-CN'nin kısmen tabakalı poroz yapısını, Şekil 27.B ise mpg-CN nano-tabakaları üzerine dispers olmuş 13 ± 1.5 nm boyutundaki TiO_2 nanokürelerini göstermektedir. Şekil 27.C'ye bakıldığında SrO-mpg-CN/ TiO_2 'nin morfolojik olarak mpg-CN/ TiO_2 'ye benzediği görülmektedir. mpg-CN, mpg-CN/ TiO_2 ve SrO-mpg-CN/ TiO_2 örneklerinin EDS spektrumu incelendiğinde, SrO-mpg-CN/ TiO_2 nanokompozitinde Sr, Ti, C, N, O atomlarının varlığı açıkça görülmektedir. mpg-CN/ TiO_2 %22.49 Ti içeriğine sahipken, SrO-mpg-CN/ TiO_2 'nin %13.49 Ti içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. EDS analiz sonuçları SrO-mpg-CN/ TiO_2 nanokompozitinde %7.6 oranında atomic Sr bulunduğunu göstermiştir. Burada, üçlü kompozitin gösterdiği yüksek fotokatalitik performansın sadece TiO_2 'den değil, katalizör yapısına adsorplanmış SrO moleküllerinden kaynaklandığı söylenebilir.

TEM analizi

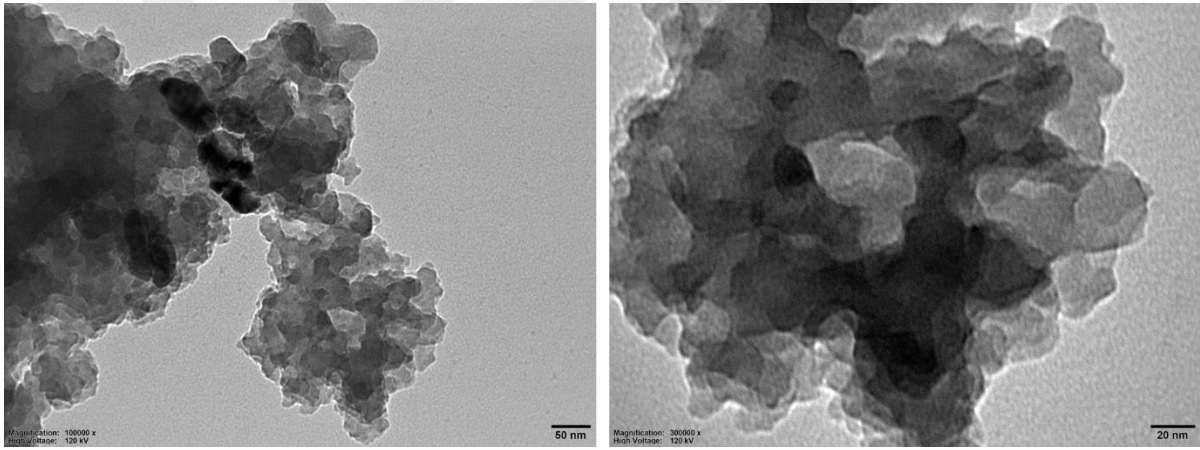
Saf mpg-CN, mpg-CN/ TiO_2 ve SrO-mpg-CN/ TiO_2 nanokompozitlerinin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak alınan görüntüleri ve EDS analiz sonuçları Şekil 28(A-D)'de verildi.



Şekil 28. (A) mpg-CN/ TiO_2 'nin temsili TEM görüntüsü, (B,C) SrO-mpg-CN/ TiO_2 'nin farklı büyüklüklerde kaydedilmiş temsili TEM görüntüsü ve (D) SrO-mpg-CN/ TiO_2 nanokompozitinin HR-TEM görüntüsü

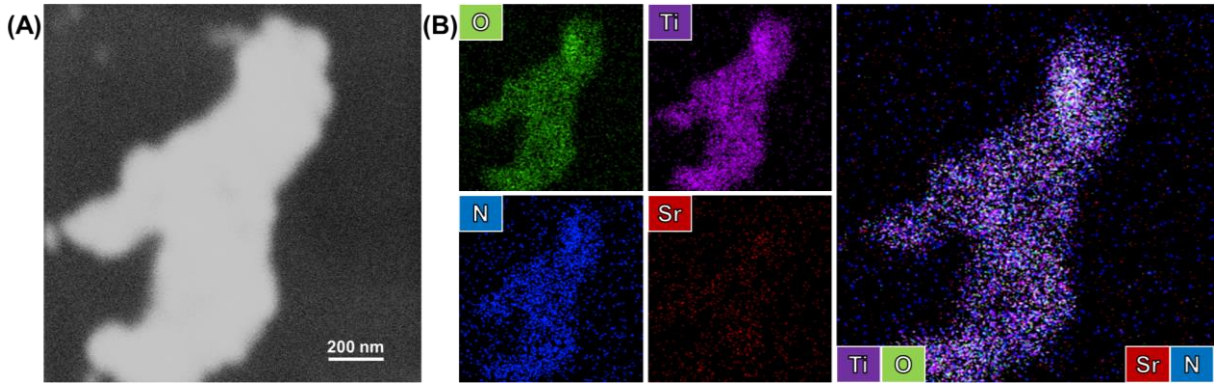
Şekil 28.A’da mpg-CN/TiO₂ nanokompozitinin TEM görüntüsünden TiO₂ nanopartiküllerinin ortalama partikül boyutunun 7-8 nm olduğu ve bu partiküllerin ince mpg-CN nanotabakaları üzerine iyi bir şekilde dağılmış olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 28.(B,C) SrO-mpg-CN/TiO₂’nin çeşitli büyüklüklerde kaydedilmiş temsili TEM görüntülerini göstermektedir. Bu görüntülerde, ortalama partikül boyutu 15 ± 1.5 nm olan TiO₂ nanopartiküllerinin SrO modifiye edilmiş mpg-CN nanotabakaları üzerinde başarıyla immobilize olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 28.D’deki HR-TEM görüntüsü, TiO₂ tetragonal anataz faz düzlemine (101) karşılık gelen 0,36 nm d aralığına sahip kafes yapısını göstermektedir (Liu et al. 2019).

SrO’nun katalizör yapısına girişini ortaya koymak için hazırlanan SrO-mpg-CN nanokompozitinin TEM görüntüsü alındı ve Şekil 29’da verildi. SrO modifiye mpg-CN’nin farklı oranlarda büyütülmüş ek TEM görüntüleri, mpg-CN nano tabakaları üzerinde SrO oluştuğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 29. SrO-mpg-CN nanokompozitinin TEM görüntüleri

Yüksek açılı halkasal karanlık alan taramalı geçirimli elektron mikroskobu (HAADF-STEM) ve bununla ilişkili enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) temel haritalama görüntüleri mpg-CN (mavi noktalar) yüzeyi üzerinde Sr atomlarının (kırmızı noktalar) dağılımını çok net bir şekilde göstermektedir. Şekil 30’daki HAADF-STEM görüntüsü ile ilişkili EDS elementel haritalama görüntülerinden O, Ti, N ve Sr atomlarının kompozit içerisinde eşit bir şekilde dağıldığı ve Sr atomlarının da (kırmızı noktalar) mpg-CN/TiO₂ nanokompoziti (yeşil, mavi ve mor noktalar) içerisine homojen bir şekilde katıldığı görülmektedir. Yapılan ICP-MS analizi ile SrO-mpg-CN@TiO₂ nanokompozitlerinde Ti içeriğinin %2,43, Sr içeriğinin ise %4,17(%wt) olduğu belirlenmiştir.



Şekil 30. (A) SrO-mpg-CN@TiO₂'ye ait HAADF-STEM görüntüsü ve ilişkili EDS elementel haritalama görüntüleri.

XRD analizi

Nanokompozitlerin kristal yapısını analiz etmek için, saf mpg-CN, mpg-CN/TiO₂ ve SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitlerinin toz XRD analizi yapıldı ve kaydedilen XRD pikleri literatürdeki verilerle eşleştirildi (Şekil 31).

Öncelikle tüm sentezlenen kompozitlerin kristal yapıya özgü olan ayna yansımalarına sahip pikler verdiği görülmektedir. Bu durum oluşan ikili ve üçlü heteroeklemlı yapılarda da kristal yapının bozulmadığını göstermektedir.

mpg-CN için $2\theta = 13.2^\circ$ 'deki zayıf pik ve 27.3° 'deki geniş pik değerleri, aromatik sistemlerin interplanar ve interlayer yığılmasına karşılık gelen, sırasıyla (100) ve (002) difraksiyon düzlemlerine (JCPDS 87– 1526) karşılık gelmektedir (Chang et al. 2013; Jayaraman et al. 2015; Hong et al. 2016).

SrO-mpg-CN nanokompozitlerinin XRD deseninde $2\theta = 25.1^\circ$ 'de diğer küçük piklerle birlikte gözlenen keskin ve şiddetli pik, hacim merkezli kübik (BCC) SrO kristal fazına özgüdür (JCPDS dosyası (No: 6–520, 001– 1113, 37.5–0263 ve 01–073–0661) (Hussain et al. 1983; Rahman et al. 2016). SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitinde SrO pikinin görünmemesi ise SrO nanopartiküllerinin mpg-CN yüzeyinde çok iyi dağılmış olmasına veya diğer nanopartiküllerle etkileşimine bağlanabilir.

Hem mpg-CN/TiO₂ hem de SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitleri için $2\theta = 25.4^\circ, 37.2^\circ, 38.0^\circ, 48.2^\circ, 54.0^\circ, 55.2^\circ, 62.9^\circ, 69.0^\circ, 70.3^\circ$ ve 75.2° 'de gözlenen keskin kırınım desenleri, sırasıyla TiO₂'nin (1 0 1), (1 0 3), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (1 1 6), (2 2 0) ve (2 1 5) tetragonal anataz faz düzlemlerinin yansımalarına karşılık gelir (JCPDS card no: 21-1272). Bu sonuçlar, yüksek saflıkta tetragonal TiO₂ kristallerinin başarıyla sentezlenerek mpg-CN ile kompozit oluşturduğunu doğrulamaktadır (Hassani et al. 2017; Yu et al. 2018).

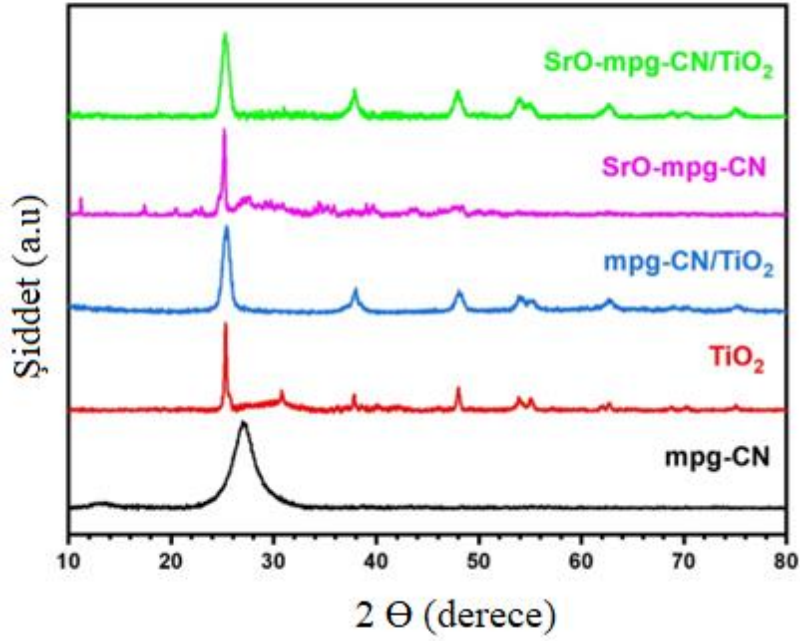
Şekilde görüldüğü gibi ikili ve üçlü yapılarda mpg-CN yapısına ait kırınım piki biraz daha keskinleşmiştir. Bunun nedeni etkileşimler sonucu kristal boyutunun büyümesi olabilir. Kristal boyutu büyüdükçe daha az farklı açığa sahip düzlem oluşur. Dolayısıyla aynı düzlemlerden yansıyan ışınlar üst üste binerek daha net ve keskin bir pik oluşturur (Ungar 2004). Ayrıca mpg-CN modeline ait piklerin ikili ve üçlü heteroeklem yapılarında sola kaydığı görülmektedir. Bunun sebebinin, oluşan kompozitlerde mpg-CN atomlarının paralel düzlemleri arasındaki d mesafesinin artarak ışının kırılma açısını azaltmasından kaynaklandığı söylenebilir (Sawabe et al. 2011). Kafes büyümesine sebep olan çekme gerilmesi gibi sebeplerden gerçekleşen bu olay heteroeklem yapılardaki etkileşimin ve elektron geçişlerinin bir sonucu olarak düşünülebilir. Son olarak ikili ve üçlü yapılarda kırınım piklerine bakıldığında mpg-CN'ye ait 13,2°'de bulunan pikin yoğunluğunun zayıflaması CN tabakalarının açılarak diğer nanokompozitlerle etkileşimde olduğunu düşündürmektedir.

TiO₂'nin ortalama kristal boyutu, 25.4°'de (101 düzlem) bulunan pik üzerinde Debye Scherrer denklemi (1.37) ile hesaplanmıştır (Sureshkumar et al. 2018).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1.37)$$

[Burada D ortalama kristal boyutunu temsil ederken, K bir sabittir (0.89) ve λ ise, Cu K α radyasyonunun dalga boyunu temsil etmektedir (0.154056 nm). B, (101) düzlemi için yarı maksimumda tam genişlik ve θ ölçülen kırınım açısıdır].

Yapılan hesaplama sonucu, TEM görüntülerinden elde edilen değerlerle uyumlu olarak; TiO₂'nin ortalama kristal boyutunun mpg-CN/TiO₂ nanokompozitinde 11.4 nm iken, SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitinde 12.3 nm olduğu bulunmuştur. Bu sonuç SrO-mpg-CN/TiO₂'nin kristal boyutunun büyüdüğünü doğrulamaktadır.



Şekil 31. Kullanılan fotokatalizörlerin XRD desenleri.

XPS analizi

SrO-mpg-CN/TiO₂ heteroyapısının yüzeyini oluşturan elementlerin (H ve He hariç) temel bileşimi, kimyasal bağlanmaları, elektronik durumu XPS (ESCA) cihazı ile ölçülmüştür.

XPS genel tarama spektrumu (Şekil 32.A) sonuçlarına göre SrO-mpg-CN/TiO₂ üçlü yapısında %25.3 C, %47.4 N, %16.3 O, %8.2 Sr ve %2.7 oranında Ti atomu bulunmaktadır (Wei et al. 2020). Bu da tüm elementlerin varlığını doğrulamaktadır.

Şekil 32.B’de verilen yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu, Sr 3d çekirdek seviyesine aittir. Bu spektrumda, SrO yapısında Sr⁺² iyonlarının 3d_{3/2} çekirdek seviyesinde 134.8 eV, 3d_{5/2} çekirdek seviyesinde ise 133.1 eV’lik bağlanma enerjilerinde (BE’ler), iki tipik asimetrik tepe noktası gösterdiği izlenmektedir (Wu et al. 2005).

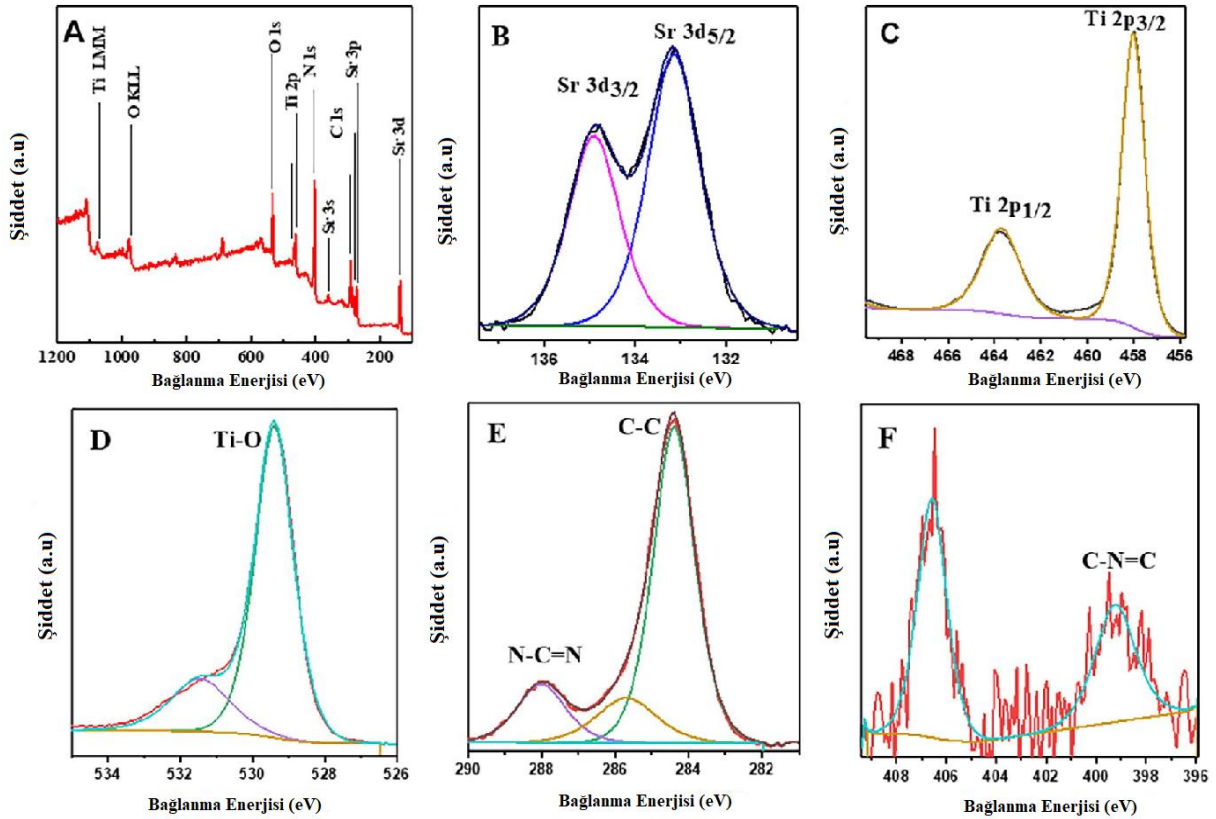
Ti’nin XPS spektrumuna bakıldığında (Şekil 32.C) 2p çekirdek seviyesinde 458 ve 463,7 eV’lik bağlanma enerjilerinde gözlemlenebilir iki asimetrik pik vardır ki bunlar sırasıyla Ti⁴⁺ iyonlarının 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} çekirdek seviyelerine karşılık gelmektedir. Bu dublet pikler arasındaki karakteristik 5,7 lik bağlanma enerjisi farkı ise tetragonal anataz faz düzlemine karşılık gelmektedir (Sood et al. 2015).

529.3 eV’lik bağlanma enerjisinde gözlemlenebilir O 1s piki, Ti-O bağlarının varlığını göstermektedir (Şekil 32.D).

C 1s çekirdek seviyesinin XPS spektrumunda (Şekil 32. E), sp^2 -hibritlenmiş s-triazin aromatik halka karbonuna atfedilen 287.9 eV'de ((-N-)₂-C=N) (Yuan et al. 2015; Erdogan et al. 2016) ve mpg-CN'nin düzensiz bölgelerindeki karbon atomları arasındaki tekli ve çiftli bağlara (C-C, C=C) atfedilen (Ronning et al. 1998; Erdogan et al. 2016) 284.4 eV'de gözlemlenebilir iki pik vardır.

Öte yandan, N 1s çekirdek seviyesinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumunda, 399.2 ve 406,6 eV'lik bağlanma enerjilerindeki pikler sp^2 -hibritlenmiş s-triazin aromatik halka azotuna (C=N-C) ve s-triazin halkalarını N(-C)₃ bağlayan sp^2 -hibritleştirilmiş nitrojen köprüleme/bağlanmasına karşılık gelmektedir (Şekil 32.F) (Li et al. 1998; Erdogan et al. 2016).

Bununla birlikte, saf mpg-CN'nin 398.9 ve 404.7 eV'de ortaya çıkan N 1s XPS pikleri (Abdelkader et al. 2012; Eghbali et al. 2019) ile karşılaştırıldığında, N 1s pikinin 1.9 eV ve 0.3 eV daha yüksek BE'ye kaydığı sonucuna varılabilir. Bu durumdan; SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitlerindeki Sr²⁺-N etkileşiminin bu kaymaya sebep olduğu, dolayısıyla SrO moleküllerinin mpg-CN yapısı üzerine başarılı bir şekilde adsorpsiyon gösterdiği anlaşılmaktadır (Lee et al. 2019).



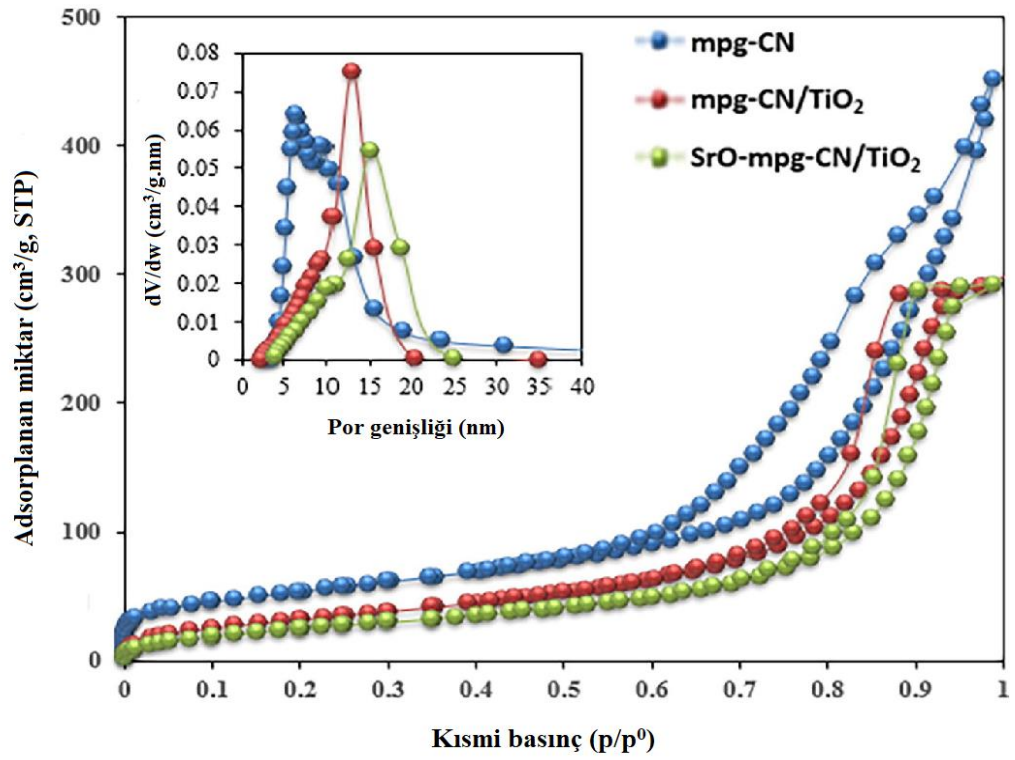
Şekil 32. (A) SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitlerinin XPS spektrumları, (B) Sr 3d, (C) Ti 2p, (D) O 1s, (E) C 1s ve (F) N 1s çekirdek seviyesi için araştırma spektrumu ve yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.

BET analizi

Sentezlenen katalizörlerin dokusal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi alındı ve onların karşılık gelen por boyut dağılımları Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi uygulanarak belirlendi.

Elde edilen sonuçlar Şekil 33'de grafik halinde Tablo 7'de tablo halinde verilmiştir. Şekil 33.b, sentezlenen katalizörlerin mezogözenekli yapısını gösterirken Şekil 33.a'da üç örneğin tümü, düzenli yapıya sahip mezogözeneklerin varlığını işaret eden keskin H3 histerezis döngüsüne sahip tip IV izotermi göstermektedir (Sing et al. 1985; Anbia and Moradi 2009; Idris et al. 2018). BJH grafiğine bakıldığında zaman mpg-CN'ye göre SrO-mpg-CN/TiO₂ için bağıl basınç (p/p^0) artmıştır. Bu mpg-CN ile TiO₂'nin beraber oluşturduğu yapıdan kaynaklanır. TiO₂'nin mpgCN'nin gözeneklerine dolması gözenek boyutunu büyütmüştür (Idris et al. 2018). Buna dair fotokatalizörlerin por karakteristiklerini gösteren veriler Tablo 7'de de görülmektedir.

Öte yandan mpg-CN'nin BET yüzey alanının mpg-CN/TiO₂ için 124.17 m² g⁻¹, gözenek hacminin ise 0.45 cm³ g⁻¹ olduğu, SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitlerinin ise yüzey alanının 100.38 m² g⁻¹, gözenek hacminin 0.45 cm³ g⁻¹ olduğu izlenmiştir. Bu düşüş, TiO₂ nanopartiküllerinin eklenmesinden sonra mpg-CN gözeneklerinin tıklandığını göstermektedir. Tablo 7'deki sonuçlar göz önüne alındığında, mpg-CN/TiO₂ ve SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitlerinin mpg-CN'ye kıyasla daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olması, spesifik yüzey alanı ile geliştirilmiş fotokatalitik aktivite arasında doğrudan bir ilişki olmadığını gösterir.



Şekil 33. (a) Kullanılan nanokompozitlerin nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, (b) Bu nanokompozitlere (Şekil içerisindeki tablo) karşılık gelen gözenek dağılımları

Tablo 7. Sentezlenen Örneklerin Dokusal Özellikleri

Katalizör	BET yüzey alanı (m ² /g)	Ortalama gözenek çapı ^a (nm)	Gözenek hacmi ^b (cm ³ /g)
mpg-CN	192.34	11.15	0.69
mpg-CN/TiO ₂	124.17	14.31	0.44
SrO-mpg-CN/TiO ₂	100.38	13.38	0.45

^a N₂ adsorpsiyon izotermi kullanılarak BJH (desorpsiyon) yöntemiyle hesaplanmıştır.

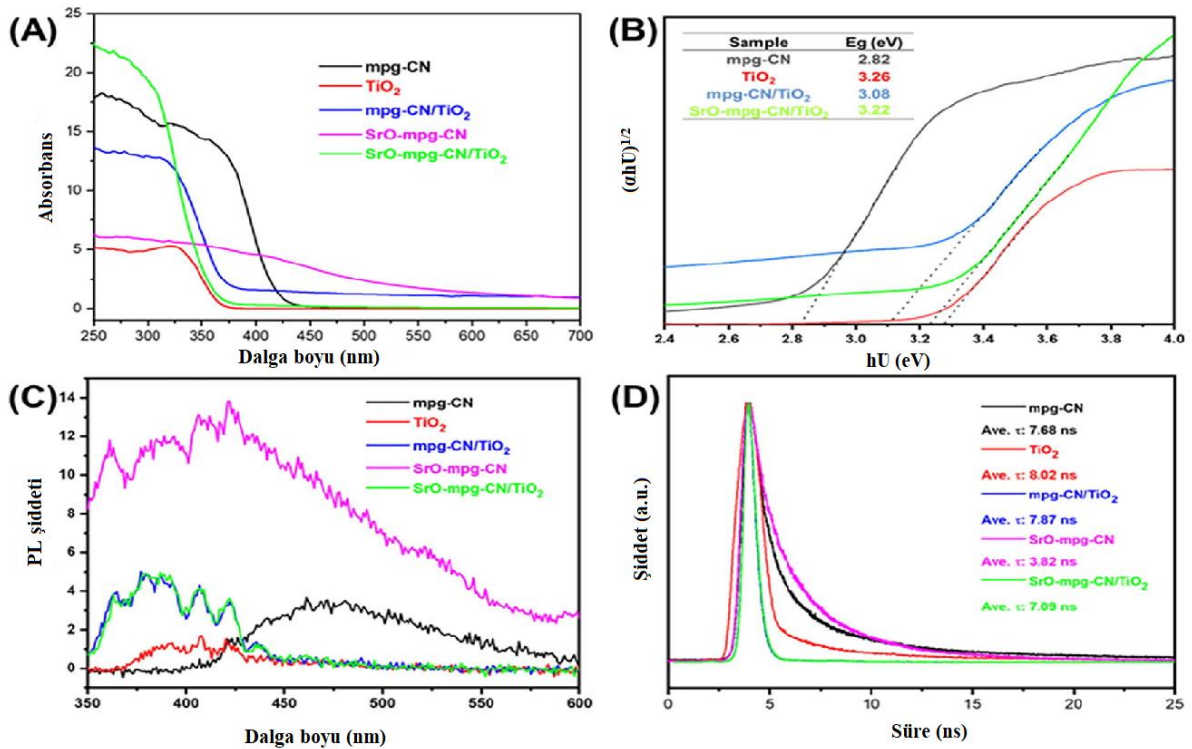
^b BJH yöntemi ile elde edilmiştir.

UV-Vis DRS analizi

Hazırlanan numunelerin optik özelliklerinin tanımlanması için UV-Vis-NIR difüze reflektans spektroskopisi kullanıldı.

Şekil 34.A' da görüldüğü gibi, saf mpg-CN 440 nm, TiO₂ 380 nm, mpg-CN/TiO₂ 403 nm ve SrO-mpg-CN/TiO₂ 385 nm'de bir absorpsiyon bandı sergiledi. Kısaca saf mpg-CN'nin görünür bölgede bir ışık absorpsiyonuna sahip olduğu diğerlerinin yakın görünür bölgede ışığı absorpladığı söylenebilir. mpg-CN üzerine yapılan her immobilizasyon işleminden sonra görünür bölgeden UV bölgesine doğru (maviye kayma) kayma gerçekleşti. Bu durum TiO₂'nin UV bölgede güçlü bir absorbansa sahip olup beraber oluşturduğu ikili ve üçlü nanokompozitlerin absorbanslarını da UV bölgeye kaydırmasından kaynaklanmıştır. Yapılan çalışmanın UV bölgede yüksek etkinlik göstermesi bu sonucu doğrulamaktadır (Hu et al. 2018; Hassani et al. 2017).

Ayrıca SrO-mpg-CN/TiO₂ üçlü nanokompozitinin daha fazla ışık absorpladığı Şekil 34.A absorbans grafiğinden görülmektedir. Dolayısıyla bunu uyarmak için daha büyük enerji gerekir. Şekil 34.B den görüldüğü gibi üçlü nanokompozitin bant boşluğu değerinin artması bu durumu doğrulamaktadır.



Şekil 34. (A) UV-Vis difüze reflektans spektrumu, (B) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ye karşı $h\nu$ Tauc Grafikleri (C) Kararlı hal fotolüminesans spektrumu, (D) Malzemelerin zamana bağlı PL spektrumları

Hazırlanan numunelerin bant aralığı enerjisi (E_g), daha önce bahsedilen denklem (1.34)'den hesaplanmıştır: $(Ah\nu)^2 = K(h\nu - E_g)$ (Khataee et al. 2018)

Burada; $h\nu$, bir fotonun (eV) enerjisini; A , absorpsiyon katsayısını; K sabit bir değeri ve E_g bant aralığını temsil eder.

Örneklerin $(ah\nu)^2$ 'ye karşı $h\nu$ enerji ekseninin grafiklerinden ekstrapolasyon yoluyla tahmin edilen E_g değerleri (Şekil 34.B)'de gösterilmiştir. E_g değerlerinin mpg-CN için 2.82 eV, saf TiO_2 için 3.26 eV, mpg-CN/ TiO_2 için 3.08 eV ve SrO-mpg-CN/ TiO_2 için 3.22 eV olduğu hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, mpg-CN ve TiO_2 yarı iletkenleri arasındaki heteroeklem oluşumu nedeniyle hazırlanan katalizörler içinde elektron-boşluk rekombinasyonu azalırken TiO_2 nanoparçacıklarının mpg-CN ve SrO-mpg-CN üzerindeki bağlanması optik bant boşluğunu arttırdığını gösterir (Hassani et al. 2016; Low et al. 2017b).

Şekil 34.D'de fotokatalitik aktivitenin arttığı bu mekanizmayı anlamak için katalizörlerin belirlenen ortalama elektron ömürleri (τ) gösterilmektedir. Hesaplanan ortalama bozunma süresinin değeri (τ), mpg-CN, TiO_2 , mpg-CN/ TiO_2 , SrO modified mpg-CN ve SrO-mpg-CN/ TiO_2 için sırasıyla 7.68 ns, 8.02 ns, 7.87 ns 3.82 ve 7.09 ns'dir. Ortalama ömür ne kadar kısa olursa, yük transferinin o kadar hızlı ve e^-/h^+ rekombinasyonu o kadar az olduğu daha önceki çalışmalarda bildirilmiştir (Wu et al. 2020).

En yüksek fotokatalitik aktiviteyi gösteren SrO-mpg-CN/ TiO_2 'nin ömrü, SrO-mpg-CN'den daha uzundur. Burada fotokatalitik aktivitedeki artış, yük transfer süresi ile ilişkili olmayıp e^-/h^+ çiftlerinin ayrılmasını kolaylaştırmak için elektron aracısı olarak hareket eden ve Z-şeması heteroeklem yapısında e^-/h^+ arayüzey transfer sürecini destekleyen mpg-CN yüzeyine sabitlenmiş SrO nedeniyledir (Ge et al. 2011; Shen et al. 2017; Wu et al. 2020).

Fotoluminesans Spektroskopi (PL) analizi

Sentezlenen malzemelerin fotofiziksel özellikleri ile fotokatalitik aktiviteleri arasındaki ilişkiyi ortaya koymak için fotoluminesans spektrumları (PL) alındı. Literatürden bilindiği gibi, fotoluminesans spektrumunda PL yoğunluğunun yüksek olması durumunda, e^-/h^+ çiftlerinin rekombinasyon oranı da yüksek olmakta ve fotokatalitik performans o derece düşmektedir. Çünkü yarı iletkenler içindeki elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonu PL formunda enerji açığa çıkarır (Chen et al. 2015; Sureshkumar et al. 2018).

Şekil 34.C, oda sıcaklığında mpg-CN için 260 nm, SrO modifiye edilmiş mpg-CN için 270 nm, mpg-CN/ TiO_2 için 325 nm ve SrO-mpg-CN/ TiO_2 için 240 nm uyarma dalga boylarında alınan PL spektrumlarını göstermektedir. Spektrumdaki 350-450 nm aralığındaki piklerin

yoğunluğu lokalizedir ve banttan banda geçişe karşılık gelir. Diğer dalga boylarındaki nispeten daha düşük yoğunluklu pikler alt bant geçişlerinden kaynaklanır (Jin and Wang 2012).

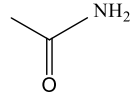
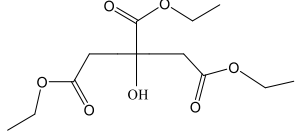
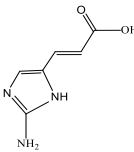
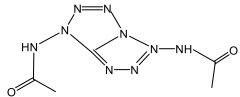
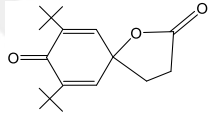
SrO-mpg-CN nanokompozitinin PL emisyon piki, diğer nanokompozitlerinkinden daha yüksek olarak tespit edilmiştir. TiO₂'nin PL emisyon spektrumu daha düşük çıkmıştır. Fotokatalitik aktiviteleri farklı elde edilen SrO-mpg-CN/TiO₂ ve mpg-CN/TiO₂ nanokompozitlerinin ise PL pikleri birbirine yakın olarak izlenmiştir. SrO varlığında fotokatalitik aktivite artmıştır. Bu durum SrO'nun mevcudiyetinde oluşan Z şema heteroyapı ile ilişkilendirilebilir.

Z şema heteroyapıda reaksiyon, redoks alıcı/verici çiftlerinin aracılık ettiği yük aktarımına bağlıdır. Bu mekanizma yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının yüksek potansiyele sahip VB ve CB'lerde gerçekleşmesini sağlayarak kirleticilerin bozunma hızını artırır. Ayrıca daha önce bahsedilen elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olması fotokatalitik aktivitenin artmasının başka bir nedeni olabilir. SrO-mpg-CN/TiO₂ ve mpg-CN/TiO₂ fotokatalizörlerinde fotokatalitik aktivitelerin farklı ancak PL piklerinin yakın olması ise etkinliği sağlayan faktörlerin rekombinasyondan çok güçlü redoks kabiliyetlerine sahip elektron ve boşlukların kirleticileri kısa sürede bozundurması olarak düşünülebilir. Bu oluşum, rekombinasyonu engellerken, fotoindüklenmiş elektronların iletimini kolaylaştırmıştır.

GC-MS analizi

GC-MS analizi, SrO-mpg-CN/TiO₂ heteroeklem fotokatalizörünün yüzeyinde oluşan tetrasiklin bozunma yan ürünlerini tanımlayarak fotokataliz prosesini ortaya koymak ve mekanizmayı şekillendirmek için yapıldı. Meydana gelen genel pikler seçildi ve ticari standartlar kullanılarak değerlendirildi. (O₂⁻ ve ·OH) radikallerinin tetrasiklinle bozunma reaksiyonlarının süresine (alıkonma süresi- tR) bağlı olarak en fazla başta asetamid bileşikler tespit edilmiştir (%98). Toplamda ise asetamid bileşikler ile birlikte 5 farklı TC yan ürünü (Tablo 8) belirlenmiştir. Buna göre, TC'nin bozulmasının, azo bağının bölünmesiyle asetamid oluşumuyla başladığı ve diğer bileşiklerin oluşumuyla sonuçlanan siklik halkaların daha fazla bozunmasıyla ilerlediği varsayılabilir (Fathinia and Khataee 2015; Khataee et al. 2015). Daha sonra, bu bileşiklerin oksidasyonu ile CO₂ ve H₂O oluşur.

Tablo 8. 30 Dakika Boyunca TC'nin Fotokatalitik Bozunması Sırasında Tespit Edilen Ara Ürünler

No	Bileşik	t _R	Ana bileşenler (m/z)	Yapı
1	Acetamide	4.196	149(100%), 133(91.2%), 73(29.8%), 150(17.9%), 134(14.5%)	
2	Triethylcitrate	14.166	44 (100%), 59(79.1%), 43(75.2%), 157(52.9%), 42(39.4%)	
3	Imidazole, 2-amino-5-[2-carboxylvinyl]	14.63	44(100%), 59(75.6%), 43(68.4%), 42(32.2%), 41(23.3%)	
4	3, 7-diacetamido-7H-S-triazole [5.1-c]-s-triazole	15.39	44(100%), 59(77.6%), 43(67.9%), 42(35.0%), 41(20.3%)	
5	7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,7-diene-2,8-dione	18.29	44(100%), 43(77%), 59(76.0%), 42(33.8%), 41(25.4%)	

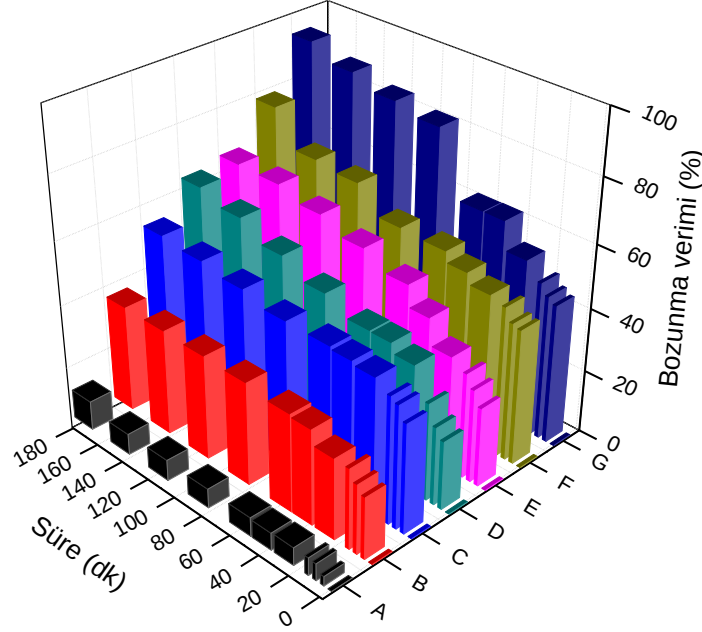
Fotokatalitik Prosesle TC Bozunması

mpg-CN tabanlı iki heteroeklem fotokatalizör (SrO-mpg-CN/TiO₂ ve mpg-CN/PANI/ZnO) sentezlendikten sonra standart oranlarla fotokataliz deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçların yüksek verim göstermesinden sonra en yüksek giderim etkinliğini sağlayacak optimum parametrelerin belirlenmesi için daha önce Tablo 6'da bahsedilen denemeler yapılmıştır.

Farklı proseslerle TC gideriminin karşılaştırmalı çalışması

Optimum koşullar 0,1 g/L'lik katalizör miktarı, 10 mg/L'lik başlangıç TC konsantrasyonu ve 5,06'lık pH (doğal pH) olacak şekilde oluşturuldu. Daha sonra çeşitli parametreler çalışılarak farklı proseslerin TC'nin uzaklaştırılması üzerine etkisi incelendi. Sonuçlar Şekil 28'de sunuldu. Doğrudan UVA ışık ışıması altında 180 dakikada bir katalizör olmadan TC'nin bozunma verimliliği %33.8 idi; bu, TC'nin çoğunluğunun UV ışıması altında uzun bir süre stabil olduğunu gösterdi. Ayrıca, ışık ışıması olmaksızın SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozit yüzeyi üzerinde tek adsorpsiyon kullanımı için TC gideriminin yalnızca %9.2 olduğu ve bu da adsorpsiyon işleminin etkisizliğini gösterdiği belirtilmelidir. mpg-CN 192,34

m^2/g yüzey alanı ile hem $124,2 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olan mpg-CN/ TiO_2 , hem de $100,4 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olan SrO-mpg-CN/ TiO_2 'den daha yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir. Buna rağmen fotokatalitik TC gideriminde en düşük aktivite, mpg-CN tarafından gösterilmiştir. Hassani ve ark. (Hassani et al. 2018) tarafından bildirilen sonuçlarla tutarlı olan bu sonuçlar, mpg-CN bazlı fotokatalizörün mevcudiyetinde TC gideriminde adsorpsiyon prosesinin katkısının önemli olmadığını açıkça göstermiştir.



Şekil 35. Farklı prosesler yoluyla TC giderimi.

(A) SrO-mpg-CN/ TiO_2 (Adsorpsiyon), (B) UV, (C) UV/mpg-CN, (D) UV/SrO-mpg-CN, (E) UV/ TiO_2 , (F) UV/mpg-CN/ TiO_2 , (G) UV/SrO-mpg-CN/ TiO_2 . Deneyler; $0,1 \text{ g/L}$ 'lik katalizör dozajı, 10 mg/L 'lik başlangıç TC konsantrasyonu ve $5,06$ 'lık pH koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Heterojen oksidasyon reaksiyonlarının ilk aşaması, kirletici moleküllerin katalizör yüzeyinde adsorpsiyonudur. Ardından katalizör yüzeyinde adsorplanmış durumda olan ve oldukça reaktif olan $\cdot\text{OH}$ radikalleri, hızla adsorplanmış TC molekülleri ve bozunma ürünleri ile reaksiyona girer ve kirletici molekülleri parçalamaya başlar (Sun et al. 2013). Yüzeyde fazla birikme olmadığından, mevcut yüzey alanı yüksek fotokatalitik aktivite elde etmek için yeterli olmaktadır.

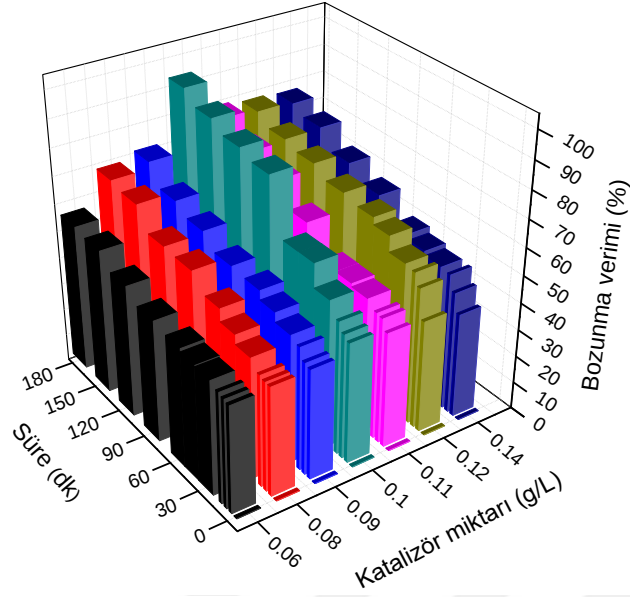
mpg-CN, saf TiO_2 , SrO-mpg-CN ve mpg-CN/ TiO_2 nanokompozitleri varlığında fotokatalitik işlemler için TC'nin giderim etkinliği, sırasıyla %55.8, %59.5, %61 ve %78.9 olarak bulunmuştur (Şekil 35). Şekil 35'de TC degradasyonuna yönelik proseslerin verimliliği incelendiğinde, en yüksek verimliliğin UV/SrO-mpg-CN/ TiO_2 ile sağlandığı, bunu sırasıyla UV/mpg-CN/ TiO_2 , UV/SrO-mpg-CN, UV/ TiO_2 , UV/mpg-CN ve UV'nin takip ettiği, en düşük verimliliğin ise SrO-mpg-CN/ TiO_2 (adsorpsiyon) ile sağlanabildiği görülmektedir. UV ışınması altında SrO-mpg-CN/ TiO_2 nanokompozitlerinin en yüksek verimlilik gösterme sebebi, verimli

bir yük ayrımı ve ışık absorpsiyonu sağlayabilmesidir. İki yarı iletken arasındaki heteroeklem oluşumu, mpg-CN/TiO₂'nin saf mpg-CN'den daha yüksek fotokatalitik aktivitesi göstermesine sebep olmaktadır. Fotoliz ve adsorpsiyon eş zamanlı başlayan işlemlerdir. TC'nin %9,2'si adsorpsiyon, %33,8'i fotoliz ile bozunurken, SrO-mpg-CN/TiO₂ fotokatalizörlerinin varlığında %91,7'si bozunur. Bu oran, fotoliz ve adsorpsiyon oranlarının toplamından daha yüksektir. Bu 1.5 katlık yüksek bozunmanın, TiO₂ ve SrO-mpg-CN nanokompozitleri arasındaki daha etkili heteroeklem oluşumundan kaynaklanmakta olduğu düşünülebilir. Yüksek bir fotokatalitik aktivite sağlayan bir fotokatalizörün mutlaka verimli ışık hasadı ve etkili yük ayırımına sahip olması gerekir (Shen et al. 2017; Sureshkumar et al. 2018). Bu bağlamda, SrO-mpg-CN/TiO₂ (Bashiri et al. 2018) fotokatalizörleri için absorpsiyon yoğunluğunun en yüksek olduğu absorpsiyon spektrumları tarafından desteklenen SrO'nun yapıya girmesiyle daha verimli elektron transferi gerçekleşir (Catalysts et al. 1991) . Yarı iletkenlerin toprak alkali metallerle modifikasyonu fermi enerji seviyelerinde artışa neden olarak daha fazla elektron transferine, bu da elektron alıcı taraftaki elektron yoğunluğunun artmasına neden olur ve bu elektronlar adsorbe edilen oksijen molekülleri ile reaksiyona girerek daha fazla radikal oluşumu ile daha fazla giderim etkinliği sağlar (Yang et al. 2016). Bu sonuçlar, TiO₂'nin SrO-mpg-CN ikili nanokompozitlere dahil edilmesinin, katalizörlerin fotokatalitik aktivitesini arttırdığını göstermiştir. Bu artış, nanokompozitteki fotouyarılmış e^-/h^+ çiftlerinin eşzamanlı taşınması sayesinde yük taşıyıcıların ömründe uzama olması ve böylece elektron-boşluk rekombinasyonu olasılığının azalmasına bağlanabilir (Bashiri et al. 2018).

SrO-mpg-CN/TiO₂ katalizörü için optimum şartların belirlenmesi

Hazırladığımız SrO-mpg-CN/TiO₂ katalizörünü kullanarak TC'in fotokatalitik bozunmasını incelemek için önce optimum şartları belirlemek için deneyler yapıldı. Bunun için, TC giderim etkinliği üzerine katalizör (SrO-mpg-CN/TiO₂) konsantrasyonu, başlangıç TC konsantrasyonu, başlangıç çözelti pH'ı gibi parametrelerin etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlara dayanarak optimum şartlar belirlendi.

SrO-mpg-CN/TiO₂ miktarının etkisi

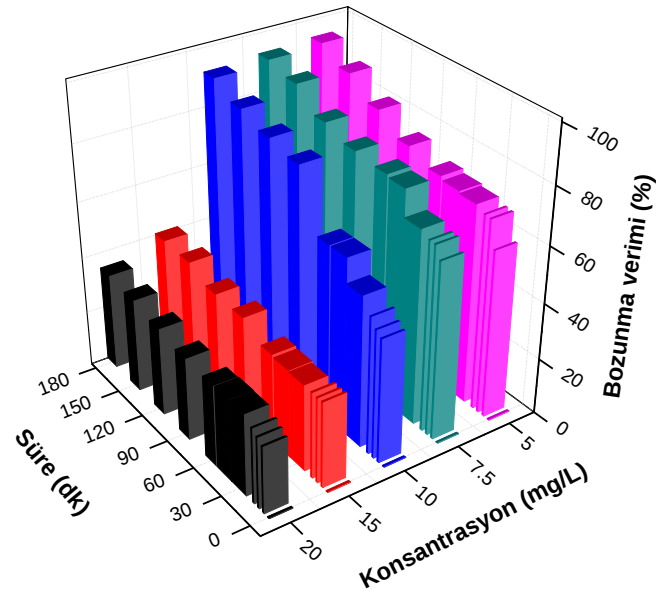


Şekil 36. Katalizör konsantrasyonunun etkisi.

(Deneyler; 5,06'lık pH ve 10 mg/L'lik TC konsantrasyonu koşullarında gerçekleştirilmiştir.)

Pratik uygulamalarda, daha yüksek bozunma verimliliği elde edilebilmesi için hangi katalizör konsantrasyonunun kullanılması gerektiği sorusu oldukça önemlidir (Yang et al. 2018). Bu sorunun cevaplanabilmesi için çalışmamızda katalizör konsantrasyonunun TC'nin bozunma verimliliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 36'da gösterildiği gibi, bu çalışmada kullanılan katalizör konsantrasyonu 0,06'dan 0,1 g/L'ye yükseldiğinde, fotokatalizörün daha yüksek erişilebilir reaksiyon bölgeleri ve daha fazla üretilen reaktif radikaller sayesinde TC'nin giderim etkinliği önemli derecede artarak 180 dakikada %55,6'dan %91,7'ye çıkmıştır. Katalizör miktarında bu değerin üzerindeki artışlar ise, TC'nin bozunma verimliliğinin kademeli olarak azalmasına neden olmuştur. Bunun sebebi artan katalizör miktarının aglomerasyona sebep olup yüzey alanını düşürmesidir. Yüzey alanı düşünce ilaç molekülleri katalizörün tüm aktif merkezlerine adsorplanamaz ve bir doymamışlık durumu ortaya çıkar. Ayrıca topaklaşan katalizörün iç kısımlarının fotonla teması kesilir (Zare and Zeinabad 2022). Tüm bu nedenlerden, optimum katalizör konsantrasyonu 0,1 g/L olarak seçilmiştir ve çalışmanın geri kalan tüm adımlarında bu katalizör konsantrasyonu kullanılmıştır.

Başlangıç TC konsantrasyonunun etkisi

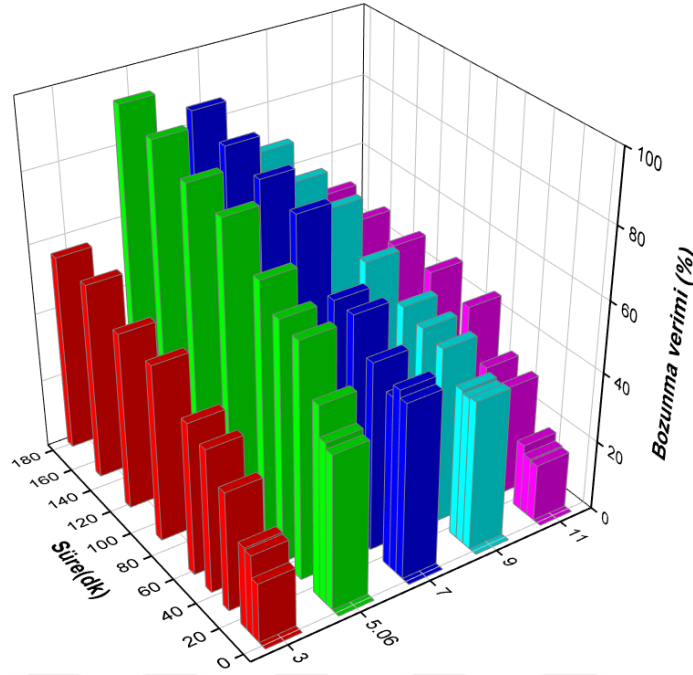


Şekil 37. İlaç konsantrasyonunun etkisi.

(Deneyler; 0,1 g/L'lik katalizör dozajı ve 5,06'lık pH koşullarında gerçekleştirilmiştir.)

Arıtma proseslerinde, prosesin verimliliği açısından önemli olan bir diğer faktör reaksiyon sistemindeki kirletici konsantrasyonudur. Bu nedenle, TC'nin fotokatalitik bozunması, 0.1 g/L'lik SrO-mpg-CN/ TiO₂ konsantrasyonu kullanılarak ve 5.06 doğal pH'ta 5 ile 25 mg/L arasında değişen farklı başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirildi. Şekil 37'de gösterildiği gibi, başlangıç TC konsantrasyonu sırasıyla 5'ten 25 mg/L'ye yükseldiğinde, TC'nin bozunma etkinliği %93.76'dan %34.37'ye ciddi şekilde düştü. Daha yüksek kirletici konsantrasyonunun olması, bozunma için daha fazla reaktif radikal ihtiyacı olması anlamına gelir. Fotokatalizör miktarı sabit olduğunda, üretilen reaktif radikallerin miktarı da sabittir. Reaktif radikallerin sayısı, ışık yoğunluğu veya reaksiyon süresinden etkilenmez (Khataee et al. 2015). Ayrıca, Lambert Beer kanununa göre artan konsantrasyon fotonların çözeltiye akma yolunun da kısalmasına sebep olur. Yani bir nevi ilaç molekülleri filtre gibi katalizörü kapatır (Kane et al. 2022). Bu nedenle de katalizör partikülleri ışıkla daha az uyandırılır ve elektron/boşluk çifti üretimi azalır. Böylece, daha az reaktif radikal sayısı ve TC'nin daha düşük bozunması gerçekleşir.

pH etkisi



Şekil 38. Başlangıç çözelti pH'nın etkisi.

(Deneyler; 0,1 g/L'lik katalizör dozajı ve 10 mg/L'lik TC konsantrasyonu koşullarında gerçekleştirilmiştir.)

Başlangıç çözeltisi pH'nın, fotokatalizörlerin yüzey yükü ve TC'nin iyonlaşma derecesi üzerinde çok önemli bir role sahip olması nedeniyle, (Cao et al. 2018) pH'ın TC'nin bozunma verimliliği üzerindeki etkisini incelemek için bir dizi deney uygulandı. Deneyler, UVA ışıması altında 10 mg/L TC sulu çözelti, 0,1 g/L katalizör miktarı koşullarında pH 3-11 aralığında yapıldı ve sonuçlar Şekil 38'de sunuldu. Şekil 38'de, çözeltinin pH'ı 3 olduğunda %56,65 oranında, düşük bir bozunma verimliliği elde edildiği görülmektedir. pH'nın 3'ten 5.06 (doğal pH)'a yükseltilmesi durumunda, bozunma verimliliği de %91,73'e çıkmaktadır. pH'nın bu noktadan 7'ye kadar yükseltilmesi durumunda TC bozunma verimliliğinde önemli bir değişiklik gözlenmezken, daha fazla pH yükseltilmesi bozunma verimliliğini düşürmektedir. Nitekim, pH 9 olduğunda %68,74 olan bozunma verimliliği, pH 11 olduğunda %50,42'ye düşmektedir.

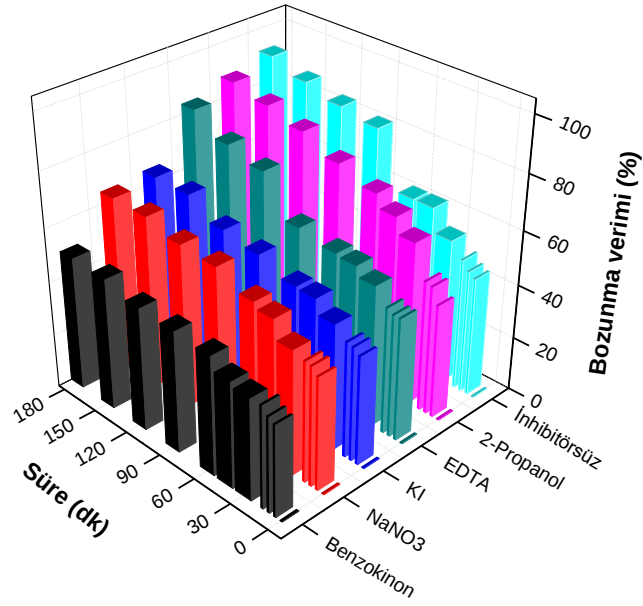
SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitlerinin p_{H_{zpc}}'si pH = 2,48 olarak bulunmuştur. Dolayısıyla bu pH'ın altında fotokatalizörün yüzey yükü pozitifken; pH, 2,48'den yüksek olduğunda fotokatalizör negatif yüklü hale gelir. Öte yandan amfiprotik bir molekül olan TC, üç asit ayrışma sabitine (pK_a = 3,32, 7,78 ve 9,7) sahiptir. Esas olarak TC, pH 3,32'nin altında iken bir katyon (TCH₃⁺) yapısındadır. pH 3,32 ile 7,78 arasında iken bir zwitterion (TCH₂[±]) yapısında olan TC, pH 7,68–9,68 arasında iken bir mono anyonik (TCH⁻) yapısındadır. pH 9,58'den büyük olduğu durumda ise iki negatif yüklü gruplu TC²⁻ formu baskın hale gelir (Cao et al. 2018; Song et al. 2018; Yue et al. 2015; Zhang et al. 2018). pH 2,48'in üzerinde olduğunda

deprotonasyon nedeniyle, fotokatalizörün yüzeyi negatif yük kazanmaya başlar. Bu yük, fotokatalizör ile katyonik TCH_3^+ iyonları arasında elektrostatik çekim etkileşimini artırır. Çözeltinin pH'sının ayarlanması için HCl kullanıldığından, buradan gelen H^+ iyonları, TCH_3^+ molekülleri ile aktif bölgeler için rekabet halindedir. Nanokompozitteki N atomları ile etkileşime girerek, nanokompozit yüzeyinde adsorbe edilirler (Chang et al. 2013). Moleküler yapısı daha küçük olması H^+ iyonları, adsorpsiyon için TCH_3^+ iyonlarından daha avantajlı durumdadır. Bu da, pH 3 iken fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesinin daha düşük olmasına sebep olur. Bu durum önceki literatür ile de uyumludur (Yue et al. 2015). Ayrıca, düşük bozunma etkinliğinin bir diğer sebebi de HCl'den gelen Cl^- iyonlarının tutucu etkisidir (Hassani et al. 2015) .

Çözelti pH'ı 3'ten TC'nin doğal pH'ı olan 5,06'ya ve 7'ye çıkarıldığında, fotokatalitik verimlilik artmaktadır. Bu pH değerinde SrO-mpg-CN/ TiO_2 nanokompozitlerinin yüzeyi negatif yüklü iken, TC molekülleri nötr formdadır. Bu ikisi arasındaki ağırlıklı olarak hidrojen bağı yoluyla olan gelişmiş etkileşimler, yüksek giderim etkinliğinden sorumlu tutulmaktadır.

pH 9 ve pH 11'de TC iyonları anyonik formdadır. Bu değerlerde fotokatalizörlerin yüzeyi ile TC iyonları arasındaki gelişmiş itici kuvvetlerin, giderim etkinliğindeki düşüşten sorumlu olabileceği düşünülebilir (Tabrizian et al. 2019). Aynı pH bölgesinde benzer sonuçlar Oladipo ve ark. (Oladipo et al., 2016) tarafından da bildirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, giderimin en yüksek olduğu pH değeri optimum pH olarak alınmış ve tüm deneyler TC çözeltisinin doğal pH'ı olan 5.06 pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Bu pH değeri, herhangi bir madde (asit veya baz) veya tampon eklenmesine ihtiyaç göstermediği için de sonuçların daha anlamlı olmasını sağlamıştır.

Radikal inhibitörlerin etkisi



Şekil 39. Radikal inhibitörlerin etkisi

(Deneyler; 0,1 g/L'lik katalizör dozajı, 10 mg/L'lik TC konsantrasyonu ve 5,06'lık pH koşullarında, 10 mg/L inhibitör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.)

TC'nin fotooksidasyonunda önemli bir rol oynayan reaktif oksijen türlerinin (ROS) tipini belirlemek ve reaksiyon mekanizmasını aydınlatmak için SrO-mpg-CN/TiO₂ /sulu TC çözelti sistemine çeşitli inhibitör bileşikleri ekleyerek yakalama deneyleri gerçekleştirildi. TC ve inhibitör miktarları eşit tutuldu. Bu amaçla $OH^{\cdot}$ serbest radikal ve h^+ tutucu için 2-propanol, h^+ tutucu için Na₂-EDTA, serbest ve yüzey $OH^{\cdot}$ radikal inhibitörü için KI, yüzey $OH^{\cdot}$ radikali ve h^+ inhibitörü için NaNO₃ ve $O_2^{\cdot-}$ süperoksit radikal inhibitörü için benzokininon (BQ) kullanılmıştır (Tablo 9) (Fathinia and Khataee 2015; Hassani et al. 2016; Nie et al. 2018; Yuan et al. 2019) kullanılmıştır.

Tablo 9. SrO-mpg-CN/TiO₂ Deneyinde Kullanılan Radikal İnhibitörler

Scavenger	Reaktif oksitleyici tür
Na ₂ -EDTA	h^+
2-propanol	$OH^{\cdot}$
KI	h^+
Benzoquinone (BQ)	$O_2^{\cdot-}$
NaNO ₃	$OH^{\cdot}$

Şekil 39'da görülebileceği gibi, 180 dakikalık ışınlama süresinde TC'nin bozunma etkinliği 2-propanol, Na₂-EDTA, KI, NaNO₃ ve benzokininon (BQ) varlığında sırasıyla %91,73'ten %87,68'e, %83,48'e, %65,25'e, %64,20'ye ve %49,26'ya düştü. TC bozunma

verimliliğinin, EDTA ve 2-propanol ilavesi ile azaldığı görülmektedir. Bu azalma, TC'nin fotooksidasyonu için boşlukların (h^+) ve $OH^\cdot$ radikallerinin çok önemli olmadığı sonucunu ortaya koymaktadır. Çözelti fazındaki serbest $OH^\cdot$ radikallerinin TC bozunması üzerindeki minimal inhibisyon etkisi, TC bozunmasından muhtemelen $OH^\cdot$ serbest radikallerinden ziyade yüzeye adsorplanmış $OH^\cdot_{(ads)}$ radikallerinin sorumlu olduğunu ve TC gideriminin ağırlıklı olarak heterojen fotokatalitik süreç yoluyla gerçekleştiğini gösterir. KI ve $NaNO_3$ ilavesinin belirgin inhibisyona sebep olması da bu sonucu doğrulamaktadır. Öte yandan, BQ ilavesinin SrO-mpg-CN/ TiO_2 nanokompozitleri üzerinde belirgin bir inaktivasyona sebep olduğu görülmektedir. Bu inaktivasyon, $O_2^{\cdot-}$ süperoksit radikallerinin fotodegradasyon üzerinde önemli bir rol oynadığını ortaya koymaktadır. Buna göre, ön sonuçlarda da tahmin edildiği gibi, TC moleküllerinin bozunmasında ağırlıklı etken SrO-mpg-CN/ TiO_2 'de üretilen süperoksit ($O_2^{\cdot-}$) radikalleridir. İkincil olarak da yüzeyde adsorplanmış $OH^\cdot_{(ads)}$ radikalleri gelmektedir.

Bir fotokatalizörü oluşturan yarı iletken bileşenlerin değerlik ve iletkenlik bantlarının nispi kenar potansiyellerini bilmeden, fotokatalizör yüzeyinde meydana gelen redoks reaksiyonlarını göstermek mümkün değildir (Bao and Chen 2018; Hong et al. 2016). mpg-CN ve TiO_2 'nin değerlik bandı (VB) ve iletkenlik bandı (CB) potansiyellerinin hesaplanması için aşağıdaki ampirik formül kullanılmıştır (Jiang et al. 2017).

$$E_{CB} = X - E^e - \frac{1}{2} E_g \quad (1.39)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (1.40)$$

Bu denklemde, yarı iletkenin mutlak elektronegatifliği X ile gösterilmiştir. Bu değer mpg-CN için 4,73 eV, TiO_2 için ise 5,81 eV'dir (Hong et al. 2016; Lv et al. 2019; Bunker et al. 2023).

Hidrojen ölçeğinde serbest elektronların enerjisi E^e ile gösterilmiştir ($E_c = 4.5$ eV). E_g ise bu çalışmada kullanılan yarı iletkenlerin bant aralığı enerjisidir. UV-Vis spektrumlarından mpg-CN'nin bant boşluğu 2.82 eV iken, TiO_2 'nin bant boşluğu 3.26 eV idi. mpg-CN nanoparçacıklarının tahmin edilen E_{VB} değeri 1,64 eV, TiO_2 nanoparçacıklarının ise 2,94 eV olarak hesaplanmıştır. Aynı katalizörlerin E_{CB} değerleri ise, normal hidrojen elektroduna (NHE) karşı mpg-CN için -1.18 ve TiO_2 için -0.32 eV olarak hesaplandı.

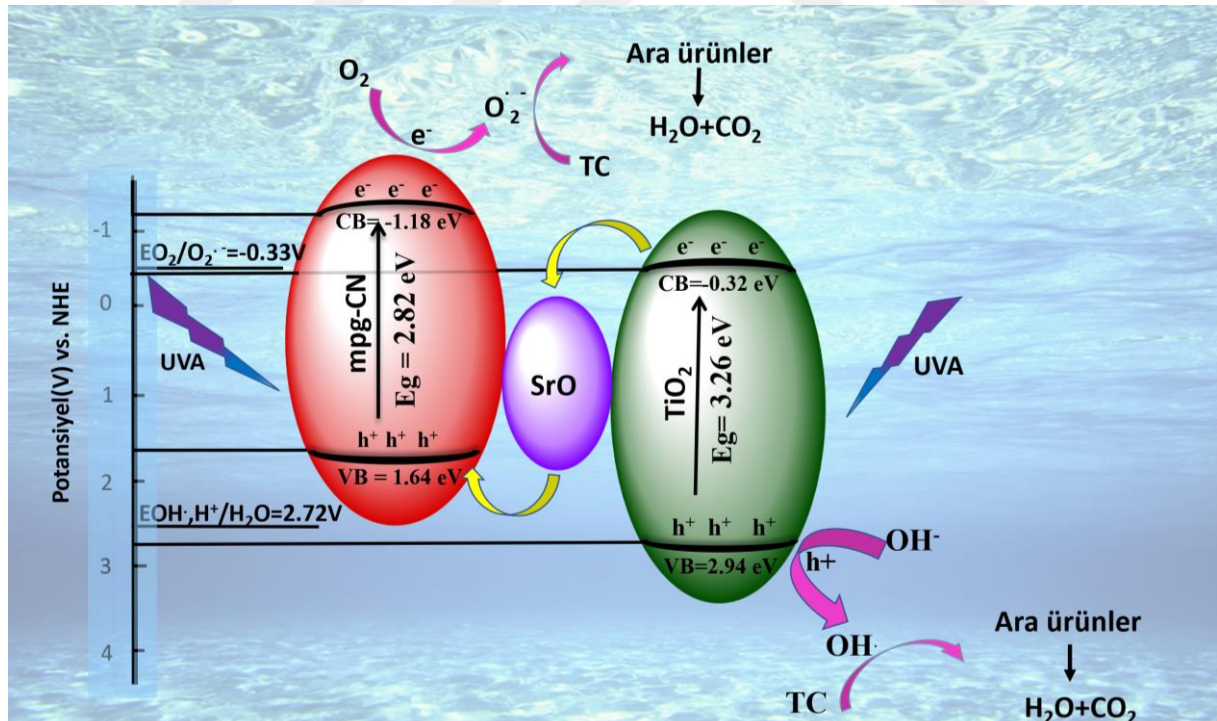
SrO-mpg-CN/ TiO_2 'nin fotokatalitik prosesdeki muhtemel mekanizması

Yukarıdaki deneysel sonuçlara ve tartışmalara dayanarak, mpg-CN, TiO_2 ve bunların ikili nanokompozitlerine göre daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip, SrO'nun mpg-CN ve

TiO₂ yarı iletkenleri (Şekil 40) arasında bir elektron aracısı olarak hareket ettiği bir Z-şema heteroeklem yapısına sahip SrO-mpg-CN/ TiO₂ oluşumu önerildi.

SrO, 6.5 eV gibi yüksek bir bant boşluğu sebebiyle fotokatalizör olabilecek bir yapıya sahip değildir. Bu nedenle SrO'nun buradaki rolünün bir alıcı verici çifti olduğu düşünülmektedir. Radikal inhibitör deneylerine göre süperoksit anyon radikali ve hidroksil radikali TC'nin bozunmasından sorumludur. Fotokatalizörlerin kenar potansiyellerine bakıldığında süperoksit anyon radikali sadece mpg-CN'nin iletkenlik bandında, hidroksil radikali ise TiO₂'nin değerlik bandında oluşabilir. Diğer uçlar radikal oluşturabilecek potansiyele sahip değildir. Bu nedenle radikal oluşum reaksiyonları şekildeki gibi yerleştirildiğinde oluşan yapı da Z şema görünümü kazanmaktadır.

Şekil 40'da gösterilen bant şemasına göre, UVA ışıması ile mpg-CN ve TiO₂'nin uyarılması, sırasıyla CB ve VB'de fotouyarılmış elektronların (e⁻) ve boşlukların (h⁺) oluşumuyla aşağıdaki denklemlerle başlatılır:



Şekil 40. TC'nin SrO-mpg-CN/ TiO₂ ile fotokatalitik bozunmasında muhtemel mekanizma.

Şekil 40'da gösterildiği gibi, uyarılan elektronlar mpg-CN'nin boşluklarını doldurmak üzere, SrO aracılığıyla, TiO₂'nin CB'sinden mpg-CN'nin VB'sine akarlar ve sürekli olarak uyarılırlar. Bu durum, mpg-CN'nin CB'sindeki elektron popülasyonunun artması anlamına

gelir. Daha fazla süperoksit radikali oluşumu ile sonuçlanan bu artış, TC bozunma etkinliğinin de artmasına sebep olur. Bu işlemlerin sonunda, TiO₂'nin VB'sinde biriken fotouyarılmış boşluklar daha yüksek bir oksidasyon potansiyeline sahip olur. Aksine, mpg-CN'nin CB'sinde biriken uyarılmış elektronlar ise daha yüksek bir indirgeme potansiyeline sahip olurlar. Bu durum uzamsal elektron deliği ayrımı ve redoks potansiyelinin optimizasyonu ile sonuçlanır (Low et al. 2017b).

mpg-CN'nin iletkenlik bant potansiyeli (e_{CB}^-) moleküler oksijenle reaksiyona girmeye yetecek kadar negatiftir ($EO_2/O_2^{\cdot-} = -0,33$ eV). Oksijenle olan bu reaksiyon ile O₂[·] radikali üretilir. Denklem 1.42'den de görülebileceği gösterildiği gibi bu ürün TC bozunmasından daha fazla sorumludur (Hong et al. 2016).



O₂[·] radikalleri son derece reaktiftir. Bir taraftan TC moleküllerini oksitlerken diğer taraftan OH[·] radikallerini oluşturmak üzere aşağıdaki reaksiyonlara girerler.



TC bozulmasına fotouyarılmış boşlukların doğrudan katkısının önemli düzeyde olmadığı radikal inhibitör deneyleri ile gösterilmiştir. Bu nedenle, ağırlıklı olarak TiO₂'nin VB'si üzerindeki fotojenlenmiş aktif boşluklar, HO[·] radikallerini oluşturmak için yüzeyde adsorplanmış H₂O molekülleri ile reaksiyona girerler. Çünkü onun VB potansiyeli OH[·] , H⁺/H₂O (2.27 V vs. NHE)'nin standart redoks potansiyelinden daha pozitifdir (Chen et al. 2015; Tang et al. 2018; Zhao et al. 2012).



Deneysel sonuçlara ve tartışmalara dayanarak, fotouyarılmış reaktif oksijen türleri, yani OH[·] (_{ads}) ve O₂[·] , TC'yi daha küçük ara ürünlere ve hatta H₂O ve CO₂ gibi nihai ürünlere indirgeyecek kadar reaktiftir.

Sonuç olarak üçlü yapının ikiliye göre bu kadar yüksek bir aktivite göstermesinin tek sebebi ancak yüksek potansiyele sahip uçlarda fotouyarılmış elektron ve boşlukların birikerek TC'nin bozunma reaksiyonlarına kaynak sağlaması olabilir. Karakterizasyonlarda oluşumu doğrulanan SrO'nun buradaki rolü ise düşük potansiyelli uçlardaki elektron ve boşlukları bir nevi inhibe ederek yük ayrımını sağlaması ve rekombinasyonu önlemesidir.

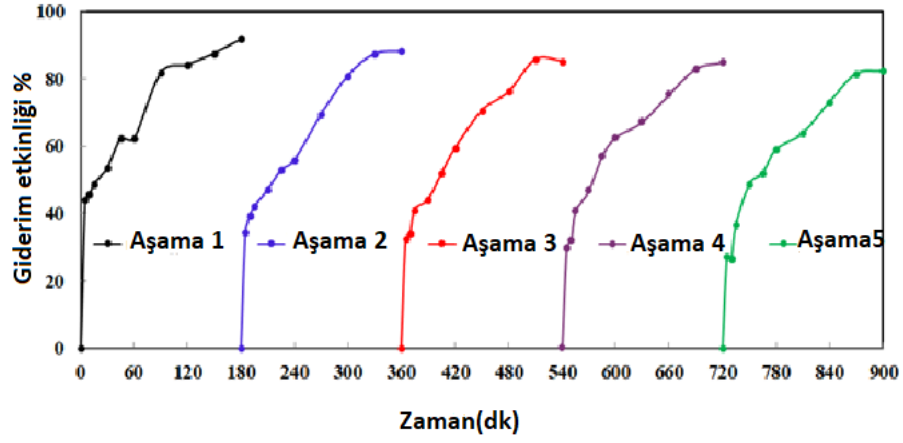
Çalışma sonunda, literatürde TC giderimi için kullanılan farklı katalizörler ile elde edilen sonuçlar, çalışma sonuçlarımız ile karşılaştırıldı ve sonuçlar Tablo 10'da gösterildi. Bu tablodan da anlaşılacağı üzere, SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitleri, sunulan koşullar altında TC'nin bozunmasında kayda değer bir fotokatalitik aktivite sağlamıştır.

Tablo 10. Sudan Tetrasiklin Giderimi İçin Çeşitli Yöntemlerin ve Katalizörlerin Karşılaştırılması

Tetrasiklin Kont.(mg/L)	Proses	Katalizör	Giderim Etkinliği(%)	Süre (dk)	Kaynak
50	Adsorpsiyon	Spent coffee grounds	83.1–97.2	120	(Oladipo ve ark., 2016)
20	Fotokataliz	In ₂ S ₃ /UiO-6	66.2	60	(Dong ve ark. 2019)
12.5	Adsorpsiyon	Modified sawdust	98.40	118.3	(Alidadi ve ark. 2018)
100	Fotokataliz	Ni(OH) ₂ decorated rutil TiO ₂	57	150	(Paumo ve ark. 2021)
15	Fotokataliz	Bi ₂ MoO ₆ /NiTiO ₃	89.4	90	(S. Li ve ark. 2018)
20	Fotokataliz	CDs/g-C ₃ N ₄ /MoO	88.4	90	(Z. Xie ve ark. 2018)
10	Fotokataliz	mes-Sn ₃ O ₄ /g-C ₃ N ₄	72.2	120	(C. Li ve ark. 2018)
10	Fotokataliz	SrO-mpg-CN/TiO ₂	91.73	180	Bu çalışma

SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitinin tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi

Heterojen bir fotokatalizörün tekrar kullanılabilir olması pratik uygulamalarda ekonomik açıdan önemli bir özelliktir (Khataee et al. 2018). Dolayısıyla, SrO-mpg-CN/ TiO₂ nanokompozitlerinin yeniden kullanılabilirliği, TC'nin fotokatalitik degradasyonu için optimize edilmiş koşullar kullanılarak birbirini takip eden beş döngü ile incelendi ve sonuçlar, Şekil 41'de sunuldu. Her denemeden sonra kullanılmış katalizör santrifüjleme ile çözeltiden geri kazanılmış, saf su ile birkaç kez yıkanmıştır ve bir sonraki reaksiyon için kurutulmuştur. Sonuçlar, ilk aktivitede yalnızca %9.36'lık bir düşüşe karşılık gelen beş ardışık döngüden sonra bozunma verimliliğinin %91.73'ten %82.36'ya düştüğünü gösterdi. TC'nin bozunma verimliliğindeki bu ihmal edilebilir azalma, geri kazanım işlemi sırasında katalizör miktarındaki küçük kayıplara ve/veya TC moleküllerinin SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozit yüzeyi ile etkileşimini engelleyen fotokatalizör yüzeyine bağlı reaksiyon yan ürünlerine bağlanabilir (Khataee et al. 2018; Sureshkumar et al. 2018). Buradan, SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitlerinin, sudaki antibiyotiklerin parçalanmasında oldukça kararlı ve dayanıklı olduğu sonucuna varılabilir.



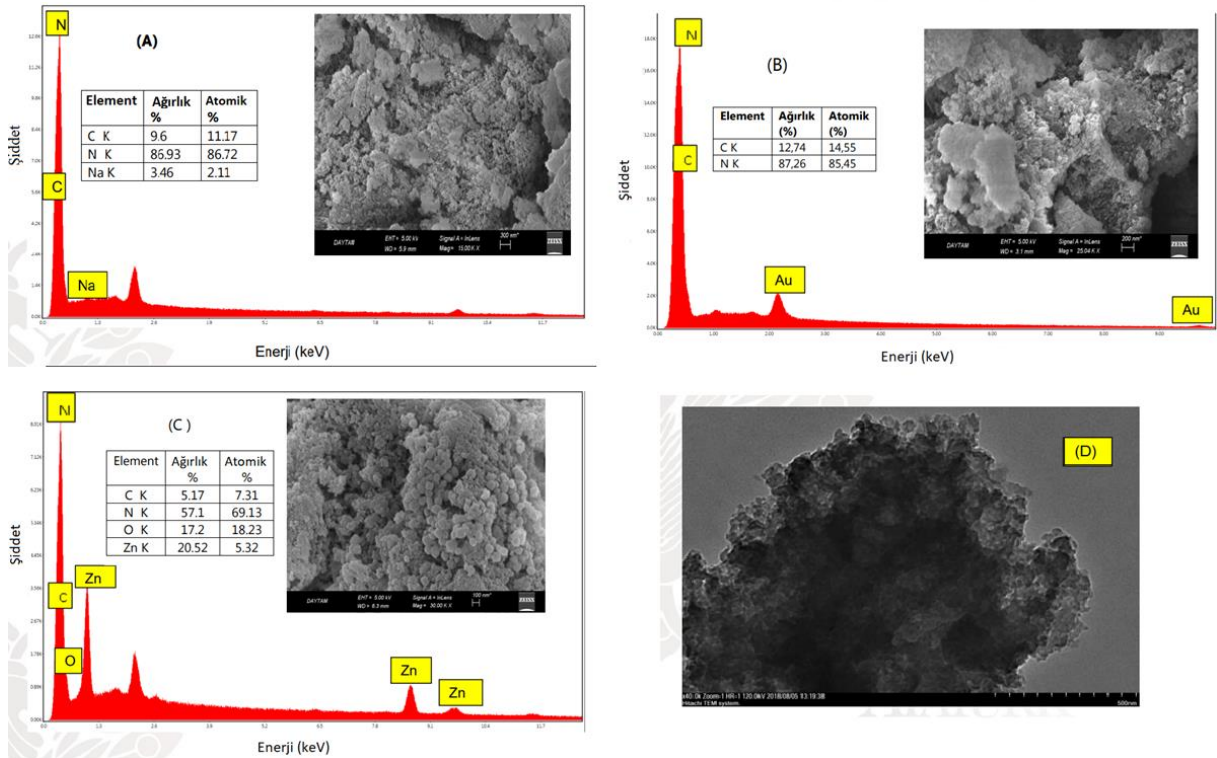
Şekil 41. Fotokatalitik oksidasyon sırasında TC bozunması için SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitlerinin yeniden kullanılabilirlik testi.

mpg-C₃N₄-PANI-ZnO fotokatalizörü ile yapılan deneyler

Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu

SEM/EDS ve TEM analizi

Saf mpg-CN, mpg-CN/PANI ve mpg-CN/PANI/ZnO nanokompozitlerinin yüzey morfolojileri yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (HR-SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak incelendi ve alınan görüntüler ve EDS analiz sonuçları Şekil 42(A-D)'de verildi.

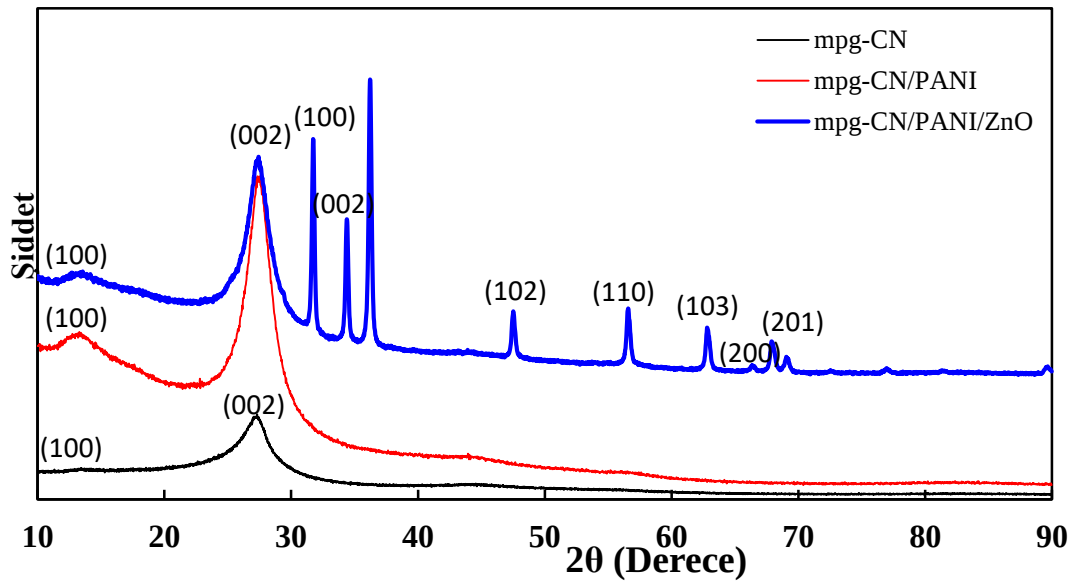


Şekil 42. (A) mpg-CN için SEM görüntüsü ve EDS spektrumu (B) mpg-CN/PANI için SEM görüntüsü ve karşılık gelen EDS spektrumu, (C) mpg-CN/PANI/ZnO için SEM görüntüsü ve karşılık gelen EDS spektrumu ve (D) mpg-CN/PANI/ZnO örneği için HRTEM görüntüsü

mpg-CN için elde edilen HRSEM görüntüsünde (Şekil 42.A), mpg-CN'nin kısmen tabakalı ve poroz yapısı açıkça görülmektedir. mpg-CN/PANI için elde edilen HRSEM görüntüsünde (Şekil 42.B) farklı çapa sahip nano çubuk şeklindeki PANI moleküllerinin mpgCN iskeletinde dağıldığı anlaşılmaktadır. Şekil 42.C'de ise mpg-CN/PANI/ZnO' in üç fazlı yapısı açıkça görülmektedir. EDS sonuçlarının karşılaştırmasından, Şekil 42.B'de Şekil 42.A' ya göre C ve N miktarının artması yapıya PANI girişini göstermektedir. Şekil 42.C'de C ve N miktarının azalıp Zn ve O'nin yapıda görülmesi, üçlü kompozitin oluşumunu doğrular niteliktedir. Şekil 42.D'de mpg-CN/PANI/ZnO için elde edilen HRTEM görüntüsü üçlü nanokompozit oluşumunu desteklemektedir.

XRD analizi

Nanokompozitlerin kristal yapısını analiz etmek için, saf mpg-CN, mpg-CN/PANI ve mpg-CN/PANI/ZnO nanokompozitlerinin toz XRD analizi yapıldı ve kaydedilen XRD pikleri Şekil 43'de gösterilmektedir.



Şekil 43. Hazırlanan katalizörlerin XRD difraktogramı

Saf mpg-CN'nin $2\theta=13.2^\circ$ (zayıf pik) ve 27.3° de gözlemlenebilen tipik yansımaları, sırasıyla konjuge aromatik sistemin intralayer/in-plane (tabaka içi/düzlem içi) kırınımına ve interplanar (düzlemler arası) istifleme yapısına karşılık gelen, (100) ve (002) kırınım düzlemlerine (JCPDS87–1526) özgüdür (Chang et al. 2013; Hong et al. 2016; Jiang et al. 2017).

Üçlü nanokompozitte mpg-CN ve ZnO'ya özgü pikler net bir şekilde gözlemlenebilirken PANI'ye ait bir pik gözlemlenmemektedir. Bu da in situ olarak sentezlenen mpg-CN/PANI nanokompozitinde PANI'yi oluşturan öncülerin düşük miktarlarda

kullanılmasından kaynaklanmaktadır. PANI'nin de bulunduğu ikili ve üçlü nanokompozitte, mpg-CN'nin pik şiddetindeki değişim PANI'ye bağlanmıştır. PANI ile kombinasyondan sonra $2\theta = 13.2^\circ$ ve 27.3° de ortaya çıkan mpg-CN'nin (100) ve (002) kırınım düzleminin yoğunluğundaki artış, PANI'nin mpg-CN'nin tabakaları arasına girdiğinde tabaka içi/düzlem içi (intralayer/in-plane) kırınımındaki artışa sebep olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, XPS analizinde polianilin yapısına ait 531.2 derecedeki pik ile fotokatalitik bozunma deneylerindeki üçlü yapının ikiliden daha yüksek aktivite göstermesi PANI'nin varlığını doğrulamaktadır.

mpg-CN/PANI/ZnO için $2\theta = 31,7^\circ, 34,36^\circ, 36,19^\circ, 47,51^\circ, 56,62^\circ, 62,91^\circ, 66,53^\circ$ ve $68,07^\circ$ 'de görülen ve 100, 002, 101, 102, 110, 103, 200 ve 201 kristal düzlemlerine karşılık gelen pikler, hekzagonal wurtzit yapısındaki ZnO'nin oluştuğunu göstermektedir (JCPDS cart no 36-1451) (Kıraşan et al. 2015). mpg-CN/PANI/ZnO nano kompozitinde hekzagonal wurtzit yapısındaki ZnO'nun varlığını gösteren piklerin 2θ değerlerinin, saf ZnO için literatürde verilen 2θ değerlerine göre bir miktar kaymalar göstermesi, ZnO ile mpg-CN/PANI arasındaki etkileşimlerin varlığını doğrulamaktadır.

Sentezlenen mpg-CN/PANI/ZnO nanokompozitinde ZnO kristallerinin boyutu Debye-Scherrer denklemi (1.37) kullanılarak hesaplanmıştır (Fatimah et al. 2011). Bunun için XRD difraktogramlarından ZnO'nun karakteristik wurtzit kristal yapısını gösteren $2\theta=31,73^\circ$ deki piki kullanılmıştır. ZnO'nun kristal boyutunun mpg-CN/PANI/ZnO nanokompozitinde yaklaşık 23.37 nm olduğu bulunmuştur. Bragg eşitliğinden, (100) difraksiyon düzlemi için ara tabaka mesafesi 0.68 nm, (002) düzlemi için ise 0,34 nm olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Bragg eşitliği; } n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.38)$$

şeklinde olup burada θ , gelen X ışını ile kristal düzlemi arasındaki açıyı, λ ise dalga boyunu (0.154056 nm) temsil etmektedir.

XPS analizi

mpg-CN/PANI/ZnO kompozitinde bileşenlerin kimyasal durumlarını ve bileşimlerini incelemek için yapılan XPS ölçümlerine ait veriler Şekil 44'de görülmektedir.

Nanokompoziti oluşturan C, N, O ve Zn elemanları XPS genel tarama spektrumundan belirlenebilir (Şekil 44.A).

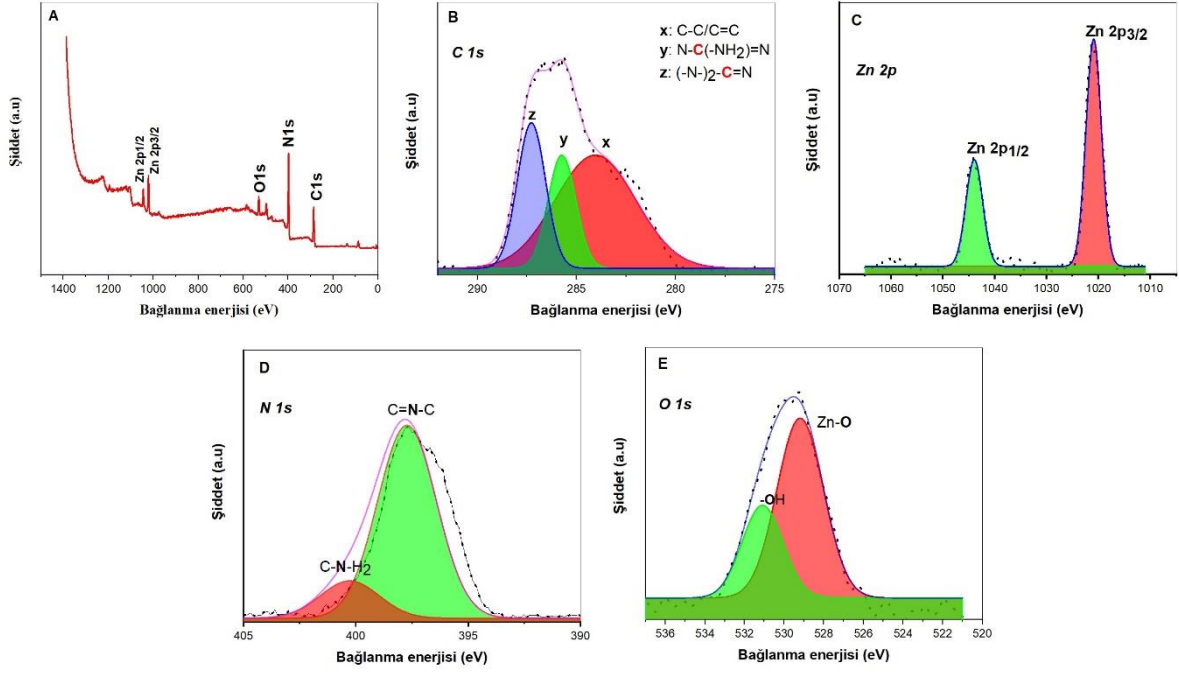
C1s çekirdek seviyesi için 3 adet pik gözlenmiştir (Şekil 44.B). 284 eV'deki pik mpg-CN'nin düzensiz bölgelerindeki C-C veya C=C bağlarına ait atomları, 285'deki pik ya mpg-CN'nin aromatik halka uç kısmındaki NH₂ ile bağlantılı sp²-hibritlenmiş s-triazin aromatik halka karbonunu [N-C(NH₂)=N] ya da PANI yapısındaki C atomunu ve 287 eV'deki pik ise

sp²-hibritlenmiş s-triazin aromatik halka karbonunu [(N)₂C=N] temsil etmektedir (Erdoğan et al. 2016; Bahuguna et al. 2018).

Zn-O bağlarının tipik özelliği olan Zn 2p spektrumundan (Şekil 44.C) elde edilen spin/orbital dublet pikleri Zn2p^{1/2} 1044 derecede ve Zn2p^{3/2} 1021 derecede ortaya çıkmış olup bunlar Zn⁺²'ye özgü piklerdir. Ayrıca bu iki dublet pik arasındaki 23 eV'lik BE farkı ZnO oluşumunda rol alan Zn⁺² varlığını kanıtlamaktadır (Algaashani et al. 2012; Pandiselvi et al. 2016; Liang and Wang 2017). Literatürdeki veriler ZnO NPs'lerin PANI ve mpg-CN yüzeyine sıkıca yerleşmiş durumda olduğunu bildirmiştir. Dolayısıyla üçlü nanokompozitin C1s ve N1s enerji seviyelerindeki bağlanma enerjilerinin, saf mpgC₃N₄'e kıyasla küçük farklılıklar göstermesinin bir nedeninin de ZnO ve mpgC₃N₄ arasındaki güçlü elektronik etkileşimlerden ve hibridizasyondan kaynaklandığı söylenebilir.

N 1s çekirdek seviyesinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumunda (Şekil 44.D) gözlemlenebilen 400.2'deki N piki aromatik halka uç kısmındaki NH₂ grubuna (-C-NH₂) ve 397.7 eV'lik pik sp²-hibritlenmiş s-triazin aromatik halka azotuna karşılık gelmektedir (C=N-C) (Wang et al. 2015; Yılmaz et al. 2022). Literatür verileri ile karşılaştırıldığında N1s enerji düzeyine ait piklerin bağlanma enerjisi heteroeklem yapı oluştuktan sonra bir miktar azalmıştır. Bunun nedeni azot üzerindeki yalnız elektron çiftlerinin, mpg-CN ile özdeş konjuge sp² hibrit π yapısına sahip PANI'nin aromatik yapısına veya delokalizasyonuna katılması olabilir. Bu durum önceden atom çekirdeğine daha yakın olan yalnız elektron çiftlerini çekirdekten uzaklaştırarak bağlanma enerjisinin düşmesine neden olmaktadır.

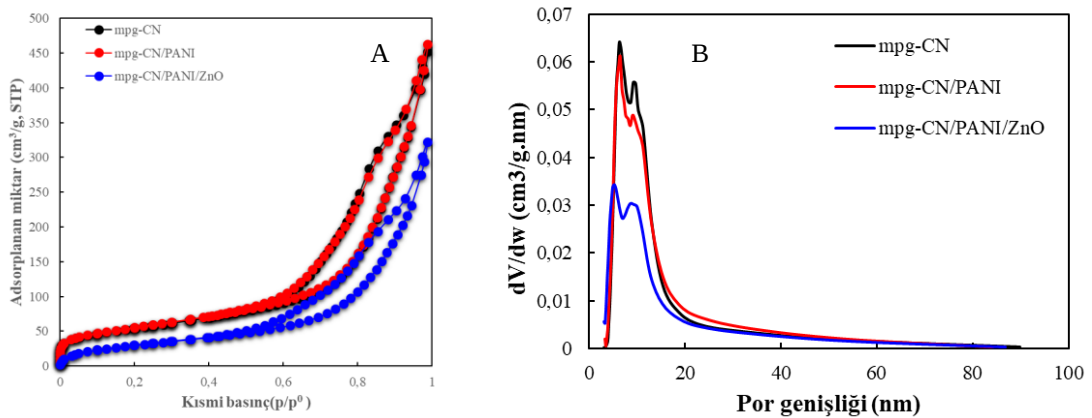
O1s enerji seviyesinde (Şekil 44.E) gözlemlenebilen iki pikten 529.3eV'deki pik, kristal yapıdaki Zn ile bağ yapmış O atomlarına karşılık gelmektedir. 531.2'deki pik ise PANI yapısındaki benzonoid, imin veya amin ile ZnO'nun yüzey hidroksil grupları arasında hidrojen bağı yoluyla bir etkileşim olduğunu doğrulamaktadır (Gu et al. 2012; Moussa et al. 2018; Pandiselvi et al. 2016).



Şekil 44. (A) mpg-CN/PANI/ZnO nanokompozitinin XPS araştırma spektrumu, (B) C 1s, (C) Zn 2p, (D) N 1s, (E) O 1s çekirdek seviyelerine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.

BET analizi

Sentezlenen katalizörlerin dokusal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi alınmış ve onların karşılık gelen por-boyut dağılımları Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi uygulanarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 45’de grafik halinde Tablo 11’de çizelge halinde verilmiştir.



Şekil 45. (A) Hazırlanan örneklerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (B) Karşılık gelen por-boyut dağılımı

Tablo 11. Örneklerin Por Karakteristikleri

Katalizör	mpg-CN	mpg-CN/PANI	mpg-CN/PANI/ZnO
BET yüzey alanı(m ² /g)	192.336	197.094	116.633
BJH toplam yüzey alanı (m ² /g)	250.576	249.594	179.626
BJH toplam por hacmi (cm ³ /g)	0.6984	0.71362	0.4977
Ortalama por boyutu(nm)	11.15	11.44	11.08

Şekil 45 A' dan görüldüğü gibi, mpg-CN, mpg-CN/PANI ve mpg-CN/PANI/ZnO örneklerinin her üçü de mezoporoz yapının varlığını ortaya koyan Tip IV izotermi sergilemektedir. Büküm noktasının (p/p^0) ikili ve üçlü kompozitte düşük relatif basınç değerlerine kayması, porlardaki daralmaya işaret etmektedir. Bu sonucu, Şekil 45 B ve Tablo 11'deki veriler desteklemektedir. Ayrıca hem Şekil 45 B hem de Tablo 11'deki verilerden örneklerin mezoporoz yapıda olduğu anlaşılmaktadır (Anbia and Moradi, 2009; Idris et al. 2018). mpg-CN/PANI/ZnO nanokompoziti için yüzey alanı ve por hacmi en düşük değere sahip olmasına rağmen üçlü kompozitin en yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum, katalizörlerin fotokatalitik performansında, adsorpsiyondan çok mpg-CN, mpg-CN/PANI ve mpg-CN/PANI/ZnO arasındaki sinerjik etkinin varlığını ortaya koymaktadır. mpg-CN, PANI ve ZnO arasında boşluk ve elektron transferi sağlayarak, elektron (e^-) ve boşluk (h^+) çifti arasındaki rekombinasyonu engellemekte ve fotokatalitik aktivitenin dolayısıyla giderim etkinliğinin artmasına yol açmaktadır. Bu, hazırlanan kompozitin sentezinin başarıyla tamamlandığını ortaya koymaktadır. Sonuçlara bakıldığında zaman mpgCN'nin PANI ile ikili kompozitinin ve sonra da hem PANI hem de ZnO ile oluşturulmuş üçlü kompozitinin yüzey alanı ve por hacim değerlerinin sırasıyla azalışı, tabakalı yapısıyla yüksek yüzey alanına sahip mpgCN'nin önce PANI ile daha sonra da hem PANI hem de ZnO nanopartikülleriyle porların kapatılması ve mezoyapının azalmasına (mpg-CN'nin porlu ve tabakalı yapısının nanokompozitlerle istiflelenerek değişmesine) bağlanabilir. Diğer bir ifadeyle PANI ve ZnO nanopartiküllerinin mpgCN'nin ara katmanına iyi bir şekilde girdiğini ve mpg-CN'nin düzenli yapısının bozulduğunu da gösterir. Benzer durumlar çeşitli çalışmalarda gözlenmiştir (Agarwal and Ganguli 2013; Hassani et al. 2015; Ravi et al. 2015).

UV-Vis DRS analizi

Hazırlanan örneklerin optik özellikleri (dalga boyu aralığı, absorpsiyon şiddeti vb.) UV-görünür bölge difüze reflektans spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 46'da verilmiştir. Spektrum grafiğinden görüleceği üzere absorpsiyon köşesi mpg-CN için 470 nm iken mpg-CN/PANI için 455 nm ve mpg-CN/PANI/ZnO için 415 nm olarak bulunmuştur. Bu

sonuç her immobilizasyon işleminden sonra görünür bölgeden UV bölgesine doğru (maviye kayma) kaymanın olduğunu göstermektedir.

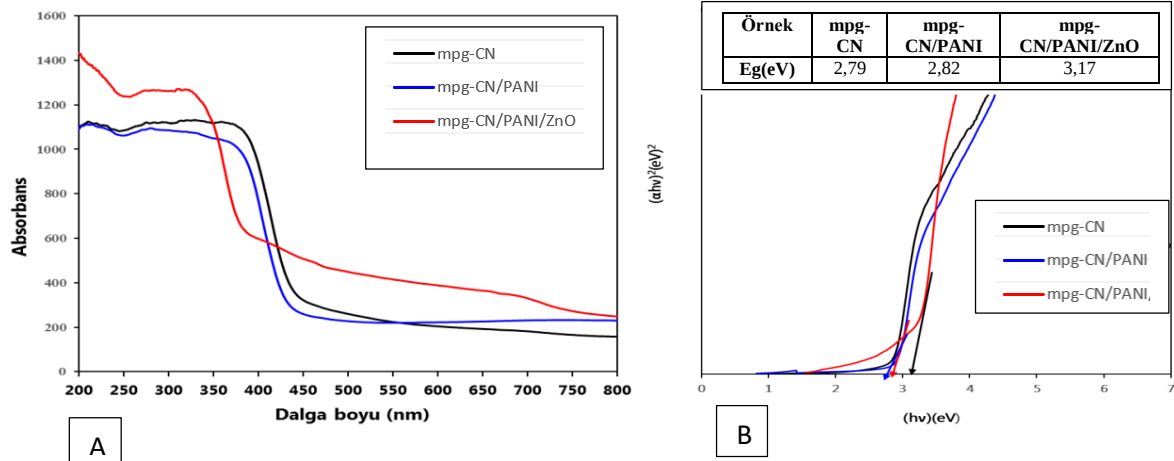
Tıpkı SrO-mpg-CN/TiO₂ heteroeklem fotokatalizöründe olduğu gibi burada da mpg-CN/PANI/ZnO üçlü nanokompozitin daha fazla ışık absorpladığı Şekil 46.A'daki absorbands grafiğinden görülmektedir. Dolayısıyla bunu uyarmak için daha büyük enerji gerekir. Şekil 46.B üçlü nanokompozitin bant boşluğu değerinin artması bu durumu doğrulamaktadır.

Örneklerin bant boşluğu enerjileri (E_g) daha önce tanımladığımız denklem (1.34) kullanılarak tahmin edilmiştir [$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$].

Burada $h\nu$ fotonun enerjisini (eV); A, orantı sabitini ve E_g bant gap enerjisini; n elektronik geçiş türünü temsil etmektedir. $f(R'_\infty)$, α ile orantılıdır. Çünkü saçılma dalga boyundan bağımsızdır. Dolayısıyla denklemi (1.34)'deki gibi yazabiliriz.

Bu denklemde α , UV'den hesaplanan absorbands değerini, $h\nu$ fotonun enerjisini (eV); A, orantı sabitini ve E_g bant boşluğunu göstermektedir.

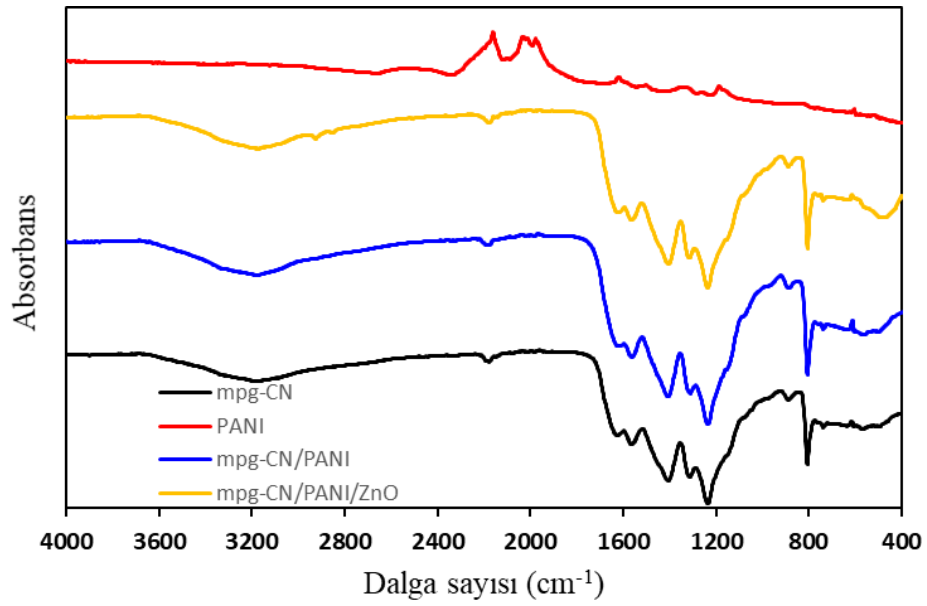
E_g değerleri $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin çizildiği grafikten ekstrapolasyonla bulunmuş ve mpg-CN için 2,79 eV, mpg-CN/PANI için 2,82 eV ve mpg-CN/PANI/ZnO için 3,17 olarak tahmin edilmiştir.



Şekil 46. (A) Örneklerin UV-vis DRS spektrumu ve (B) İlgili örneklerin bant boşluğu değerlerinin hesaplanması için $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ değişimi

FTIR analizi

Yüzey fonksiyonel grupları ve onların etkileşimlerini incelemek için hazırlanan mpg-CN, mpg-CN/PANI ve mpg-CN/PANI/ZnO örneklerinin FTIR spektrumları alınmış ve sonuçlar Şekil 47'de verilmiştir.



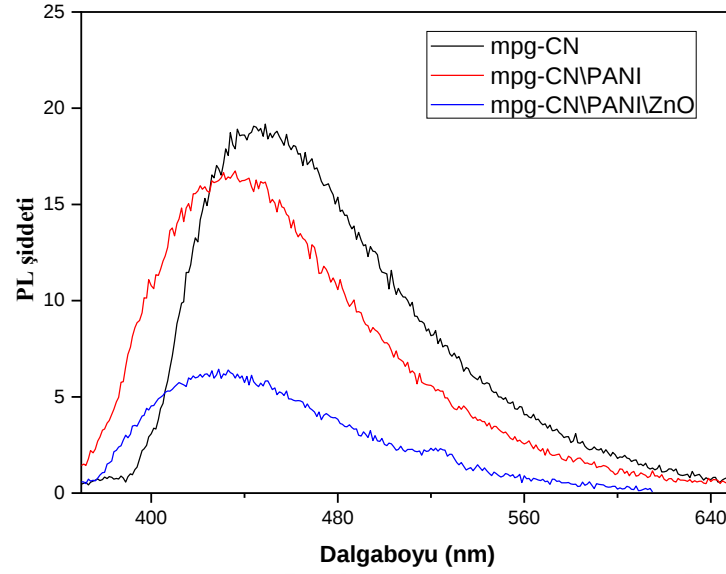
Şekil 47. Hazırlanan örneklerin FTIR spektrumları

mpg-CN için elde edilen FTIR spektrumunda $1234,3 \text{ cm}^{-1}$ - $1633,5 \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen çok sayıdaki pik CN heterosiklik yapısının gerilim moduna karşılık gelmektedir (Yu et al. 2015). $2806\text{-}3638 \text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş bant, sekonder ve primer aminlerin gerilim modlarına ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimlerine atfedilebilir (Pandiselvi et al. 2016). $806,15 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen pik ise triazin ünitelerinin karakteristik pikleridir. mpg-CN/PANI için; $1461,1 \text{ cm}^{-1}$ 'de $\text{C}=\text{C}$ titreşimine, 1145 cm^{-1} 'de ise C-H titreşimine atfedilen pikler PANI girişinden kaynaklanır. $806,15 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin daha yüksek şiddette olması, mpg-CN ve PANI arasındaki etkileşimi ortaya koymaktadır (Yu et al. 2015). mpg-CN/PANI/ZnO nanokompozitine ait spektrumda $445,5 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen ve karakteristik O-Zn-O gerilim modundan kaynaklanan pik, ZnO'nun mpg-CN/PANI yapısına girdiğini doğrulamaktadır (Pandiselvi et al. 2016).

Fotoluminesans (PL)

Yarı iletkenler içindeki elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunun PL formunda enerji açığa çıkardığı yaygın bir bilgidir. Fotoluminesans grafiklerinde elde edilen pikler ile elektron-boşluk rekombinasyon oranı arasında ters bir ilişki vardır. Örneğin, yüksek yoğunluklu fotoluminesans piki düşük elektron-boşluk rekombinasyon oranını göstermektedir (Wu et al. 2019).

Bu çalışmada PL spektrumları, malzemelerdeki fotouyarılmış elektron boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu analiz etmek için test edilmiştir. Şekil 48, saf mpgCN, mpg-CN/PANI ikili ve mpg-CN/PANI/ZnO üçlü nanokompozitlerinin PL emisyon spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 48. Saf mpg-CN, mpg-CN/PANI ve mpg-CN/PANI/ZnO nanokompozitlerinin PL emisyon spektrumları

mpg-CN'nin PL spektrumu, elektron-boşluk çiftinin yüksek rekombinasyon oranını gösteren güçlü bir fotoluminesans sinyali sergilemiştir. mpg-CN'nin ana emisyon piki, yaklaşık 450 nm'dedir. $n-\pi^*$ elektronik geçişlerine karşılık gelen bu pik Alenizi ve ark.'nın yaptığı çalışma ile benzerdir (Alenizi et al. 2019).

Sentezlenen fotokatalizörler karşılaştırıldığında, üçlü fotokatalizörün PL yoğunluğu, diğer sentezlenmiş fotokatalizörlere göre en düşük PL yoğunluğunu sergilemiştir, bunu ikili fotokatalizör (mpg-CN/PANI) daha sonra da tek mpg-CN izler. Bu sonuç, üçlü nanokompozitin yarattığı sinerjik etki ile elektron-boşluk çiftlerinin ayrılma etkinliğinin ve süresinin arttığını, hetero yüzlerin taşıyıcıların ayrılmasını veya arayüzde elektron birikimini kolaylaştırdığını ve böylece radikallerin daha kolay üretildiğini kanıtlamaktadır (Balakrishnan et al. 2023). Ayrıca ikili ve üçlü nanokompozitin fotoluminesans emisyonu, saf mpg-CN ile karşılaştırıldığında daha düşük dalga boylarına doğru mavi bir kayma sergilemiştir. Bu büyük olasılıkla kuantum boyut sınırlama etkisinden kaynaklanmaktadır (Zhang et al. 2012; Hassani et al. 2020). Heteroeklemi oluşturan bileşen sayısı arttıkça bant boşluğunun değerinin artması da bu durumu doğrulamaktadır. Bant boşluğu arttıkça elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçiş yolu uzayacağından daha fazla enerji gerekir. Daha büyük enerji kaynağı, daha yüksek frekanslı ve daha düşük dalga boylu ışıktan elde edilebilir. Dolayısıyla fotokatalizör daha fazla enerji absorplayabilmek için daha yüksek frekanslı ve daha düşük dalga boylu UV ışığı absorplar. Sonuç olarak maviye kayma olayı gerçekleşmiş olur.

Benzer bir mavi kayma ve bant boşluklarında artışla sonuçlanan çalışma Zhang ve ark. tarafından da bildirilmiştir (Zhang et al. 2012).

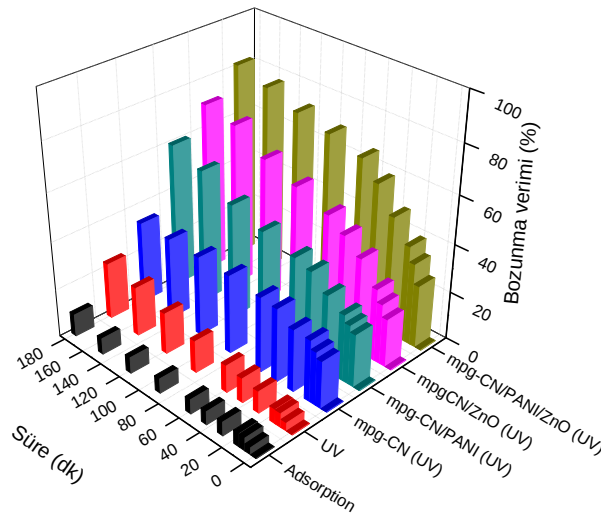
Yine Muhammet ve arkadaşları (Mohammad et al. 2022) yaptıkları çalışmada benzer bir maviye kayma durumunu örnekteki optik enerji bant boşluğu açıklığının ve daha düşük yük taşıyıcı rekombinasyon oranının bir göstergesi olarak açıklamışlardır.

Khan ve arkadaşları (Khan et al. 2014) yaptıkları çalışmada ise Al katkılı ZnO nanokompozitleri için optik absorpsiyonun, Al dopingindeki artışla arttığını ve optik bant boşluğunda bir artışa yol açtığını bildirmişlerdir. Ayrıca UV emisyonundaki mavi kayma PL analiz sonuçları ile uyumlu çıkmıştır.

mpg-CN/PANI/ZnO katalizörü ile yapılan fotokatalitik TC oksidasyon deneyleri

Farklı proseslerle TC gideriminin karşılaştırmalı çalışması

Farklı proseslerle TC giderimi incelendiğinde, adsorpsiyonun ihmal edilecek seviyede olup bir etkisi olmadığı kabul edilmiştir. Sadece UV ışını ile fotoliz işlemi ise yaklaşık %20'lik bir TC giderimi sağlayıp ilacın büyük kısmını çözeltide bıraktığı için etkin bir metot olarak kabul edilmemiştir. Sinerjistik etkiden beklendiği gibi üçlü nanokompozit; adsorpsiyon, UV, saf mpgCN ve ikili kombinasyonları içeren diğer işlemlere kıyasla daha yüksek bozunma verimliliği göstermiştir. Yapılan deneylerden, mpg-CN/PANI/ZnO'nun %80 civarında gösterdiği giderim etkinliği ile mpg-CN ve mpg-CN/PANI' ye göre çok daha aktif olduğu belirlenmiştir (Şekil 49). Bu durum UV-Vis, PL gibi yapılan analizlerle de doğrulanmıştır. Böylece hem deneylerden hem de analizlerden çıkan sonuçlar UV ışınması altında en etkin kompozitin üçlü kompozit olduğunu göstermiştir.



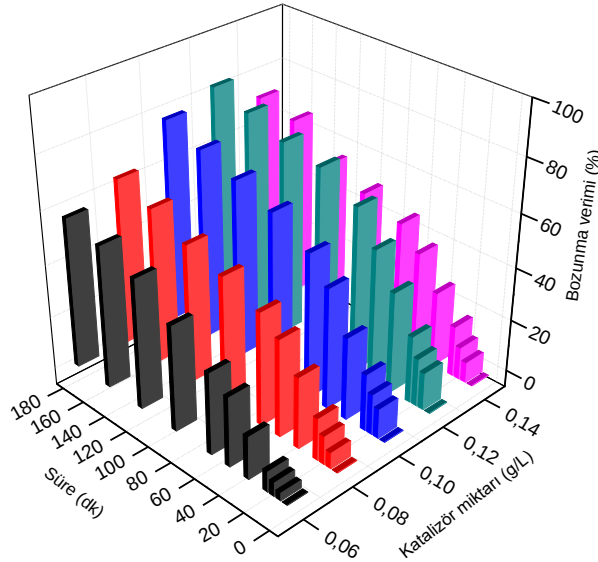
Şekil 49. Farklı prosesler yoluyla TC giderimi. Deneysel koşullar: [Katalizör]₀ = 0.12 g/L, [TC]₀ = 10 mg/L, ve pH = 8

mpg-CN/PANI/ZnO katalizörü için optimum şartların belirlenmesi

mpg-CN/PANI/ZnO miktarının etkisi

Katalizör miktarının fotobozunma davranışı üzerindeki etkisini karşılaştırmak için artan katalizör konsantrasyonlarında denemeler yapılmıştır. Katalizör konsantrasyonunun etkisi Şekil 50’de gösterilmiştir. Bozunma verimliliği, belli katalizör konsantrasyonuna kadar artarken bu konsantrasyondan sonra verim düşmeye başlamıştır. Maksimum bozunma verimliliği 0,12g/L’lik katalizör konsantrasyonu için yaklaşık %81 olarak hesaplanmıştır.

Katalizör miktarının belli oranda artırılması yüzey alanını artırıp pozitif bir etki yaratırken belli orandan sonra artması nanoparçacık katmanlarının aşırı yüklenmesi, ışık emiliminin azalması ve geliştirilmiş ışık saçılımından dolayı negatif bir etkiye yol açar (Rajesh et al. 2023). Prosesin başlangıcında aglomerasyon etkisi düşüktür, dolayısıyla daha fazla miktarda etkileşime girecek mevcut bölge nedeniyle artan katalizör miktarı ile adsorbe edilen miktarda artışa neden olur. Fakat, örtüşen bölgelerin etkisi, fotokatalizörün konsantrasyonu optimal dozu aştığında daha önemli hale gelir. Parçacıklar topaklaşmaya başlar ve adsorpsiyon bölgeleri, erişilebilir olmadıkları için işlem sırasında doymamış kalırlar (de Moraes et al. 2018). İşte bu nedenlerden optimum katalizör miktarı belirlenerek sonraki denemeler bu miktar üzerinden yapılmıştır.



Şekil 50. Katalizör konsantrasyonunun etkisi. Deney koşulları: $[TC]_0 = 10$ mg/L ve pH = 8

TC başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Katalizör yüzeyinde OH radikallerinin ($OH^\cdot$) oluşma olasılığı ve bunların ilaç molekülleri ile reaksiyona girmesi bozunma hızını belirler. Başlangıç ilaç konsantrasyonları

arttıkça, bu ilacı parçalamak için daha fazla uyarma ve enerji transferi gerekir. Çünkü yüksek ilaç konsantrasyonları katalizör yüzeyi üzerinde adsorplanmış kirleticinin birkaç tekli tabaka şeklinde oluşumuna neden olur. Kritik seviyeye ulaşılan kadar, yüzey tamamen kaplanmaz (Kiriakidou et al. 1999).

İlaç konsantrasyonunun artmasıyla bozunma etkinliğinin azalmasının nedenleri şöyle özetlenebilir:

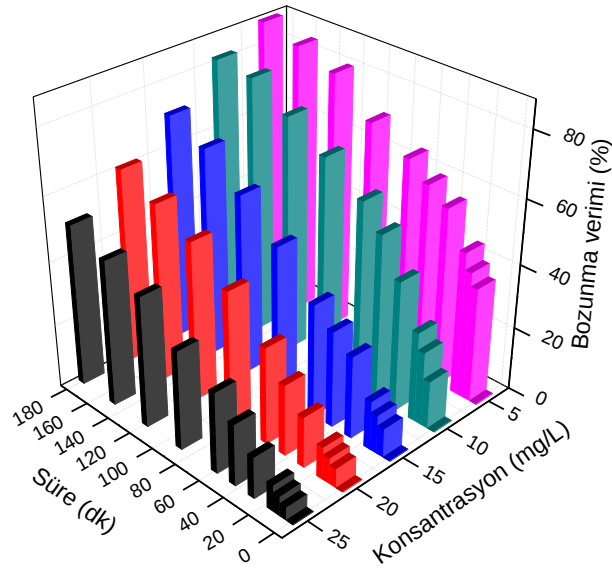
Birincisi, ilacın başlangıç derişimleri arttıkça, ilaç molekülleri katalizörün yüzeyinde adsorbe edilir ve önemli miktarda UV, katalizör partiküllerinden ziyade ilaç molekülleri tarafından emilir. Dolayısıyla, ışığın katalizörün yüzeyine nüfuz etmesi azalır (Kiriakidou et al. 1999; Augugliaro et al. 2002; Daneshvar et al. 2003; Saquib and Muneer 2003).

İkincisi, aktif bölgeler kirleticiler tarafından işgal edildiğinden hidroksil radikallerinin oluşumu azalır (Grzechulska and Morawski 2002; Daneshvar et al. 2003). Fotokatalizör üzerindeki adsorbe edilen ilaç, adsorbe edilmiş moleküllerin foto kaynaklı pozitif boşluklar veya hidroksil radikalleri ile reaksiyonunu da engeller, çünkü yüzeyi ilaçla kaplanan yarı iletkenin bunlarla doğrudan teması olmaz (Kiriakidou et al. 1999; Poulios vand Aetopoulou 1999; Grzechulska and Morawski 2002; Daneshvar et al. 2003).

Üçüncüsü, yüksek kirletici konsantrasyonu UV ışığını engeller (Liu et al. 2006; Saggiaro et al. 2011; Segne et al. 2011). Bu, çözeltiye giren fotonların yol uzunluğunu azaltır (Davis et al. 1994; Saggiaro et al. 2011).

Son olarak da ilacın başlangıç konsantrasyonu arttıkça bozunma için gerekli olan katalizör yüzeyi gereksinimi de artmaktadır. Aydınlatma süresi ve katalizör miktarı sabit olduğu için katalizör yüzeyinde oluşan OH[•] radikali (primer oksidan) de sabittir. Dolayısıyla, ilaç moleküllerine saldıran serbest radikallerin nispi sayısı, artan boya miktarı ile azalır (Mengyue et al. 1995).

Bu çalışmada TC'nin fotokatalitik bozunması, 0.12 g/L'lik mpg-CN/PANI/ZnO konsantrasyonu kullanılarak ve pH=8'de 5 ila 25 mg/L arasında değişen farklı başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirildi. Şekil 51'de gösterildiği gibi, başlangıç TC konsantrasyonu sırasıyla 5'ten 25 mg/L'ye yükseldiğinde, TC'nin bozunma yüzdesi % 87'den % 51'e ciddi şekilde düştü.

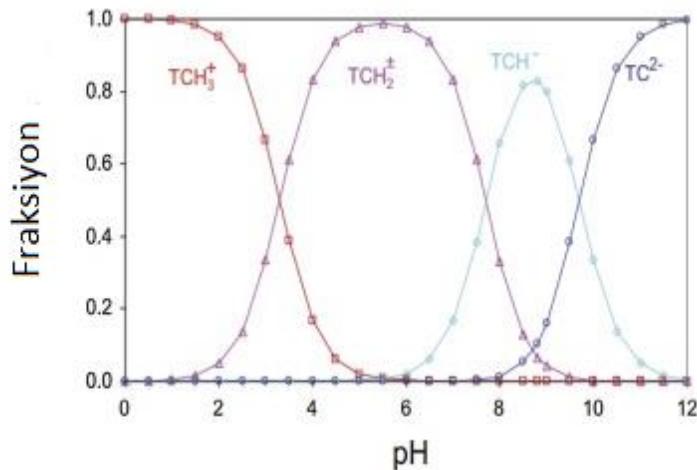


Şekil 51. Başlangıç TC konsantrasyonunun etkisi. Deney koşulları: $[Katalizör]_0 = 0,12 \text{ g/L}$ ve $\text{pH} = 8$

pH etkisi

Bir çözeltinin pH değeri, aktif oksidanların üretimine, kirleticilerin deiyonizasyonuna ve fotokatalizörün yüzey yüküne müdahale ederek bir fotokatalitik reaksiyon sürecini etkiler (Du et al. 2021). pH değeri, katalizör yüzey yükünü belirlediği için katalizör yüzeyi üzerindeki ilaç adsorpsiyonunu da etkiler (Gupta et al. 2012). Sıfır nokta yükünün (ZPC) altındaki pH değerleri için, katalizörler pozitif olarak yüklenirken, bu değerlerin üzerinde katalizörler negatif olarak yüklenir (Kumar et al. 2012).

Tetrasiklinin (TC) farklı pH ortamlarındaki durumuna bakılacak olursa (Şekil 52); pH 3,32'sinin altında bir katyon (TCH_3^+), pH 3,32 ile 7,78 arasında zwitterion ($\text{TCH}_2^\pm$), pH 7,68–9,68'de mono anyonik (TCH^-) ve son olarak pH > 9,58'de iki negatif yüklü gruplu TC^{2-} formu baskın hale gelmektedir (Yue et al. 2015; Cao et al. 2018; Song et al. 2018; Zhang et al. 2018).

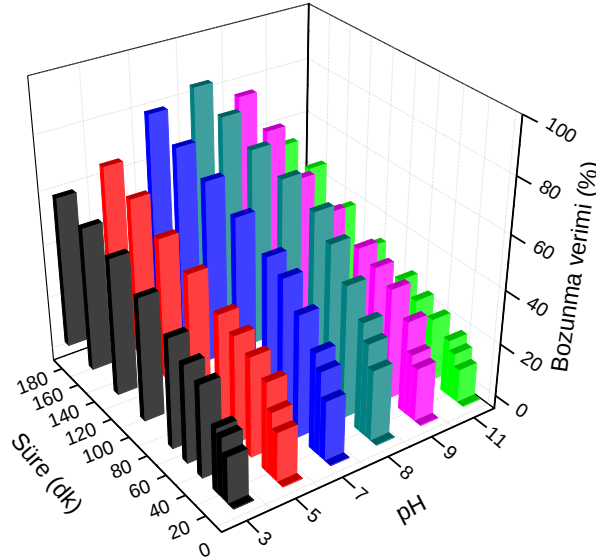


Şekil 52. Farklı pH değerlerinde tetrasiklin türlerinin dağılımı (Liao et al. 2021)

pH, TC'lerin iyonlaşmasını ve sulu çözeltide mpg-CN/PANI/ZnO nanokompozitlerinin yüzey yükünü değiştirerek TC'ler ve nanokompozitler arasındaki elektrostatik etkileşimi etkiler (Liu et al. 2022).

Jiao ve ark. (Jiao et al. 2008) yaptıkları çalışmada tetrasiklinin sulu fotolizini incelemiş ve TC moleküllerinin bozunmasının TC⁺ formunda önemli ölçüde azaldığını ve TC⁻ formunda arttığını bildirmişlerdir. Bunun sebebi olarak da negatif yüklü TC moleküllerinin, TC'nin bozunmasını hızlandıran halka sistemi üzerindeki yüksek elektrik yoğunluğu nedeniyle OH[•] gibi reaktif türleri çekme eğiliminde olduğunu söylemişlerdir.

Bu doktora çalışmasında deneyler, pH'ın bozunma verimi üzerindeki etkisini incelemek için 3 ila 11 arasında, değişen pH'larda yapıldı. Şekil 53'de görülebileceği gibi, maksimum bozunma verimi pH 8'de elde edildi.



Şekil 53. Başlangıç çözelti pH'ının etkisi. Deney koşulları: [TC]₀ = 10 mg/L ve [Katalizör]₀ = 0,12 g/L.

mpg-CN/PANI/ZnO katalizörü için zpc değerinin 8.5 olduğu dikkate alındığı zaman, pH=8'de kullanılan katalizörün yüzey yükünün pozitif yüklü olacağı literatüre bakılarak söylenebilir (Amiri et al., 2022). Dolayısıyla pH 8'de pozitif yüklü katalizör yüzeyi ve anyonik formdaki ilaç molekülleri (TCH⁻) arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri sayesinde TC'nin, katalizör yüzeyinde kolaylıkla adsorplanarak en yüksek bozunma giderimini göstermiş olduğu sonucuna varılabilir.

Asidik pH'larda bozunma gideriminin düşük çıkmasının sebeplerine bakılacak olursa, HCl'den gelen H⁺ iyonlarının (moleküler yapısının daha küçük olması nedeniyle) adsorpsiyonunun TCH³⁺ iyonlarına göre daha avantajlı olması ve yine HCl'den gelen Cl⁻ iyonlarının tutucu etkisi (radikalleri inhibe etme etkisi) gösterilebilir. Ayrıca daha asidik pH'ta

katalizörün ayrışması ve aşınması da fotokatalizörün yapısını bozarak olumsuz etki yapan faktörlerden sayılabilir (Hassani et al. 2015).

Fotokatalizörlerin ortamın pH değerinden olumsuz etkilenmemesi (korozyon vb.) önemli bir durumdur. Bu açıdan nano boyutlu fotokatalizörler diğer katalizörlere göre avantaj sağlar. Nano tabakalar aşındırıcı elektrolit için difüzyon uzunluğunu artıran "labirent etkisi" yaratır. Labirent etkisi, korozyon ortamın maddeye nüfuz etme yolunu daha dolambaçlı hale getiren bir durumdur. Ayrıca nanomalzemeler, yüzey-hacim oranı arttığı için de daha yüksek korozyon önleme özelliklerine sahiptir. (Situ et al. 2019).

Daha önceki çalışmalar PANI yapısının alkali ortamdan etkilenmediğini göstermektedir. (Martyak et al. 2002) Hatta PANI'nin farklı pH ortamlarında (asidik veya bazik) korozyona karşı koruyucu kaplama maddesi olarak da kullanıldığı bildirilmiştir. PANI'nin bu yüksek stabilitesi ile nanopartiküllerle birlikte kompozitlerinin hazırlanması, dağılıbilirliği artırır ve agregasyon oluşumunu azaltır. (Souto et al. 2022; Gao et al. 2021). Çalışmamızda nanokompozit kullanmamız ve kompozitlerden birinin PANI olması, çalışmanın gerçekleştirildiği alkali ortamın gösterebileceği olumsuz etkileri bertaraf etmiştir.

Radikal inhibitörlerin etkisi

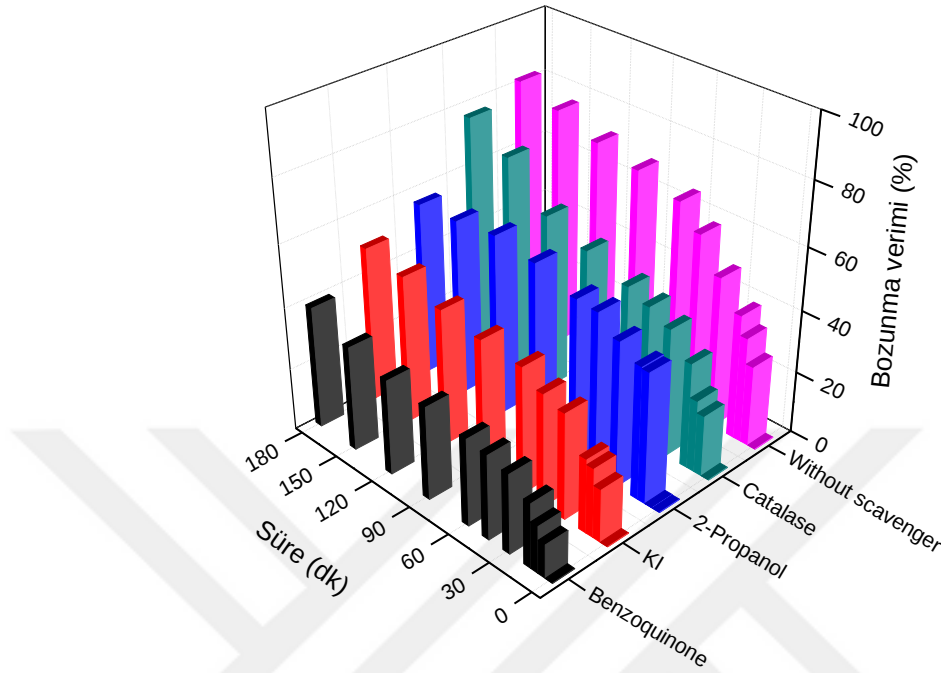
Bozunma mekanizmalarını aydınlatmak veya heterojen fotokatalizde bozunma etkinliğini geliştirmek çeşitli inhibitörler kullanılmıştır (Tablo 9). TC'nin inhibitöre oranı 1:1 olarak sabit tutulmuştur.

Tablo 9. mpg-CN/PANI/ZnO Deneyinde Kullanılan Radikal İnhibitörler

Radikal inhibitör	Reaktif oksitleyici tür
Katalaz	H_2O_2
2-propanol	$OH^\cdot$
KI	h^+
Benzoquinone (BQ)	$O_2^\cdot$

Şekil 54'de görülebileceği gibi, 180 dakikalık ışınlama süresinde TC'nin bozunma etkinliği, benzokinon (BQ), KI, 2-propanol ve katalaz varlığında sırasıyla %81,7'den % 39,3'e, %50'e, %56,2'e ve %76,7'ye düşmüştür. İnhibitör içermeyen deneyle karşılaştırıldığında, katalaz ilavesiyle TC bozunmasındaki hafif inhibisyon, H_2O_2 'nin TC'nin fotooksidasyonunda daha az rol oynadığını ortaya çıkarmıştır. Radikal inhibitör deneylerinden anlaşılabileceği üzere TC bozunmasında $O_2^\cdot$, h^+ (VB boşlukları) ve $OH^\cdot$ radikalleri önemli rol oynamaktadır. h^+ üretimi fotokatalizörün çok sayıda e^-/h^+ çifti oluşturmaya yetecek kadar foton soğurmasına ve sentezlenen üçlü fotokatalizörün sinerjik etkileşimden dolayı yük ayrımının devamını

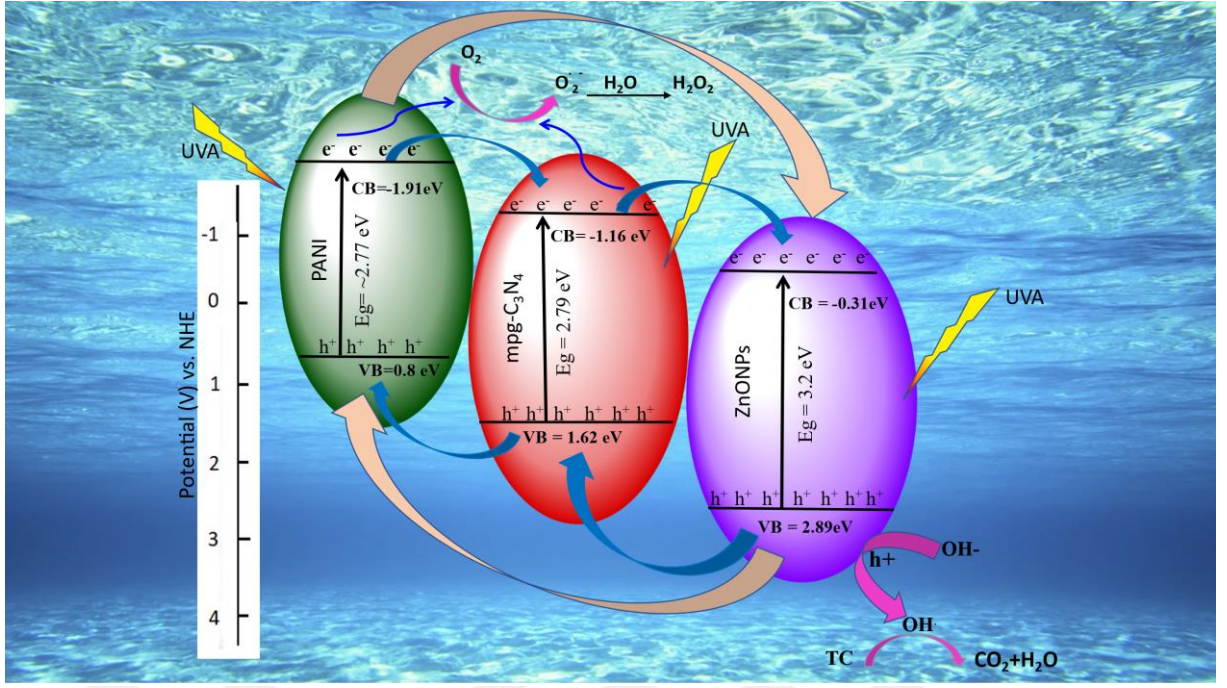
sağlamasına bağlanabilir. Ayrıca sadece ZnO'nun değerlik bandında OH· radikali oluşabilmesinden dolayı radikal inhibitör deneylerinde bu radikalin etkinliğinin orta seviyede çıkması normaldir.



Şekil 54. İnhibitörlerin etkisi. Deney koşulları: $[TC]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ve $[Katalizör]_0 = 0,12 \text{ g/L}$, $[İnhibitör]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ve $pH = 8$.

mpg-CN/PANI/ZnO'nin fotokatalitik prosesteki muhtemel mekanizması

Bu çalışmada, yarı iletken özelliği gösteren mpg-CN'e iletken polimer olarak polianilin (PANI) katkılanması, daha sonra mpg-CN-PANI hibrit malzemesine bant boşluğu daha yüksek olan nano yapıdaki ZnO'nun (bant boşluğu=3.2eV) desteklenmesi amaçlanmıştır. Oluşturulan üçlü nanokompozitin sinerjistik etkisi ile mpgCN'nin fotokatalitik aktivitesi artırılmıştır. Şekil 55'de de görüldüğü gibi bu üçlü nanokompozitte, kenar potansiyelleri göz önüne alındığında, fotojenlenmiş elektronlar PANI'den hem mpg-CN'e hem de ZnO'ya ve mpg-CN'ten de ZnO'ya aktarılır. Benzer şekilde ZnO'nun VB'sindeki boşluklar hem mpg-CN'e hem de PANI'ye aktarılır ve ayrıca mpg-CN'ün VB'sindeki boşluklar VB değerlerindeki farklılıktan dolayı PANI'ye aktarılır. Bu şekilde PL çalışması ile de kanıtlandığı gibi, elektron-boşluk rekombinasyon hızı azaltılır ve ayırma etkinliği artırılır. Burada, elektron ve boşluk transferlerinden kaynaklanan reaktif türler TC bozunmasından sorumludur.



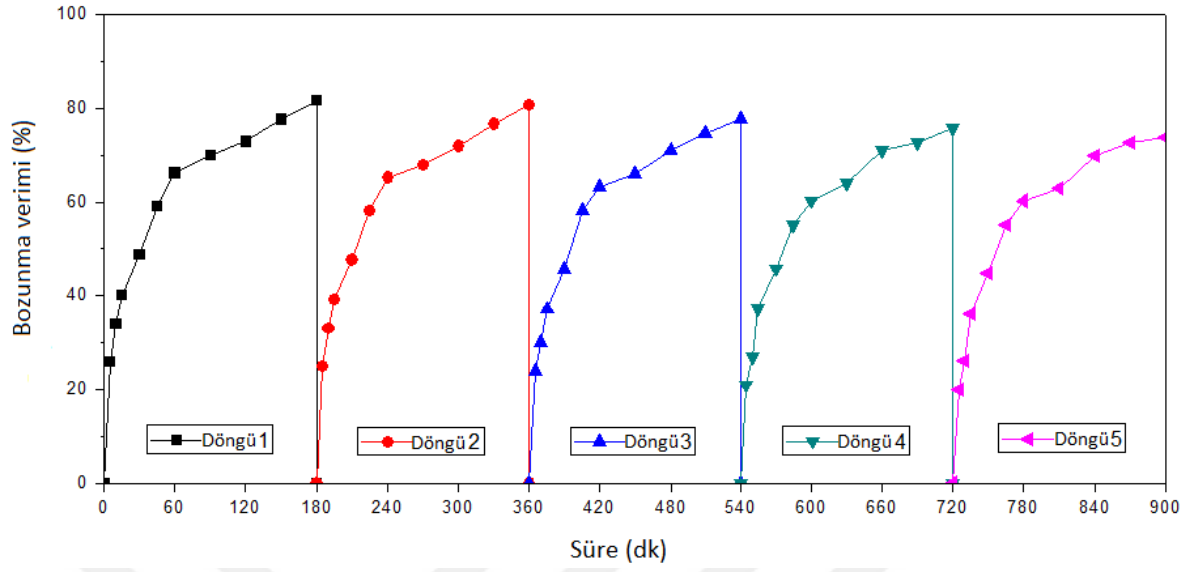
Şekil 55. Fotokatalitik işlem yoluyla mpg-CN/PANI/ZnO nanokompozitleri üzerinde TC bozunması için önerilen mekanizma

Ayrıca bu çalışmada, TiO_2 en yaygın olarak kullanılan fotokatalizör olmasına rağmen onun sadece UV ışığı altında etkin olması ve güneş ışığının yaklaşık %4'lük kısmında aktivite göstermesi, çalışmanın çeşitliliğini kısıtlayacağından tercih edilmemiştir. Onun yerine doğrudan bant boşluğuna sahip yarı iletken olan ZnO (bant boşluğu: 3.2 eV) seçilmiştir. ZnO desteklenmesi sonucunda elde edilen mpg-CN-PANI/ZnO nanokompozitinin artan yüzey alanına bağlı olarak aktif merkezlerinin sayısı artmış, yük ayrımı etkin şekilde gerçekleşmiş ve elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme süresi uzayarak, fotokatalitik aktivite yükselmiştir.

mpg-CN/PANI/ZnO nanokompozitlerinin tekrar kullanılabilirliği

Bir fotokatalizörün tekrar kullanılabilirliği, süspansiyon çözeltisinden katalitik malzemelerin geri kazanılmasını, ardından rejenerasyonu ve kirletici giderimi için yeniden kullanımı içerir (Balakrishnan et al. 2023). Bu çalışmada heterojen fotokatalizörün yeniden kullanılabilirliğini belirlemek açısından deneyler bittikten sonra bir dizi işlem daha yapılmıştır. Bu amaçla deney tüpünde kalan katalizör saf su ile yıkanıp santrifüj ile ayrılmış ve aynı optimum şartlarda kaç defa daha etkin olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Şekil 56 nanokompozitin fotokatalitik aktivitesinin beş döngüden sonra bile iyi korunduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, heteroeklemlili nanokompozitin TC bozunması için yüksek stabilitesini ve yüksek geri dönüştürülebilirliğini gösterir. Bu nedenle, hazırlanan heteroeklemlili nanokompozit, pratik uygulama potansiyeline sahiptir (Asiri et al. 2023). Bozunma verimindeki hafif düşüşün ise fotokatalizörün aktif bölgelerinin bozunma ürünleri veya kirletici çözeltiler

tarafından bloke edilmesi veya fotokatalizörün küçük miktarlardaki kaybindan kaynaklandığı düşünülebilir (Balakrishnan et al. 2020).



Şekil 56. Fotokatalitik oksidasyon sırasında TC bozunması için mpg-CN-PANI/ZnO nanokompozitlerinin yeniden kullanılabilirlik testi

SONUÇLAR

Bu çalışmada, UVA ışık ışınması altında sudan TC'nin fotokatalitik bozunması için bir Z-şema heteroeklem fotokatalizörü (SrO-mpg-CN/TiO₂) ve üçlü heteroyapılı mpg-CN/PANI/ZnO fotokatalizörü hidrotermal sentez yoluyla sentezlendi. Hazırlanan nanokompozitlerin karakterizasyonu için gelişmiş analitik teknikler kullanıldı. SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitleri, optimize edilmiş koşullar altında 180 dakikada %91,73 TC bozunması sağlayarak saf mpg-CN, TiO₂ ve bunların ikili nanokompozitleri dahil test edilen tüm fotokatalizörler arasında en yüksek fotokatalitik performansı sergiledi. Radikal inhibitör deneylerinden OH[·] ve O₂^{·-} reaktif oksijen türlerinin, TC'yi daha küçük ara ürünlere hatta H₂O ve CO₂ gibi nihai ürünlere dönüştürmede etkili oldukları bulundu. Ayrıca, sudan TC bozunmasında SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitlerinin arttırılmış fotokatalitik aktivitesini açıklamak için bir Z-şeması heteroeklem gösteren bir bant şeması mekanizması önerildi. SrO-mpg-CN/TiO₂ nanokompozitlerinin, beş kullanıma kadar önemli bir kayıp göstermeksizin verimliliğini koruduğu da ortaya konuldu.

Çalışmanın ikinci aşamasında mezo gözenekli grafitik karbon nitritin (mpg-CN), polianilin (PANI) ve çinko oksit (ZnO) ile kombinlenmesiyle üçlü mpg-CN/PANI/ZnO nanokompoziti hazırlandı ve karakterize edildi. Sentezlenen üçlü nanokatalizörün UVA ışın kaynağı altında fotokatalitik aktivitesi incelendi ve kazanmış olduğu sinerjik etkiden dolayı mpg-CN ve mpg-CN/PANI' ye göre daha yüksek giderim etkinliği gösterdi. Radikal inhibitör deneyleri, tetrasiklini parçalayan türlerin süperoksit anyon ve hidroksil radikalleri ile boşluklar olduğunu belirledi. Beş kez tekrar edilen yeniden kullanılabilirlik deneylerinde çok küçük bir kayıp olması ise fotokatalizörün pratik uygulama potansiyeline sahip olduğunu gösterdi.

Bu çalışma, üretim, kullanım, kimyasal reaksiyonlar, arıtma, çevresel etki ve artan bakteri direncine kadar geniş bir alanda araştırmacılara detaylı bir inceleme sunmaktadır. Türkiye'de endişe verici boyuta ulaşan bakteri direnci, tetrasiklin gibi ilaçların içme suyundaki varlığı ve yarattıkları olumsuz çevresel etkiler için yeniden bir eylem planı oluşturulmalı tetrasiklin antibiyotiği gibi antibiyotiklerin kontrolsüz, gereksiz ve yanlış kullanımı ortadan kaldırmak için eliminasyon ve farkındalık çalışmalarına bilim camiası tarafından daha fazla odaklanılmalıdır. Bu temelde bu çalışma atıksulardan antibiyotik gibi kirleticilerin fotokatalitik yollarla arıtımını çalışan veya çalışmayı düşünen araştırmacılara heteroeklem yapılı fotokatalizörler üretmek için bir rehber olacaktır. Ayrıca, sinerjistik etki göstererek yüksek

verime ulaşabilen katalitik yolların optimize edilmesi ve tasarlanması açısından da bir strateji sağlaması beklenmektedir. Kirleticilerin giderimi için toksik olmayan, biyouyumlu, çevre dostu, yenilenebilir katalizörlerin kullanılması, sadece doğanın ve insanların sağlığının korunmasına yaramayacak aynı zamanda gelecekte küresel kalkınmanın da bir parçası olacaktır.



KAYNAKLAR

- Abdelkader, E., Nadjia, L. and Ahmed, B., 2012. Synthesis, characterization and UV-A light photocatalytic activity of 20 wt% SrO–CuBi₂O₄ composite. *Applied Surface Science*, 258(12), 5010–5024.
- Acidereli, H., Karataş, Y., Burhan, H., Gülcan, M. and Şen, F., 2021. Magnetic nanoparticles. *Nanoscale Processing*, 6, 97–236.
- Adeloju, S. B., 2005. PROCESS ANALYSIS | Sensors. *Encyclopedia of Analytical Science*, 2nd ed., Eds: W. Paul, T. Alan, P. Colin. Elsevier, Netherlands, 316–324.
- Adhikari, S., Lee, H. H. and Kim, D. H., 2020. Efficient visible-light induced electron-transfer in z-scheme MoO₃/Ag/C₃N₄ for excellent photocatalytic removal of antibiotics of both ofloxacin and tetracycline. *Chemical Engineering Journal*, 391, 123504.
- Agarwal, S. and Ganguli, J. N., 2013. Selective hydrogenation of monoterpenes on Rhodium(0) nanoparticles stabilized in Montmorillonite K-10 clay. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 372, 44–50.
- Ahmad, I., Zou, Y., Yan, J., Liu, Y., Shukrullah, S., Naz, M. Y., Hussain, H., Khan, W. Q. and Khalid, N. R., 2023. Semiconductor photocatalysts: A critical review highlighting the various strategies to boost the photocatalytic performances for diverse applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 311, 102830.
- Aksoy, M., Yanalak, G., Aslan, E., Patır, İ. H. and Metin, Ö., 2020., Visible light-driven hydrogen evolution by using mesoporous carbon nitride-metal ferrite (MFe₂O₄/mpg-CN; M: Mn, Fe, Co and Ni) nanocomposites as catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(33), 16509–16518.
- Alenizi, M. A., Kumar, R., Aslam, M., Alseroury, A. and Barakat, M. A., 2019. Construction of a ternary g-C₃N₄ / TiO₂ @polyaniline nanocomposite for the enhanced photocatalytic activity under solar light. *Sci Rep*, 9(1), 12091.
- Algaashani, R., Radiman, S., Daud, A.R., Tabet, N. and Al-Douri, Y., 2013. XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. *Ceramics International*, 39, 3.
- Ali, F., Reinert, L., Levêque, J. M., Duclaux, L., Muller, F., Saeed, S. and Shah, S. S., 2014. Effect of sonication conditions: Solvent, time, temperature and reactor type on the preparation of micron sized vermiculite particles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(3), 1002–1009.
- Alidadi, H., Dolatabadi, M., Davoudi, M., Barjasteh-Askari, F., Jamali-Behnam, F. and Hosseinzadeh, A., 2018. Enhanced removal of tetracycline using modified sawdust: Optimization, isotherm, kinetics, and regeneration studies. *Process Safety and Environmental Protection*, 117, 51–60.
- Altintas Yildirim, O., Arslan, H. and Sönmezoğlu, S., 2016. Facile synthesis of cobalt-doped zinc oxide thin films for highly efficient visible light photocatalysts. *Applied Surface Science*, 390, 111–121.
- Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S. and Ameta, S. C., 2018. Photocatalysis. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology Part 6*, 1st ed., Ed: S. C. Ameta, R. Ameta. Academic Press, Cambridge, Massachusetts, 135–175.

- Ameta, S. C. and Ameta, R., 2018. Preface. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, Ed: Suresh C. Ameta, Rakshit Ameta. Academic Press, Cambridge, Massachusetts, 15.
- Amiri, R., Rezaei, A., Fattahi, N., Pirsaeheb, M., Rodríguez-Chueca, J. and Moradi, M., 2022. Carbon quantum dots decorated Ag/CuFe₂O₄ for persulfate-assisted visible light photocatalytic degradation of tetracycline: A comparative study. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102742.
- Anbia, M. and Moradi, S. E., 2009. Removal of naphthalene from petrochemical wastewater streams using carbon nanoporous adsorbent. *Applied Surface Science*, 255(9), 5041–5047.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1), 51–59.
- Anjaneyulu, Y., Chary, N.S., Samuel, and Raj, D.S.S., 2005. Decolourization of industrial effluents-available methods and emerging technologies-a review. *Rev Environ Sci Biotechnol*, 4, 245–273.
- Aoudj, S., Drouiche, N. and Khelifa, A., 2019. Emerging contaminants remediation by heterogeneous photocatalysis. *Emerging and Nanomaterial Contaminants in Wastewater. Advanced Treatment Technologies*, 245–275.
- Ashik, U. P. M., Kudo, S. and Hayashi, J. I., 2018. An Overview of Metal Oxide Nanostructures. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials. Advances and Key Technologies*, 19–57.
- Asiri, A. M., Raza, A., Shahzad, M. K., Fadhali, M. M., Khan, S. B., Alamry, K. A., Alfifi, S. Y. and Marwani, H. M., 2023. Insight into the activation of persulfate with ZrO₂ modified S-doped g-C₃N₄ nanocomposite for degradation of tetracycline hydrochloride. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 438, 114486.
- Baer, D. R. and Thevuthasan, S., 2010. Characterization of Thin Films and Coatings. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. Science, Applications and Technology*, 749–864.
- Bahuguna, A., Choudhary, P., Chhabra, T. and Krishnan, V., 2018. Ammonia-Doped Polyaniline–Graphitic Carbon Nitride Nanocomposite as a Heterogeneous Green Catalyst for Synthesis of Indole-Substituted 4*H*-Chromenes. *ACS Omega*, 3(9), 12163–12178.
- Balakrishnan, A., Appunni, S. and Gopalram, K., 2020. Immobilized TiO₂/chitosan beads for photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 161, 282–291.
- Balta, F., 2020. Fırtına Deresindeki Gökkuşağı Alabalık Çiftliklerinde İzole Edilen *Aeromonas* spp. İzolatlarının Antimikrobiyel Hassasiyetin Belirlenmesi. *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, 5 (3), 397-407.
- Balakrishnan, A., Chinthala, M., Polagani, R. K. and Vo, D. V. N., 2023. Removal of tetracycline from wastewater using g-C₃N₄ based photocatalysts: A review. *Environmental Research*, 216, 114660.
- Bao, Y. and Chen, K., 2018. Novel Z-scheme BiOBr/reduced graphene oxide/protonated g-C₃N₄ photocatalyst: Synthesis, characterization, visible light photocatalytic activity and mechanism. *Applied Surface Science*, 437, 51–61.
- Bard, A. J., 1979. Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors. *Journal of Photochemistry*, 10(1), 59–75.

- Baruah, A., Chaudhary, V., Malik, R. and Tomer, V. K., 2019. Nanotechnology Based Solutions for Wastewater Treatment. *Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment: Theory and Applications*, 337–368.
- Bashiri, R., Mohamed, N. M., Suhaimi, N. A., Shahid, M. U., Kait, C. F., Sufian, S., Khatani, M. and Mumtaz, A., 2018. Photoelectrochemical water splitting with tailored $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterostructure nanorod in photoelectrochemical cell. *Diamond and Related Materials*, 85, 5–12.
- Belver, C., Bedia, J., Rodriguez, J. J., Gómez-Avilés, A. and Peñas-Garzón, M., 2019. Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. *Nanoscale Materials in Water Purification*, 581–651.
- Berry, R. J. and Mueller, M. R., 1994. Photocatalytic Decomposition of Crude Oil Slicks Using TiO_2 on a Floating Substrate. *Microchemical Journal*, 50(1), 28–32.
- Bhandari, S., 2018. Polyaniline: Structure and Properties Relationship. *Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites*, 23–60.
- Blinova, N.V., Stejskal, J., Trchova, M., Marjonovic, G.C. and Irina, S., 2007. Polymerization of Aniline on Polyaniline Membranes, *Phys. Chem. B*, 111(10), 2440–2448.
- Blitz, J. P., Sheeran, D. J. and Becker, T. L., 2006. An Improved Flame Test for Qualitative Analysis Using a Multichannel UV-Visible Spectrophotometer. *Journal of Chemical Education*, 83, 277–279.
- Bono, N., Ponti, F., Punta, C. and Candiani, G., 2021. materials Effect of UV Irradiation and TiO_2 -Photocatalysis on Airborne Bacteria and Viruses: An Overview. *Materials* 2021, 14(5), 1075.
- Bradbury, S., Joy, D.C. and Ford, B.J., 2023. Transmission electron microscope. *Encyclopedia Britannica*, <https://www.britannica.com/technology/transmission-electron-microscope> (20.03.2023)
- Buekenhoudt, A., Kovalevsky, A., Luyten, J. and Snijkers, F., 2010. Basic Aspects in Inorganic Membrane Preparation. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, 1, 217–252.
- Bunker, B. C. and Casey, W.H., 2023. *The Aqueous Chemistry of Oxides*. Oxford University Press, 645 p, USA.
- Buonsanti, R., Grillo, V., Carlino, E., Giannini, C., Kipp, T., Cingolani, R. & Cozzoli, P. D., 2008. Nonhydrolytic synthesis of high-quality anisotropically shaped brookite TiO_2 nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 130(33), 11223–11233.
- Byrne, C., Subramanian, G. and Pillai, S. C., 2018. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(3), 3531–3555.
- Souto, L. F.C., Henriques, R. R. and Soares, B. G., 2022. Influence of acidic and alkaline environmental anticorrosive performance of epoxy coatings based on polyaniline/carbon nanotube hybrids modified with ionic liquid. *Progress in Organic Coatings*, 173, 107206.
- Cao, J., Xiong, Z. and Lai, B., 2018. Effect of initial pH on the tetracycline (TC) removal by zero-valent iron: Adsorption, oxidation and reduction. *Chemical Engineering Journal*, 343, 492–499.
- Carp, O., Huisman, C. L. and Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1–2), 33–177.

- Catalkaya, E. C. and Kargi, F., 2007. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), 244–253.
- Çaylak, N., 2006. X-Işını Kırınımı Yöntemi ile spiro, ansa, bino ve spiro-ansa Fosfazen Ligandlarının Kristal Yapı Analizleri. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Chang, C., Fu, Y., Hu, M., Wang, C., Shan, G. and Zhu, L., 2013. Photodegradation of bisphenol A by highly stable palladium-doped mesoporous graphite carbon nitride (Pd/mpg-CN) under simulated solar light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, (142–143), 553–560.
- Chavoshani, A., Amin, M. M., Asgari, G., Seidmohammadi, A. and Hashemi, M., 2018. Microwave/Hydrogen Peroxide Processes. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. Emerging Green Chemical Technology*, 215–255.
- Chavoshani, A., Hashemi, M., Amin, M. M. and Ameta, S. C., 2020. Pharmaceuticals as emerging micropollutants in aquatic environments. *Micropollutants and Challenges: Emerging in the Aquatic Environments and Treatment Processes*, 35–90.
- Chen, D., Wang, K., Xiang, D., Zong, R., Yao, W. and Zhu, Y., 2014. Significantly enhancement of photocatalytic performances via core-shell structure of ZnO@mpg-CN. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 554–561.
- Chen, G., Yu, Y., Liang, L., Duan, X., Li, R., Lu, X., Yan, B., Li, N. and Wang, S., 2021. Remediation of antibiotic wastewater by coupled photocatalytic and persulfate oxidation system: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 408, 124461.
- Chen, L., Huang, H., Zheng, Y., Sun, W., Zhao, Y., Francis, P. S. and Wang, X., 2018. Noble-metal-free Ni₃N/g-C₃N₄ photocatalysts with enhanced hydrogen production under visible light irradiation. 47, 12188.
- Chen, W., Liu, T-Y., Huang, T., Liu, X-H., Duan, G-R., Yang, X-J. and Chen, S-M., 2015. A novel yet simple strategy to fabricate visible light responsive C,N-TiO₂/g-C₃N₄ heterostructures with significantly enhanced photocatalytic hydrogen generation. *RSC Advances*, 5, 101214-101220.
- Chen, X., Tan, P., Zhou, B., Dong, H., Pan, J. and Xiong, X., 2015. A green and facile strategy for preparation of novel and stable Cr-doped SrTiO₃/g-C₃N₄ hybrid nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 647, 456–462.
- Chen, X., Liu, Y., Ke, X. X., Weerasooriya, R., Li, H., Wang, L. C. and Wu, Y. C., 2021. A green method to synthesize AuNPs/mpg-CN nanocomposites for constructing anti-interference electrochemical sensing interface toward methylmercury. *Journal of Alloys and Compounds*, 853, 157365.
- Chen, Z., Weyland, M., Sang, X., Xu, W., Dycus, J. H., LeBeau, J. M., D'Alfonso, A. J., Allen, L. J. and Findlay, S. D., 2016. Quantitative atomic resolution elemental mapping via absolute-scale energy dispersive X-ray spectroscopy. *Ultramicroscopy*, 168, 7–16.
- Chen, Z., Yao, D., Chu, C. and Mao, S., 2023. Photocatalytic H₂O₂ production Systems: Design strategies and environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138489.
- Chiarello, G. L. and Selli, E., 2014. Photocatalytic production of hydrogen. *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*, 216–247.
- Corté, J. A., Alarcó N-Herrera, M. T., Villicañ A-Mé Ndez, M., Gonzá Lez-Herná Ndez, J. and Pé Rez-Robles, J. F., 2011. Impact of the Kind of Ultraviolet Light on the Photocatalytic

- Degradation Kinetics of the TiO₂ /UV Process. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30(3), 318-325.
- Daghrir, R., Drogui, P., 2013. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. *Environ Chem Lett*, 11, 209–227
- Dane, J. H. and Lenhard, R. J., 2005. HYSTERESIS. *Encyclopedia of Soils in the Environment*, Ed: Hillel, D. Elsevier, Netherlands, 231–237.
- Daneshvar, N., Salari, D. and Khataee, A. R., 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162(2–3), 317–322.
- de Moraes, N. P., Silva, F. N., da Silva, M. L. C. P., Campos, T. M. B., Thim, G. P. and Rodrigues, L. A., 2018. Methylene blue photodegradation employing hexagonal prism-shaped niobium oxide as heterogeneous catalyst: Effect of catalyst dosage, dye concentration, and radiation source. *Materials Chemistry and Physics*, 214, 95–106.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. and Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6), 442–448.
- Deganello, F., Marci, G. and Deganello, G., 2009. Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(3), 439–450.
- Deng, Y. and Zhao, R., 2015. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3), 167–176.
- Dispenza, C., Presti, C. L., Belfiore, C., Spadaro, G. and Piazza, S., 2006. Electrically conductive hydrogel composites made of polyaniline nanoparticles and poly (N-vinyl-2-pyrrolidone). *Polymer*, 47(4), 961–971.
- Dong, W., Wang, D., Wang, H., Li, M., Chen, F., Jia, F., Yang, Q., Li, X., Yuan, X., Gong, J., Li, H. and Ye, J., 2019. Facile synthesis of In₂S₃/UiO-66 composite with enhanced adsorption performance and photocatalytic activity for the removal of tetracycline under visible light irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 535, 444–457.
- Dorey, R., 2012. Routes to thick films: What is a thick film? How is it made? *Ceramic Thick Films for MEMS and Microdevices*, Ed: Dorey, R. William Andrew Publishing, Norwich, 35–61.
- Dorfs, D., Krahne, R., Falqui, A., Manna, L., Giannini, C. and Zanchet, D., 2011. Quantum Dots: Synthesis and Characterization. *Comprehensive Nanoscience and Technology*, 1–5, 219–270.
- Du, C., Zhang, Z., Yu, G., Wu, H., Chen, H., Zhou, L., Zhang, Y., Su, Y., Tan, S., Yang, L., Song, J. and Wang, S., 2021. A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis. *Chemosphere*, 272, 129501.
- Duran, J. E., Mohseni, M. and Taghipour, F., 2010. Design Improvement of Immobilized Photocatalytic Reactors Using a CFD-Taguchi Combined Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2).
- Eghbali, P., Hassani, A., Sündü, B. and Metin., Ö. 2019. Strontium titanate nanocubes assembled on mesoporous graphitic carbon nitride (SrTiO₃/mpg-CN): Preparation, characterization and catalytic performance. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111208.
- Enomoto, N. and Okitsu, K., 2015. Application of Ultrasound in Inorganic Synthesis. *Sonochemistry and the Acoustic Bubble*, 187–206.

- Erbe, A., Nayak, S., Chen, Y. H., Niu, F., Pander, M., Tecklenburg, S. and Toparli, C., 2018. How to Probe Structure, Kinetics, and Dynamics at Complex Interfaces In Situ and Operando by Optical Spectroscopy. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, 199–219.
- Erdei, L., Arecrachakul, N. and Vigneswaran, S., 2008. A combined photocatalytic slurry reactor–immersed membrane module system for advanced wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 62(2), 382–388.
- Erdogan, D.A., Sevim, M., Kısa, E., Emiroglu, D.B., Karatok, M., Vovk, E. I., Bjerring, M., Akbey, Ü., Metin, Ö and Ozensoy, E., 2016. Photocatalytic Activity of Mesoporous Graphitic Carbon Nitride (mpg-CN) Towards Organic Chromophores Under UV and VIS Light Illumination. *Topics in Catalysis*, 59, 1305–1318.
- Esfahani, K. N., Pérez-Moya, M. and Graells, M., 2021. A Hybrid Model Coupling Advanced Oxidation Processes (AOP) and Conventional Bio-processes for the Removal of Recalcitrant Contaminants in Wastewaters. *Computer Aided Chemical Engineering*, 50, 883–889.
- Fard, M. A. D., Ghafari, H. and Rashidizadeh, A., 2019. Sulfonated highly ordered mesoporous graphitic carbon nitride as a super active heterogeneous solid acid catalyst for Biginelli reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 274, 83–93.
- Fathinia, M. and Khataee, A., 2015. Photocatalytic ozonation of phenazopyridine using TiO₂ nanoparticles coated on ceramic plates: mechanistic studies, degradation intermediates and ecotoxicological assessments. *Applied Catalysis A: General*, 491, 136–154.
- Fatimah, I., Wang, S. and Wulandari, D., 2011. ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. *Applied Clay Science*, 53(4), 553–560.
- Fu, H., Xu, T., Zhu, S. and Zhu, Y., 2008. Photocorrosion Inhibition and Enhancement of Photocatalytic Activity for ZnO via Hybridization with C 60. *Environmental Science & Technology*, 42 (21), 8064–8069
- Gao, F., Mu, J., Bi, Z., Wang, S. and Li, Z., 2021. Recent advances of polyaniline composites in anticorrosive coatings: A review. *Progress in Organic Coatings*, 151, 106071.
- Gao, K., Hou, L., An, X., Huang, D. and Yang, Y., 2023. BiOBr/MXene/gC₃N₄ Z-scheme heterostructure photocatalysts mediated by oxygen vacancies and MXene quantum dots for tetracycline degradation: Process, mechanism and toxicity analysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 323, 122150.
- Gao, Y., Wu, J., Wang, J., Fan, Y., Zhang, S. and Dai, W., 2020. A Novel Multifunctional p-Type Semiconductor@MOFs Nanoporous Platform for Simultaneous Sensing and Photodegradation of Tetracycline. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 11036–11044.
- García-López, E. I., Liotta, L. F. & Marci, G. (2021). Preparation of photocatalysts by chemical methodologies. *Materials Science in Photocatalysis*, 13–36. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821859-4.00006-4>
- García-Montaña, J., Pérez-Estrada, L., Oller, I., Maldonado, M. I., Torrades, F. and Peral, J., 2008. Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-Fenton and biological processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 195(2–3), 205–214.
- Gautam, P., Kumar, S. and Lokhandwala, S., 2019. Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 237, 117639.

- Ge, L., Han, C. and Liu, J., 2012. In situ synthesis and enhanced visible light photocatalytic activities of novel PANI-g-C₃N₄ composite photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 22(23), 11843–11850.
- Ge, L., Han, C., Liu, J. and Li, Y., 2011. Enhanced visible light photocatalytic activity of novel polymeric g-C₃N₄ loaded with Ag nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, 409–410, 215–222.
- George, G., Wilson, R. and Joy, J., 2017. Ultraviolet Spectroscopy: A Facile Approach for the Characterization of Nanomaterials. *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, 2, 55–72.
- Ghose, R., Hwang, H. T. and Varma, A., 2013. Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method. *Applied Catalysis A: General*, 452, 147–154.
- Glaze, W. H., Kang, J. W. and Chapin, D. H., 2008. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, 9(4), 335–352.
- Gogate, P. R., 2008. Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (1), 1–15.
- Gregg, S. J., Sing, K. S. W. and Salzberg, H. W., 1967. Adsorption Surface Area and Porosity. *Journal of The Electrochemical Society*, 114 (11), 279C.
- Gu, L., Wang, J., Qi, R., Wang, X., Xu, P. And Han, X., 2012. A novel incorporating style of polyaniline/TiO₂ composites as effective visible photocatalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 357, 19–25.
- Gullberg, E., Cao, S., Berg, O. G., Ilbäck, C. and Sandegren, L., 2011. Selection of Resistant Bacteria at Very Low Antibiotic Concentrations. *PLoS Pathog*, 7 (7), 1002158.
- Guo, F., Huang, X., Chen, Z., Sun, H. and Chen, L., 2020. Prominent co-catalytic effect of CoP nanoparticles anchored on high-crystalline g-C₃N₄ nanosheets for enhanced visible-light photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 395, 125118.
- Guo, Z., Sa, B., Pathak, B., Zhou, J., Ahuja, R. and Sun, Z., 2014. Band gap engineering in huge-gap semiconductor SrZrO₃ for visible-light photocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (5), 2042–2048.
- Gupta, V. K., Jain, R., Mittal, A., Saleh, T. A., Nayak, A., Agarwal, S. and Sikarwar, S., 2012. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. *Materials Science and Engineering: C*, 32 (1), 12–17.
- Haggerty, J. E. S., Schelhas, L. T., Kitchaev, D. A., Mangum, J. S., Garten, L. M., Sun, W., Stone, K. H., Perkins, J. D., Toney, M. F., Ceder, G., Ginley, D. S., Gorman, B. P. and Tate, J., 2017. High-fraction brookite films from amorphous precursors. *Scientific Reports*, 7 (1), 1–11.
- Harish, S., Sabarinathan, M., Archana, J., Navaneethan, M., Nisha, K. D., Ponnusamy, S., Gupta, V., Muthamizhchelvan, C., Aswal, D. K., Ikeda, H. and Hayakawa, Y., 2017. Synthesis of ZnO/SrO nanocomposites for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 418, 147–155.
- Hassani, A., Eghbali, P., Ekicibil, A. and Metin, Ö., 2018. Monodisperse cobalt ferrite nanoparticles assembled on mesoporous graphitic carbon nitride (CoFe₂O₄/mpg-CN):

- A magnetically recoverable nanocomposite for the photocatalytic degradation of organic dyes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 456, 400–412.
- Hassani, A., Faraji, M. and Eghbali, P., 2020. Facile fabrication of mpg-CN/Ag/ZnO nanowires/Zn photocatalyst plates for photodegradation of dye pollutant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 400, 112665.
- Hassani, A., Khataee, A. and Karaca, S. (2015). Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite: Effect of operation parameters and artificial neural network modeling. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 409, 149–161.
- Hassani, A., Khataee, A., Karaca, S. and Fathinia, M., 2016. Heterogeneous photocatalytic ozonation of ciprofloxacin using synthesized titanium dioxide nanoparticles on a montmorillonite support: Parametric studies, mechanistic analysis and intermediates identification. *RSC Advances*, 6 (90), 87569–87583.
- Hassani, A., Khataee, A., Karaca, S., Karaca, C. and Gholami, P., 2017. Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, 251–262.
- Hong, Y., Li, C., Zhang, G., Meng, Y., Yin, B., Zhao, Y. and Shi, W., 2016. Efficient and stable Nb₂O₅ modified g-C₃N₄ photocatalyst for removal of antibiotic pollutant. *Chemical Engineering Journal*, 299, 74–84.
- Hossain, Md. F., 2019. *Water. Sustainable Design and Build: Water Part 6*, 1st ed., Ed: Md. F. Hossain. Butterworth-Heinemann, United Kingdom, 301–418.
- Hu, M., Xing, Z., Cao, Y., Li, Z., Yan, X., Xiu, Z., Zhao, T., Yang, S. and Zhou, W., 2018. Ti³⁺ self-doped mesoporous black TiO₂/SiO₂/g-C₃N₄ sheets heterojunctions as remarkable visible-light-driven photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 226, 499–508.
- Hues, S. M. and Lovejoy, L., 2018. Ultratrace Impurity Analysis of Wafer Surfaces. *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*, 701–741.
- Humayun, M., Fu, Q., Zheng, Z., Li, H. and Luo, W., 2018. Improved visible-light catalytic activities of novel Au/P-doped g-C₃N₄ photocatalyst for solar fuel production and mechanism. *Applied Catalysis A: General*, 568, 139–147.
- Hussain, M. M., Rahman, M. M. and Asiri, A. M., 2016. Sensitive L-leucine sensor based on a glassy carbon electrode modified with SrO nanorods. *Microchim Acta*, 183, 3265–3273.
- Hyun, J. K., Zhang, S. and Lauhon, L. J., 2013. Nanowire Heterostructures. *Annual Review of Materials Research*, 43, 451–479.
- Icten, O., 2021. Functional nanocomposites: promising candidates for cancer diagnosis and treatment. *Synthetic Inorganic Chemistry: New Perspectives*, 1st ed., Ed: J.M. Hamilton. Elsevier, Netherlands, 279–340.
- Idris, M. B., Sakthivel, G. and Devaraj, S., 2018. Textural properties dependent supercapacitive performances of mesoporous graphitic carbon nitride. *Materials Today Energy*, 10, 325–335.
- Ikehata, K. and Li, Y., 2018. Ozone-Based Processes. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, 115–134.
- Inkson, B. J., 2016. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 1st ed., Ed(s): G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, H.G. Herrmann. Woodhead Publishing, United Kingdom, 17–43.

- Irfan, M., Sevim, M., Koçak, Y., Balci, M., Metin, Ö. and Ozensoy, E., 2019. Enhanced photocatalytic NO_x oxidation and storage under visible-light irradiation by anchoring Fe₃O₄ nanoparticles on mesoporous graphitic carbon nitride (mpg-CN). *Applied Catalysis B: Environmental*, 249, 126–137.
- Isler, B., Keske, S., Aksoy, M., Azap, Ö.K., Yilmaz, M., Yavuz, S. Ş., Aygün, G., Tigen, E., Akalın, H., Azap, A., Ergönül, Ö. and Leibovici, L., 2019. Antibiotic overconsumption and resistance in Turkey. *Clinical Microbiology and Infection*, 25 (6), 651-653.
- Janzen, A.F., 1979. Solar Energy Conversion. *PHOTOELECTROCHEMISTRY I PHOTOELECTROLYSIS*, Eds: A.E. Dixon, J.D. Leslie. Pergamon, Elsevier, Holland, 905-921.
- Jayaraman, T., Raja, S. A., Priya, A., Jagannathan, M. and Ashokkumar, M., 2015. Synthesis of a visible-light active V₂O₅-g-C₃N₄ heterojunction as an efficient photocatalytic and photoelectrochemical material. *New J. Chem*, 39, 1367-1374.
- Jechalke, S., Heuer, H., Siemens, J., Amelung, W. and Smalla, K., 2014. Fate and effects of veterinary antibiotics in soil. *Trends in Microbiology*, 22 (9), 536–545.
- Jiang, Y., Liu, P., Chen, Y. C., Zhou, Z., Yang, H., Hong, Y., Li, F., Ni, L., Yan, Y. and Gregory, D. H., 2017. Construction of stable Ta₃N₅/g-C₃N₄ metal/non-metal nitride hybrids with enhanced visible-light photocatalysis. *Applied Surface Science*, 391, 392–403.
- Jiao, S., Zheng, S., Yin, D., Wang, L. and Chen, L., 2008. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria. *Chemosphere*, 73 (3), 377–382.
- Jin Yun, H., Lee, H., Dong Kim, N., Minzae Lee, D., Yu, S. and Yi, J., 2011. A Combination of Two Visible-Light Responsive Photocatalysts for Achieving the Z-Scheme in the Solid State. *ACS Nano*, 5 (5), 4084–4090.
- Jo, W. K., Lee, J. Y. and Selvam, N. C. S., 2016. Synthesis of MoS₂ nanosheets loaded ZnO–g-C₃N₄ nanocomposites for enhanced photocatalytic applications. *Chemical Engineering Journal*, 289, 306–318.
- Kafle, B. P., 2020. Introduction to nanomaterials and application of UV–Visible spectroscopy for their characterization. *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, 147–198.
- Kane, A., Assadi, A.A., Jerry, A.E., Badawi, A.K., Kenfoud, H., Baaloudj, O. and Assadi, A.A., 2022. Advanced Photocatalytic Treatment of Wastewater Using Immobilized Titanium Dioxide as a Photocatalyst in a Pilot-Scale Reactor: Process Intensification. *Materials (Basel)*, 15(13), 4547.
- Karthik, K. V., Raghu, A. V., Reddy, K. R., Ravishankar, R., Sangeeta, M., Shetti, N. P. and Reddy, C. V., 2022. Green synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles and its application for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants. *Chemosphere*, 287, 132081.
- Kassa, S.B., 2022. Oksijen ve Flor Katkılı Yeşil Floresans Yayan Grafitik Karbon Nitrür Kuantum Noktalarının Sentezi ve Karakterizasyonu: Sensör ve Fotokatalitik Uygulamalar. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Kavitha, V. and Palanivelu, K., 2005. Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170 (1), 83–95.
- Khademalrasool, M., Farbod, M. and Iraji Zad, A., 2016. Preparation of ZnO nanoparticles/Ag nanowires nanocomposites as plasmonic photocatalysts and investigation of the effect

- of concentration and diameter size of Ag nanowires on their photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 664, 707–714.
- Khan, M. A. M., Kumar, S., Khan, M. N., Ahamed, M. and Dwayyan, A. S. A., 2014. Microstructure and blueshift in optical band gap of nanocrystalline $\text{Al}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films. *Journal of Luminescence*, 155, 275–281.
- Khare, P., Patel, R. K., Sharan, S. and Shankar, R., 2021. Recent trends in advanced oxidation process for treatment of recalcitrant industrial effluents. *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants*, 137–160.
- Khataee, A., Arefi-Oskoui, S., Fathinia, M., Fazli, A., Shahedi Hojaghan, A., Hanifehpour, Y. and Joo, S. W., 2015. Photocatalysis of sulfasalazine using Gd-doped PbSe nanoparticles under visible light irradiation: Kinetics, intermediate identification and phyto-toxicological studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 30, 134–146.
- Khataee, A., Eghbali, P., Irani-Nezhad, M. H. and Hassani, A., 2018. Sonochemical synthesis of WS_2 nanosheets and its application in sonocatalytic removal of organic dyes from water solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 48, 329–339.
- Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J. and Snyder, S. A., 2007. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, 41 (5), 1013–1021.
- Kim, S., Eichhorn, P., Jensen, J. N., Weber, A. S. and Aga, D. S., 2005. Removal of antibiotics in wastewater: Effect of hydraulic and solid retention times on the fate of tetracycline in the activated sludge process. *Environmental Science and Technology*, 39 (15), 5816–5823.
- Kiranşan, M., Khataee, A., Karaca, S. and Sheydaei, M., 2015. Artificial neural network modeling of photocatalytic removal of a disperse dye using synthesized ZnO nanoparticles on montmorillonite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 140, 465–473.
- Kılıç, D., Sevim, M., Eroğlu, Z., Metin, Ö. and Karaca, S., 2021. Strontium oxide modified mesoporous graphitic carbon nitride/titanium dioxide nanocomposites (SrO -mpg-CN/ TiO_2) as efficient heterojunction photocatalysts for the degradation of tetracycline in water. *Advanced Powder Technology*, 32 (8), 2743–2757.
- Klein, E.Y., Boeckel, T.P.V., Martinez, E.M., Pant, S., Gandra, S., Levin, S.A., Goossens, H., Laxminarayan, R., 2018. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. *Proc. Natl. Acad. Sci*, 115, E3463–E3470.
- Köferstein, R., Jäger, L. and Ebbinghaus, S. G., 2013. Magnetic and optical investigations on LaFeO_3 powders with different particle sizes and corresponding ceramics. *Solid State Ionics*, 249–250, 1–5.
- Kubacka, A., Caudillo-Flores, U., Barba-Nieto, I. and Fernández-García, M., 2021. Towards full-spectrum photocatalysis: Successful approaches and materials. *Applied Catalysis A: General*, 610.
- Kumar Gupta, V., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A. and Agarwal, S., 2012. Chemical treatment technologies for waste-water recycling-an overview. *RSC Advances*, 2, 6380–6388.
- Kansal, S.K., Kaur, N. and Singh, S., 2009. Photocatalytic Degradation of Two Commercial Reactive Dyes in Aqueous Phase Using Nanophotocatalysts. *Nanoscale Res Lett* 4, 709.
- Kümmerer, K., 2009. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. *Chemosphere*, 75 (4), 417–434.

- Labrada, K. G., Rosa, D., Cuello, A., Saborit Sánchez, I., Batle, G., Manero, M.-H., Barthe, L., Jáuregui-Haza, U. J., Jáuregui, U. J., Gonz Alez Labrada, K., Saborit S Anchez C, I., Garc Ia Batle, M., el Ene Manero, M.-H., Javier, U. and Auregui-Haza, J., 2019. Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering Optimization of ciprofloxacin degradation in wastewater by homogeneous sono-Fenton process at high frequency Optimization of ciprofloxacin degradation in wastewater by homogeneous sono-Fenton process at high frequency. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 53 (13), 1139–1148.
- Larsson, D. G. J., de Pedro, C. and Paxeus, N., 2007. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. Journal of Hazardous Materials, 148 (3), 751–755.
- Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S. and Juan, J. C., 2016. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. Water Research, 88, 428–448.
- Li, C., Yu, S., Dong, H., Liu, C., Wu, H., Che, H. and Chen, G., 2018. Z-scheme mesoporous photocatalyst constructed by modification of Sn₃O₄ nanoclusters on g-C₃N₄ nanosheets with improved photocatalytic performance and mechanism insight. Applied Catalysis B: Environmental, 238, 284–293.
- Li, D., Yang, M., Hu, J., Zhang, Y., Chang, H. and Jin, F., 2008. Determination of penicillin G and its degradation products in a penicillin production wastewater treatment plant and the receiving river. Water Research, 42 (1–2), 307–317.
- Li, S., Hu, S., Jiang, W., Liu, Y., Zhou, Y., Liu, Y. and Mo, L., 2018. Hierarchical architectures of bismuth molybdate nanosheets onto nickel titanate nanofibers: Facile synthesis and efficient photocatalytic removal of tetracycline hydrochloride. Journal of Colloid and Interface Science, 521, 42–49.
- Li, Y. A., Xu, S., Li, H. S. and Luo, W. Y., 1998. Polycrystalline carbon nitride β -C₃N₄ films synthesized by radio frequency magnetron sputtering. Journal of Materials Science Letters, 17 (1), 31–35.
- Li, Z. and Tao, R., 2023. Performance enhancement of desiccant wheels by adsorption/desorption in stages with type-S isotherm desiccants. Applied Thermal Engineering, 224, 120068.
- Liang, Q., Liu, X., Zeng, G., Liu, Z., Tang, L., Shao, B., Zeng, Z., Zhang, W., Liu, Y., Cheng, M., Tang, W. and Gong, S., 2019., Surfactant-assisted synthesis of photocatalysts: Mechanism, synthesis, recent advances and environmental application. Chemical Engineering Journal, 372, 429–451.
- Liang, Y-C. and Wang, C-C., 2017. Surface crystal feature-dependent photoactivity of ZnO–ZnS composite rods via hydrothermal sulfidation. RSC Adv, 8, 5063–5070.
- Liao, G., Gong, Y., Zhang, L., Gao, H., Yang, G. J. and Fang, B., 2019. Semiconductor polymeric graphitic carbon nitride photocatalysts: the “holy grail” for the photocatalytic hydrogen evolution reaction under visible light. Energy & Environmental Science, 12 (7), 2080–2147.
- Liao, Q., Rong, H., Zhao, M., Luo, H., Chu, Z. and Wang, R., 2021. Interaction between tetracycline and microorganisms during wastewater treatment: A review. Science of The Total Environment, 757, 143981.
- Linden, K. G. and Mohseni, M., 2014. Advanced Oxidation Processes: Applications in Drinking Water Treatment. Comprehensive Water Quality and Purification, 2, 148–172.

- Liu, C., Tang, J., Chen, H.M., Liu, B. and Yang, P., 2013. A Fully Integrated Nanosystem of Semiconductor Nanowires for Direct Solar Water Splitting. *Nano Lett*, 2013, 13 (6), 2989–2992.
- Liu, J., Ma, N., Wu, W. and He, Q., 2020. Recent progress on photocatalytic heterostructures with full solar spectral responses. *Chemical Engineering Journal*, 393, 124719.
- Liu, M., Gao, Y., Wang, Y., Li, Y. and Zou, D., 2022. Status and opportunities in the treatment of tetracyclines from aquatic environments by metal-organic frameworks (MOFs) and MOFs-based composites. *Materials Today Chemistry*, 26, 101209.
- Liu, Xian, Yang, H., Jian, X., Dai, H., Song, X. and Liang, Z., 2017. Constructing a novel GQDs/PANI/g-C₃N₄ ternary heterostructure with enhanced photoelectrocatalytic performance. *Materials Letters*, 209, 247–250.
- Liu, X., Liu, H., Wang, Y., Yang, W. and Yu, Y., 2021. Nitrogen-rich g-C₃N₄@AgPd Mott-Schottky heterojunction boosts photocatalytic hydrogen production from water and tandem reduction of NO³⁻ and NO²⁻. *Journal of Colloid and Interface Science*, 581, 619–626.
- Liu, Y. T., Chen, X., Yu, J. and Ding, B., 2019. Carbon-Nanoplated CoS@TiO₂ Nanofibrous Membrane: An Interface-Engineered Heterojunction for High-Efficiency Electrocatalytic Nitrogen Reduction. *Angewandte Chemie- International Edition*, 58 (52), 18903–18907.
- Low, J., Jiang, C., Cheng, B., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A. and Yu, J., 2017a. A Review of Direct Z-Scheme Photocatalysts. *Small Methods*, 1 (5).
- Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S. and Al-Ghamdi, A. A., 2017b. Heterojunction Photocatalysts. *Advanced Materials*, 29 (20).
- Lv, Y. R., Liu, C. J., He, R. K., Li, X. and Xu, Y. H., 2019. BiVO₄/TiO₂ heterojunction with enhanced photocatalytic activities and photoelectrochemistry performances under visible light illumination. *Materials Research Bulletin*, 117, 35–40.
- Maeda, K., 2013. Z-scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts. *ACS Catalysis*, 3 (7), 1486–1503.
- Malik, M. A., Wani, M. Y. and Hashim, M. A., 2012. Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials: 1st Nano Update. *Arabian Journal of Chemistry*, 5 (4), 397–417.
- Marciniak, L., Nowak, M., Trojanowska, A., Tylkowski, B. and Jastrzab, R., 2020. The Effect of pH on the Size of Silver Nanoparticles Obtained in the Reduction Reaction with Citric and Malic Acids. *Materials*, 13, 5444.
- Marschall, R., 2014. Photocatalysis: Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity. *Advanced Functional Materials*, 24 (17), 2420–2420.
- Martín-Pozo, L., del Carmen Gómez-Regalado, M., García-Córcoles, M. T. and Zafra-Gómez, A., 2022. Removal of quinolone antibiotics from wastewaters and sewage sludge. *Emerging Contaminants in the Environment: Challenges and Sustainable Practices*, 381–406.
- Martyak, N., Mccaskie, J., Dijon, J., Martyak, N. M. and Mccaskie, J. E., 2002. Corrosion of polyaniline-coated steel in high pH electrolytes. *Science and Technology of Advanced Materials*, 3 (4), 345–352.
- Matthews, R. W., 1992. Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water: An aid to environmental preservation. *Pure and Applied Chemistry*, 64 (9), 1285–1290.

- McEvoy, E., Donegan, S., Power, J., Altria, K. and Marsh, A., 2007. LIQUID CHROMATOGRAPHY | Microemulsion Based HPLC Methods. Encyclopedia of Separation Science, 1st ed., Ed: I. D. Wilson. Academic Press, Cambridge, Massachusetts, 1–10.
- Meng, Z. H., 2012. Molecularly Imprinted Sol-Gel Sensors. Molecularly Imprinted Sensors: Overview and Applications, 1st ed., Ed(s): S. Li, Y. Ge, S. A. Piletsky, J. Lunec. Elsevier, Netherlands, 303–337.
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E. and Hübner, U. 2018. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. Water Research, 139, 118–131.
- Mishra, R., Bera, S., Chatterjee, R., Banerjee, S., Bhattacharya, S., Biswas, A., Mallick, S. and Roy, S., 2022. A review on Z/S – scheme heterojunction for photocatalytic applications based on metal halide perovskite materials. Applied Surface Science Advances, 9, 100241.
- Mohammad, I., Jeshurun, A., Ponnusamy, P. and Reddy, B. M., 2022. Mesoporous graphitic carbon nitride/hydroxyapatite (g-C₃N₄/HAp) nanocomposites for highly efficient photocatalytic degradation of rhodamine B dye. Materials Today Communications, 33, 104788.
- Moradi, Z., Jahromi, S. Z. and Ghaedi, M., 2021. Design of active photocatalysts and visible light photocatalysis. Interface Science and Technology, 32, 557–623.
- Motooka, T. and Uda, T., 2015. Chapter 8 - Multiscale Modeling Methods. Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies, 2nd Edition., Ed(s): M. Tilli, T. Motooka, V.M. Airaksinen, S. Franssila, M. Paulasto-Kröckel, V. Lindroos. Elsevier, Netherlands, 241–252.
- Moussa, H., Chouchene, Bilel., Gries, T., Balan, L., Mozet, K., Medjahdi, G. and Schneider, R., 2018. Growth of ZnO Nanorods on Graphitic Carbon Nitride gCN Sheets for the Preparation of Photocatalysts with High Visible-Light Activity. ChemCatChem, 10, 4973-4983.
- Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M. and Issaabadi, Z., 2019. Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications. Interface Science and Technology, 28, 199–322.
- Nasseri, S., Mahvi, A. H., Seyedsalehi, M., Yaghmaeian, K., Nabizadeh, R., Alimohammadi, M. and Safari, G. H., 2017. Degradation kinetics of tetracycline in aqueous solutions using peroxydisulfate activated by ultrasound irradiation: Effect of radical scavenger and water matrix. Journal of Molecular Liquids, 241, 704–714.
- Nellist, P. D. and Pennycook, S. J., 2000. The principles and interpretation of annular dark-field Z-contrast imaging. Advances in Imaging and Electron Physics, 113 (C), 147–203.
- Nie, Y. C., Yu, F., Wang, L. C., Xing, Q. J., Liu, X., Pei, Y., Zou, J. P., Dai, W. L., Li, Y. and Suib, S. L. 2018. Photocatalytic degradation of organic pollutants coupled with simultaneous photocatalytic H₂ evolution over graphene quantum dots/Mn-N-TiO₂/g-C₃N₄ composite catalysts: Performance and mechanism. Applied Catalysis B: Environmental, 227, 312–321.
- Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., Yasumori, A. and Mackenzie, K. J. D., 2001. Effect of Silica Additive on the Anatase-to-Rutile Phase Transition. Journal of the American Ceramic Society, 84 (7), 1591-1596.
- Oladipo, A. A., Abureesh, M. A. and Gazi, M., 2016. Bifunctional composite from spent “Cyprus coffee” for tetracycline removal and phenol degradation: Solar-Fenton process

- and artificial neural network. *International Journal of Biological Macromolecules*, 90, 89–99.
- Omidi, M., Fatehinya, A., Farahani, M., Akbari, Z., Shahmoradi, S., Yazdian, F., Tahriri, M., Moharamzadeh, K., Tayebi, L. and Vashaei, D., 2017. Characterization of biomaterials. *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering*, 97–115.
- Ong, C. B., Ng, L. Y. and Mohammad, A. W., 2018. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536–551.
- Osman, N. S. and Sapawe, N., 2020. Study on the optical bandgap of oil palm frond ash (OPFA) treated via acid leaching treatment. *Materials Today: Proceedings*, 31, 402–405.
- Öztürk, R. Ç. and Altinok, I., 2013. Bacterial and Viral Fish Diseases in Turkey. XVII. Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu, İstanbul.
- Pahi, S., Mahapatra, B., Behera, A., Singh, S.K and Patel, R.K., 2023. Fermi level induced band edge alignment and band bending in $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ p-n heterojunction for proficient photocatalytic applications. *Materials Chemistry and Physics*, 305, 127992.
- Pandiselvi, K., Fang, H., Huang, X., Wang, J., Xu, X. and Li, T., 2016. Constructing a novel carbon nitride/polyaniline/ZnO ternary heterostructure with enhanced photocatalytic performance using exfoliated carbon nitride nanosheets as supports. *Journal of Hazardous Materials*, 314, 67–77.
- Pathak, Y. and Thassu, D., 2009. Drug delivery nanoparticles formulation and characterization. *Drugs and Pharmaceutical Science Series*, 191 (67), 1–30.
- Pattnaik, S. P., Behera, A., Martha, S., Acharya, R. and Parida, K., 2019. Facile synthesis of exfoliated graphitic carbon nitride for photocatalytic degradation of ciprofloxacin under solar irradiation. *Journal of Materials Science*, 54.
- Paumo, H. K., Dalhatou, S., Katata-Seru, L. M., Kamdem, B. P., Tijani, J. O., Vishwanathan, V., Kane, A. and Bahadur, I., 2021. TiO_2 assisted photocatalysts for degradation of emerging organic pollutants in water and wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 331, 115458.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E. and MacKay, A., 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36 (1), 1–84.
- Pozan, G. S. and Kambur, A., 2013. Removal of 4-chlorophenol from wastewater: Preparation, characterization and photocatalytic activity of alkaline earth oxide doped TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 409–415.
- Qi, K., Cheng, B., Yu, J. and Ho, W. 2017. A review on TiO_2 -based Z-scheme photocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 38 (12), 1936–1955.
- Qian, X. B., Peng, W. and Huang, J. H., 2018. Fluorescein-sensitized $\text{Au/g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposite for enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light. *Materials Research Bulletin*, 102, 362–368.
- Qin, H., Zhou, G., Yin, J., An, L., Zhao, P., Wang, T., Rao, S., Alireza, K., Yang, J. and Zhang, L., 2022. Enhanced photocatalytic performance of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ce-Fe}$ bimetallic oxide with Z-scheme heterojunction for rapid degradation of tetracycline and its photodegradation pathway. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 652, 129780.
- O'Neill J., 2016. Tackling drug-resistant infections globally: final report and recommendations. Review on Antimicrobial Resistance, Wellcome Trust and HM Government,

https://amr-review.org/sites/default/files/160525_Final%20paper_with%20cover.pdf
(16.05.2016).

- Pandiselvi, K., Fang, H., Huang, X., Wang, J., Xu, X. and Li, T., 2016. Constructing a novel carbon nitride/polyaniline/ZnO ternary heterostructure with enhanced photocatalytic performance using exfoliated carbon nitride nanosheets as supports. *Journal of Hazardous Materials*, 314, 67-77.
- Rabuffetti, F. A., Kim, H.-S., Enterkin, J. A., Wang, Y., Lanier, C. H., Marks, L. D., Poeppelmeier, K. R. and Stair, P. C., 2008. Synthesis-Dependent First-Order Raman Scattering in SrTiO₃ Nanocubes at Room Temperature. *Chem. Mater*, 20 (17), 5628–5635
- Rahman, M. M., Musarraf, M., Ab, H. and Asiri, A. M., 2016. A novel approach towards hydrazine sensor development using SrO-CNT nanocomposites. *RSC Advances*, 6, 65338-65348
- Rajesh, G., Kumar, P. S., Akilandeswari, S., Rangasamy, G., Mandal, A., Shankar, V. U., Ramya, M., Nirmala, K. and Thirumalai, K., 2023. A synergistic consequence of catalyst dosage, pH solution and reactive species of Fe-doped CdAl₂O₄ nanoparticles on the degradation of toxic environmental pollutants. *Chemosphere*, 318, 137919.
- Raval, N., Maheshwari, R., Kalyane, D., Youngren-Ortiz, S. R., Chougule, M. B. and Tekade, R. K., 2019. Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development. *Basic Fundamentals of Drug Delivery*, 369–400.
- Ravi, K., Krishnakumar, B. and Swaminathan, M., 2015. BiCl₃-loaded montmorillonite K10: A new solid acid catalyst for solvent-free synthesis of bis(indolyl)methanes. *Research on Chemical Intermediates*, 41 (8), 5353–5364.
- Ray, A. K. and Beenackers, A. A. C. M., 1998. Development of a new photocatalytic reactor for water purification. *Catalysis Today*, 40 (1), 73–83.
- Rodriguez-Mozaz, S., Chamorro, S., Marti, E., Huerta, B., Gros, M., Sánchez-Melsió, A., Borrego, C. M., Barceló, D. & Balcázar, J. L., 2015. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river. *Water Research*, 69, 234–242.
- Ronning, C., Feldermann, H., Merk, R., Hofsä, H., Reinke, P. and Thiele, J.-U., 1998. Carbon nitride deposited using energetic species: A review on XPS studies. *Physical Review B*, 58, 2207.
- Sang, Y., Liu, H. and Umar, A., 2014. Photocatalysis from UV/Vis to Near-Infrared Light: Towards Full Solar-Light Spectrum Activity. *ChemCatChem*, 7 (4), 559-573.
- Sansenya, T., Masri, N., Chankhanittha, T., Senasu, T., Piriyanon, J., Mukdasai, S. and Nanan, S., 2022. Hydrothermal synthesis of ZnO photocatalyst for detoxification of anionic azo dyes and antibiotic. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 160, 110353.
- Saravanan, R., Gracia, F. and Stephen, A., 2017. Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis. *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis.*, Eds: M. Khan, D. Pradhan, Y. Sohn. Springer Series on Polymer and Composite Materials, 19–40.
- Särkkä, H., Bhatnagar, A. and Sillanpää, M., 2015. Recent developments of electro-oxidation in water treatment — A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 754, 46–56.
- Sathishkumar, K., Kannan, V. R., Alsalthi, M. S., Rajasekar, A., Devanesan, S., Narenkumar, J., Kim, W. and Liu, X., 2022. Intimately coupled gC₃N₄ photocatalysis and mixed

- culture biofilm enhanced detoxification of sulfamethoxazole: Elucidating degradation mechanism and toxicity assessment. *Environmental Research*, 214, 113824.
- Sawabe, T., Akiyoshi, M., Yoshida, K. and Yano, T., 2011. Estimation of neutron-irradiation-induced defect in 3C-SiC from change in XRD peak shift and DFT study. *Journal of Nuclear Materials*, 417, 430-434.
- Schaller, C.P., 2023. Photochemistry: photolysis. College of Saint Benedict, Saint John's University,
<https://employees.csbsju.edu/cschaller/Reactivity/photochem/PCphotolysis.htm>
 (13.02.2023).
- Seyhan, A., 2010. Photoluminescence Properties of Si Nanocrystals Embedded in SiO₂ Matrix. PhD Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
- Shang, S., Du, C., Liu, Y., Liu, M., Wang, X., Gao, W., Zou, Y., Dong, J., Liu, Y. and Chen, J., 2022. A one-dimensional conductive metal-organic framework with extended π -d conjugated nanoribbon layers. *Nature Communications*, 13, 7599.
- Sharma, R., Kaur, M., Kaur, R., Sharma, V. L. and Sobti, R. C., 2022. Exploration on different animal models used in drug-induced adverse reactions research; current scenario and further prospectives. *Advances in Animal Experimentation and Modeling: Understanding Life Phenomena*, 1st ed., Ed: R.C Sobti. Academic Press, Cambridge, 179-193.
- Shen, H., Wei, H., Pan, Z., Lu, Y. and Wang, Y., 2017. Preparation and characterization of SrTiO₃-Ag/AgCl hybrid composite with promoted plasmonic visible light excited photocatalysis. *Applied Surface Science*, 423, 403-416.
- Shi, W., Ren, H., Huang, X., Li, M., Tang, Y. and Guo, F., 2020. Low cost red mud modified graphitic carbon nitride for the removal of organic pollutants in wastewater by the synergistic effect of adsorption and photocatalysis. *Separation and Purification Technology*, 237, 116477.
- Sindhu, R., Binod, P. and Pandey, A., 2015. Microbial Poly-3-Hydroxybutyrate and Related Copolymers. *Industrial Biorefineries and White Biotechnology*, 575-605.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. and Siemieniewska, T., 1985. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57 (4), 603-619.
- Singh, M., Goyal, M. and Devlal, K., 2018. Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials. *Journal of Taibah University for Science*, 12 (4), 470-475.
- Singh, S. J., Sellaiyan, S. and Chinnamuthu, P., 2023. Synthesis and characterization of CuO/gC₃N₄ nanocomposite for efficient photocatalytic activities under natural sunlight. *Physica B: Condensed Matter*, 650, 414543.
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., Panizza, M., Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A. and Panizza, M., 2014. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ Sci Pollut Res*, 21, 8336-8367.
- Situ, Y., Ji, W., Liu, C., Xu, J. and Huang, H., 2019. Synergistic effect of homogeneously dispersed PANI-TiN nanocomposites towards long-term anticorrosive performance of epoxy coatings. *Progress in Organic Coatings*, 130, 158-167.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. and Crouch, S. R., 2016. Principle of instrumental analysis. Cengage Learning, 992 p, Boston, Massachusetts.

- Song, K., 2017. Interphase characterization in rubber nanocomposites. *Progress in Rubber Nanocomposites*, 1st ed., Eds: S. Thomas, H. J. Maria. Woodhead Publishing, Cambridge, 115–152.
- Song, Z., Ma, Y. L., Li, C. E. and Xu, M., 2018. Removal of tetracycline residue from pharmaceutical wastewater by using 3D composite film. *Chemical Engineering Journal*, 348, 898–907.
- Sood, S., Umar, A., Kumar Mehta, S., Sinha, A. S. K. and Kansal, S. K., 2015. Efficient photocatalytic degradation of brilliant green using Sr-doped TiO₂ nanoparticles. *Ceramics International*, 41 (3), 3533–3540.
- Speight, J. G., 2018. Redox Transformations. *Reaction Mechanisms in Environmental Engineering*, 1st ed., Ed: J. Speight. Butterworth-Heinemann, United Kingdom, 231–267.
- Steinhoff, A., Kim, J.-H., Jahnke, F., Rösner, M., Lee, C., Han, G.H., Jeong, M. S., Wehling, T.O. and Gies, C., 2015. Efficient Excitonic Photoluminescence in Direct and Indirect Band Gap Monolayer MoS₂. *Nano Lett*, 15 (10), 6841–6847.
- Stejskal, J., Riede, A., Hlavata, D., Prokes, J., Helmstedt, M. and Holler, P., 1998. The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline. *Synthetic Metals*, 96 (1), 55–61.
- Sugunan, S., Devika Rani, G. and Sherly, K.B., 1991. Adsorption of electron acceptors on rare earth oxide catalysts. *Kinet. Catal. Lett*, 43(2), 375–380.
- Sun, S. P., Zeng, X. and Lemley, A. T., 2013. Nano-magnetite catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of emerging contaminants carbamazepine and ibuprofen in aqueous suspensions and montmorillonite clay slurries at neutral pH. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 371, 94–103.
- Sun, Y., Egawa, T., Zhang, L. and Yao, X., 2002. High anatase-rutile transformation temperature of anatase titania nanoparticles prepared by metalorganic chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 41 (8 B).
- Sureshkumar, T., Thiripuranthagan, S., Paskalis, S. M. K., Kumaravel, S., Kannan, K. and Devarajan, A., 2018. Synthesis, characterization and photodegradation activity of graphitic C₃N₄-SrTiO₃ nanocomposites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 356, 425–439.
- Tabrizian, P., Ma, W., Bakr, A. and Rahaman, M. S., 2019. pH-sensitive and magnetically separable Fe/Cu bimetallic nanoparticles supported by graphene oxide (GO) for high-efficiency removal of tetracyclines. *Journal of Colloid and Interface Science*, 534, 549–562.
- Tang, J., Zhang, J., Su, L., Jia, Y. and Yang, Y., 2022. Bioavailability and trophic magnification of antibiotics in aquatic food webs of Pearl River, China: Influence of physicochemical characteristics and biotransformation. *Science of The Total Environment*, 820, 153285.
- Tang, L., Feng, C., Deng, Y., Zeng, G., Wang, J., Liu, Y., Feng, H. and Wang, J., 2018. Enhanced photocatalytic activity of ternary Ag/g-C₃N₄/NaTaO₃ photocatalysts under wide spectrum light radiation: The high potential band protection mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 230, 102–114.
- Tartari, E., Abbas, M., Pires, D., de Kraker, M. E. A. and Pittet, D., 2017. World Health Organization SAVE LIVES: Clean Your Hands global campaign— ‘Fight antibiotic resistance—it’s in your hands’.’ *Clinical Microbiology and Infection*, 23 (9), 596–598.

- Teter, D. M. and Hemley, R. J., 1996. Low-Compressibility Carbon Nitrides. *Science*, 271 (5245), 53–55.
- Theerthagiri, J., Senthil, R. A., Priya, A., Madhavan, J., Michael, R. J. V. and Ashokkumar, M., 2014. Photocatalytic and photoelectrochemical studies of visible-light active α -Fe₂O₃-g-C₃N₄ nanocomposites. *RSC Advances*, 4 (72), 38222–38229.
- Thinley, T., Yadav, S., Prabagar, J. S., Hosakote, A., Anil Kumar, K. M. and Shivaraju, H. P., 2023. Facile synthesis of MnTiO₃/Ag/gC₃N₄ nanocomposite for photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic and synthesis of ammonia. *Materials Today: Proceedings*, 75, 24–30.
- Titus, D., Samuel, E. J. J. and Roopan, S. M., 2019. Nanoparticle characterization techniques. *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, 1st ed., Eds: A. K. Shukla, S. Irvani. Elsevier, Netherlands, 303–319.
- Topal, M., Işıl, E. and Topal, A., 2015. Occurrence and fate of tetracycline and degradation products in municipal biological wastewater treatment plant and transport of them in surface water. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, 750
- Tuomela, A., Saarinen, J., Hirvonen, J. and Peltonen, L., 2018. Analytical tools for reliable in vitro and in vivo performance testing of drug nanocrystals. *Nanoscale Fabrication, Optimization, Scale-up and Biological Aspects of Pharmaceutical Nanotechnology*, 441–477.
- Ungar, T., 2004. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. *Scripta Materialia*, 51(8), 777–781.
- Utset, B., Garcia, J., Casado, J., Domènech, X. and Peral, J., 2000. Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, 41 (8), 1187–1192.
- Utsunomiya, S., Ewing R.C., 2003. Application of High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy, Scanning Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectrometry, and Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy to the Characterization of Nanoparticles in the Environment. *Environ. Sci. Technology*, 37 (4), 786–791.
- Vo, H. N. P., Le, G. K., Nguyen, T. M. H., Bui, X. T., Nguyen, K. H., Rene, E. R., Vo, T. D. H., Cao, N. D. T. and Mohan, R., 2019. Acetaminophen micropollutant: Historical and current occurrences, toxicity, removal strategies and transformation pathways in different environments. *Chemosphere*, 236, 124391.
- Waleng, N. J. and Nomngongo, P. N., 2022. Occurrence of pharmaceuticals in the environmental waters: African and Asian perspectives. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 4, 50–66.
- Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Zeng, G., Chen, X., Leng, L. and Li, H., 2015. Synthesis and applications of novel graphitic carbon nitride/metal-organic frameworks mesoporous photocatalyst for dyes removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174-175, 445-454.
- Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., Liu, J. and Wang, X., 2014. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*, 43 (15), 5234–5244.
- Wang, J. L. and Xu, L. J., 2012. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42 (3), 251–325.

- Wang, X. and Liu, M., 2019. Photocatalytic enhancement mechanism of direct Z-scheme heterojunction O-g-C₃N₄@Fe-TiO₂ under visible-light irradiation. *Applied Surface Science*, 485, 353–360.
- Wang, Y., Wei, Y. and Liu, J., 2009. Effect of H₂O₂ dosing strategy on sludge pretreatment by microwave-H₂O₂ advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1–3), 680–684.
- Wang, Z., Chen, Q., Zhang, J., Dong, J., Yan, H., Chen, C. and Feng, R., 2019. Characterization and source identification of tetracycline antibiotics in the drinking water sources of the lower Yangtze River. *Journal of Environmental Management*, 244, 13–22.
- Watkinson, A., Micalizzi, G., Bates, J., and Costanzo, S., 2017. Occurrence of antimicrobial resistant *Escherichia coli* in waterways of southeast Queensland, Australia. *Medical Research Archives*, 5 (9).
- Watkinson, A. J., Murby, E. J., Kolpin, D. W. and Costanzo, S. D., 2009. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. *Science of the Total Environment*, 407 (8), 2711–2723.
- Wei, X., Xu, X., Yang, X., Li, J. and Liu, Z., 2020. Visible light degradation of reactive black-42 by novel Sr/Ag-TiO₂@g-C₃N₄ photocatalyst: RSM optimization, reaction kinetics and pathways. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 228, 117870.
- Warrence, N.J., Bauder J.W. and Pearson K.E., 2004. Basics of salinity and sodicity effects on soil physical properties. Land Resources and Environmental Sciences Department, Montana State University, <http://waterquality.montana.edu/docs/methane/basics.pdf> (15.12.2004).
- World Health Organization., 2018. WHO report on surveillance of antibiotic consumption: 2016-2018 early implementation. Geneva, World Health Organization, <https://apps.who.int/iris/handle/10665/277359> (21.12.2018).
- Wiley, J. and Kauffman, G. B., 2012. Bob B. He: Two-dimensional X-ray diffraction. *Foundations of Chemistry*, 14, 187–188.
- Wu, Q. H., Liu, M. and Jaegermann, W., 2005. X-ray photoelectron spectroscopy of La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃. *Materials Letters*, 59 (16), 1980–1983.
- Wu, Z, Chen, X., Liu, X., Yang, X. and Yang, Y., 2019. A Ternary Magnetic Recyclable ZnO/Fe₃O₄ / g-C₃N₄ Composite Photocatalyst for Efficient Photodegradation of Monoazo Dye. *Nanoscale Research Letters*, 14, 147.
- Wu, Z, Liang, Y., Yuan, X., Zou, D., Fang, J., Jiang, L., Zhang, J., Yang, H. and Xiao, Z., 2020. MXene Ti₃C₂ derived Z-scheme photocatalyst of graphene layers anchored TiO₂/g-C₃N₄ for visible light photocatalytic degradation of refractory organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 394.
- Xie, G., Zhang, K., Guo, B., Liu, Q., Fang, L., Ru Gong, J., Xie, G., Zhang, K., Guo, B., Liu, Q., Gong, J. R. and Fang, L., 2013. Graphene-Based Materials for Hydrogen Generation from Light-Driven Water Splitting. *Advanced Materials*, 25 (28), 3820-3839.
- Xie, Z., Feng, Y., Wang, F., Chen, D., Zhang, Q., Zeng, Y., Lv, W. and Liu, G., 2018. Construction of carbon dots modified MoO₃/g-C₃N₄ Z-scheme photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of tetracycline. *Applied Catalysis B: Environmental*, 229, 96–104.

- Xu, J., Xu, Y., Wang, H., Guo, C., Qiu, H., He, Y., Zhang, Y., Li, X. and Meng, W., 2015. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river. *Chemosphere*, 119, 1379–1385.
- Xu, X., Liu, G., Random, C. and Irvine, J. T. S., 2011. g-C₃N₄ coated SrTiO₃ as an efficient photocatalyst for H₂ production in aqueous solution under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (21), 13501–13507.
- Yadav, A., Gupta, S., Bhagat, B. R., Yadav, M., Dashora, A., Varma, R. S., Thorat, N., Patel, R. and Patel, N., 2022. Unraveling the synergy between oxygen doping and embedding Fe nanoparticles in gC₃N₄ towards enhanced photocatalytic rates. *Applied Surface Science*, 603, 154404.
- Yadav, B., Sellamuthu, B. and Tyagi, R. D., 2020. Degradation of organic micro-pollutants by ultraviolet radiation. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, 427–455.
- Yan, Y., 2010. Tribology and tribo-corrosion testing and analysis of metallic biomaterials. *Metals for Biomedical Devices*, 178–201.
- Yang, H., Lv, K., Zhu, J., Li, Q., Tang, D., Ho, W., Li, M. and Carabineiro, S. A. C., 2017. Effect of mesoporous g-C₃N₄ substrate on catalytic oxidation of CO over Co₃O₄. *Applied Surface Science*, 401, 333–340.
- Yang, K., Zhang, Y., Li, Y., Huang, P., Chen, X., Dai, W. and Fu, X., 2016. Insight into the function of alkaline earth metal oxides as electron promoters for Au/TiO₂ catalysts used in CO oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 183, 206–215.
- Yang, T., Peng, J., Zheng, Y., He, X., Hou, Y., Wu, L. and Fu, X., 2018. Enhanced photocatalytic ozonation degradation of organic pollutants by ZnO modified TiO₂ nanocomposites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 221, 223–234.
- Yilmaz, S., Acar, E.G., Yanalak, G., Aslan, E., Kılıç, M., Patır, İ. H. and Metin, Ö., 2022. Enhanced hydrogen evolution by using ternary nanocomposites of mesoporous carbon nitride/black phosphorous/transition metal nanoparticles (m-gCN/BP-M; M = Co, Ni, and Cu) as photocatalysts under visible light: A comparative experimental and theoretical study. *Applied Surface Science*, 593, 153398.
- Yu, E. T., McCaldin, J. O. and McGill, T. C., 1992. Band Offsets in Semiconductor Heterojunctions. *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*, 46 (C), 1–146.
- Yu, Q., Li, X., Zhang, L., Wang, X., Tao, Y. and Zhang, M., 2015. Significantly improving the performance and dispersion morphology of porous g-C₃N₄/PANI composites by an interfacial polymerization method. *E-Polymers*, 15 (2), 95–101.
- Yu, S., Wang, Y., Sun, F., Wang, R. and Zhou, Y., 2018). Novel mpg-CN/TiO₂ nanocomposite photocatalytic membrane reactor for sulfamethoxazole photodegradation. *Chemical Engineering Journal*, 337, 183–192.
- Yuan, X., Floresyona, D., Aubert, P. H., Bui, T. T., Remita, S., Ghosh, S., Brisset, F., Goubard, F. and Remita, H., 2019. Photocatalytic degradation of organic pollutant with polypyrrole nanostructures under UV and visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 242, 284–292.
- Yuan, Y., Zhang, L., Xing, J., Iqbal, M., Utama, B., Lu, X., Du, K., Li, Y., Hu, X., Wang, S., Genç, A., Dunin-Borkowski, R., Arbiol, J. and Xiong, Q., 2015. High-yield synthesis and optical properties of g-C₃N₄. *Nanoscale*, 7, 12343.

- Yuan, Y., Guo, R., Hong, L., Ji, X., Lin, Z., Li, Z. and Pan, W., 2021. A review of metal oxide-based Z-scheme heterojunction photocatalysts: actualities and developments. *Materials Today Energy*, 21, 100829.
- Yue, L., Wang, S., Shan, G., Wu, W., Qiang, L. and Zhu, L., 2015. Novel MWNTs–Bi₂WO₆ composites with enhanced simulated solar photoactivity toward adsorbed and free tetracycline in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177, 11–19.
- Zare, M.H. and Zeinabad, A.M., 2022. Photocatalytic activity of ZrO₂/TiO₂/Fe₃O₄ ternary nanocomposite for the degradation of naproxen: characterization and optimization using response surface methodology. *Sci.Rep*, 12(1), 10388.
- Zawadzka, A., Płóciennik, P., el Kouari, Y., Bougharraf, H. and Sahraoui, B., 2016. Linear and nonlinear optical properties of ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition. *Journal of Luminescence*, 169, 483–491.
- Zhang, Q., Lima, D. Q., Lee, I., Zaera, F., Chi, M. and Yin, Y., 2011. A highly active titanium dioxide based visible-light photocatalyst with nonmetal doping and plasmonic metal decoration. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 50 (31), 7088–7092.
- Zhang, R., Yu, K., Li, A., Wang, Y., Pan, C. and Huang, X., 2020. Antibiotics in coral reef fishes from the South China Sea: Occurrence, distribution, bioaccumulation, and dietary exposure risk to human. *Science of The Total Environment*, 704, 135288.
- Zhang, S., Li, Y., Shi, C., Guo, F., He, C., Cao, Z., Hu, J., Cui, C. and Liu, H., 2018. Induced-fit adsorption of diol-based porous organic polymers for tetracycline removal. *Chemosphere*, 212, 937–945.
- Zhang, S., Zhao, L., Zeng, M., Li, J., Xu, J. and Wang, X., 2014. Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanorods arrays on graphitic carbon nitride sheets with synergistic effect for photocatalysis. *Catalysis Today*, 224, 114–121.
- Zhang, X., Xie, X., Wang, H., Zhang, J., Pan, B. and Xie, Y., 2012. Enhanced Photoresponsive Ultrathin Graphitic-Phase C₃N₄ Nanosheets for Bioimaging. *Journal of the American Chemical Society*, 135 (1), 18–21.
- Zhao, S., Chen, S., Yu, H. and Quan, X., 2012. g-C₃N₄/TiO₂ hybrid photocatalyst with wide absorption wavelength range and effective photogenerated charge separation. *Separation and Purification Technology*, 99, 50–54.
- Zhao, Z., Zhang, W., Shen, X., Muhmood, T., Xia, M., Lei, W., Wang, F. and Khan, M. A., 2018. Preparation of g-C₃N₄/TiO₂/BiVO₄ composite and its application in photocatalytic degradation of pollutant from TATB production under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 358, 246–255.
- Zhou, M., Chen, J., Zhang, Y., Jiang, M., Xu, S., Liang, Q. and Li, Z., 2020. Shape-controlled synthesis of golf-like, star-like, urchin-like and flower-like SrTiO₃ for highly efficient photocatalytic degradation and H₂ production. *Journal of Alloys and Compounds*, 817, 152796.
- Zhou, M., Dong, G., Yu, F. and Huang, Y., 2019. The deep oxidation of NO was realized by Sr multi-site doped g-C₃N₄ via photocatalytic method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 256, 117825.
- Zhou, Y., Zou, Z., Tu, W., Feng, S., Xu, Q., Li, Peng., Wang, X. and Xiao, M. 2015. Hollow spheres consisting of Ti_{0.91}O₂/CdS nanohybrids for CO₂ photofixation. *Chemical Communication*, 51, 13354-13357.
- Zhu, D., Dong, Z., Lv, F., Zhong, C. and Huang, W., 2022. The development of balanced heterojunction photocatalysts. *Cell Reports Physical Science*, 3 (10), 101082.

- Zhu, K. R., Zhang, M. S., Hong, J. M. and Yin, Z., 2005. Size effect on phase transition sequence of TiO₂ nanocrystal. *Materials Science and Engineering A*, 403 (1–2), 87–93.
- Zhu, X. D., Wang, Y. J., Sun, R. J. and Zhou, D. M., 2013. Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO₂. *Chemosphere*, 92 (8), 925–932.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Diren KILIÇ
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Erzurum Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı) -2000
Lisans:	Atatürk Üniversitesi, Kimya Öğretmenliği -2004
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı- 2005
Doktora:	Tez Konusu: Çözünürlük Konusunun Öğretiminde Probleme Dayalı Öğrenme Yaklaşımının Etkililiğinin İncelenmesi Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bilim Dalı, Fizikokimya Anabilim Dalı -2023 Tez Konusu: Mezogözenekli g-C ₃ N ₄ Tabanlı Kompozit Malzemelerin Atık Sulardan Bazı Organik Kirleticilerin Gideriminde Fotokatalitik Aktivitesinin Değerlendirilmesi
ÖnLisans:	Atatürk Üniversitesi, Açıköğretim Fakültesi, Çocuk Gelişimi Önlisans Programı - 2018
Lisans:	Devlet Hava Meydanları İşletmesi Genel Müdürlüğü, Havacılık Akademisi, Havacılık Bilgi Yönetimi Lisans Programı - 2007
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
1. Kılıç, D., Sevim, M., Eroğlu, Z., Metin, Ö. and Karaca, S., 2021. Strontium Oxide Modified Mesoporous Graphitic Carbon Nitride/Titanium Dioxide Nanocomposites (SrO-mpg-CN/TiO₂) as Efficient Heterojunction Photocatalysts for the Degradation of Tetracycline in Water. Adv. Powder Technol. 2021, 32 (8), 2743–2757. https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.05.043. 2. Kilic, D., Karaca, S., Metin, O. and Sevim, M., 2019. Fabrication of Mesoporous Graphitic Carbon Nitride/Polyaniline/Zinc Oxide (mpg-CN/PANI/ZnO) Ternary Nanophotocatalyst for Tetracycline Removal Under UVA Irradiation. 47th IUPAC World Chemistry Congress, France, Paris.	