



**MXene/ZnO KOMPOZİT NANOPARTİKÜLLERİN
SENTEZİ VE ORGANİK KİRLETİCİLERİN
GİDERİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Zeliha DÖNMEZ

Dr. Öğr. Üyesi Zeynep KARCIOĞLU KARAKAŞ

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

2025

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**MXene/ZnO KOMPOZİT NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE ORGANİK
KİRLİTİCİLERİN GİDERİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

(Synthesis of MXene/ZnO Composite Nanoparticles and Investigation of Usability in the
Removal of Organic Pollutants)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeliha DÖNMEZ

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zeynep KARCIOĞLU KARAKAŞ

Erzurum
Şubat, 2025

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Zeliha DÖNMEZ tarafından hazırlanan “MXene/ZnO Kompozit Nanopartiküllerin Sentezi ve Organik Kirleticilerin Gideriminde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi” başlıklı çalışması 06/02/2025 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Çevre Teknolojileri Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Filiz Nuran ACAR
Atatürk Üniversitesi

Aslı ıslak imzalıdır

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zeynep KARCIOĞLU KARAKAŞ
Atatürk Üniversitesi

Aslı ıslak imzalıdır

Jüri Üyesi: Dr. Öğr. Üyesi Cihan PALOLUOĞLU
Bayburt Üniversitesi

Aslı ıslak imzalıdır

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

Aslı ıslak imzalıdır

Prof. Dr. Alper NUHOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi tarafından BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: FYL-2024-14620

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

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak *Dr. Öğretim Üyesi Zeynep KARCIOĞLU KARAKAŞ* danışmanlığında sunulan “MXene/ZnO Kompozit Nanopartiküllerin Sentezi ve Organik Kirleticilerin Gideriminde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	0	30
Kuramsal Temeller	6	30
Materyal ve Metot	3	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	2	20
Sonuçlar	0	20
Tezin Geneli	6	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.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Zeliha DÖNMEZ	Dr. Öğr. Üyesi Zeynep KARCIOĞLU KARAKAŞ
12.2.2025	12.2.2025
İmza: Aslı ıslak imzalıdır	İmza: Aslı ıslak imzalıdır

* 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

Öncelikle, bu sürecin her aşamasında bana rehberlik eden ve değerli katkılarıyla yol gösteren, bilgi birikimi, sabrı ve destekleyici yaklaşımıyla bu çalışmanın gerçekleşmesine büyük katkı sağlayan danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Zeynep KARCIOĞLU KARAKAŞ’a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Laboratuvar çalışmalarında benimle birlikte emek veren ve desteğini esirgemeyen değerli laboratuvar arkadaşlarıma ve tüm Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvar personeline teşekkür ederim.

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışmaya FYL-2024-14620 nolu proje kapsamında sağladıkları destekten dolayı Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü’ne teşekkür ederim.

Hazırladığımız örneklerin karakterizasyonları süresince vermiş oldukları destekten dolayı Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (DAYTAM) ve Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı’na (BUMER) teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu süreç boyunca her zaman yanımda olan, bana moral ve güç veren başta sevgili annem ve babam olmak üzere tüm aile fertlerime varlıkları ve sonsuz destekleri için minnettarım.

Zeliha DÖNMEZ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MXene/ZnO KOMPOZİT NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE ORGANİK KİRLETİCİLERİN GİDERİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Zeliha DÖNMEZ

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zeynep KARCIOĞLU KARAKAŞ

Amaç: Çinko Oksit (ZnO) çok çeşitli amaçlarla yaygın bir şekilde kullanılmakta olan önemli bir yarı iletken ve birçok organik kirleticinin gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çinko oksitin farklı malzemelerle birleştirilerek kompozit haline getirildiğinde sahip olduğu fotokatalitik aktivitenin önemli derecede artırılabilir olduğu bilinmektedir. İki boyutlu malzemeler ailesinin en yeni üyelerinden birisi olan MXene grubu malzemeler katalizör desteği olarak da yaygın kullanım alanı bulmaktadırlar. Buna göre bu çalışmada, ZnO nanopartiküllerin MXene nanopartiküllerle kompozitlenerek atıksulardan organik maddelerin fotokatalitik gideriminde fotokatalizör olarak kullanılabilecek bir katalizörün sentezlenmesi ve bu süreçte verimi etkileme potansiyeline sahip olan çalışma parametrelerinin etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Yöntem: Bu çalışma, iki aşamalı olarak planlanmış olup ilk bölümde MXene nanoyapıların sentezi ve daha sonra bu malzeme üzerinde çinko oksit nanopartiküllerin yerinde (in-situ) sentezi yapılmış ve daha sonra üretilen ürün malzeme kapsamlı şekilde karakterize edilmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde ise sentezlenen MXene/ZnO önemli bir farmasötik kökenli kirletici olan tetrasiklin'in fotokatalitik bozunması sürecinde fotokatalizör olarak kullanılabiliirliği incelenmiştir. Ayrıca sıcaklık, katalizör dozajı, kirletici konsantrasyonu, pH ve ışık şiddeti gibi operasyonel parametrelerin süreç verimliliği üzerine etkileri araştırılmıştır.

Bulgular: Çalışma kapsamında Ti_3AlC_2 formundaki MAX fazından MXene tabakaları başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen MXene tabakalar üzerinde hidrotermal sentez yöntemiyle ZnO nanopartiküller yerinde sentez (in-situ) yaklaşımıyla başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve elde edilen yeni katalizörün yapısal ve morfolojik özellikleri karakterize edilmiştir. Daha sonra bu malzeme atıksulardan tetrasiklin gideriminde fotokatalizör olarak kullanılmış ve oldukça etkili bir giderim sağlandığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmalarda çözeltideki kirletici maddenin tamamen giderildiği gözlemlenmiş olup kinetik incelemelerinde sürecin yalancı birinci derece kinetik model ile tam uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç: Çalışmadan elde edilen sonuçlar, ZnO nanopartiküllerin hidrotermal sentez yöntemiyle MXene nanotabakalar üzerinde sentezlendiklerinde şekil ve boyut açısından daha homojen bir yapıda sentezlenebildiklerini göstermiştir. Fotokatalitik oksidasyon sürecinde verim üzerinde etkili olan operasyonel parametrelerin optimize edilmesi için yapılan sistematik denemelerde sıcaklık, katalizör dozajı ve kirletici konsantrasyonu gibi parametrelerin giderim verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip oldukları buna karşın pH ve ışık yoğunluğu gibi parametrelerin ise nispeten daha sınırlı bir etkiye sahip oldukları gözlemlenmiştir. Üretilen kompozitin organik maddelerin fotokatalitik giderimi için oldukça iyi bir fotokatalitik aktivite sergilediği buna karşın ölçek büyütme ve maliyet etkinlikleri açısından gerek sentez süreci gerekse de fotokataliz süreci açısından daha kapsamlı optimizasyonların yapılması gerektiği değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çinko Oksit (ZnO), MXene, Fotokataliz, Giderim

Şubat 2025, 116 sayfa

ABSTRACT

MASTER DISSERTATION

SYNTHESIS OF MXene/ZnO COMPOSITE NANOPARTICLES AND INVESTIGATION OF USABILITY IN THE REMOVAL OF ORGANIC POLLUTANTS

Zeliha DÖNMEZ

Supervisor: Assist. Prof. Zeynep KARCIOĞLU KARAKAŞ

Objective: Zinc oxide (ZnO) is a vital semiconductor widely used for various purposes and to remove many organic pollutants. It is known that the photocatalytic activity of zinc oxide can be significantly enhanced when it is combined with different materials into composites. MXene group materials, one of the newest members of the two-dimensional materials family, are also widely used as catalyst support. Accordingly, this study aims to synthesize a catalyst that can be used as a photocatalyst in the photocatalytic removal of organic substances from wastewater by compositing ZnO nanoparticles with MXene nanoparticles and to investigate the effects of operating parameters that have the potential to affect the efficiency in this process.

Method: This study was planned in two stages. In the first part, the synthesis of MXene nanostructures and then the in-situ synthesis of zinc oxide nanoparticles on this material. Then, the product material produced was extensively characterized. In the second part of the study, the usability of the synthesized MXene/ZnO photocatalyst as a photocatalyst in the photocatalytic degradation of tetracycline, a crucial pharmaceutical pollutant, was investigated. The effects of operational parameters such as temperature, catalyst dosage, pollutant concentration, pH, and irradiance on the process efficiency were also investigated.

Results: Within the scope of the study, MXene sheets were successfully produced from the MAX phase in the form of Ti_3AlC_2 . ZnO nanoparticles were successfully synthesized by in-situ hydrothermal synthesis on the produced MXene sheets, and the structural and morphological properties of the new catalyst were characterized. This material was then used as a photocatalyst for removing tetracycline from wastewater and was found to be highly effective. In these studies, it was observed that the pollutant in the solution was removed entirely, and the process was found to be fully compatible with the pseudo-first-order kinetic model in kinetic studies.

Conclusion: The results obtained from the study showed that ZnO nanoparticles could be synthesized in a more homogeneous structure in terms of shape and size when synthesized on MXene nanosheets by hydrothermal synthesis method. In the systematic experiments to optimize the operational parameters that affect the efficiency in the photocatalytic oxidation process, it was observed that parameters such as temperature, catalyst dosage, and pollutant concentration significantly affect the removal efficiency. In contrast, pH and light intensity have a relatively limited effect. It was evaluated that the produced composite exhibited a perfect photocatalytic activity for the photocatalytic removal of organic matter, but more extensive optimizations should be made in terms of both the synthesis process and the photocatalysis process in terms of scale-up and cost-effectiveness.

Keywords: ZincOxide (ZnO), MXene, Photocatalysis, Removal

February, 2025, 116 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	xiii
GİRİŞ	1
KURAMSAL TEMELLER	3
MXene Bileşikleri ve Genel Özellikleri	3
MXene'lerin üretim yöntemleri	6
$Ti_3C_2T_x$ türü MXene'lerin yapısı	8
$Ti_3C_2T_x$ 'in özellikleri	9
Organik Kirleticilerin Fotokatalitik Bozunmasında Mekanizma	11
MXene Temelli Kompozitlerin Fotokatalitik Özellikleri	12
MATERYAL ve METOD	18
Malzemelerin Hazırlanması	18
Sentez Çalışmaları	18
MAX fazından MXene levhaların üretimi	18
ZnO ve ZnO@MXene kompozitinin sentezi	18
Fotokataliz Deneyleri	19
Optimizasyon deneyleri	21
Fotokatalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliğinin araştırılması	22
Tetrasiklin konsantrasyonlarının ölçümü	22
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	24
MXene/ZnO Fotokatalizörünün Sentezi ve Karakterizasyonu	24
Fotokataliz Denemeleri	37
UV ışırma süresinin etkisi	38
Başlangıç pH Değerinin etkisi	43
Katalizör dozajının etkisi	52

Sıcaklığın etkisi	59
Başlangıç kirletici konsantrasyonu.....	66
Işık yoğunluğunun etkisi	75
Optimum şartların belirlenmesi	82
Kinetik analiz ve değerlendirmeler	84
Katalizörün stabilitesi ve tekrar kullanılabilirliği.....	86
SONUÇ ve ÖNERİLER	89
KAYNAKLAR.....	91
ÖZGEÇMİŞ.....	101



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Bazı MXene ve MXene Bazlı Kompozit Fotokatalizörler Kullanılarak Organik Boyalar ve Bazı Kimyasal Bileşikler İçin Gözlemlenen Fotodegradasyon Performansları.....	16
Tablo 2. Fotokataliz Deneylerinde İncelenen Parametreler ve Seviyeleri	21
Tablo 3. MAX Faz Örneğinin SEM-EDX Analizi İle Elde Edilen Elementel Bileşimi	27
Tablo 4. MXene Örneğinin SEM-EDX Analizi İle Elde Edilen Elementel Bileşimi	29
Tablo 5. ZnO Örneğinin SEM-EDX Analizi İle Elde Edilen Elementel Bileşimi	31
Tablo 6. Sentezlenen MXene/ZnO Nanokompozitinin SEM-EDX Analizi ile Belirlenen Kimyasal Birleşme Oranları	33
Tablo 7. Sentezlenen MXene/ZnO Örneğinin BET Yüzey Alanı Analizi ile Tanımlanan Yüzey Özellikleri.....	37
Tablo 8. Kinetik Çalışmalar Sonucunda Elde Edilen Verilerle Hesaplanan Kinetik Parametreler	84

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Bir fotokatalitik oksidasyon sürecinde katalizör iç yapısında ve yüzeyinde gerçekleşen olayların şematik bir gösterimi	12
Şekil 2. MXene@ZnO kompozitinin sentezi için tasarlanan sentez sürecinin şematik gösterimi.....	19
Şekil 3. Fotokataliz deneyleri için kullanılacak deney düzeneğinin şematik gösterimi	20
Şekil 4. Sentez süresince elde edilen ara ürünler ve son ürünlere ait X ışını kırınımı desenleri	25
Şekil 5. MAX fazına ait SEM görüntüleri	26
Şekil 6. MAX faz örneğinin SEM-EDX spektrumu	27
Şekil 7. Sentezlenen MXene fazına ait SEM görüntüleri	28
Şekil 8. Sentezlenen MXene örneğinin SEM-EDX spektrumu	29
Şekil 9. Hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen ZnO nanopartiküllerin SEM görüntüleri.....	30
Şekil 10. Sentezlenen ZnO örneği için elde edilen SEM-EDX spektrumu	31
Şekil 11. Hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen MXene/ZnO nanokompozitinin SEM görüntüleri	32
Şekil 12. Hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen MXene/ZnO nanokompozitinin SEM-EDX Spektrumu	33
Şekil 13. Sentezlenen MXene/ZnO nanokompozitinin TEM görüntüleri	34
Şekil 14. Sentezlenen MXene örneğinin 77K’de ölçülen N ₂ adsorbsiyon-desorpsiyon izotermi	35
Şekil 15. Sentezlenen MXene/ZnO örneğinin 77K’de ölçülen N ₂ adsorbsiyon-desorpsiyon izotermi	36
Şekil 16. Işıma süresinin etkisini incelemek amacıyla yapılan denemede zamana bağlı olarak ölçülen UV spektrumları	39
Şekil 17. Saf ZnO nanopartiküller ile yapılan denemede zamana bağlı olarak ölçülen UV spektrumları	40
Şekil 18. Kirlletici konsantrasyonunun ışıma süresine bağlı olarak değişimi.....	41
Şekil 19. Işıma süresinin etkisinin incelendiği denemenin yalancı birinci derece kinetik model ile uyumu	42

Şekil 20. MXene/ZnO nanokompozitler ve kirletici madde arasındaki olası etkileşimler ve mekanizmanın şematik gösterimi	43
Şekil 21. MXene/ZnO nanokompoziti ile yapılan denemelerde, pH 4 ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	45
Şekil 23. MXene/ZnO nanokompozit ile yapılan denemelerde, pH 6 ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	46
Şekil 24. MXene/ZnO nanokompozit ile yapılan denemelerde, pH 7 ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	46
Şekil 25. MXene/ZnO nanokompozit ile yapılan denemelerde, pH 8 ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	47
Şekil 26. MXene/ZnO nanokompozit ile yapılan denemelerde, pH 9 ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	47
Şekil 27. MXene/ZnO nanokompozit ile yapılan denemelerde, pH 10 ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	48
Şekil 28. MXene/ZnO nanokompozit ile yapılan denemelerde, pH 11 ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	48
Şekil 29. MXene/ZnO nanokompozit için pH 2-12 aralığında ölçülen zeta potansiyeli (mV) değerleri	49
Şekil 30. Farklı pH değerlerinde yapılan denemelerde çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimler	50
Şekil 31. Başlangıç pH değerinin etkisini incelemek amacıyla yapılan denemelerde gözlemlenen giderim verimlerinin pH değerine bağlı değişimleri	51
Şekil 32. Başlangıç pH değerinin etkisinin incelendiği denemelerde herbir pH değeri için yapılan denemelerin yalancı birinci derece kinetik model ile uyumu	52
Şekil 33. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 0,010 g/L katalizör konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	54
Şekil 34. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 0,025 g/L katalizör konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	55
Şekil 35. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 0,050 g/L katalizör konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	55

Şekil 36. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 0,1 g/L katalizör konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	56
Şekil 37. Farklı katalizör dozajları ile yapılan denemelerde, çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimler	57
Şekil 38. Farklı katalizör dozajları ile yapılan denemelerde herbir katalizör dozajı için gerçekleştirilen sürecin yalancı birinci derece kinetik model ile uyumu	58
Şekil 39. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 30°C'de yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	61
Şekil 40. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 40°C'de yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	61
Şekil 41. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 50°C'de yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	62
Şekil 42. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 60°C'de yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	62
Şekil 43. Farklı sıcaklıklarda yapılan denemelerde, çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimler	63
Şekil 44. Farklı sıcaklıkların etkisinin incelendiği denemelerde, her bir sıcaklık değeri için gerçekleştirilen sürecin yalancı birinci derece kinetik model ile uyumu	65
Şekil 45. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 10 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	69
Şekil 46. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 20 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	69
Şekil 47. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 30 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	70
Şekil 48. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 40 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	70
Şekil 49. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 50 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	71

Şekil 50. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 100 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	71
Şekil 51. Farklı kirletici konsantrasyonları ile yapılan denemelerde, çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimler	72
Şekil 52. Farklı kirletici konsantrasyonlarının etkisinin incelendiği denemelerde, her bir sıcaklık değeri için gerçekleştirilen sürecin yalancı birinci derece kinetik model ile uyumu	74
Şekil 53. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ışık yoğunluğu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri.....	77
Şekil 54. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 8800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ışık yoğunluğu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri.....	78
Şekil 55. Farklı ışık yoğunlukları ile yapılan denemelerde, çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimler	79
Şekil 56. Farklı ışık yoğunluklarının etkisinin incelendiği denemelerde, her bir ışık yoğunluğu değeri için gerçekleştirilen sürecin yalancı birinci derece kinetik model ile uyumu	81
Şekil 57. MXene/ZnO fotokatalizörü ile optimum şartlarda yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri	82
Şekil 58. Optimum şartlarda yapılan denemede, zamana bağlı olarak çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimler	83
Şekil 59. Optimum şartlarda yapılan denemede, elde edilen verilerin yalancı birinci derece kinetik model ile uyumu.....	83
Şekil 60. MXene/ZnO fotokatalizörü için döngülerde gerçekleştirilen yeniden kullanılabilirlik deneylerinden elde edilen deneysel veriler	88

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

AB80	:	Acid Blue 80
BET	:	Brunauer-Emmet-Teller Teorisi
CIP	:	Ciprofloxacin
EDS/ED	:	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopi
MB	:	Methylene Blue
MO	:	Methyl Orange
RhB	:	Rhodamine B
SCP	:	Sulfachloropyridazine
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
SFE	:	Sulfadimidine
TC	:	Tetracycline
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV-Vis	:	Ultraviyole görünür bölge
XRD	:	X ışını kırınımı

GİRİŞ

Yaşadığımız ekosistemin güvenliği ve dengesi, insanlığın refahı ve geleceği için temel bir öneme sahiptir. Ancak, günümüzde artan çevre kirliliği ekosistem üzerinde ciddi hasarlara yol açmakta ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Özellikle çeşitli endüstrilerden gelen, herhangi bir arıtma işlemine tabi tutulmadan doğrudan alıcı ortamlara bırakılan organik kirletici yoğun atıksular, çevreyi kirleten başlıca unsurlar arasındadır. Bu tür maddelerin su kaynaklarına karışması, suyun kalitesini ciddi şekilde düşürmekte ve çoğu zaman kullanılamaz hale getirmektedir. Bu organik kirleticiler arasında en dikkat çekenlerden biri, endokrin bozucular olarak bilinen kimyasal maddelerdir.

Endokrin bozucular, canlılarla temas ettiklerinde hormonal sistemlerin işleyişini etkileyerek hem temas eden bireylerde hem de gelecek nesillerde sağlık sorunlarına neden olabilen toksik maddelerdir. Bu maddeler, doğal hormonların sentezi, taşınması, metabolizması ve biyolojik aktiviteleri üzerinde olumsuz etkiler yaratabilmektedir. Endokrin bozucuların etkileri özellikle steroid ve protein yapısındaki hormonlar üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bu maddelere maruz kalınması, ileri yaşlarda ciddi hastalıklara yol açabilmekte ve genetik sorunların sonraki nesillere aktarılma riskini ortaya çıkarmaktadır. Günümüzde bu zararlı maddeler, genellikle ilaçlardan evsel ve endüstriyel atık sulara karışarak hem insan hem de çevre sağlığı için ciddi tehdit oluşturmaktadır. Dolayısıyla, bu maddelerin herhangi bir maruziyete imkân vermeden sulardan uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır.

Son yıllarda, fotokatalitik oksidasyon, atıksulardaki organik kirleticilerin arıtılmasında etkili bir ileri oksidasyon yöntemi olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntem, organik kirleticilerin herhangi bir ikincil atık oluşturmadan, temel bileşenler olan CO₂ ve H₂O'ya kadar ayrıştırılmasını mümkün kılmaktadır. Fotokatalitik oksidasyon, çevre dostu, etkili, düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir su arıtma teknolojisi olarak umut vadetmektedir. Bu yöntemin başarısını etkileyen en önemli unsurlardan biri, kullanılan fotokatalizör malzemenin türü ve özellikleridir. Günümüzde yapılan çalışmalar, düşük maliyetli, toksik olmayan, biyolojik olarak uyumlu, tekrar kullanılabilir ve çevreye zarar vermeden üretilebilen yeni fotokatalizörlerin geliştirilmesine odaklanmaktadır. Ayrıca, kirleticilerle fotokatalizörler arasındaki etkileşimi artırmaya yönelik araştırmalar da büyük önem taşımaktadır.

Fotokatalizörlerin etkinliğini arttırmak için karbon nanotüpler, grafen ve grafen oksit gibi nanomalzemelerle kompozit yapılar oluşturulmaktadır. Bu materyallerin kullanımı, katalizörlerin yüzey alanını artırarak, kirleticilerle olan etkileşimlerini güçlendirmektedir.

Ayrıca, fotokatalitik süreçlerde çalışma parametrelerinin, örneğin katalizör miktarı, kirletici konsantrasyonu, pH, ışık yoğunluğu ve sıcaklık gibi faktörlerin optimize edilmesi de sürecin verimliliğini artırmada önemli rol oynamaktadır.

ZnO/MXene kompozit fotokatalizörler, ZnO'nun saf haline kıyasla çok daha yüksek bir fotokatalitik etkinlik sunma potansiyeline sahip olduğu düşünülmektedir. ZnO, güçlü oksidasyon yeteneği, toksik olmaması ve düşük maliyeti ile yaygın olarak kullanılan bir fotokatalizördür. UV ışığı altında etkili olan ZnO, MXene ile birleştirildiğinde, yük ayrımı ve transferini geliştiren heteroeklem yapılar oluşturabilmektedir. MXene'ler, geniş yüzey alanı, yüksek elektriksel iletkenlik ve hidrofiliklik gibi özellikleriyle katalizörlerin performansını artırmaktadır. Bu kombinasyon, elektron-delik çiftlerinin rekombinasyon oranlarını azaltarak fotokatalitik verimliliği önemli ölçüde artırmaktadır.

ZnO nanopartiküller, UV ışığını absorbe edebilme yeteneğine sahiptir. Ancak, MXene ile birleştirildiklerinde absorpsiyon spektrumu görünür ışık aralığına genişletilmekte ve bu da doğal güneş ışığı altında daha etkili bir performans sağlamaktadır. Bu özellik, ZnO/MXene kompozitlerinin atıksulardaki boyalar, farmasötikler ve pestisitler gibi organik kirleticileri etkili bir şekilde ayrıştırmasını mümkün kılmaktadır. Ayrıca, bakteri ve virüsleri yok ederek suyu dezenfekte etme yeteneği ortaya koymaktadır. Hem ZnO hem de MXene'ler kimyasal kararlılık sergileyerek kompozitin dayanıklılığını artırmakta ve uzun süre performansını korumasını sağlamaktadırlar. ZnO/MXene kompozitlerinin maliyeti, gelecekte üretim yöntemlerindeki gelişmeler ve artan taleplerle daha erişilebilir hale gelebilir. Bununla birlikte, bu malzemelerin uzun süre UV ışığına maruz kaldığında kararlılığının korunması, maksimum verimlilik için sentez yöntemlerinin ve çalışma koşullarının optimize edilmesi gerekmektedir. Ayrıca, MXene'lerin çevresel etkilerinin ve kirleticilerin bozunmasıyla oluşan yeni ürünlerin incelenmesi önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, ZnO/MXene kompozit fotokatalizörlerin geliştirilmesi ve organik kirleticilerin fotokatalitik oksidasyonla giderilmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında, kimyasal aşındırma yöntemiyle MXene malzemeleri sentezlenmiş ve bu malzemeler üzerinde hidrotermal yöntemle ZnO nanoparçacıklar üretilmiştir. Elde edilen kompozit malzeme, yüksek yüzey alanı ve güçlü katalitik performansı ile dikkat çekmektedir. İkinci aşamada, bu kompozit malzeme, çeşitli organik kirleticilerin giderimi için kullanılmış ve çalışma parametrelerinin süreç verimliliği üzerindeki etkileri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.

KURAMSAL TEMELLER

MXene Bileşikleri ve Genel Özellikleri

MXene iki boyutlu malzemelerin bir sınıfıdır. Genel olarak geçiş metali karbür veya nitrürlerin den oluşmaktadırlar. Bu malzemeler, sıra dışı yüzey özellikleri sayesinde dolay kimyasal katalizör teknolojilerinden, enerji depolama uygulamalarına kadar geniş bir kullanım alanı bulmaktadırlar. Son dönemlerde özellikle Çevresel iyileştirme uygulamalarında fotokatalizör ya da fotokatalizör desteği olarak da yaygın bir kullanım alanı bulmaktadırlar. Fotokatalizde, MXene temelli malzemeler atıksularda bulunan birçok farklı türden kirletici için bol miktarda yüzey fonksiyonel grupları içeren yüzeyler sağlayarak yüksek verimli fotokimyasal reaksiyonları mümkün kılmaktadırlar. Bu nedenle, son zamanlarda MXene'lerin fotokatalitik özellikleri üzerine de çok sayıda teorik ve deneysel çalışmalar yapılmaktadır. MXene yapılarının diğer kullanım alanlarının yanında atıksu arıtımında da kullanılabilme potansiyelini ortaya koyma üzerine yapılan çalışmalar, bu malzemelerin bu alanlarda da oldukça yüksek bir performans sergileyebildiklerini de göstermektedir.

2004 yılında grafenin iki boyutlu (2D) yeni bir malzeme olarak ilk kez keşfedildiğinden günümüze kadar geçen süreçte, 2D malzemeler, olağanüstü fotoelektronik ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle araştırmacılar tarafından büyük bir ilgi görmektedir (Fang *et al.* 2019; He *et al.* 2018; Kuang *et al.* 2020; Li *et al.* 2018; Li *et al.* 2016). Grafen esaslı malzemeler günümüze kadar, fotokataliz prosesleri (He *et al.* 2020; He *et al.* 2018; Low *et al.* 2015), elektrokataliz prosesleri (Huang, Zou, Chen, & Wang, 2019; Kuang, He, Zou, Yu, & Fan, 2019; Yan *et al.* 2018), lityum iyon pillerin tasarımı (Hu *et al.* 2020; Zhang *et al.* 2019), süper kapasitörler uygulamaları (Han *et al.* 2019) ve çeşitli elektrikli cihazların tasarımı (Zhang *et al.* 2019) gibi çok farklı alanlarda geniş çapta çalışmalar yapılmıştır. İki boyutlu bir malzeme olarak, grafenin erken dönemde keşfini müteakiben birçok uygulamada başarılı bir şekilde kullanılması, 2D malzemelere olan ilginin artmasına neden olmuş ve bu ilgi neticesinde, geçiş metali dikalkojenitler (TMD'ler) (Kuang *et al.* 2017; Li *et al.* 2018; Lu *et al.* 2016; Zhang *et al.* 2019), grafit karbon nitrür ($g-C_3N_4$) (Fu *et al.* 2018; Zhu *et al.* 2017) ve siyah fosfor gibi çeşitli 2D malzemelerin ortaya çıkmasına ve hızlı bir şekilde gelişmesine neden olmaktadır (He *et al.* 2020; Xue, Zhang *et al.* 2017; Zhang *et al.* 2020).

Grafende de olduğu gibi, mükemmel elektriksel iletkenlik tüm bu malzemeler için ortak bir özelliktir. Elektronlar malzemelerin yapısında bulunan ultra ince 2D bölgede

hapsedilmektedir. Bu özellik sayesinde, 2D malzemeler fotokataliz proseslerinde fotojenere yük taşıyıcıların ayrılmasını kolaylaştırarak verimi arttırmada önemli bir potansiyele sahiptirler. Dahası, 2D materyaller genellikle oldukça büyük yüzey alanlarına sahiptirler. Bu sayede, katalizörlerin etki alanlarının genişletilebilmesini sağlamak üzere bir substrat görevi üstlenirken aynı zamanda katalizörlerin topaklanmasını da önlemektedirler. 2011'de yeni bir 2D malzeme sınıfı olarak ortaya çıkan, MXene'lerin fotokatalitik prosesler üzerindeki pozitif etkileri henüz keşfedilmeye başlandı ve başlandığı günden bu yana yavaş yavaş dikkatleri üzerine toplayan bir fotokatalitik malzeme haline gelmiştir (Cheng *et al.* 2019; Fang *et al.* 2020; Xu *et al.* 2019; Zhang *et al.* 2017).

Fotokataliz, 20. yüzyılda geliştirilen ve son dönemlerde çevresel iyileştirme süreçlerinde yaygın olarak kullanılmakta olan çevre dostu bir teknolojidir. Bu yöntemin temeli madde ve ışık arasındaki etkileşimlere dayanmaktadır. Bir ışık kaynağından yayılan ışık bazı yarı iletken malzemeler tarafından absorblanır ve absorblanan ışık malzemenin içyapısında bazı değişikliklere sebep olmaktadır. Madde ışık etkileşimi malzemenin değerlik (valans) bandında (VB) bulunan elektronların (e^-) iletim bandına (CB) doğru uyarılmasına ve hareketlenmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla, ilk konumda ayrılan elektronun yerinde delikler (h^+) olarak anılan pozitif yüklü bir yük taşıyıcı oluşmaktadır. Güçlü bir indirgenebilirliğe sahip olan bu serbest elektronlar ve delikler malzeme yüzeyine ulaştıklarında reaktif oksijen türleri olarak anılan ara ürünlerin oluşumunu sağlamaktadırlar. Bu ara ürünler, ortamda bulunan kirletici molekülleri ile reaksiyona girerek bu malzemelerin etkin bir şekilde bozunmasına neden olmaktadır.

Bu süreçler, normal yöntemlerin kullanışlı olmadığı veya çok maliyetli olduğu bazı durumlarda çok önemli avantajlar sağlayabilmektedirler. Fotokataliz süreçleri, günümüzde temiz enerji, çevresel iyileştirme ve diğer birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Son dönemlerde bu alanda yapılan araştırmalar, yeni fotokatalizörlerin geliştirilmesi ve reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasına yönelmektedir. Fotokataliz süreçleri her ne kadar yaygın olarak çevresel iyileştirme uygulamalarında kullanılıyor olsa da, bu süreçlerin hidrojen evrim reaksiyonu (HER) ve CO_2 indirgeme reaksiyonu gibi uygulamalarda da yaygın kullanıldığı bilinmektedir. Fakat bunlara ek olarak fotokatalitik nanomalzemeler çok sayıda potansiyel uygulama alanına sahiptir. Parçacık boyutları belirli bir eşik değerin altına indiğinde, elektronik enerji seviyeleri Fermi seviyesinden ayrık seviyelere dönüşür ve enerji aralığı genişlemektedir. Bu durum, yarı iletkenlerin foton uyarımına karşı daha duyarlı hale gelmesini sağlamak ve bu durum malzemelerin fotokatalitik aktivitelerinin artmasına neden olmaktadır.

Nanomalzemeler, yapısal ölççeklerinin boyutlarına ve morfolojik özelliklerine göre dört farklı kategoride incelenebilmektedirler. Bu sınıflandırma (1) sıfır boyutlu malzemeler (2) bir boyutlu nanomalzemeler (3) iki boyutlu nanomalzemeler (4) üç boyutlu nanomalzemeler şeklinde yapılmaktadır. İki boyutlu nanomalzemeler genellikle katmanlı nanomalzemeleri nitelerken, üç boyutlu nanomalzemeler, bir veya daha fazla sıfır boyutlu, bir boyutlu veya iki boyutlu nanomalzemelerin bir araya getirilmesiyle oluşturulan kompozit yapıları nitelemek için kullanılmaktadır.

İki boyutlu nanomalzemeler, üç boyutlu malzemelere kıyasla yüzeylerinde önemli değişiklikler gösteren farklı elektron enerji seviyelerine sahiptir. Bunun başlıca nedeni, bu malzemelerin kalınlıklarının büyük ölçüde azalmasıdır. İncelikleri sayesinde, optik ve elektronik özelliklerinde benzersiz davranışlar sergileyebilirler. Bu özellikler, iki boyutlu nanomalzemeleri özellikle kataliz teknolojisi açısından oldukça ilgi çekici hale getirmektedir. (Feng, Hu, and Hu 2011; S. Zhang *et al.* 2018).

MXenler iki boyutlu nanomalzemeler ailesinin en yeni üyesidir ve $M_{n+1}X_nT_x$ genel formülü ile temsil edilmektedirler. Bu formülde, X genellikle bir geçiş metali elementini, M azot veya karbon elementlerini nitelerken ve T ise fonksiyonel grupları temsil etmektedir. MXenler tipik olarak birkaç atomik katman kalınlığında olabilen geçiş metal karbürleri, nitrürler veya karbürlerden oluşan bir ileri malzeme sınıfıdır. MXene sınıfı malzemelerin, yüzeylerinde bol miktarda hidroksi grupların veya oksijen türlerinin bulunduğu bilinmektedir. Bu grupların varlığı MXene'lere sıradışı bir iletkenlik yeteneği kazandırmaktadır. Ayrıca, MXene türü malzemeler geleneksel malzemelere göre, iyonların hareket etmesi için daha fazla kanal sağlamaktadırlar. Bu durum da bu malzemelerin iletkenlik özelliklerinin artmasına katkı sağlamaktadır (Naguib *et al.* 2011).

Birçok farklı türde üretilen MXene sınıfı malzemeler arasında en yaygın kullanılan türü $Ti_3C_2T_x$ ' dir. Bu malzeme aynı zamanda ilk keşfedilen MXene türü olup fotokataliz uygulamalarında en yaygın kullanılmakta olan MXene bileşimidir. Bu malzeme, ilk olarak MAX faz olarak anılan MXene sentezi için öncü reaktif olan Ti_3AlC_2 'nin yapısında bulunan Al tabakasının hidroflorik asit ile seçimli olarak aşındırılmasıyla elde edilmiştir (Chaudhari *et al.* 2017; Huang *et al.* 2018; Y. Zhang *et al.* 2018).

MXene'ler, organik kirleticilerin fotokatalitik bozunmasını hedefleyen uygulamalarda umut verici bir fotokatalizör ve fototakatalizör desteği olarak büyük ilgi görmektedir. MXene'ler, düzgün düzlemsel yapısı, oldukça güçlü elektriksel iletkenliği, yüzeylerinde bulunabilen etkili fonksiyonel grupların fazlalığı ve çok sayıda türevlerinin üretilabiliyor olması gibi birçok benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliğe sahip olabilmektedirler. Bu özellikler

bu malzemeleri özellikle katalizör ya da katalizör desteği olarak kullanım için mükemmel bir aday haline dönüştürmektedir.

Ayrıca, bu özellikler MXene bazlı fotokatalizörlerin diğer fotokatalizörlere kıyasla mükemmel fotodegradasyon performansı sağlarken aynı zamanda bu malzemelerin uzun süreli uzun kararlılıklarına da önemli bir katkı sağlamaktadırlar. MXene'lerin diğer malzemelerle bir araya getirilmesiyle oluşturulan MXene bazlı kompozitler, yüzeylerinde bulunan bol aktif bölgeleri ve gözenekli yapıları sayesinde daha da iyi fotodegradasyon aktivitesi sergileyebilmektedirler.

MXene'lerin üretim yöntemleri

MXenler, genel olarak geçiş elementleri ile nitrojen veya karbon elementleri arasında kovalent bağların olduğu iki boyutlu bir nanomalzeme türüdür. MXene türü malzemeler çoklu katmanlı bir yapıya sahip olup bu katmanlar birbirlerine hidrojen bağlarıyla bağlıdır. MXene bazlı fotokatalizörlerin gelişmiş fotodegradasyon performanslarına katkı sağlayan önemli bir faktör ise yüzeylerinde aktif fonksiyonel gruplara sahip olmalarıdır. Bu fonksiyonel gruplar fotokatalitik süreçte önemli bir rol oynamakta ve bu sayede katalizörün genel verimliliğine katkıda bulunmaktadır. MXene'lerin yüzeylerinde bulunan yüzey aktif grupların sentez yöntemi ve sentez sürecinde kullanılan öncü reaktiflerle önemli bir ilişkisi olduğu bilinmektedir. MXene'lerin hem doğal haliyle hem de diğer malzemelerle kompozit olarak hazırlanmasına yönelik fiziksel ve kimyasal sentez yöntemleri bulunmaktadır. MXene bazlı fotokatalizörlerin özelliklerini belirli gereksinimleri karşılayacak şekilde ayarlayabilmek için sentez sürecinin tasarımı ve kullanılacak öncü kimyasalların belirlenmesi oldukça önemlidir. Dolayısıyla, hâlihazırda uygulanmakta olan sentez yöntemlerini optimize etmek ya da etkili, verimli ve çevre dostu yeni yöntemler geliştirmek ve böylece fotokatalitik süreçler açısından daha verimli katalizörler geliştirmek ve MXene bazlı fotokatalizörlerin pratik uygulamalarda kullanılabilirliklerini arttırmak için daha fazla bilimsel araştırma yapılması gerekmektedir. Böylece, çevresel kaygıları gidermek ve organik bileşiklerin bozunmasını iyileştirmek için büyük umutlar vadeden birçok etkili ve yeni yöntem ya da malzemeler geliştirilebilmesi mümkün olabilecektir.

MXene türü malzemeler ilk kez 2011 yılında keşfedilmişlerdir ve ilk keşfedilen ve dolayısıyla da en yaygın kullanılan örnekleri $Ti_3C_2T_x$ türü MXene bileşikleridir. Günümüze kadar geçen sürede M_2X , M_3X_2 ve M_4X_3 türleri başta olmak üzere yirmiden fazla MXene türü malzeme üretilmiştir. İlk geliştirilen örnekleri benzersiz moleküler yapıları, kimyasal kararlılıkları, gelişmiş iletkenlikleri ve diğer sıradışı özellikleri nedeniyle, genellikle enerji depolama uygulamalarında yaygın olarak kullanılmışlardır. MXenlerin hazırlanmasında,

aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya olmak üzere iki yaklaşım uygulanabilmektedir. Günümüzde, yapılan uygulamalar incelendiğinde, yukarıdan aşağıya yaklaşımını temel alan seçimli kimyasal aşındırma yönteminin en yaygın uygulanan yöntem olduğu görülmektedir (Anasori, Lukatskaya, and Gogotsi 2017; Zhang *et al.* 2021).

Bu çalışmada, sentez için öncü madde olarak MAX faz olarak bilinen bir kimyasal madde grubu kullanılmaktadır (Deng *et al.* 2020; Halim *et al.* 2014). MAX ifadesinde genellikle M, Ti ve Nb gibi erken geçiş metal elementlerini; A, Al veya Si katmanını ve X ise, C veya N elementlerini temsil etmektedir. Bu yapıda, M esas olarak A'ya bağlı atomlar arasındaki metalik katmanı oluşturmaktadır. MAX fazın kimyasal özellikleri büyük ölçüde yapısında bulunan A ile temsil edilen madde tarafından belirlenmektedir. En yaygın kullanılan MXene türü olan $Ti_3C_2T_x$ türü malzemenin üretimi için kullanılan MAX fazının formülü Ti_3AlC_2 şeklindedir. Burada alüminyum aşındırmak için belirli konsantrasyonlarda hidroflorik asit veya LiF/HCl karışımları kullanılmakta olup, işlem sonunda, titanyum ve karbon katmanları içindeki üçlü karbürler birbirine daha yakın hale gelmektedir (Hu *et al.* 2020). Bu işlemde, temelde MAX fazın yapısında bulunan Al katmanının kademeli olarak aşındırılmasına dayanmaktadır. Tek kademede ya da çoklu kademeler halinde gerçekleştirilebilen bu işlem sonucunda daha büyük bir karbon-titanyum ara katman aralığı oluşturulması mümkün olabilmektedir. Bu işlemin ardından Ti_3AlC_x formunda yapraksı yapılar elde etmek için güçlü bir ultrasonik sonikasyon gibi mekanik işlemlerin uygulanması gerekmektedir. Bununla birlikte, aşındırma için kimyasal interkalasyon kullanıldığında, işlem sonucu açığa çıkan bazı organik moleküller yüzeyde oluşan aktif bölgeleri işgal edebilmektedir. Bu durum, üretilen malzemelerin fotokatalitik reaksiyonlar için kullanılabilirliğini sınırlandırma potansiyeline sahiptirler (Li *et al.* 2021b).

HF ile gerçekleştirilen kimyasal aşındırma işlemi nispeten yavaş bir süreçtir. Bu süreçte, Al katmanları kademeli olarak yapıdan uzaklaşırken, Ti-C iskelet katmanları güçlü iyonik bağları sayesinde bu işlemde zarar görmemektedirler (Ghidiu *et al.* 2015). Kimyasal aşındırma sürecinde, ortamda bulunan -OH ve bazı H_2O molekülleri gibi serbest gruplar Ti-C iskelet yapısına girmekte ve burada hidrojen bağlarıyla iskelete bağlanmaktadır. Böylece ortaya çıkan $Ti_3C_2T_x$ 'in katmanları arasındaki boşluk önemli ölçüde genişlemektedir. Bu durum üretilen malzemenin katmanları arasına nispeten büyük yarıçaplı iyonların girebilmesini mümkün hale getirmektedir (Lukatskaya *et al.* 2013). İyon interkalasyon yöntemi $Ti_3C_2T_x$ katmanları arasında bir çalışma alanı sağlamaktadır. Katmanlar arası boşlukta bulunan -OH gruplarının ve H_2O moleküllerinin sayısı, üretilen $Ti_3C_2T_x$ 'in elektrik iletkenliği kapasitesini belirleyen temel parametrelerden birisidir.

Hidroflorik asitle doğrudan dağlama yoluyla elde edilen $Ti_3C_2T_x$ ürününün, HF'in yerinde sentezini temel alan LiF/HCl karışımı ile dağlama yoluyla elde edilen $Ti_3C_2T_x$ 'ten farklı bir morfolojiye sahip olabildiği bilinmektedir. Ayrıca, NMR spektroskopisi hidroflorik asitle dağlanan $Ti_3C_2T_x$ yüzeyinde daha fazla sayıda -OH ve -F fonksiyonel grupları bulunduğunu ortaya çıkarırken, LiF/HCl ile dağlama ile üretimde ağırlıklı olarak -O fonksiyonel gruplarına sahip bir malzeme ortaya çıktığını göstermektedir (Li *et al.* 2021b).

$Ti_3C_2T_x$ türü MXene'lerin yapısı

$Ti_3C_2T_x$ türü MXene'lerin yapısı katman içi iskelet bölgesi, katmanlar arası bölge ve yüzey sonlandırma grupları olarak tanımlana üç ana bölümden oluşmaktadır. Katman içi iskelet bölgesi, malzemenin temel yapısını oluşturan kısımdır. Bu bölgede, titanyum (Ti) ve karbon (C) atomları dönüşümlü olarak dizilerek iyonik bağlar oluşturmaktadır. Bu düzenleme, tüm yapının sağlam bir iskelet üzerine inşa edilmesini sağlamaktadır. Katmanlar arası bölgede ise katmanlar arasındaki etkileşimin yüzeydeki O veya F atomları arasındaki hidrojen bağı ve bu atomlar arasındaki Van Der Waals kuvvetleri aracılığıyla kurulduğu tespit edilmiştir (Li *et al.* 2021). Katmanlar arasındaki bağlantıyı sağlayan hidrojen bağlarının gücü yüzeyde bulunan OH gruplarının sayısına ve yapı üzerinde homojen dağılmış olmasına bağlıdır. Katmanlar arasında su olduğunda hidrojen bağına da katılabilir. Ayrıca, $Ti_3C_2T_x$ ana yapısının yüzeyinde OH iyonlarına ek olarak -O, -OH ve -F gibi yüzey gruplarının da bulunabildikleri bilinmektedir. Terminal gruplar olarak da anılan bu gruplar malzeme yüzeyinde rastgele dağılmış halde bulunabilmektedirler. Söz konusu gruplar doğrudan MXene türü malzemenin açıkta kalan yüzeylerine bağlanmaktadır (Karlsson *et al.* 2015; Magne *et al.* 2016).

$Ti_3C_2T_x$ 'in temel özellikleri büyük ölçüde yüzey özellikleri ve yapılarında bulunan yüzey grupları tarafından belirlenmektedir. MXene'lerin yüzey grupları elektron enerji kaybı spektroskopisi ile donatılmış geçirimli elektron mikroskobu (TEM-EELS), nötron saçılımı spektroskopisi ve NMR gibi ileri analitik yöntemlerle analiz edilebilmektedir. Daha önce yapılmış olan çalışmalarda, $Ti_3C_2T_x$ 'in yüzey fonksiyonel gruplarının genellikle -O, -OH ve -F gruplarından oluştuğu ve bu yapıların malzeme yüzeyinde rastgele dağılmış halde olduğunu ve hepsinin doğrudan açıkta kalan MXene düzleminin yüzeyine bağlandığı bildirilmektedir (Harris *et al.* 2015; Hope *et al.* 2016; Wang *et al.* 2016). Bunlara ek olarak, katmanlar arasında -OH fonksiyonel gruplarının bulunduğunu dorulayan çalışmalar da bulunmaktadır. MXene'lerin özelliklerini belirleyen temel katmanlar arasındaki katyonların varlığı, MXene tabakalarının birbirlerine göre kolayca kaymasına neden olarak jeolojik özelliklerini değiştirmekte ve kil gibi benzeri özellikler sergilemelerine neden olmaktadır (Li *et al.* 2021).

Ti₃C₂T_x'in özellikleri

Ti₃C₂T_x türü MXeneler'in yapısı onların elektrik depolama ya da katalizör uygulamalarındaki performanslarını belirleyen temel unsurdur. MXene'ler katmanları arasında geniş bir aralığa sahip olduklarından iyonlar katmanlar arasında serbestçe ve yüksek hızda hareket edebilmeleri ve yüzeylerindeki hidroksil veya terminal oksijen gruplarının varlığı bu malzemelere mükemmel bir iletkenlik özelliği kazandırmaktadır. Her iki faktör de bu MXene malzemelerinin elektrik depolama uygulamalarında kullanımı için kritik bir öneme sahiptir (Eames and Islam 2014; Er *et al.* 2014; Hu *et al.* 2013; Pan 2016; Tang, Zhou, and Shen 2012; Xie *et al.* 2014).

MXene'lerin fotokatalitik süreçlerde kullanımlarında yüksek verimli katalizörler elde edebilmek için bazı bilinen fotokatalizörlerle heteroeklem yapıları oluşturmak önemli faydalar sağlayabilmektedir. Bu amaçla, -O, -F ve -OH gibi çeşitli yüzey gruplarının varlığı MXene üzerinde bu fotokatalizörlerin bağlanabilmesi için bol miktarda aktif bölgeler sağlamaktadır (Zhao *et al.* 2015). Dahası MXene türü malzemeler üzerinde bulunan aktif bölgeler sadece buralarla sınırlı olmayıp yapı üzerinde bulunan çok sayıdaki metal yüzeylerin de çeşitli yüzey reaksiyonları için aktif bölgeler olarak kullanılabilirdikleri bilinmektedir.

MXene malzemelerin yüzeylerinin kimyasal kompozisyonu, bu malzemelerin fiziksel özelliklerinin üzerinde de doğrudan ve büyük bir etkiye sahip olabilmektedir. Örneğin, yüzeydeki -F grubu -O grubu ile değiştirildiğinde elektrokimyasal performansların arttığı bilinmektedir. Ayrıca N₂, Ar veya diğer inert gazlardan oluşan bir atmosfer altında yüzeyindeki -F gruplarının sayısı azalır ve bu durum yine bu malzemelerin elektrik kapasitesinde önemli bir artışa neden olmaktadır.

Fotokatalizör uygulamalarında Ti₃C₂T_x türü MXene'lerin 300 nm ile 500 nm arasında mükemmel bir ışık Emilimi sağladıkları rapor edilmektedir (Guo *et al.* 2016). Son zamanlarda bazı araştırmacılar Emilimin yakın kızılötesi (NIR) bölgeye kadar genişletilebileceğini iddia etmektedirler (Zhao *et al.* 2015). Bu özellikler bu malzemeleri mükemmel fototermal ko-katalizörlere dönüştürmektedir.

Dahası, MXenler bulundukları ortam havasında bulunan oksijenle dahi oksitlenebilen bir yapıya sahiptirler. Bu onları kimyasal açıdan kararsız bir malzemeye dönüştürebilmektedir. Ti₃C₂T_x, karbondioksit, hava veya diğer atmosferlerde ısıtıldıklarında hızla oksitlenebilmekte ve hatta yüzey gruplarının tümü -O olduğunda Ti₃C₂O₂ yapısına dönüşerek metalik özellikler sergileyebilmektedirler (Gao, O'Mullane, and Du 2017; Ran *et al.* 2017). Herhangi bir şekilde oksidasyona maruz kalan MXene'ler oksitlenmiş MXene olarak adlandırılmakta ve MO ile sembolize edilmektedirler (Naguib *et al.* 2014).

MXene'lerin mükemmel yapısal özellikleri sayesinde fotokatalitik sistemlerde eş-katalizör, katalizör desteği olarak kullanıldığı veya fotokatalitik reaksiyon sistemlerine doğrudan dâhil olduğu birçok çalışma bulunmaktadır. Fotokatalitik süreçlerde, yarı iletken malzemelerle fotokatalitik bozunmanın temel prensibi, ışığın foton tanecikleri sayesinde malzemenin uyarılması sonucu deliklerin oluşumuna dayanmaktadır (Dong *et al.* 2015; Guo *et al.* 2012; Hoffmann *et al.* 1995; Xi and Ye 2010). Bunlar sulu çözeltide çözünmüş halde bulunan oksijeni süperoksit radikalleri ($\bullet\text{O}_2^-$), single oksijen ($\bullet\text{O}$) ve hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) gibi etkili reaktif oksijen türlerine dönüştürebilmektedir. Ortaya çıkan bu reaktif türler doğrudan organik kirletici maddeyi oksitleyebilmektedirler ve bu süreç organik maddenin mineralize olmasıyla (degradasyon) sonuçlanmaktadır (Adormaa, Darkwah, and Ao 2018; Augugliaro *et al.* 2012; Nosaka and Nosaka 2017). Özellikle Ti_3C_2 türü MXene'ler, organik kirleticilerin adsorpsiyonunu kolaylaştıran çok sayıda yüzey grubuna ve aktif bölgeye sahiptir. Buna göre Ti_3C_2 bir fotoaktif bozunma katalizörü ya da katalizör desteği olarak özellikle yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır.

Yüksek sıcaklık koşulları altında Ti_3C_2 iskelet katmanındaki titanyum, oksijenle reaksiyona girerek TiO_2 'ye oksitlenirken, karbon hala grafen benzeri bir katman şeklinde bulunmaktadır. Bu durum yüksek sıcaklık koşulları altında Ti_3C_2 türü MXene'lerin yapısında önemli değişimlerin olmasına ve grafen benzeri katman içinde sabitlenmiş amorf TiO_2 'den oluşan bir yapıya dönüşebilmektedir. Wu ve arkadaşları, bu yöntemle sentezledikleri malzemenin mükemmel bir fotokatalitik bozunma performansı sergilediğini rapor etmişlerdir (Wu *et al.* 2020).

Sonuç olarak, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ katalizör desteği olarak fotokatalizörlerle birlikte kullanıldığı süreçlerde, fotokatalitik bozunmaya sağladığı katkılar onun üç özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bu üç özellik şu şekilde özetlenebilmektedir;

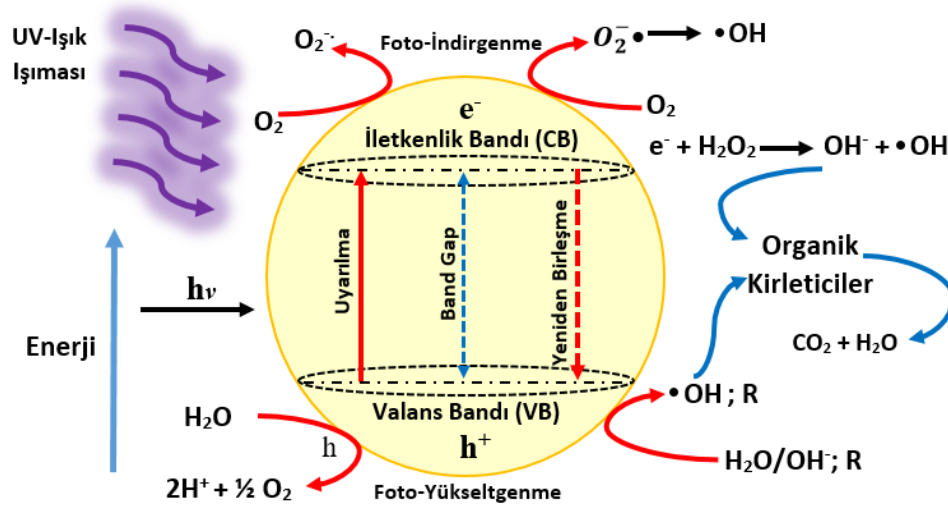
- a) Sıvı-katı faz reaksiyonunda sahip olduğu hidrofiliklik sayesinde kirleticiler ve fotokatalizörler arasındaki adsorpsiyonu veya teması kolaylaştırırlar;
- b) Yüksek verimli elektron transferi sayesinde bolca delik (h^+) oluşmasını kolaylaştırırlar;
- c) Ti_3C_2 yüzeyinde açığa çıkan Ti bölgeleri sayesinde ortamdaki moleküler oksijeni aktive etme reaksiyonu gibi çoklu elektron indirgeme reaksiyonlarını gerçekleştirebilecek güçlü bir redoks reaktivitesine sahiptirler.

Organik Kirleticilerin Fotokatalitik Bozunmasında Mekanizma

Fotokatalitik bozunma (degradasyon) prosesleri, organik bileşiklerin etkili ve verimli bir şekilde giderimi için etkinliği birçok kez kanıtlanmış bir ileri oksidasyon tekniğidir. Çünkü bu proste katalizör olarak kullanılan yarı iletkenler genellikle ucuz ve kolay bulunabilirken aynı zamanda çok çeşitli organik kirleticileri tamamen mineralize edebilme potansiyeline sahiptirler. Fotokatalitik oksidasyon süreçlerinde, ortamda bulunan organik kirleticilerin bozunmasını sağlayan temel mekanizmanın aşağıdaki gibi gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Bu süreçte, fotokatalizör olarak kullanılan malzemeye UV ışması uygulandığında ışık kaynağından yayılan fotonlar katalizör tarafından adsorblandığı ve bu emilim sonucunda absorblanan fotonların katalizörün yapısında bulunan değerlik bandındaki bir elektronun ayrılarak iletim bandına doğru hareket etmesine neden oldukları tahmin edilmektedir. Bu elektron hareketinin bir sonucu olarak fotokimyasal olarak üretilmiş bir elektron-boşluk çifti ortaya çıkarmaktadır.



Malzeme-foton etkileşimi sonucu ortaya çıkan yük taşıyıcılar (e^{-} ve h^{+}) katalizörün yüzeyine doğru bir taşınım hareketi yapmaktadırlar. Yüzeye ulaşan yük taşıyıcılar burada bulunan su molekülleri, kirletici madde ve diğer aktif türler ile bir dizi redoks reaksiyonun gerçekleşmesine neden olurlar. Genellikle, h^{+} yüzeye bağlı H_2O ile reaksiyona girerek $\bullet OH$ radikalleri oluştururken e^{-} süperoksit radikallerini üretmek için O_2 ile reaksiyona girmektedir. Bir fotokatalitik degradasyon sürecinde foto uyarılma sonucu üretilmiş elektron ve delik çiftlerinin katalizör yüzeyine ulaşmadan yeniden birleşmesi istenmeyen bir durumdur çünkü süreç veriminde önemli derecede azalmaya neden olmaktadır. Reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan $\bullet OH$ ve $O_2\bullet$ türleri ise organik kirletici ile reaksiyona girerek çeşitli ara ürünlerin oluşmasına ve daha nihayetinde de organik maddenin tamamen mineralize olarak bozunmasına neden olmaktadır. Bir fotokatalitik oksidasyon sürecinde katalizör iç yapısında ve yüzeyinde gerçekleşen olayların şematik bir gösterimi Şekil 1’de sunulmuştur (Karcıoğlu Karakaş 2022).



Şekil 1. Bir fotokatalitik oksidasyon sürecinde katalizör iç yapısında ve yüzeyinde gerçekleşen olayların şematik bir gösterimi

Organik kirlenitilerin fotokatalitik bozunması sürecinde gerçekleşen reaksiyonların özetle şu şekilde olduğu tahmin edilmektedir (Karcıoğlu Karakaş 2022).



MXene Temelli Kompozitlerin Fotokatalitik Özellikleri

Buna göre 2D malzemelerin fotokataliz üzerindeki pozitif etkileri ve her geçen gün benzersiz yapılara ve özelliklere sahip yeni 2D malzemelerin keşfediliyor olması fotokataliz proseslerinin gelişimi için büyük bir umut vadetmektedir. Fotokimyasal etkileşimlerin sonucu olarak ortaya çıkan yük taşıyıcıların, elektronlar ve delikler arasındaki yavaş transferi ve yüksek rekombinasyon hızı, fotokatalitik aktiviteyi ve güneş dönüşüm verimliliğini ciddi şekilde sınırlandırmaktadır. Bu nedenle yukarıda bahsedilen üç adım arasında fotojenere yük taşıyıcıların ayrılması ve transferi, fotokataliz prosesleri için hız belirleyici adım olarak kabul edilmektedir (Yanbing *et al.* 2019; Wang *et al.* 2017; Zhu *et al.* 2019). Bu konular üzerine araştırma ve geliştirme faaliyetleri yürütmekte olan bazı araştırmacılar, bu durumu göz önünde

bulundurarak çok daha yüksek verimli fotokatalitik uygulamalar tasarlayabilmek için fotojenere yük taşıyıcının ayrılma sürecini kolaylaştırmak amacıyla çeşitli stratejiler önermektedirler (Hu *et al.* 2017; Xiang *et al.* 2012). Bu konuda genel kabul gören en önemli stratejilerden birisi de fotokatalizörlerin yüzeyleri modifiye edilmiş karbon nanotüpler, grafen, grafen oxide (GO) ve indirgenmiş grafen oxide (rGO) gibi iki boyutlu (2D) malzemelerle desteklenerek kullanılmasıdır. İki boyutlu malzemeler ailesinin en yeni üyelerinden birisi olan MXene esaslı malzemelerin sahip oldukları geniş yüzey alanları ve yüzey fonksiyonel grupları ve ayarlanabilir yüzey özellikleri gibi sıradışı özellikleri ile bu konuda büyük bir potansiyele sahip oldukları değerlendirilmektedir.

MXene'ler organik kirleticilerin fotokatalitik bozunmasını hedefleyen uygulamalarda umut verici bir fotokatalizör ve fotokatalizör desteği olarak büyük ilgi görmektedir. MXene'ler düzgün düzlemsel yapısı, oldukça güçlü elektriksel iletkenliği, yüzeylerinde bulunabilen etkili fonksiyonel grupların fazlalığı ve çok sayıda türevlerinin üretilebiliyor olması gibi birçok benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliğe sahip olabilmektedirler. Bu özellikler bu malzemeleri özellikle katalizör ya da katalizör desteği olarak kullanım için mükemmel bir aday haline dönüştürmektedir.

Ayrıca bu özellikler MXene bazlı fotokatalizörlere diğer fotokatalizörlere kıyasla mükemmel fotodegradasyon performansı sağlarken aynı zamanda bu malzemelerin uzun süreli uzun kararlılıklarına da önemli bir katkı sağlamaktadırlar. MXene'lerin diğer malzemelerle bir araya getirilmesiyle oluşturulan MXene bazlı kompozitler, yüzeylerinde bulunan bol aktif bölgeleri ve gözenekli yapıları sayesinde daha da iyi fotodegradasyon aktivitesi sergileyebilmektedirler.

Genel olarak, MXene bileşikleri, HF veya güçlü asit (HCl) ve florür tuzlarından (NaF, LiF ve NH₄F) oluşan bir asit karışımı ile ana MAX fazındaki belirli atomik katmanların (örneğin, Al, Si ve Ge) seçici bir şekilde aşındırılmasını temel alan bir teknikle sentezlenebilmektedir (Anasori *et al.* 2017; Zhan *et al.* 2020). MXene bileşikleri, $M_{n+1}X_nT_x$ yapısal formülüne sahiptir; burada M, bir geçiş metalini (Ti, V, Zr ve Nb gibi), X; C ve/veya N elementlerini ve T ise yüzey fonksiyonel gruplarını (örn. -O, -OH veya -F) temsil etmektedir (Peng *et al.* 2019; Zou *et al.* 2018). Birim hücredeki farklı atomik katman numaraları nedeniyle n indisinin değeri 1 ile 3 arasında değişebilmektedir. Bu da sırasıyla M_2XT_x , $M_3X_2T_x$ ve $M_4X_3T_x$ şeklinde yapısal formüllere sahip olan spesifik yeni yapıların ortaya çıkmasına imkan sağlamaktadır. MXene bileşikleri ilk sentezlendikleri dönemlerde yüksek teorik gravimetrik kapasitesi ve mükemmel elektrik iletkenliği nedeniyle enerji dönüştürme ve depolama sistemleri (örneğin piller ve elektro-kimyasal kapasitörler) gibi uygulamalarda

kullanılabilirlikleri birçok araştırmacı tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Anasori *et al.* 2017; Guan *et al.* 2019; Pang *et al.* 2019).

Fotokataliz, güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürmeyi amaçlayan bir ileri kataliz teknolojisidir. Fotokataliz prosesleri, enerji kaynaklarının yetersizliği ve çevresel problemlerin çok üst seviyelere ulaştığı günümüzde çok çeşitli organik kirleticileri barındıran atıksuların etkili ve çevre dostu bir yaklaşımla arıtımında muazzam bir potansiyel sergilemektedir. Reaksiyon mekanizması açısından değerlendirildiğinde bir fotokataliz prosesi genellikle üç adımda incelenmektedir. Bu adım şu şekilde özetlenebilir.

- I. Yeterli ışık enerjisini emdikten sonra fotokatalist tarafından yük taşıyıcıların (elektronlar ve delikler) üretilmesi,
- II. Fotokimyasal etkileşimlerin sonucu olarak ortaya çıkan yük taşıyıcıların fotokatalist yüzeyinden ayrılması ve taşınımı,
- III. Fotokimyasal etkilerle ortaya çıkan elektronlar ve delikler (holls) arasında gerçekleşen indirgeme ve oksidasyon reaksiyonları (Chen *et al.* 2019; Low *et al.* 2017; Meng *et al.* 2019; Ren *et al.* 2019).

Yakın dönemlerde ise MXene bileşiklerinin fotokataliz prosesleri için de verim arttırmak amacıyla kullanılabilme potansiyelleri ortaya konulmaktadır. Bu malzemenin fotokataliz proseslerindeki başarılı uygulamaları temel olarak aşağıdaki nedenlere bağlanabilir:

- I. Islak kimyasal aşındırma işleminden kaynaklanan ve malzeme yüzeylerinde bol miktarda bulunan çeşitli yüzey fonksiyonel grupları, MXene ve diğer yarı iletkenler arasındaki yakın temas sağlanmasında oldukça iyi bir ara yüz oluşturabilirler.
- II. Bant genişliği fotokatalizör malzemeler için en kritik özelliklerden birisidir ve MXene'lerin bant genişliği, yüzey kimyası ayarlanarak kolaylıkla değiştirilebilir.
- III. Katmanlı yapıdaki iletken metal çekirdekler, MXene'e mükemmel iletkenlik ve elektron taşıma kabiliyeti sağlar ve bu sayede foto etkileşimler sonucu ortaya çıkan yüklerin taşınımı hızlanırken aynı zamanda yeniden birleşme oranı önemli derece de azaltılabilir (Zhe *et al.* 2019).

Bu nedenle MXene bileşikleri fotokatalitik performansları açısından diğer 2D malzemeler için rekabetçi bir aday olarak kabul edilmektedir. MXene bileşikleri daha önce su ayırma (sudan H_2 ve O_2 üretimi) (Jia *et al.* 2018; Pan *et al.* 2019; Tang *et al.* 2020; Zhuang *et al.* 2019), CO_2 azaltma (Tang *et al.* 2020; Ye *et al.* 2018; Zeng *et al.* 2019), organik kirleticilerin bozundurulması (Cheng *et al.* 2018; Ding *et al.* 2019; Huang *et al.* 2019; Wojciechowski *et al.* 2019) ve N_2 fiksasyonu gibi çok çeşitli fotokimyasal proseslerde uygulamalarda (Liu *et al.* 2018; Qin *et al.* 2019; Hanmei *et al.* 2019) kullanılmış ve tüm bu

uygulamalarda oldukça iyi performanslar sergilemektedirler. Bu uygulamalarda MXene bileşikleri fotokatalitik aktiviteyi arttırmak için foto kimyasal etkileşim sonucu ortaya çıkan yük taşıyıcıların ayrılmasını kolaylaştırmak ve/veya teşvik etmek, yapıya destek görevi görmek (substrat), fotokatalizörün boyutunu sınırlandırmak ve reaktanların adsorpsiyonunu arttırmak gibi farklı amaçlar için kullanılmışlardır (Kuang *et al.* 2020).

Geniş spesifik yüzey ve bol yüzey fonksiyonel grupları dahil çekici özellikleri göz önüne alındığında MXene'nin fotokatalitik aktiviteyi arttırmadaki işlevleri, sadece fotojenere yük taşıyıcı ayrılmasını teşvik etmek veya fotojenere elektron alıcısı olarak hareket etmekle sınırlı değildir. Genel olarak, fotojenere yük taşıyıcıların hızlı rekombinasyonu, fotokatalitik aktiviteyi ciddi şekilde sınırlandıran bir durumdur. Yarı iletken yapıdaki bir fotokatalizör tek kullanıldığında ise elektronların ve deliklerin rekombinasyonu kaçınılmaz olabilmektedir. Dolayısıyla, bu durum yarı iletken fotokatalizörlerde foto uyarılma sonucu oluşan yük taşıyıcıların ayırma verimliliğini sınırlandırmaktadır. Bunu göz önünde bulundurarak fotokatalizörü, fotojenere yük taşıyıcıyı ayırmak için bir ikincil katalizör (cocatalyst) ile modifiye etmek, fotokatalitik aktiviteyi teşvik etmek için en etkili yaklaşımlardan birisi olarak görülmektedir. Örneğin, Jiao ve Liu tarafından yapılan bir çalışmada (Jiao and Liu, 2019) MXene olan Ti_3C_2 bileşimini, katalizör partiküllerin aglomerasyonunu önlemek ve katalizörün açıkta kalan aktif bölgelerinin mümkün olan en yüksek seviyede kullanılabilmesini optimize etmek ve dolayısıyla katalitik performanslarını maksimize etmek amacıyla katalizör olarak kullanılan molibden disülfür'ün (MoS_2) nano tabakalarını desteklemek amacıyla kullanmışlardır. Bu ve benzer içerikli bazı çalışmalar bir kataliz prosesinde MXene bileşiklerinin sadece destek malzemesi olarak rol oynamadığını ve aynı zamanda ilgili metal oksit fotokatalizörün yerinde büyümesini sağlamak gibi (Peng *et al.* 2017; Yuan *et al.* 2018) bir görev üstlenebildiğini de göstermektedir. Yerinde büyütme ise sentez sürecini daha kolay ve daha verimli hale getirmektedir. MXene ve MXene bazlı kompozit fotokatalizörler kullanılarak organik boyalar ve bazı kimyasal bileşikler için fotodegradasyon performansları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Bazı MXene ve MXene Bazlı Kompozit Fotokatalizörler Kullanılarak Organik Boyalar ve Bazı Kimyasal Bileşikler İçin Gözlemlenen Fotodegradasyon Performansları

Malzeme	Kirletici	Işık Kaynağı	Katalizör Dozajı mg L^{-1}	Hacim (mL)	Giderim Verimi (%)	Süre (dak)	Ref.
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	MB	UV-C	0.012	40	81	300	Mashtalir <i>et al.</i> 2014
	AB80		0.06	40	62	300	
	RhB				100	60	
$\text{CdS@Ti}_3\text{C}_2\text{@TiO}_2$	MB	Visible light	20	200	100	88	Liu <i>et al.</i> 2019
	SCP				100	88	
	Phenol				100	150	
$\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$	MO	300 W Hg	20	200	97.4	50	Peng <i>et al.</i> 2016
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-AgNPs}$	Aniline	-			81.8	480	Ding <i>et al.</i> 2019
$\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$	MO	175 W Hg	20	100	98	30	Gao <i>et al.</i> 2015
$\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2/\text{CuO}$	MO	175 W Hg	20	100	99	80	Lu <i>et al.</i> 2017
$\text{In}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2\text{@Ti}_3\text{C}_2\text{T}$	MO	300 W Xe	20	100	92.1	60	Wang <i>et al.</i> 2018
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$	CIP	500 W Xe	20	50	100	150	Liu <i>et al.</i> 2019b
$\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$	TC	300 W Xe	20		62.9	40	Fang <i>et al.</i> 2019
	SFE				88.6	40	
$\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$	MB	500 W Hg	20	200	75	150	Peng <i>et al.</i> 2017
$\text{CeO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$	RhB	500 W Hg	20	50	75	90	Zhou <i>et al.</i> 2017
$\text{BiOBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	RhB	300-W Xe	20	100	100	40	Shi <i>et al.</i> 2019
	Phenol		10	100	50	300	
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2$	RhB	500 W Xe	10	100	75	90	Zhang <i>et al.</i> 20018
$\text{TiO}_2\text{@C}$	MB	500 W Hg	20	50	85.7	360	Li <i>et al.</i> 2018
$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Nb}_2\text{CT}$	RhB	500 W Xe	15	100	99.8	90	Cui <i>et al.</i> 2020
	MB				92.7	90 120	
	TC-HCl				83.1		
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GO/EY}$	Cr(VI)	300 W Xe	10	20	99.3	10	Chen <i>et al.</i> 2018
	4-NA				97	5	

Tablodan da görüldüğü üzere MXene'lerin farklı malzemelerle birleştirilerek üretilen kompozitlerin bugüne kadar birçok farklı kirleticinin gideriminde fotokatalizör olarak kullanıldığı ve bu çalışmalarda üretilen kompozitlerin kirleticilerin fotokatalitik

degradasyonunda oldukça etkili olabildikleri gör÷lmektedir. Önerilen alışma ile elde edilecek olan ZnO@MXene kompozitlerin de etkili bir fotokatalitik aktivite sergilemeleri beklenmektedir.



MATERYAL ve METOD

Malzemelerin Hazırlanması

Bu çalışmada, ZnO nanopartiküllerin sentezinde çinko kaynağı olarak Sigma-Aldrich'ten temin edilen Çinko Nitrat Tetrahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Çalışmada MXene üretimi için ticari olarak üretilen Ti_3AlC_2 formundaki MAX fazı kullanılmış olup bu malzeme Nanografi A.Ş'den (Türkiye) sağlanmıştır. Ayrıca, HF çözeltisi, Tetrasiklin, amonyak çözeltisi (NH_4OH , %25, w/w) ve diğer tüm kimyasal maddeler de Sigma-Aldrich'ten tedarik edilmiştir. Kimyasallar, herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan doğrudan kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan ışık kaynağı, 254 nm dalga boyuna ve $4400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ışık yoğunluğuna sahip bir Pen-Ray UV lambası olup Cole-Parmer'dan (USA) temin edilmiştir.

Sentez Çalışmaları

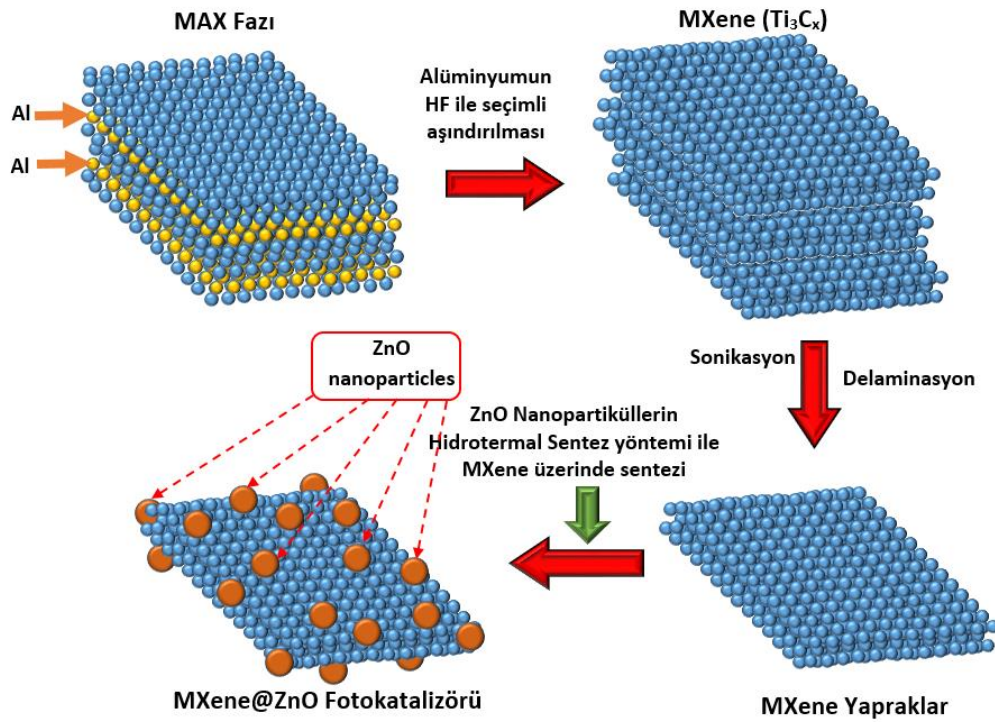
MAX fazından MXene levhaların üretimi

MAX fazı olarak kullanılan 2 g Ti_3AlC_2 MXene hassas bir şekilde tartılmış ve üzerine hidroflorik asit (HF) çözeltisi (%40) eklenmiştir. Bu karışım 24 saat boyunca 60°C 'de bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elde edilen nihai karışım filtrelenmiş ve katı üzerinde bulunan HF kalıntılarını tamamen uzaklaştırmak için birkaç kez saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra bu ürün bir ultrasonik sonikatör yardımıyla ultrasese maruz bırakılmış ve MXene tabakaların birbirlerinden ayrışması sağlanmıştır. Son olarak ürün MXene filtrelenmiş ve kuruması için bir vakum fırınında 60°C 'de 24 saat boyunca bekletilmiştir.

ZnO ve ZnO@MXene kompozitinin sentezi

Çinko oksit nanopartikülleri sentezlemek için 2 gram çinko nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) tuzu bir behere alınarak üzerine 200 ml saf su eklenerek çözülmüştür. Çözeltinin pH değeri amonyum hidroksit çözeltisi kullanılarak 7,5'e ayarlanmıştır. Karışım yaklaşık bir saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmış ve daha sonra teflon kaplı ve basınca dayanıklı bir reaktöre aktarılmıştır. Kapağı kapatılan reaktör 24 saat boyunca 150°C etüvde tutulmuştur (Baruwati, Kumar, and Manorama 2006). Etüvden alınan reaktör oda sıcaklığına soğutulmuş ve daha sonra santrifüjlenmiştir. ZnO nanopartikülleri içeren katı kısım etanol ve saf su ile ikişer kez yıkanmıştır. Elde edilen ZnO nanopartikülleri vakumlu etüvde 100°C 'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Son olarak kurutulmuş toz öğütülerek ince bir toz haline getirilmiştir.

MXene@ZnO kompozitini hazırlamak için belirli miktarda MXene bileşiği tartılarak bir behere alınmış ve üzerine 100 mL saf su eklenmiştir. MXene malzemesinin saf su içerisindeki dağılımını artırmak için ultrasonik sonikatör yardımıyla yaklaşık 2 dakika homojenize edilmiştir. Daha sonra bu su-MXene karışımına belirli miktarda çinko nitrat tuzu ilave edilmiştir. Kompozitin yapısındaki MXene/ZnO molar oranı 0.20/1 olarak uygulanmıştır. Karışımın pH değeri daha sonra bir amonyak çözeltisi (%25) ile 7.5'e ayarlandı ve elde edilen karışım yaklaşık 1 saat boyunca manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Nihai karışım teflon astarlı ve basınca dayanıklı bir reaktöre alınmıştır. Reaktör 24 saat boyunca 150°C'de etüvde ısı işleme tabi tutulmuştur. Bu sürenin sonunda reaktör oda sıcaklığında soğutulmuş ve reaktör içeriği santrifüjlenmiştir. Elde edilen katı sırasıyla etanol ve saf su ile ikişer kez yıkanmıştır. Ürün ZnO@MXene kompozit nanopartikülleri 24 saat boyunca 100°C'de vakumlu etüvde kurutulmuştur. Elde edilen kurutulmuş ürün öğütülerek ince bir toz haline getirilmiştir. MXene@ZnO kompozitinin sentezi için tasarlanan sentez sürecinin şematik gösterimi Şekil 2'de gösterilmektedir (Fayyaz *et al.* 2021).



Şekil 2. MXene@ZnO kompozitinin sentezi için tasarlanan sentez sürecinin şematik gösterimi

Fotokataliz Deneyleri

Fotokataliz deneyleri yaklaşık 200 mL hacminde ceketli bir cam reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu termostat cam reaktörün sıcaklığı kontrol edilmiştir. Karıştırma manyetik olarak yapılmıştır. UV ışınlaması için ışık kaynağı olarak 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ışık yoğunluğuna sahip UV-C (254 nm) tipi lamba kullanılacaktır. Reaktörün tüm çevresi, olası ışık

Konsantrasyon ne kadar yüksek olursa, kirleticiyi makul bir zaman dilimi içinde tamamen uzaklaştırmak o kadar zor olmaktadır.

Öte yandan sıcaklık, reaksiyon kinetiğini ve fotokatalizörün kararlılığını etkileyebilmektedir. Fotokatalizörün kararlılığından ödün vermeden optimum performansı sağlamak için sıcaklığı kontrol etmek çok önemlidir. Öte yandan, reaksiyon sistemine yüklenen fotokatalizör miktarı kataliz için mevcut yüzey alanını etkiler ve bu nedenle verimlilik üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilmektedir. Katalizör dozajının optimize edilmesi, maliyetleri en aza indirirken verimliliği artırabilmektedir. Fotokatalitik reaksiyonun süresi, istenen kirletici giderim seviyesine ulaşmak için önemlidir. Daha uzun reaksiyon süreleri daha yüksek kirletici giderim verimlerine yol açabilir, ancak pratik hususlarla dengelenmelidir. Bu çalışma, sistematik deneylerle parametreleri optimize etmeyi ve böylece organik kirleticilerin giderilmesi için fotokatalitik bozunma sürecinin verimliliğini artırmayı amaçlamaktadır. Buna göre, incelenen parametreler ve bu parametrelerin seviyeleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Fotokataliz Deneylerinde İncelenen Parametreler ve Seviyeleri

Operasyonel Parametreler	Parametre Seviyeleri
Katalizör Dozajı (g/L)	0.01 g/L, 0.025 g/L, 0.05 g/L, 0.1 g/L
Işıma Süresi (min.)	90 dak., 120 dak.
Sıcaklık (°C)	30°C, 40°C, 50°C, 60°C
Kirletici Konsantrasyonu (mg/L)	10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L
Başlangıç pH Değeri	4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11
Işık Yoğunluğu ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (Tek Lamba), 8800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (Çift Lamba)

Optimizasyon deneyleri

Parametrelerin fotokataliz sürecinin verimliliği üzerindeki etkilerini araştırmak için klasik optimizasyon yaklaşımına dayalı sistematik bir deneysel prosedür tasarlanmıştır. Buna göre, optimizasyon için Tek Faktörde Bir Zaman (OFAT) tarama yöntemi olarak bilinen geleneksel yöntem uygulanacaktır. Buna göre, başlangıçta bir parametrenin değiştirildiği ve diğerlerinin temel seviyede sabit tutulduğu tek faktörlü deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda incelenen parametrelerin seviyeleri değiştirilirken, karıştırma hızı için 400 rpm, ışık yoğunluğu için 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, sıcaklık için 30°C, süre için 90 dakika, başlangıç kirletici konsantrasyonu için 50 mg/L, katalizör dozajı için 0.05 g/L ve pH için çözeltinin doğal pH değeri ön çalışmalardan elde edilen deneyimlere dayanarak diğer parametrelerin temel seviyeleri olarak uygulanmıştır.

Standart sapma ile belirlenen hata barları, tekrarlanabilirliği göstermenin önemli bir yoludur. Hata barları ve standart sapma, olası deneysel hataların ve belirsizliklerin

araştırmacılar tarafından dikkate alındığını ve sonuçların bu hataları yansıttığını göstermektedir. Bu çalışmada, elde edilen deneysel verilerin tekrarlanabilirliğini doğrulamak ve olası deneysel hataların sonuçlara etkisini anlamak için bazı denemeler farklı zamanlarda tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlara standart sapma analizi uygulanmış ve bu değerlerden ortalama bir standart sapma değeri belirlenerek tüm deneysel sonuçlara hata barları olarak eklenmiştir. Standart sapma analizi aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (10)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_1 - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (11)$$

Burada N veri sayısını, x_i deney sonucunu $\bar{x}$ ise deneylerden elde sonuçların ortalamasını göstermektedir. Bu denemelerde standart sapma değeri %2 olarak tanımlanmış ve tüm deneysel sonuçlara hata barı olarak eklenmiştir.

Fotokatalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliğinin araştırılması

Üretilen malzemenin uzun süreli kullanım testleri optimum koşullar altında ardışık denemelerde tekrarlı kullanım şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla deney süresi sonunda katalizör partikülleri çözeltiden santrifüjlenerek ayrılmıştır. Ayrılan katalizör nanopartikülleri safsu ile yıkanmış ve üzerlerinde tutulan kirleticiler veya reaksiyon kalıntıları uzaklaştırılarak rejenere edilmiştir (Ihsanullah 2022; Jang *et al.* 2020). Daha sonra 2 saat boyunca 100°C'de kurutulmuş ve aynı koşullar altında fotokatalizör olarak tekrar kullanılmıştır. Bu işlemler bir döngü şeklinde 5 kez tekrarlanmıştır. Bu tekrarlamalarda fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesindeki değişimler gözlemlenmiştir.

Tetrasiklin konsantrasyonlarının ölçümü

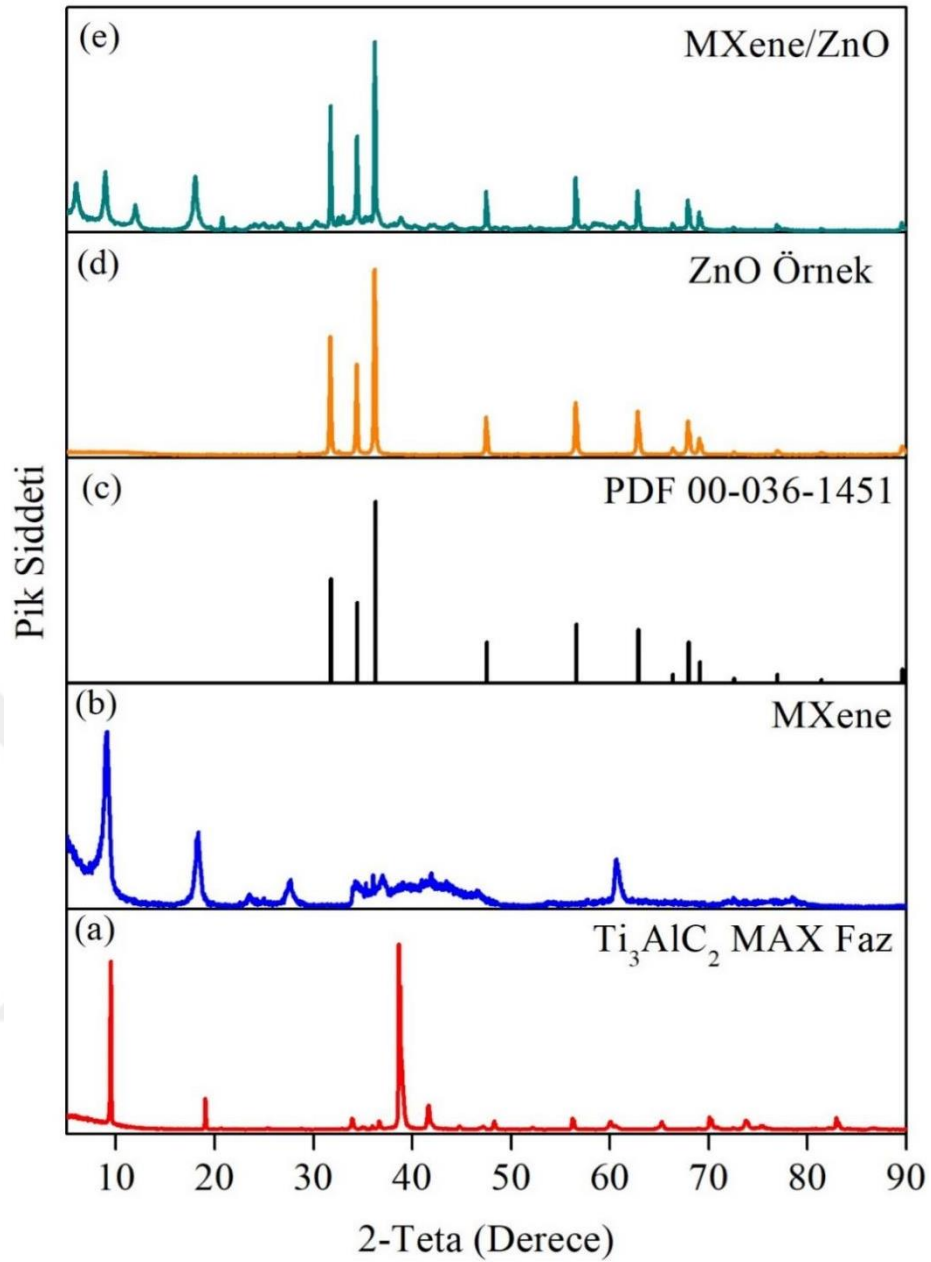
Tetrasiklin yaygın olarak kullanılan bir antibiyotik ilaç etken maddesidir. Tetrasiklin hem insan hem de hayvan hastalıklarının tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Krakkó *et al.* 2022). Tetrasiklin genellikle atık sularda, bazı akarsu ve göllerde veya aktif çamurda pg/L-µg/L seviyelerinde görülebilir, ancak bazı durumlarda mg/L'nin üzerindeki konsantrasyonlarda bile karşılaşılabilmektedir. Tetrasiklin, bir antibiyotik olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır ve çevre kirliliği açısından önemli bir kirletici olarak kabul edilmektedir. Tetrasiklin gibi antibiyotiklerin herhangi bir arıtım uygulanmadan çevreye salınması, su kaynaklarında ve ekosistemler üzerinde ciddi olumsuz etkilere yol açabilmektedir. Bu nedenle,

bu tür kirleticilerin giderilmesi üzerine yapılan araştırmalar evre kirliliğiyle mücadelede doğrudan katkı sağlayacaktır. Tetrasiklin'in, yapısındaki fonksiyonel gruplar nedeniyle fotokatalitik reaksiyonlarla etkili bir şekilde parçalanabileceği tahmin edilmektedir. Çalışmada tetrasiklin parçalanması için tasarlanan fotokatalitik sistemin yalnızca bu kirleticiye değil, benzer yapıya sahip diğer kirleticilere karşı da etkili olması beklenmektedir. Dahası, tetrasiklin fotokatalitik işlemler için iyi bilinen ve yaygın olarak araştırılan bir kirletici olduğundan, literatürdeki mevcut verilerle karşılaştırma yapma imknı sağlayabilmektedir. Bu da uygulanan sistemin etkinliğinin ve verimliliğinin daha kolay değerlendirilmesine imkân sağlamaktadır. Tüm bu durumlar dikkate alınarak, bu çalışmada model kirletici olarak tetrasiklin seçilmiştir. Bu çalışmada, tetrasiklin çözeltilerindeki konsantrasyon değişiklikleri bir UV-Vis spektrometresi (Merck Spectroquant Prove 300) ile izlenmiştir. Bu amaçla, belirlizaman aralıkları ile alınan her bir numune için 200-800 nm aralığında UV spektrum taraması gerçekleştirilmiştir (Wang & Jian, 2015).

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

MXene/ZnO Fotokatalizörünün Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada MXene/ZnO kompozitinin üretimi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak ticari olarak temin edilen ve MAX fazı olarak da adlandırılan Ti_3AlC_2 kimyasal formülüne sahip olan maddeden belirli bir miktar alınarak derişik HF çözeltisi ile muamele edilmiş ve yapısında bulunan alüminyumun seçimli olarak aşındırılması sağlanmıştır. Daha sonra arda arda birkaç kez saf su ile yapılan yıkama işlemiyle asit giderme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen nihai katı ürün üzerine belirli bir miktar su alınarak yaklaşık 10 dakika boyunca ultrasonik sonikatöre maruz bırakılmıştır. Sonikasyon süreci sonunda karışım filtrelenip ayrılarak ve elde edilen MXene katısı etüvde kurutulmuştur. Diğer taraftan ZnO nanopartiküllerin önerilen yöntemle sentezlenebilirliğini araştırmak için saf ZnO nanopartiküller sentezlemek üzere bir deney yapılmıştır. Bu sentez yönteminde atık oluşumunu azaltabilmek için herhangi bir surfaktan kullanılmamıştır. Ayrıca, tüm çözeltiler saf su ile hazırlanmış olup ve tüm yıkama işlemleri de saf su ile yapılmıştır. Kullanılan MAX fazı, sentezlenen MXene, saf ZnO ve MXene/ZnO ürünlerinde XRD analizi yapılarak faz doğrulaması yapılmıştır. Bu örneklere ait X- ışını kırınımı desenleri Şekil 4’de verilmiştir.



Şekil 4. Sentez süresince elde edilen ara ürünler ve son ürünlere ait X ışını kırınımı desenleri

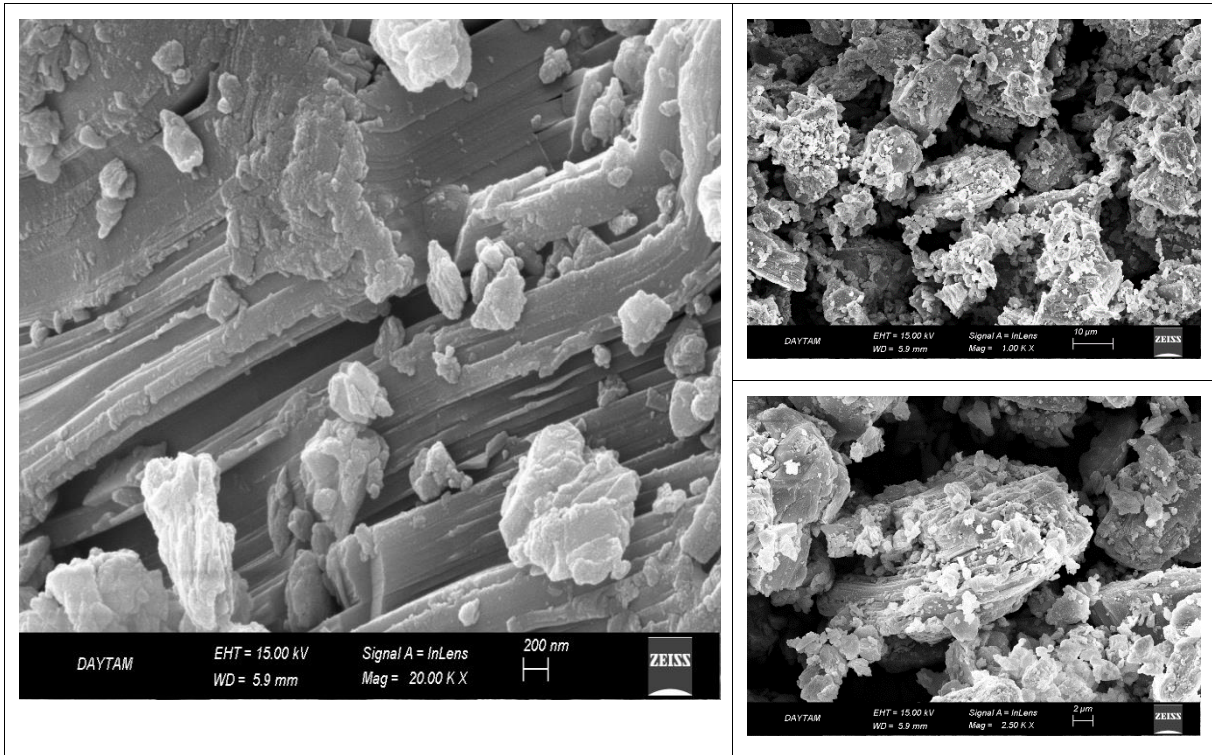
Burada verilen kırınım desenleri incelendiğinde başlangıç MAX fazının yapısının uygulanan asit liçingi ve ultrasonik sonikasyon işlemleri sonucu tamamen değişerek MXene'e dönüştüğü görülmektedir. MXene fazı için elde edilen X ışını kırınım desenleri benzer içerikli çalışmalarla da karşılaştırılmış ve hedeflenen malzemenin başarılı bir şekilde sentezlendiği belirlenmiştir.

Dahası, saf ZnO nanopartiküllerin X ışını difraktogramları Şekil 4d.'de verilmiştir. ZnO nanopartiküller için elde edilen X ışını difraktogramında, bu maddenin standart difraksiyon kartlarında (JCPDS Kart no: 00-036-1451) tanımlanan tüm yansıma piklerinin gözlemlendiği görülmektedir. Dolayısı ile ZnO için elde edilen X ışını kırınım desenleri hem standart kartlar hem de ilgili alandaki literatürle son derece uyumludur. Bu veriler ışığında öngörülen sentez

yöntemiyle çinko oksit partiküllerin de başarılı bir şekilde sentezlenebilir oldukları görülmektedir.

Buna göre, sentez sürecinin bir sonraki adımı olan MXene/ZnO kompozitini sentezlemek amacıyla yapılan denemelerde MXene fazından belirli miktar alınarak su içerisinde ultrasonik sonikatör yardımıyla tamamen disperse olması sağlanmıştır. Daha sonra üzerine belirli bir miktarda çinko nitrat tuzu ilave edilmiş ve karışımın pH değeri derişik NH_3 çözeltisi kullanılarak etkili bir karıştırma ile yavaş yavaş 7,5'e yükseltilmiştir. Bu pH değerinde yaklaşık bir süre karıştırılan karışım iç yüzeyi teflon kaplı paslanmaz çelik reaktöre aktarılmış ve reaktör kapağı sıkıca kapatılmıştır. Reaktör daha sonra 150°C 'ye ön ısıtılmış bir etüvde 24 saat bekletilmiş ve süre sonunda reaktör tekrar oda sıcaklığına soğutulularak reaktör içeriği santrifüj edilmiştir. Yapılan yıkama ve kurutma işlemlerinin ardından bu örnekte XRD analizi yapılmış ve elde edilen X ışını kırınım deseni Şekil 4e. ile verilmiştir. Bu örneğin XRD analizi sonucunda da hedeflenen ürünün başarılı şekilde sentezlenmiş olduğu gözlemlenmiştir. Söz konusu kırınım deseni üzerinde MXene ve ZnO yapılarına atfedilen tüm yansıma pikleri birlikte gözlemlenmiştir.

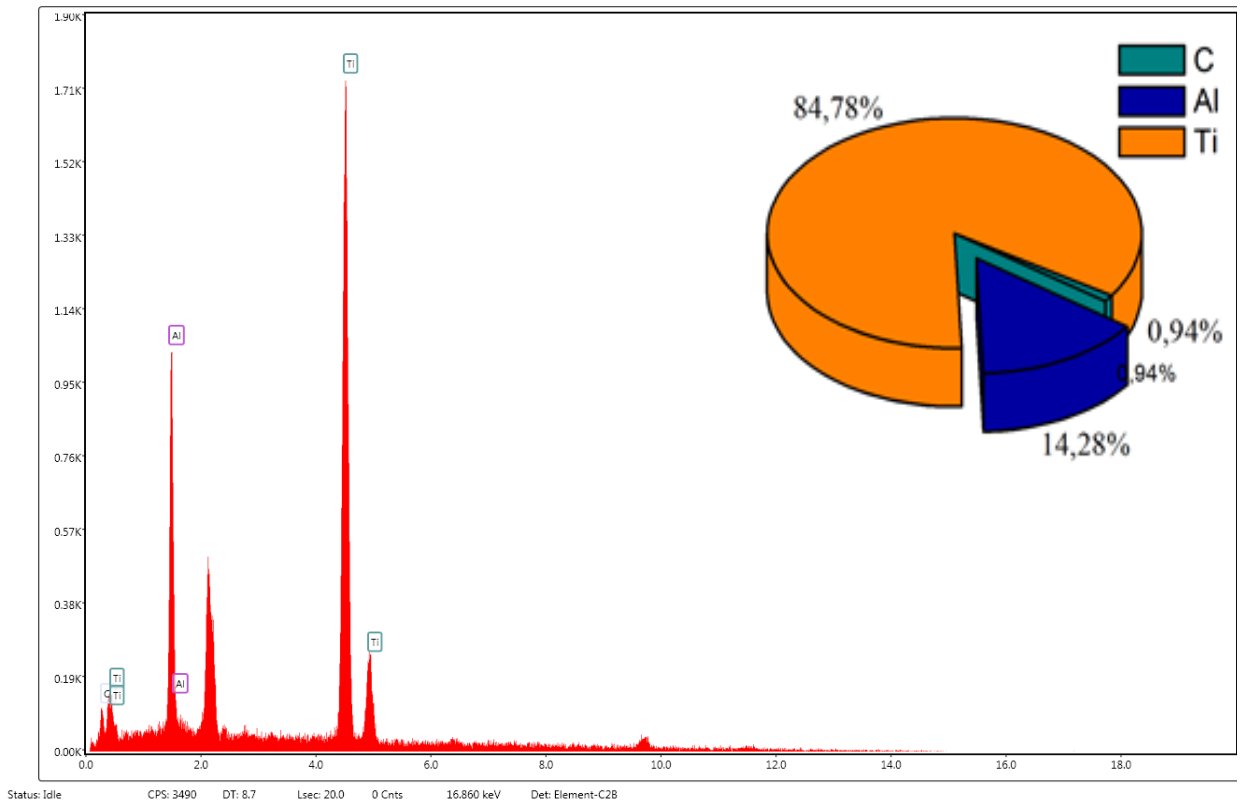
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) malzemelerin yüzey özelliklerini, mikro yapısını ve topografisini incelemek için kullanılan güçlü bir görüntüleme ve analiz yöntemidir. Bu çalışmada elde edilen örneklerin mikroyapısının ve morfolojisinin incelenmesi amacıyla SEM analizi yapılmıştır. MAX fazına ait SEM görüntüleri Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. MAX fazına ait SEM görüntüleri

Şekil 5’de verilen SEM görüntülerinde beklenildiği gibi çoklu katmanlı bir yapının olduğu görülmektedir. Bu katmanlı yapı içerisinde alüminyum (Al) içeren bir katman olduğu bilinmektedir. Elde edilen görüntüler literatürle de uyumludur (Von Treifeldt *et al.* 2021).

SEM cihazları üzerinde bulunan bir Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS/EDX) detektörü ile analiz sırasında malzemenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi alınabilmesi de mümkün olabilmektedir. Bu çalışmada da üretilen tüm örnekler üzerinde SEM-EDX analizi yapılmıştır. Buna göre, MAX faz örneğine ait SEM-EDX spektrumu Şekil 6’da verilmektedir.



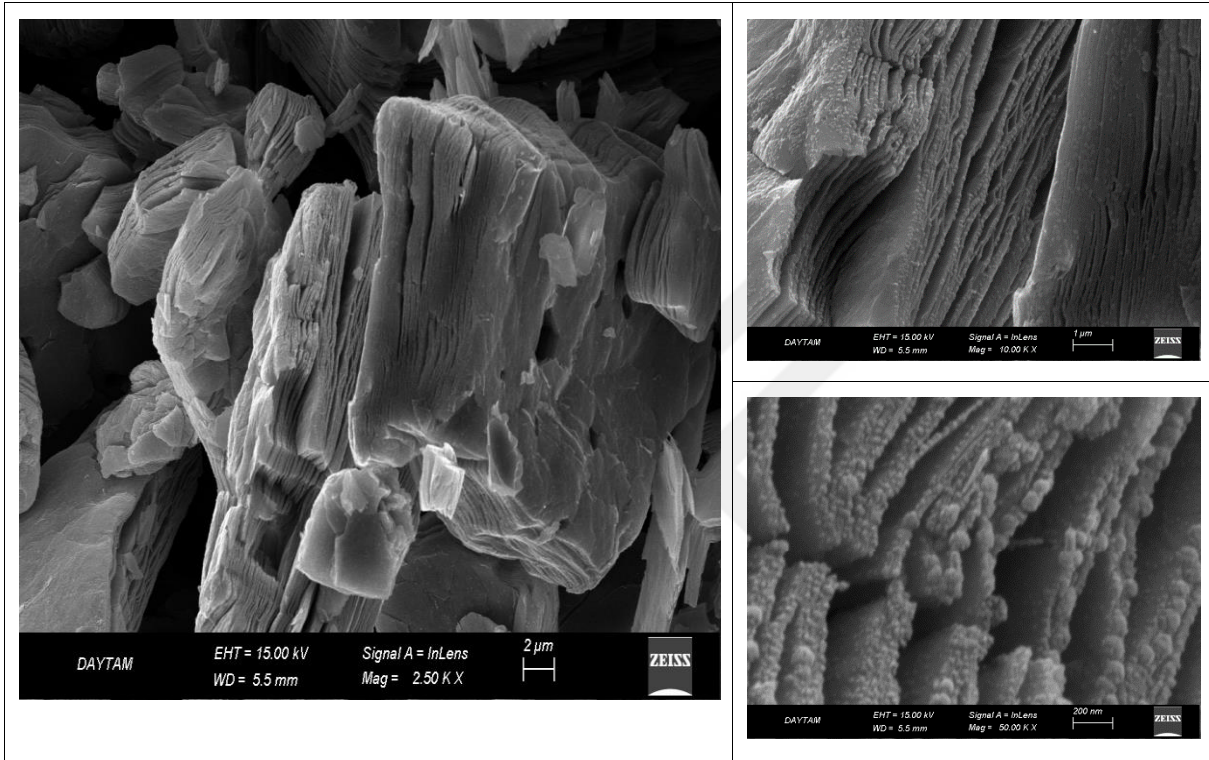
Şekil 6. MAX faz örneğinin SEM-EDX spektrumu

Şekilde verilen EDX spektrumunda beklendiği gibi titanyum, alüminyum ve karbon elementlerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Örnekte bulunan elementlerin kütlece bileşim oranları Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3. MAX Faz Örneğinin SEM-EDX Analizi İle Elde Edilen Elementel Bileşimi

Element	Ağırlıkça, %	Atomik, %
C K	0,94	3,29
Al K	14,28	22,26
Ti K	84,78	74,44

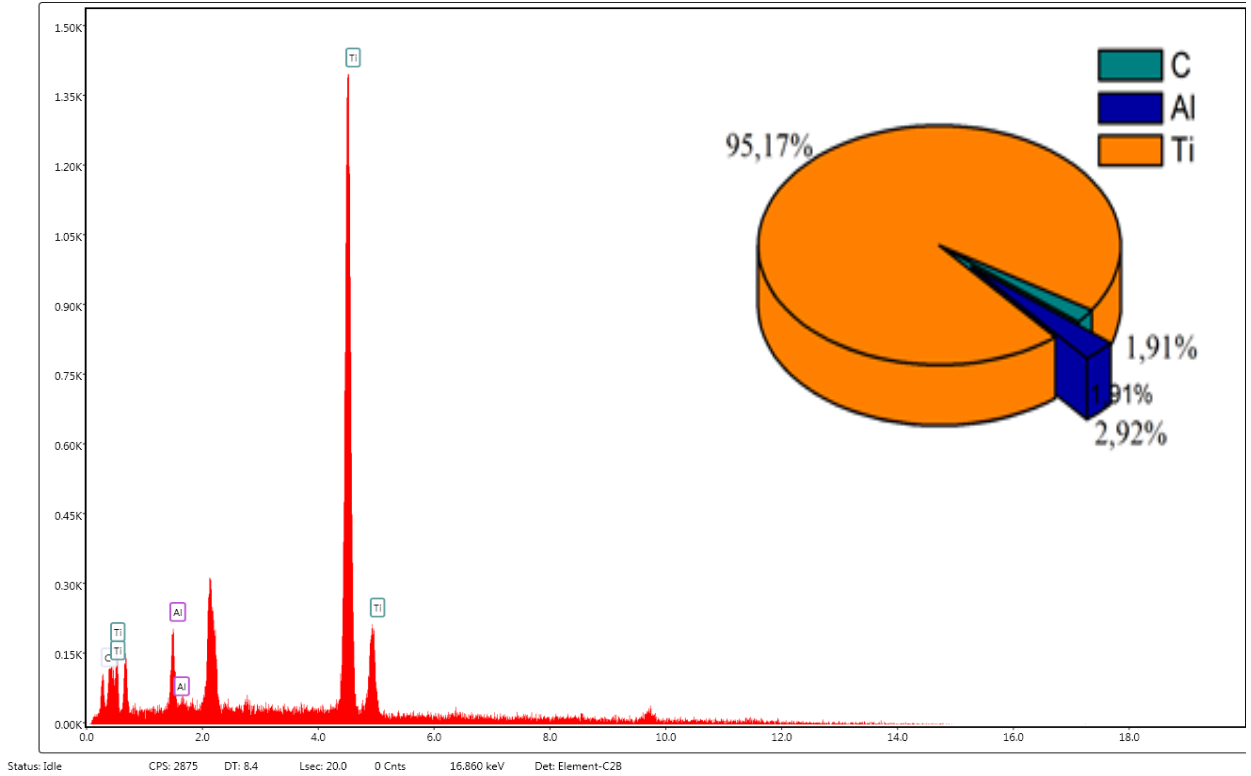
Tablo 3 incelendiğinde MAX fazın yaklaşık %14 oranında alüminyum içerdiği görülmektedir. MXene türü malzemelerin üretiminde temel adım bu alüminyum katmanının seçimli olarak ayrıştırılmasına dayanmaktadır. Bu amaçla derişik HF çözeltisi ile yapılan asit liçinginin ardından elde edilen katı madde birkaç kez saf su ile yıkanmış ve daha sonra ultrasonik sonikatör yardımıyla oluşan MXene tabakaları birbirinden ayrıştırılmıştır. Bu işlemle MXene ürünü elde edilmektedir. Elde edilen MXene fazına ait SEM görüntüleri Şekil 7’de verilmiştir.



Şekil 7. Sentezlenen MXene fazına ait SEM görüntüleri

MXene fazının SEM görüntüleri MAX fazı için elde edilen görüntülerle karşılaştırıldıklarında alüminyum katmanı çözündürmek için yapılan asit liçingi işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği MXene katmanlar arasında boşluklar oluştuğu açık bir şekilde görülmektedir. Uygulanan ultrases sayesinde katmanların birbirlerinden büyük ölçüde ayrıştıkları görülmektedir. Uygulanan ultrasesin şiddetinin veya süresinin artırılması halinde bu işlemin daha verimli bir şekilde gerçekleştirilebileceği tahmin edilmektedir. Nanopartiküller sulu bir çözeltide aşırı miktarda ultrasese maruz kaldığında ultrasesin yoğunluğuna, frekansına ve süresine bağlı olarak birkaç potansiyel olarak zararlı etki meydana getirebileceği de mutlaka dikkate alınmalıdır. Yüksek yoğunluklu ultrasonik etkiye ses dalgaları, nanopartikülleri daha küçük parçalara ayırabilen veya boyut dağılımlarını değiştirebilen şok dalgaları ve yoğun kesme kuvvetleri üretebilmektedir. Dolayısıyla uzun süreli veya yoğun sonikasyon, katı nanopartiküllerde çatlaklar veya yumuşak malzemelerin deformasyonu gibi nanopartiküllerin

yapısal bütünlüğünün deformasyonuna veya hasar görmesine yol açabilmektedir. Dahası bu durum dispersiyon kalitesini azaltabilir ve nanopartiküllerin işlevsel davranışını değiştirebilir. Böylece, beklenen olası faydayı ve dolayısıyla da potansiyel olarak amaçlanan uygulamalarını tehlikeye atabilme olasılığı ortaya çıkmaktadır. Beklenen olası fayda, maliyet ve ortaya çıkabilme ihtimali olan olumsuzluklar birlikte değerlendirildiğinde uygulanan ultrases şiddetinin ve süresinin yeterli olduğu değerlendirilmiştir. Bu örnekte de SEM-EDX analizi yapılmış ve elde edilen EDS spektrumu Şekil 8’de verilmiştir.



Şekil 8. Sentezlenen MXene örneğinin SEM-EDX spektrumu

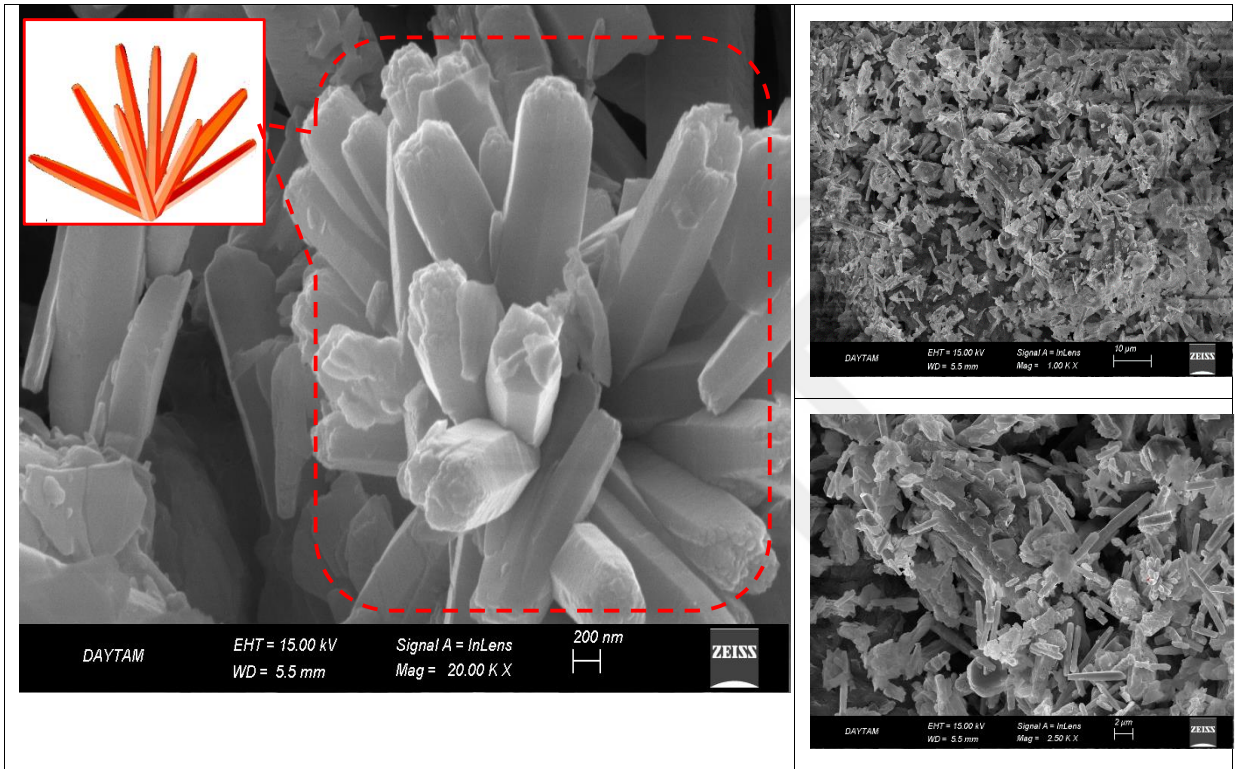
MXene örneğinin EDS spektrumu incelendiğinde titanyum, karbon ve alüminyum elementlerinin gözlemlendiği buna karşın alüminyumun pik şiddetinin önemli derecede azaldığı görülmektedir. MXene örneğinin SEM-EDX analizi ile elde edilen elementel bileşimi Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4. MXene Örneğinin SEM-EDX Analizi İle Elde Edilen Elementel Bileşimi

Element	Ağırlıkça, %	Atomik, %
C K	1,91	7,04
Al K	2,92	4,81
Ti K	95,17	88,15

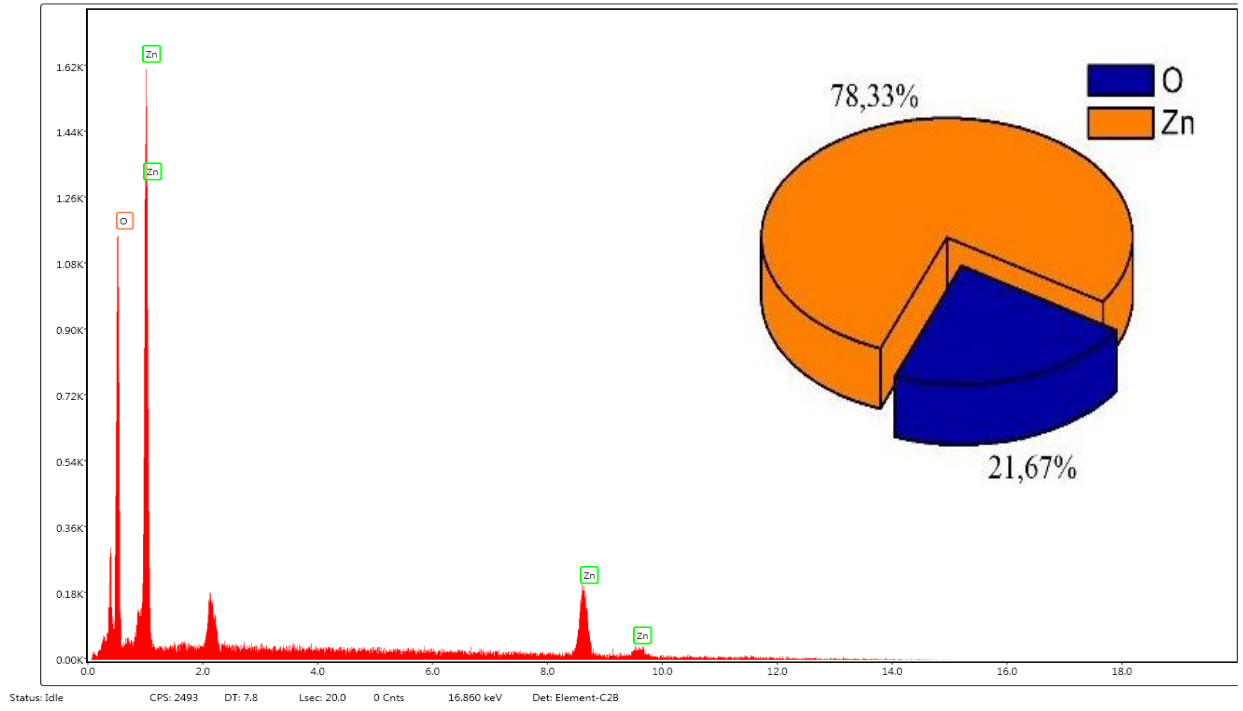
MXene örneğinin SEM-EDX analizi ile elde edilen elementel bileşimi MAX faz için elde edilen verilerle karşılaştırıldığında, MAX fazda yaklaşık %14 düzeyinde olan alüminyum

içeriğinin MXene üretmek için HF ile yapılan seçimli çözündürme işleminin ardından %2'ye kadar düştüğü tespit edilmiştir. Bu ise MAX fazdaki alüminyum içeriğinin hemen hemen %86'ya varan oranlarda uzaklaştırıldığını göstermektedir. Çalışmanın başlıca hedefi ZnO nanoparçacıkların MXene tabakaları üzerinde yerinde sentez (in-situ) yaklaşımıyla sentezlenmesidir. Bu süreçte ilk önce saf ZnO nanopartiküllerin (MXene olmadan) önerilen yöntemle sentezlenebilirliğini incelemek amacıyla bir deneme yapılmıştır. Bu deneyde hidrotermal sentez metoduyla ve su dışında bir ek kimyasal madde kullanılmadan yapılan deneyden elde edilen ZnO numunesine ait SEM görüntüleri Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. Hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen ZnO nanopartiküllerin SEM görüntüleri

Şekil 9'da verilen SEM görüntülerinde sentezlenen örneğin çiçek benzeri (flower-like) bir kristallenme yöneliminde olduğu tespit edilmiştir. Literatürde benzer içerikli birçok yayında bu morfolojiye sahip ZnO nanopartiküllerin birçok farklı yöntem ile sentezlendiği rapor edilmektedir (Hoogendoorn *et al.* 2022; Rai *et al.* 2010; Zhang *et al.* 2013; Pung *et al.* 2012; Wahab *et al.* 2016; Das *et al.* 2019). Sentezlenen ZnO örneği için elde edilen SEM-EDX spektrumu Şekil 10'da sunulmuştur.



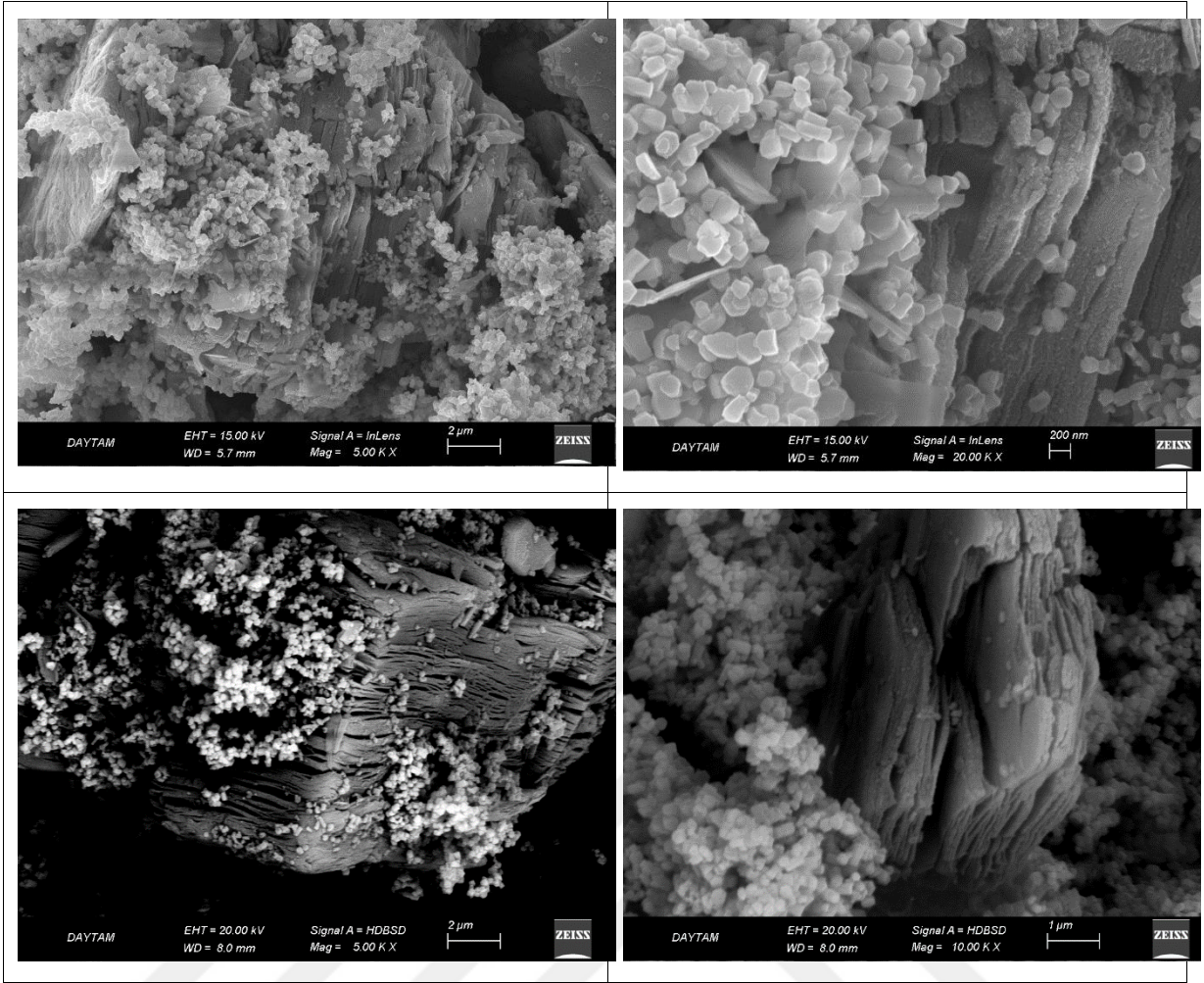
Şekil 10. Sentezlenen ZnO örneği için elde edilen SEM-EDX spektrumu

Sentezlen ZnO örneğinin EDS spektrumunda yalnızca çinko ve oksijen pikleri gözlemlenmiştir. Çinko ve oksijen için kütlece yüzde olarak dağılımları Tablo 5’de sunulmuştur. Bu tabloda verilen veriler incelendiğinde gözlemlenen bileşim oranlarının stokiometrik olarak ZnO ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablo 5. ZnO Örneğinin SEM-EDX Analizi İle Elde Edilen Elementel Bileşimi

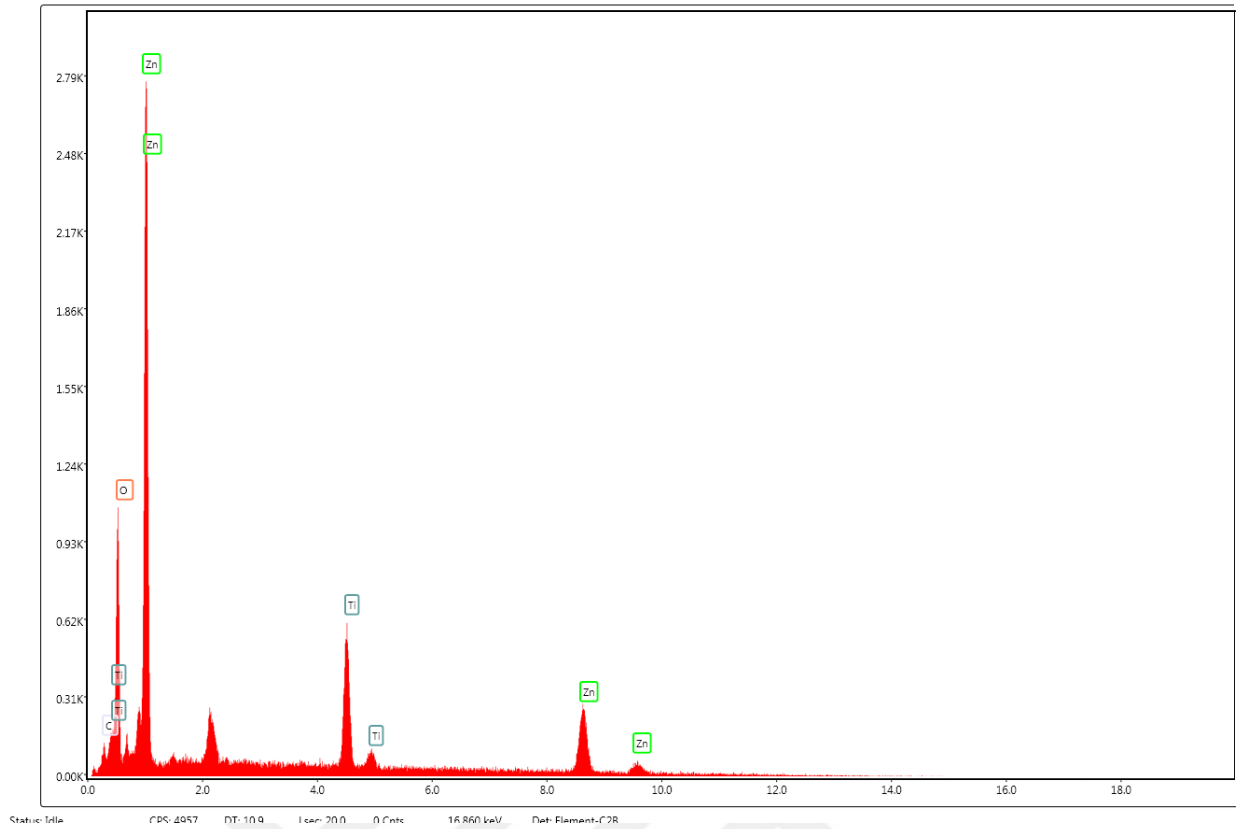
Element	Ağırlıkça, %	Atomik, %
O K	21,67	52,88
Zn K	78,33	47,12

Bu verilere göre önerilen sentez yönteminin ZnO nanopartikülleri sentezlemek için uygun bir yöntem olduğu değerlendirilerek bir sonraki sentez adımına geçilmektedir. Buna göre hedeflenen MXene/ZnO fotokatalizörünü sentezlemek için gerekli malzemeler reaktöre alınarak sentez süreci gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürüne ait SEM görüntüleri Şekil 11’de verilmiştir.



Şekil 11. Hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen MXene/ZnO nanokompozitinin SEM görüntüleri

SEM görüntülerinden ZnO nanopartiküllerin şekil ve boyut açısından homojen bir dağılıma sahip olduğu ve oldukça küçük tane boyutlarına sahip oldukları görülmektedir. Partiküllerin şekil açısından saf sentezlenen haline göre oldukça farklı bir morfolojiye sahip oldukları görülmektedir. Burada sentez karışımında bulunan MXene taneciklerinin ürün çinko oksit nanopartiküllerin kristalizasyonu üzerinde oldukça önemli bir değişikliğe sahip oldukları görülmektedir. Nanomalzemelerin morfolojik özellikleri ve kristalleşme kalitelerinin bu malzemelerin katalitik aktiviteleri üzerinde çok önemli etkileri oldukları bilinmektedir. Dolayısıyla MXene/ZnO nanokompozitlerin katalitik aktivitelerinde MXene taneciklerinin ZnO fotokatalizörüne sağlayacağı katkıya ilaveten birlikte sentez sürecinin bir sonucu olarak ortaya çıkması olası olan sinerjistik etkilerden dolayı beklenenden çok daha güçlü bir artış ya da iyileşme sağlaması beklenmektedir. Bu partiküllerin SEM-EDX spektrumları Şekil 12’de verilmiştir.



Şekil 12. Hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen MXene/ZnO nanokompozitinin SEM-EDX Spektrumu

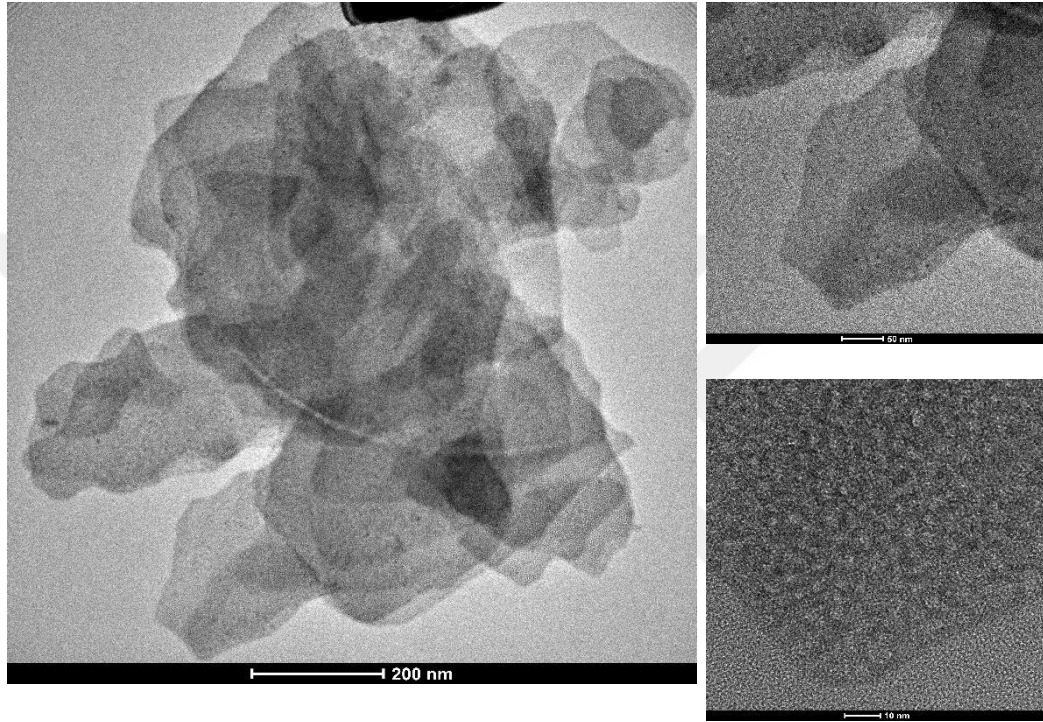
SEM-EDX spektrumunda beklendiği gibi karbon, titanyum, çinko ve oksijen elementleri belirlenmiş olup alınan örnekte alüminyuma rastlanmamıştır. Buna rağmen, örneğin yapısında eser miktarda da olsa alüminyum bulunduğu tahmin edilmektedir. Sentezlenen MXene/ZnO nanokompozitinin SEM-EDX analizi ile belirlenen kimyasal birleşme oranları Tablo 6’da verilmiştir.

Tablo 6. Sentezlenen MXene/ZnO Nanokompozitinin SEM-EDX Analizi ile Belirlenen Kimyasal Birleşme Oranları

Element	Ağırlıkça, %	Atomik, %
C K	0,07	0,23
O K	17,17	43,91
Ti K	17,8	15,2
Zn K	64,96	40,66

Burada sunulan kimyasal birleşme oranlarının sentezi hedeflenen partikül için beklenen stokiometrik oranlarla büyük ölçüde uyumlu olduğu görülmektedir. Analiz için seçilen noktasal alanda her ne kadar alüminyum tespit edilememiş ise de bu örneğin bir miktar alüminyum içerebileceği tahmin edilmektedir.

Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM), çok yüksek çözünürlükte görüntüleme sağlayan nanomalzemelerin yapısal, morfolojik ve bileşimsel özelliklerini incelemek için yaygın olarak kullanılmakta olan bir elektron mikroskop türüdür. TEM, nanomalzemelerin yapısal, kimyasal ve fiziksel özelliklerini anlamak için güçlü bir tekniktir. Bu bilgiler, malzemelerin performansını optimize etmek ve yeni nanoteknolojik uygulamalar geliştirmek için kritik öneme sahiptir. Sentezlenen MXene/ZnO nanokompozitinin TEM görüntüleri Şekil 13’de verilmiştir.

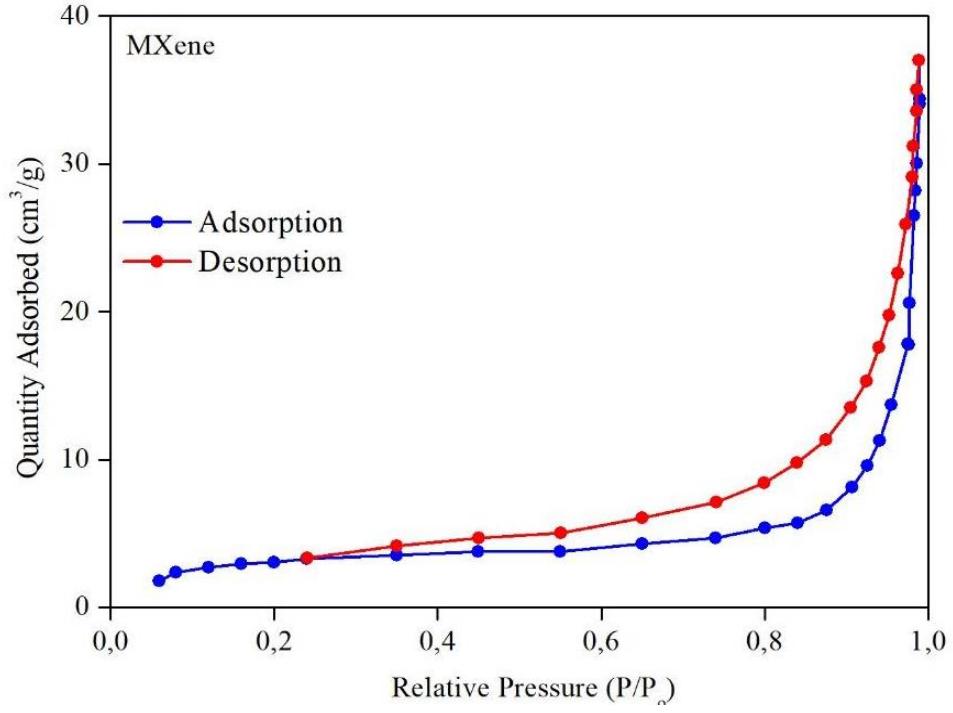


Şekil 13. Sentezlenen MXene/ZnO nanokompozitinin TEM görüntüleri

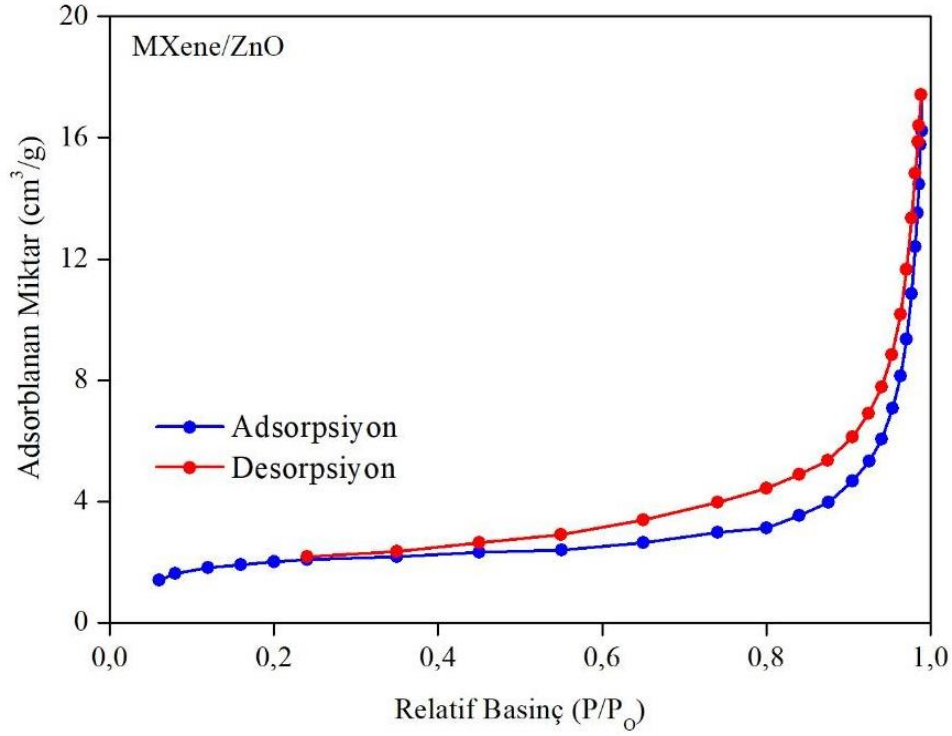
Örneklerin TEM analizleri incelendiğinde delamine olmuş MXene tabakaları ve bu tabakalar üzerinde homojen bir şekilde dağılmış ve hem şekil hem de boyut açısından homojen nanokompozitlerin bulunduğu görülmektedir. Elde edilen TEM görüntülerinin sentezlenmesi hedeflenen malzeme ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Katalizör olarak kullanılacak nanokompozitlerin yüzey alanlarının incelenmesi, katalitik süreçlerin etkinliğini artırmak ve optimize etmek açısından kritik öneme sahip bir adımdır. Yüzey alanının ölçülmesi, katalizörlerin yapısal özelliklerini anlamak ve daha etkili bir tasarım yapmak açısından önemli avantajlar sağlayabilir. Nanomalzemelerin yüzey alanlarının ölçülmesinde en yaygın kullanılan teknik düşük sıcaklıklarda nitrojen adsorpsiyonuna dayanan metottur. Bu teknik, katalizörlerin mikro ve mezogözenekli yapılarını anlamak için oldukça etkilidir. Yöntem düşük sıcaklıklarda (genellikle sıvı azot sıcaklığında, -196 °C), nitrojen moleküllerinin katı yüzeyine adsorbe edilmesine dayanmaktadır. Sıcaklık

arttırıldıkça adsorbe olmuş moleküller yüzeyden ayrılmaktadır. Analiz süresince, adsorpsiyon ve desorpsiyon sırasında nitrojen miktarı ölçülerek bir izoterm oluşturulmaktadır. Elde edilen bu izoterm, malzemelerin yüzey özellikleri ile ilgili son derece önemli bilgiler sağlamaktadır. Üretilen MXene örneğinin saf hali ve ZnO ile kompozit haline getirilen örnekte BET analizi yapılmış olup MXene örneği için elde edilen adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Şekil 14’de verilirken MXene/ZnO örneği için elde edilen adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Şekil 15’de verilmiştir.



Şekil 14. Sentezlenen MXene örneğinin 77K’de ölçülen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 15. Sentezlenen MXene/ZnO örneğinin 77K’de ölçülen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekilde verilen izotermi incelendiğinde her iki örnek için de relatif basınç (P/P_0) arttıkça adsorpsiyon miktarının önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Bu izotermi, IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izoterm özelliklerini göstermektedir. Tip IV izoterm, malzemenin mezogözenekli (2–50 nm gözenek çapı) yapıya sahip olduğuna işaret etmektedir. Mezogözenekli yapılar, katalizör için oldukça önemlidir çünkü bu tür malzemeler reaktantların adsorpsiyonunu kolaylaştırırken aynı zamanda ürünlerin difüzyonunu sağlama potansiyeline de sahiptirler. Adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri arasında bir fark (histerezis) vardır. Bu histerezis döngüsü genellikle malzemenin gözenek yapısının şekli ve büyüklüğü hakkında önemli bilgiler verebilmektedir. Histerezisin şekli, genellikle H1 veya H3 tipine benzeyen bir eğri göstermektedir. H1 tipi histerezis, silindirik veya düzenli gözenek yapılarında görülmektedir. H3 tipi histerezis, lameller veya plakalı gözenek yapısına işaret edebilmektedir. MXene malzemelerin yaprak benzeri yapısı düşünüldüğünde bu tür bir histerezis H3’e daha yakın olabileceği değerlendirilebilir. Porozite açısından bakıldığında ise her iki grafikte de benzer bir eğilim görülmektedir. Bu grafiklerdeki eğrilerin eğilimleri, mikro ve mezogözenekli yapıların bir kombinasyonuna işaret etmektedir. Düşük relatif basınçlarda ($P/P_0 < 0.2$), adsorpsiyon miktarındaki yavaş artış, mikrogözeneklerin varlığına işaret etmekte iken yüksek relatif basınçlarda ($P/P_0 > 0.8$), adsorpsiyon miktarındaki hızlı artış, kapiler yoğunlaşmanın etkisiyle mezogözeneklerin hâkimiyetine işaret etmektedir. Bu verilere dayanarak, sentezlenen MXene nano malzemesinin mezo gözenekli bir yapıya sahip olduğu, geniş bir yüzey alanı

sunduğu ve katalizör olarak kullanım için uygun özellikler taşıdığı söylenebilir. Sentezlenen MXene/ZnO örneğinin BET yüzey alanı analizi ile tanımlanan yüzey özellikleri Tablo 7’de sunulmuştur.

Tablo 7. Sentezlenen MXene/ZnO Örneğinin BET Yüzey Alanı Analizi ile Tanımlanan Yüzey Özellikleri

Yüzey Özellikleri	MXene	MXene/ZnO
Tek nokta yüzey alanı	10.7002 m ² /g	6.9699 m ² /g
BET yüzey alanı	12.4085 m ² /g	7.5184 m ² /g
Langmuir yüzey alanı	18.0703 m ² /g	10.5721 m ² /g
t-Plot yüzey alanı	12.1308 m ² /g	6.2112 m ² /g

Nitrojen adsorpsiyonu, katalizör olarak kullanılan nanopartiküllerin yüzey alanını ölçmek için etkili ve güvenilir bir yöntemdir. Bu analiz, katalizörlerin reaktivitesini artırmaya, daha seçici ve verimli kimyasal süreçler geliştirmeye olanak tanımaktadır. BET teorisi, adsorpsiyon izoterminden çok katmanlı adsorpsiyonu açıklayarak yüzey alanını hesaplamak için kullanılan bir teoridir. BET yöntemiyle elde edilen veriler katalizör tasarımı ve geliştirilmesi için vazgeçilmez bir araçtır. BET yöntemiyle toz haldeki bir örnek için spesifik yüzey alanı adsorbe edilen nitrojen miktarına dayanarak m²/g olarak belirlenmektedir. Katalizörlerin aktif bölgeleri, yüzey alanıyla doğrudan ilişkilidir. Daha büyük yüzey alanına sahip nanopartiküller, daha fazla reaktantın yüzeye erişmesine olanak tanımakta bu da reaksiyon verimliliğini artırmaktadır. Yüksek yüzey alanı, kimyasal reaksiyonların hızını artırır ve düşük sıcaklıklarda daha etkin reaksiyonlar gerçekleştirilmesini sağlar. Daha geniş yüzey alanı, daha az miktarda katalizörle aynı performansı elde etmeyi mümkün kılmakta bu da maliyet tasarrufu sağlamaktadır. Tablo 7’de verilen veriler incelendiğinde, üretilen kompozitin yüzey alanında MXene türü malzemenin salt haline göre bir azalma göze çarpmaktadır. Bu azalma katalizörün yapısında bulunan MXene türü malzemenin nispeten yüksek yüzey alanına sahip bir malzeme iken ZnO partiküller daha düşük bir yüzey alanına sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Fotokataliz Denemeleri

Sentezlenen MXene/ZnO nanokompozitin tetrasiklin olarak adlandırılan bir antibiyotik ilacın kalıntılarını atıksulardan fotokatalitik degradasyonla giderimi süreçlerinde fotokatalizör olarak kullanılmış ve fotokatalitik aktivitesi test edilmiştir. Bu amaçla, sırasıyla UV ışınma süresi, çözeltinin başlangıç pH değeri, katalizör dozajı, sıcaklık, başlangıç kirletici konsantrasyonu ve ışık yoğunluğu gibi parametrelerin giderim verimi üzerine etkileri incelenmiş ve bu parametreler optimize edilmiştir.

UV ışıma süresinin etkisi

UV ışıma süresi, fotokatalitik bozunma süreçlerinde kritik bir parametredir. Çünkü fotokatalistin aktive edildiği ve kirleticilerin reaktif türlere maruz kaldığı süreyi belirlemektedir. Uzun süreli maruz kalma kirleticinin bozunmasını arttırması beklenmektedir. Daha uzun UV ışıma süreleri, fotokatalistin daha uzun süre aktive olmasını ve hidroksil radikalleri ve süperoksit anyonları gibi reaktif oksijen türlerinin (ROS) sürekli üretimini sağlayabilir. Bu kirletici madde moleküllerinin ROS ile karşılaşma ve dolayısıyla da reaksiyona girme olasılığını artırmaktadır. Fakat süreç ilerledikçe hedef kirleticinin konsantrasyonu azalır ve bu durumda reaktanların azalması nedeniyle daha yavaş reaksiyon hızları söz konusu olmaktadır. Belirli bir noktadan sonra daha fazla ışıma, minimum ek bozulmaya neden olmaktadır.

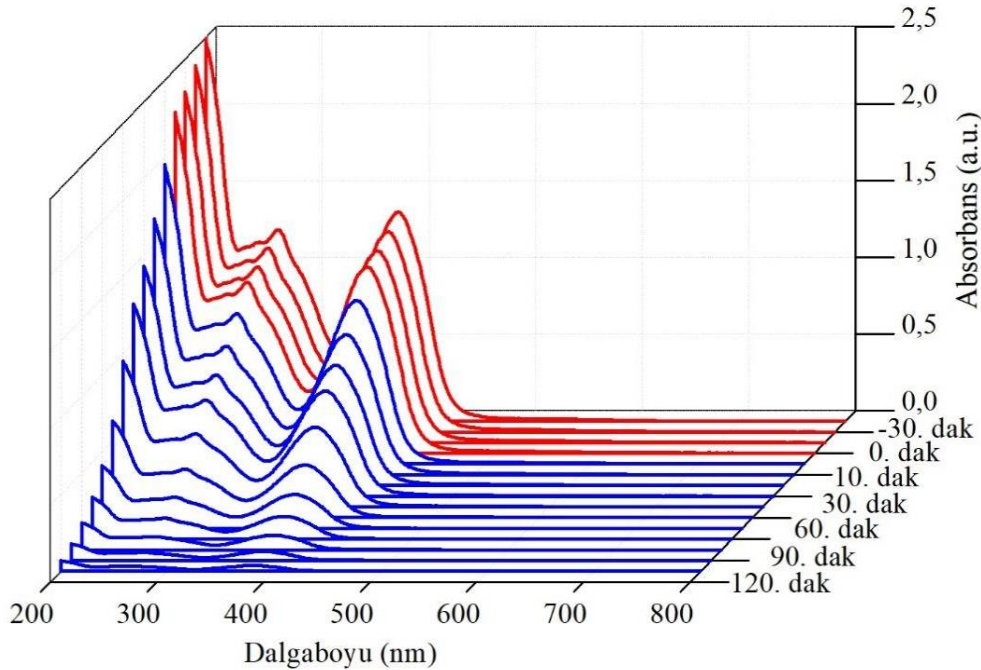
UV ışımasının başlangıcında, hem fotokatalizör hem de kirletici moleküller üzerindeki aktif bölgelerin yüksek kullanılabilirliği nedeniyle kirletici bozunumu nispeten daha hızlı gerçekleşmektedir. İşlem genellikle bozunma oranının kirletici konsantrasyonu ile orantılı olduğu yalancı birinci derece kinetiğini izlemektedir. Işıma süresi arttıkça, reaksiyon kirletici moleküllerin tükenmesi ve ROS ve aktif bölgeler için rekabet edebilen ara yan ürünlerin birikmesi gibi olası etkiler nedeniyle daha yavaş kinetiğe kayabilmektedir. Uzun süreli ışıma, bu ara maddelerin CO_2 , H_2O ve inorganik iyonlara mineralizasyonunu kolaylaştırarak kirleticilerin tamamen giderilmesini sağlayabilir. Diğer taraftan, uzun süreli UV ışıması, ara maddeler tarafından kirlenme veya katalizör yüzey özelliklerinde değişiklikler nedeniyle fotokatalizörün deaktivasyonuna yol açabilmektedir (Fotodekompozisyon). Uzun süreli UV maruziyeti, sınırlandırılmış ısınmaya neden olabilir, potansiyel olarak fotokatalistin yapısını değiştirebilir veya kirletici adsorpsiyon verimliliğini azaltabilmektedir.

Ortamda bulunan kirletici maddenin büyük oranda bozunduğu ve ek maruziyetin ihmal edilebilir faydalar sağladığı optimum bir ışıma süresi vardır. Bu nokta enerji tüketiminin ve işlem verimliliğinin dengede olduğu bir seviyedir. Enerji maliyetleri açısından bakıldığında da, daha uzun ışıma süreleri enerji gereksinimlerini artırır ve bu da istenen bozunma seviyelerine ulaşmak için gereken minimum süreyi belirlemeyi zorunlu hale getirmektedir. Çalışmalar genellikle bozunma verimliliğinin ışımanın ilk aşamalarında keskin bir şekilde arttığını ve zamanla azaldığını göstermektedir. Dahası, gerekli ışıma süresi, ışık yoğunluğu ve dalga boyu, fotokatalizör özellikleri (örn. aktivite, yüzey alanı), kirletici türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

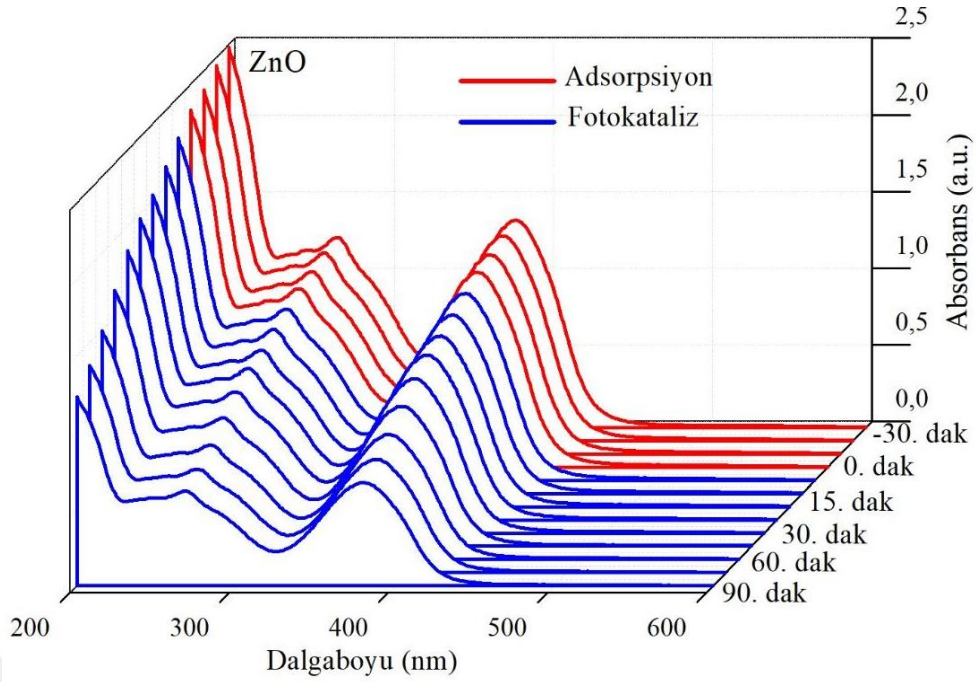
Tam mineralizasyonu hedefleyen süreçler, genellikle kısmi bozunmayı hedefleyenlere kıyasla daha uzun ışıma süreleri gerektirir. Pratik uygulamalarda, enerji maliyetlerini en aza

indirmek için genellikle daha kısa UV ışıma süreleri tercih edilmektedir. Ancak bu, kirleticinin bozunma hızını artırmak için daha verimli fotokatalizörlerin kullanılmasını veya ek ön işlem adımlarının yapılmasını gerektirebilmektedir. Dolayısıyla UV ışıma süresi, fotokatalitik bozunma süreçlerinin verimliliğini önemli ölçüde etkileyebilme potansiyeline sahiptir. Daha uzun ışıma süreleri genellikle kirletici giderimini iyileştirir ve mineralizasyonu kolaylaştırırken, azalan getiriler ve potansiyel fotokatalizör deaktivasyonu belirli bir noktadan sonra etkinliklerini sınırlamaktadır. Işıma süresini optimize etmek, hem laboratuvar hem de gerçek dünya uygulamalarında bozunma verimliliği, enerji tüketimi ve ekonomik uygulanabilirliği dengelemek için çok önemlidir.

Bu çalışmada, MXene/ZnO fotokatalizörü ile tetrasiklin maddesinin fotokatalitik degradasyonunda optimum UV ışımaya maruz kalma süresinin belirlenmesi amacıyla sırasıyla 120 dakikalık bir deney yapılmıştır. Bu deneyde, diğer parametrelerin değerleri katalizör dozajı 50 mg/L, pH için çözeltinin kendi doğal pH değeri, karıştırma hızı 400 dev/dak, kirletici konsantrasyonu 50 mg/L, katalizör dozajı 0.05 g/L ve sıcaklık için 30°C olarak uygulanmıştır. Bu deneyde, zamana bağlı olarak ölçülen UV spektrumları Şekil 16'da verilmiştir.

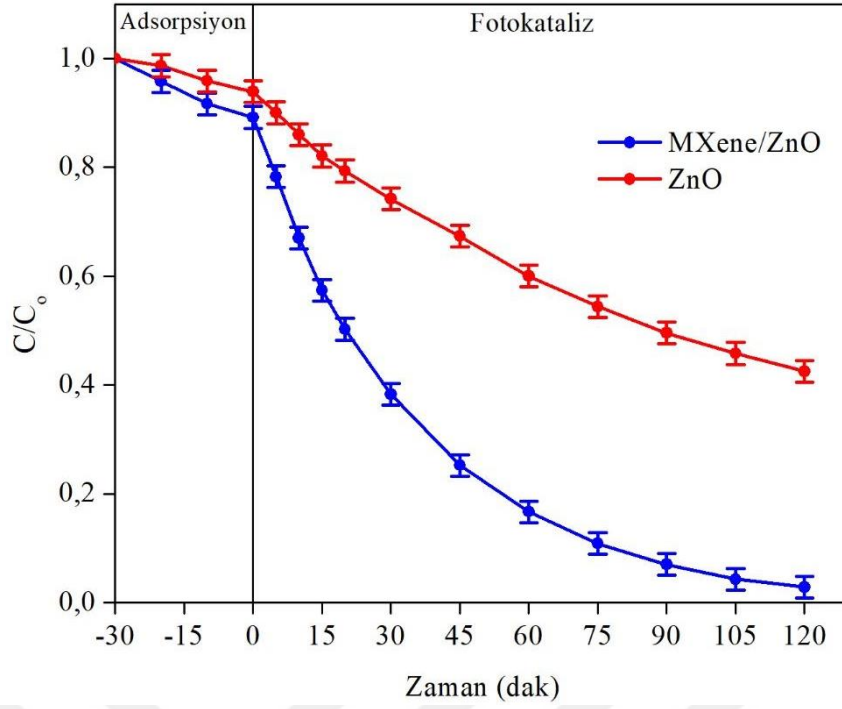


Şekil 16. Işıma süresinin etkisini incelemek amacıyla yapılan denemede zamana bağlı olarak ölçülen UV spektrumları



Şekil 17. Saf ZnO nanopartiküller ile yapılan denemede zamana bağlı olarak ölçülen UV spektrumları

Yukarıda verilen şekillerde tetrasiklin çözeltisinin belirli zaman aralıkları ile alınan numunelerin elektromanyetik dalga spektrumun 200-800 nm dalgaboyu aralığında ölçülen spektrum tarama verilerini içermektedir. Bu spektrumlar, başlangıçta gözlemlenen pik şiddetinin zamanla nasıl değiştiğini göstermektedir. Grafikte pik şiddetinin yüksekliği çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonu doğrudan ilişkili olduğundan zamana bağlı olarak pik şiddetlerinde gözlemlenen azalma çözeltide tetrasiklin konsantrasyonundaki azalmanın bir ölçüsüdür. Grafikte kırmızı renk ile verilen spektrumlar, henüz UV ışıması başlamadan önce (karanlık ortamda) ölçülen spektrumlar olup adsorpsiyon sonucu gerçekleşen konsantrasyon değişimlerine işaret etmektedir. Mavi çizgiler ise UV ışıması altında gerçekleştirilen fotokataliz süreci sonucunda zamana bağlı olarak absorbans değerindeki değişimleri göstermekte olup reaksiyonun nasıl ilerlediğini göstermesi açısından önem arz etmektedir. Grafikte başlangıçta (0. dakikada) absorbansın yüksek olduğu fakat zaman ilerledikçe (örneğin, 30, 60, 90, 120. dakikalarda) absorbans değerlerinde azalma olduğu gözlenmektedir. Bu durum, maddenin kimyasal bir dönüşüm geçirdiğine, yani bozunduğuna işaret etmektedir. Zamana bağlı olarak çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonundaki değişimi Şekil 18’de verilmiştir.



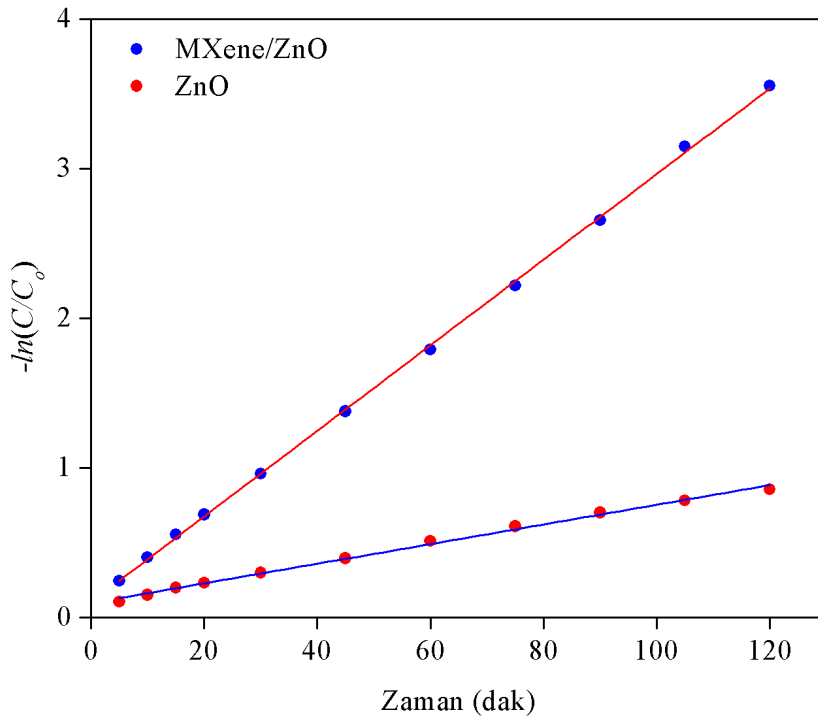
Şekil 18. Kirletici konsantrasyonunun ışıma süresine bağlı olarak değişimi

Şekil 18'de verilen sonuçlar incelendiğinde ZnO ile gerçekleştirilen fotokataliz çalışmasında sınırlı bir bozunma veriminin olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar MXene/ZnO katalizörü ile gerçekleştirilen deneyin sonuçları ile karşılaştırıldığında, MXene'nin fotokatalitik aktivite üzerindeki olumlu etkisi açıkça görülmektedir. Önceki bölümlerde, ZnO nanopartiküllerinin morfolojik özelliklerinin MXene üzerinde sentezlendiğinde önemli ölçüde değiştiği belirtilmiştir. Bir nanopartikülün morfolojik özelliklerinin katalitik performans üzerindeki güçlü etkisi göz önüne alındığında, katalizör morfolojisindeki değişimin ve kristalleşme hızındaki iyileşmenin de katalitik aktivitedeki bu artışa katkıda bulunması muhtemeldir. Bu nedenle, katalizör morfolojisinin ve MXene ilavesinin MXene/ZnO nanopartiküllerinin katalitik aktivitesini iyileştirmede sinerjistik bir etkiye sahip olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca henüz UV ışıması başlatılmadan gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecinde önemli bir giderim gözlemlenmezken UV ışıması ile birlikte kirletici konsantrasyonun hızlı ve belirgin bir düşüş göze çarpmaktadır. Bu veriler süreçte kirletici madde ve katalizör arasında güçlü bir fotokimyasal etkileşim olduğunu göstermektedir. Fotokataliz sürecinin ilk 60 dakikasında kirletici konsantrasyonunun çok hızlı bir şekilde azaldığı buna karşın 60 dakikadan sonra kirleticinin bozunma hızında bir azalma olduğu görülmektedir. Organik maddelerin fotokatalitik bozunmasına ilişkin süreçler genellikle yalancı birinci derece kinetik modele uymaktadır. Bu model için reaksiyon kinetiği aşağıda verilen denklemlerle ifade edilmektedir (Kesarla *et al.* 2019; Phuruangrat, Thongtem, and Thongtem 2017).

$$\ln C_A = -kt + \ln C_o \quad (12)$$

$$-l\left(\frac{C_A}{C_o}\right) = kt \quad (13)$$

Bu ifadelerde C_o , kirleticinin başlangıç konsantrasyonunu, C_A ise herhangi bir zamandaki kirletici konsantrasyonunu karakterize etmektedir. Bu eşitliklerde, k , yalancı birinci dereceden kinetik model için hız sabitini (dak^{-1}) göstermektedir. Buna göre, $-\ln C_A/C_o$ 'nun zamana karşı çizilmesiyle elde edilen noktalara doğrusal bir çizgi uydurulur. Bu doğrusal çizginin regresyon katsayısı (R^2) modele uyumu karakterize ederken, hız sabiti bu doğrusal çizginin eğiminden belirlenebilmektedir. Buna göre, elde edilen deneysel veriler kullanılarak oluşturulan zamana karşı $-\ln C_A/C_o$ değerindeki değişim Şekil 19'da verilmiştir.

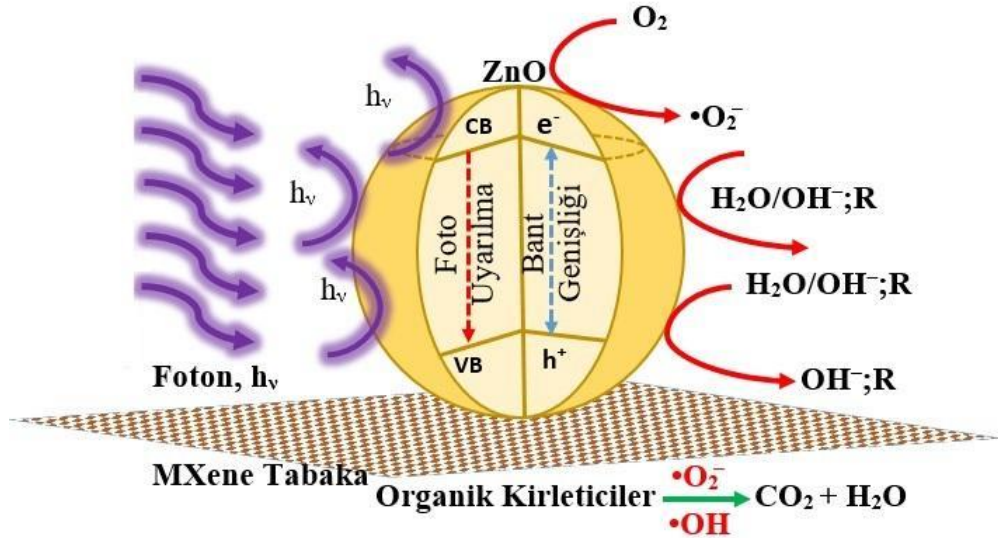


Şekil 19. Işıma süresinin etkisinin incelendiği denemenin yalancı birinci derece kinetik model ile uyumu

Kinetik incelemede, UV ışımasının başlangıcında, hem fotokatalizör hem de kirletici moleküller üzerinde aktif bölgelerin yüksek kullanılabilirliği nedeniyle kirletici bozunması nispeten daha hızlı gerçekleşmektedir. İşlem genellikle bozunma hızının kirletici konsantrasyonuyla orantılı olduğunu ve yalancı birinci dereceden kinetiği izlediğini ortaya koymaktadır. Uzun vadeli ışıma, bu ara maddelerin CO_2 , H_2O ve inorganik iyonlara mineralizasyonunu kolaylaştırabilir ve kirleticilerin tamamen uzaklaştırılmasına yol açabilir. Öte yandan, uzun süreli UV ışıması, ara maddeler tarafından kirlenme veya katalizör yüzey özelliklerinde değişiklikler (fotodekompozisyon) nedeniyle fotokatalistin deaktivasyonuna yol açabilir. Buna göre, optimum ışınlama süresi 90 dakika olarak değerlendirilmiştir.

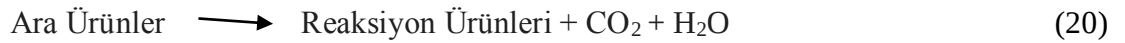
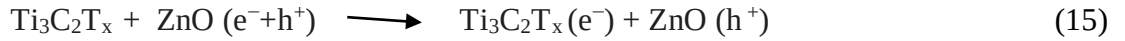
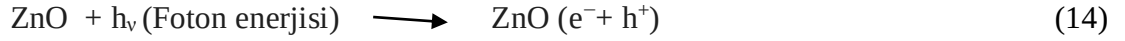
Başlangıç pH Değerinin etkisi

Bir çözeltinin başlangıç pH değeri, organik kirleticiler için foto-katalitik bozunma süreçlerinin verimliliğini etkileyen kritik bir faktördür. Fotokatalitik süreçlerde, çözeltinin başlangıç pH değeri, kimyasal ortamı, fotokatalizör yüzey özelliklerini, kirletici türleşmesini ve reaksiyon dinamiklerini değiştirme potansiyeline sahip olduğundan bu sistemler için hayati bir rol oynamaktadır. Çözeltinin başlangıç pH değerine bağlı olarak birçok organik kirletici sulu çözeltide farklı iyonik formlarda bulunabilmektedir. Bu formlar, fotokatalizör yüzeylerinde farklı afinitelere ve dolayısıyla da hidroksil radikalleri gibi reaktif oksijen türleri (ROS) ile reaksiyona girme yeteneğine sahip olabilmektedir. Örneğin, asidik veya bazik koşullar belirli kirleticilerin iyonlaşmasını destekleyebilmekte veya engelleyebilmekte ve böylece bozunma oranlarını doğrudan etkileyebilmektedir. Bu çalışmada, bir fotokatalitik süreç boyunca meydana gelebilecek olası etkileşimler Şekil 20'de şematize edilmiştir.



Şekil 20. MXene/ZnO nanokompozitler ve kirletici madde arasındaki olası etkileşimler ve mekanizmanın şematik gösterimi

MXene/ZnO nanokompozitinin elektron-delik ayrımını daha verimli hale getirebilmesi mümkündür. Böylece reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretiminin önemli ölçüde artması söz konusu olmaktadır. UV ışınması altında, ortaya çıkan yük taşıyıcılarından birisi olan elektronlar (e^-) MXene yüzeyine doğru hareket ederken, h^+ ise çinko oksit yüzeyine doğru hareket etmesi beklenmektedir. Böylece, MXene yüzeyinde hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) oluşurken ve ZnO yüzeyinde süperoksit anyonlarının ($\bullet O_2^-$) oluşacağı tahmin edilmektedir. Böylece oluşan $\bullet OH$ radikalleri tetrasiklinin bozunmasında birincil rol oynarken, $\bullet O_2^-$ oksidatif reaksiyonlar yoluyla bozunma sürecinin verimini destekleyici yönde etki edeceği düşünülmektedir. Bu süreçte meydana gelen reaksiyonların aşağıdaki gibi olduğu tahmin edilmektedir (Khadidja *et al.* 2021; Wang *et al.* 2020).

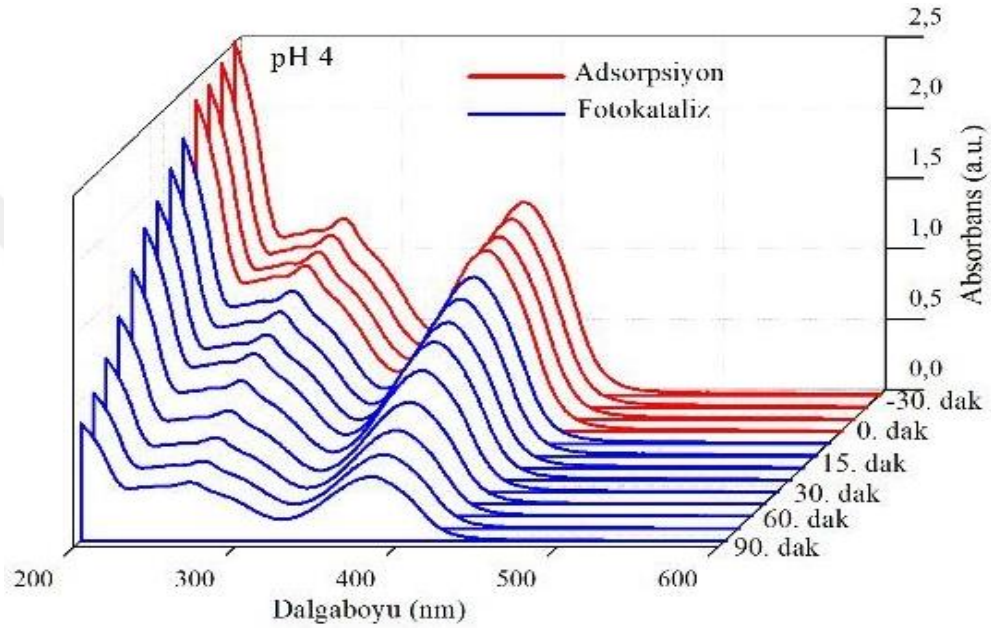


Ancak, bazı durumlarda katalizörün kendisi de çözeltinin pH değerine karşı oldukça duyarlı olabilmektedir. Aşırı yüksek veya düşük pH değerleri fotokatalizörlerin yapısal bozulmasına, çözünmesine veya deaktivasyonuna neden olabilmektedir. Dahası, fotokatalitik bozunma süreçlerinin reaksiyon kinetiği de çözeltilerin pH değerinden önemli derecede etkilenebilmektedir. Bu nedenle, fotokatalitik oksidasyon süreçlerinde optimum pH değeri belirlenirken bu durum mutlaka dikkate alınmalıdır. Bu prosesler için optimum pH değerleri, genellikle fotokatalizör ve kirletici etkileşiminin en üst düzeye çıkarıldığı ve reaktif oksijen türleri (ROS) üretiminin en yüksek olduğu koşullara denk gelmektedir. Aşırı asidik veya bazik koşullar altında, kirleticilerin adsorpsiyonunun azalması veya rekabet eden yan reaksiyonların etkisi nedeniyle reaksiyon hızlarının düşmesi söz konusu olabilmektedir.

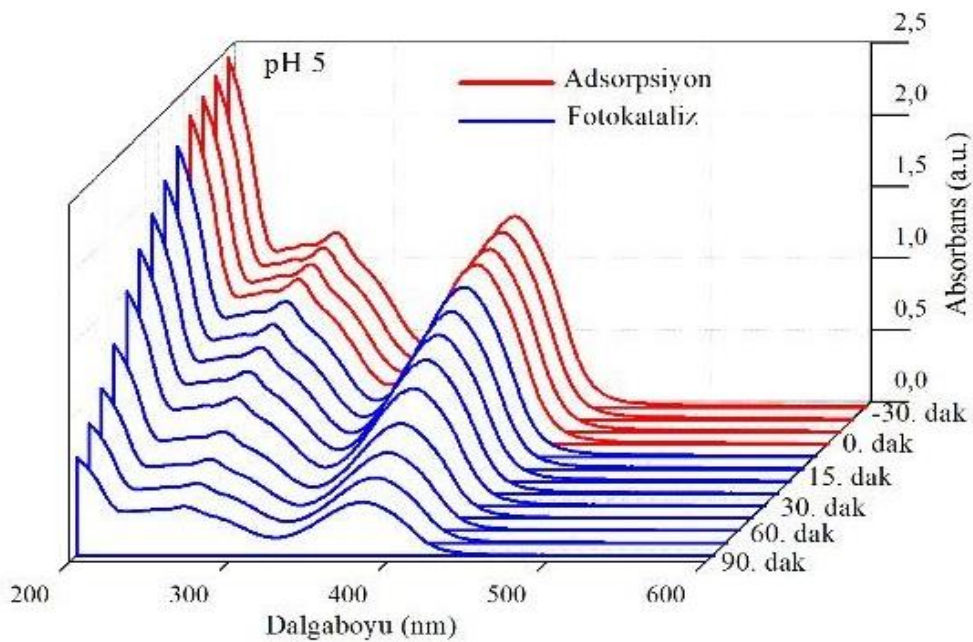
Fotokatalitik oksidasyon süreçlerinde, optimum pH değerlerinin belirlenmesi amacıyla yapılan optimizasyon çalışmaları, çalışılan kirletici-katalizör sistemine göre uyarlanmış sistematik deneysel çalışmalar ve değerlendirmeler gerektirmektedir. Diğer taraftan, pH değerini ayarlamanın işlem maliyetini artırması ve işlemi daha karmaşık hale getirebilmesi söz konusu olabilmektedir. Bu nedenle, atık suyun veya diğer çevre sistemlerinin doğal pH değerlerinde çalışmanın pratik uygulamalar için önemli avantajlar sunabileceği göz ardı edilmemelidir. Sonuç olarak, çözeltilerin başlangıç pH değeri kullanılan fotokatalizörün özelliklerini, kirletici türleşmesini, reaktif oksijen türlerinin oluşumunu ve reaksiyon kinetiği üzerindeki önemli etkileri nedeniyle organik kirleticilerin fotokatalitik bozunması süreçlerini önemli ölçüde etkileme potansiyeline sahiptir. Bu nedenle, pH değerinin optimize edilmesi, pratik uygulamalarda proses verimliliğinin en üst düzeye çıkarılması ve enerji ve malzeme girdilerinin en aza indirilebilmesi için kritik bir öneme sahiptir.

Bu çalışmada, tetrasiklinin MXene/ZnO nanokompozit ile fotokatalitik bozunması için optimum başlangıç pH değerini belirlenmesi amacıyla sırasıyla pH 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11'de

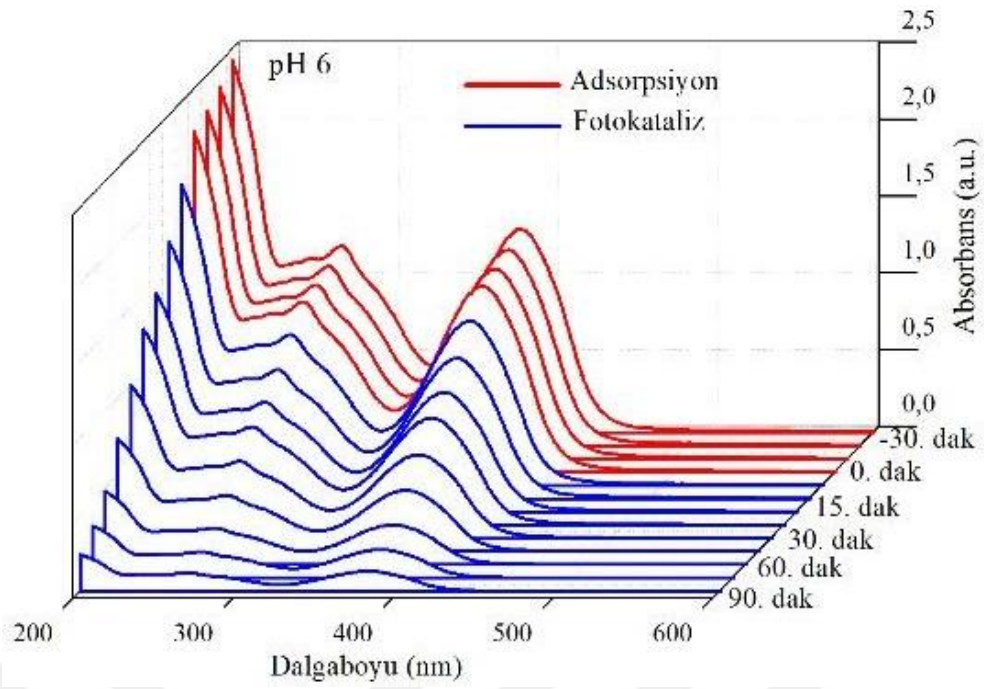
deneyler gerçekleştirilmiş ve bu denemelerde pH değerinin proses verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Bu deneylerde, diğer parametrelerin değerleri katalizör dozajı 0.05 g/L, karıştırma hızı 400 dev/dak, zaman 90 dakika, kirletici konsantrasyonu 50 mg/L, ışık kaynağı 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ve sıcaklık 30°C olarak uygulanmıştır. Buna göre, farklı başlangıç pH değerlerinde yapılan her bir deneme için deney süresince belirli zaman aralıkları ile UV spektrumları ölçülmüştür. Elde edilen UV spektrumları, pH 4 için Şekil 21’de, pH 5 için Şekil 22’de, pH 6 için Şekil 23’de, pH 7 için Şekil 24’de, pH 8 için Şekil 25’de, pH 9 için Şekil 26’da, pH 10 için Şekil 27’de ve pH 11 için Şekil 28’de verilmiştir.



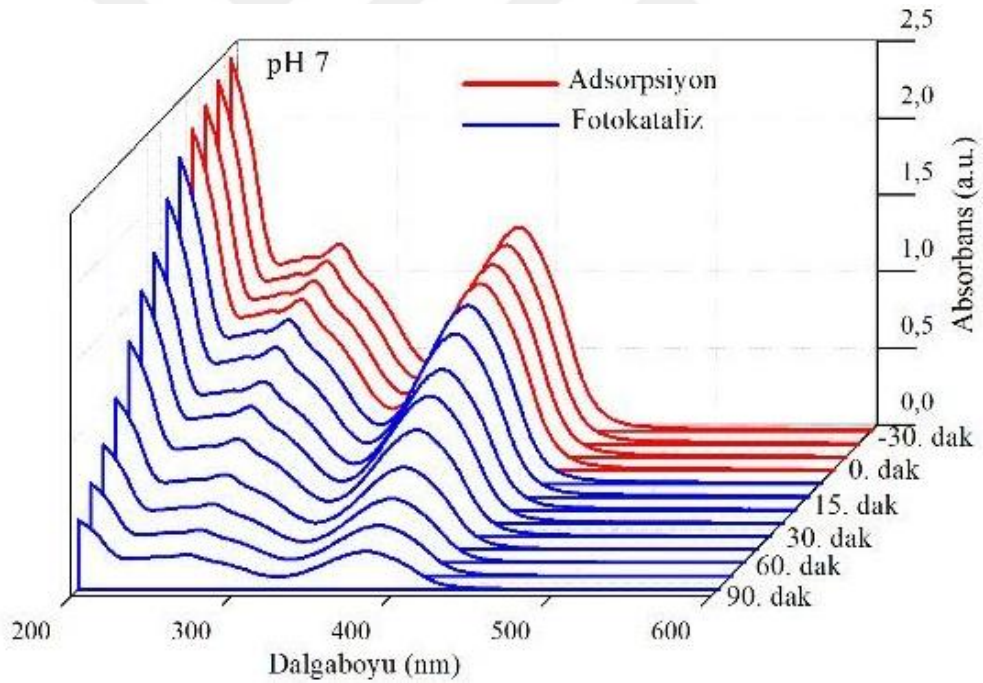
Şekil 21. MXene/ZnO nanokompoziti ile yapılan denemelerde, pH 4 ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri



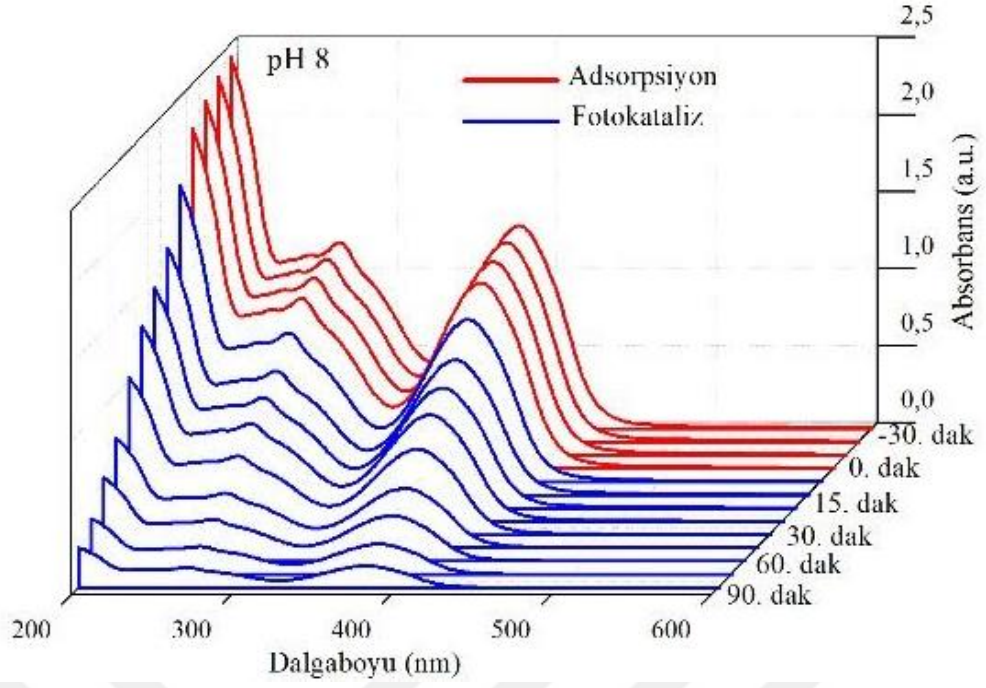
Şekil 22. MXene/ZnO nanokompoziti ile yapılan denemelerde, pH 5 ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri



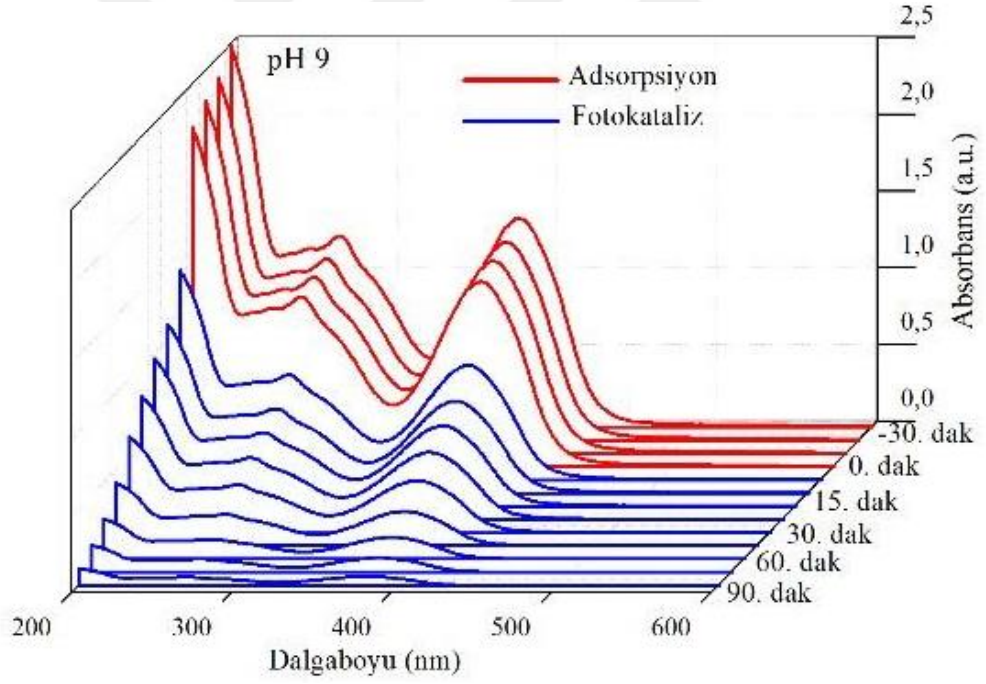
Şekil 23. MXene/ZnO nanokompozit ile yapılan denemelerde, pH 6 ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri



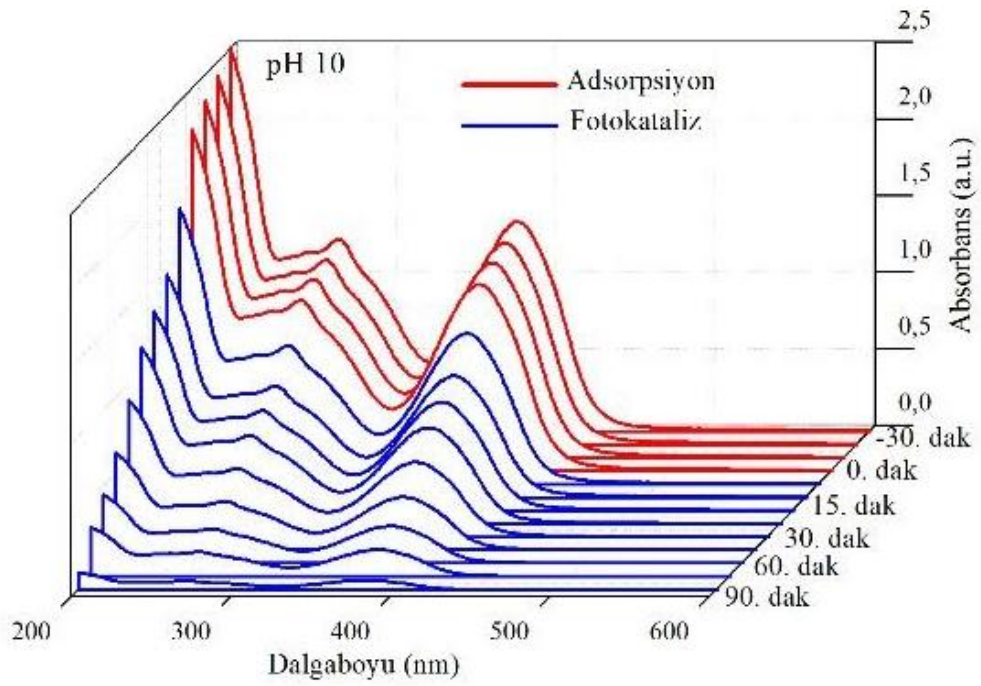
Şekil 24. MXene/ZnO nanokompozit ile yapılan denemelerde, pH 7 ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri



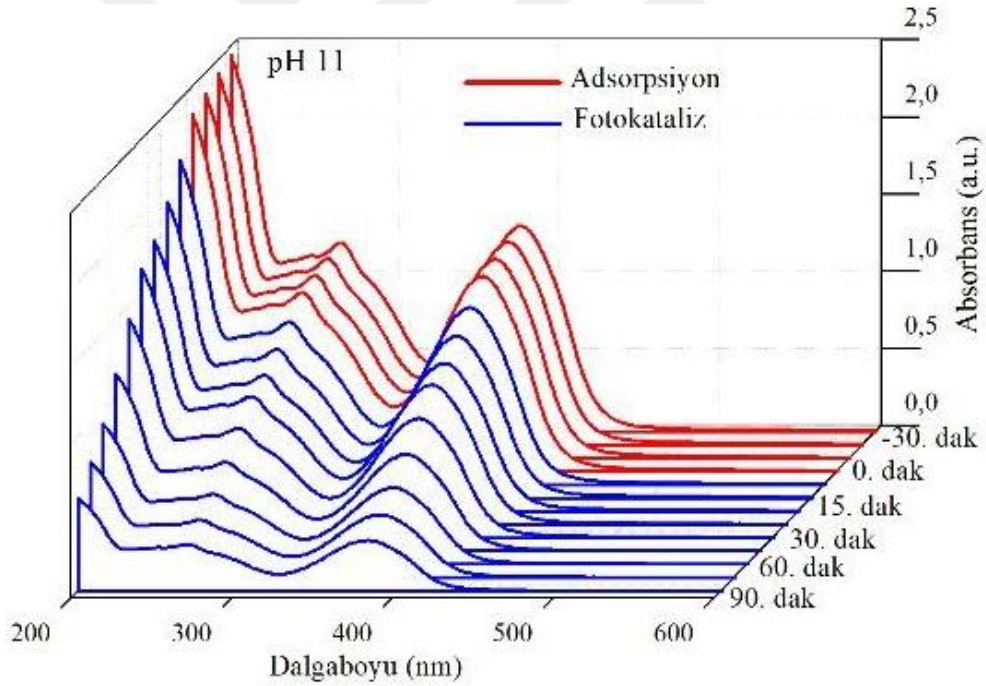
Şekil 25. MXene/ZnO nanokompozit ile yapılan denemelerde, pH 8 ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri



Şekil 26. MXene/ZnO nanokompozit ile yapılan denemelerde, pH 9 ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri



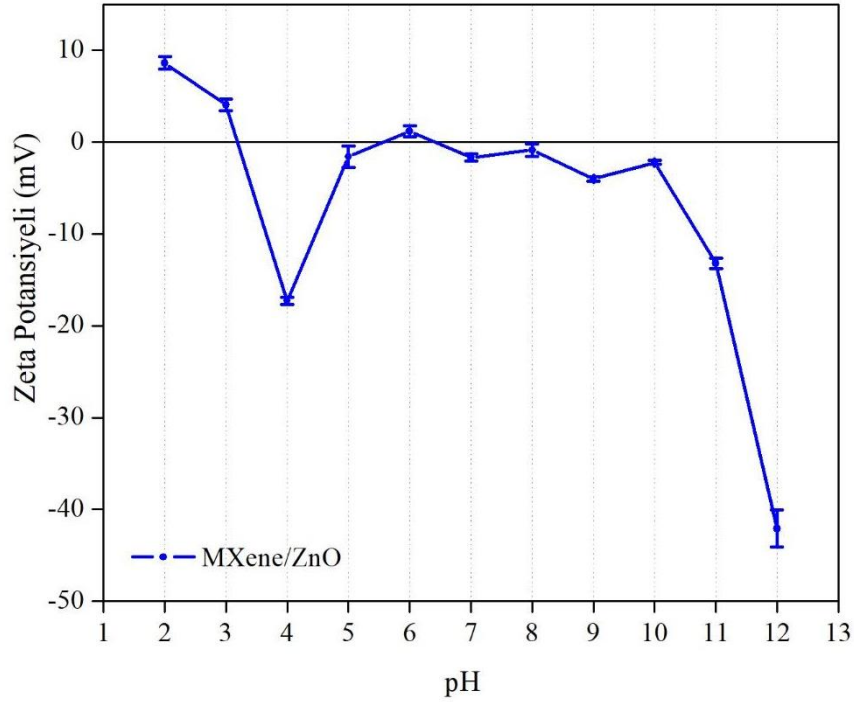
Şekil 27. MXene/ZnO nanokompozit ile yapılan deneylerde, pH 10 ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri



Şekil 28. MXene/ZnO nanokompozit ile yapılan deneylerde, pH 11 ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri

Yukarıdaki şekillerde farklı pH değerlerinde yapılan deneyler için verilen UV spektrum verileri incelendiğinde, özellikle pH 6, 9 ve 10 değerlerinde yapılan deneylerde tetrasiklin çözeltisinin konsantrasyonunda belirgin bir azalma olduğu görülmektedir. Bununla beraber hemen hemen tüm pH değerlerinde adsorbsiyonla sınırlı bir giderimin olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle pH 9’da yapılan denemede fotokataliz sürecinin başlaması ile birlikte tetrasiklin çözeltisinin konsantrasyonunda keskin bir azalma olduğu göze çarpmaktadır.

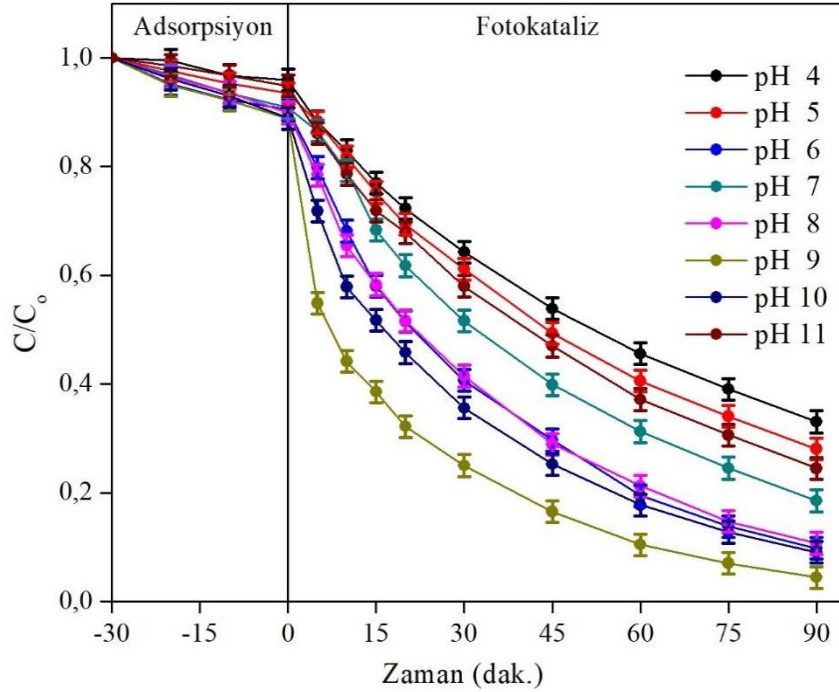
Bu sonuç, bu pH seviyesinde kullanılan fotokatalizörün ışık duyarlılığını göstermesi açısından önemlidir. Çalışmada fotokatalizör olarak kullanılan MXene/ZnO nanokompozitin yüzey yükünün pH ile nasıl değiştiğini izleyebilmek için zeta potansiyeli ölçümü yapılmıştır. MXene/ZnO fotokatalizörü için pH 2-12 aralığında ölçülen zeta potansiyeli (mV) değerleri Şekil 29’da verilmiştir.



Şekil 29. MXene/ZnO nanokompozit için pH 2-12 aralığında ölçülen zeta potansiyeli (mV) değerleri

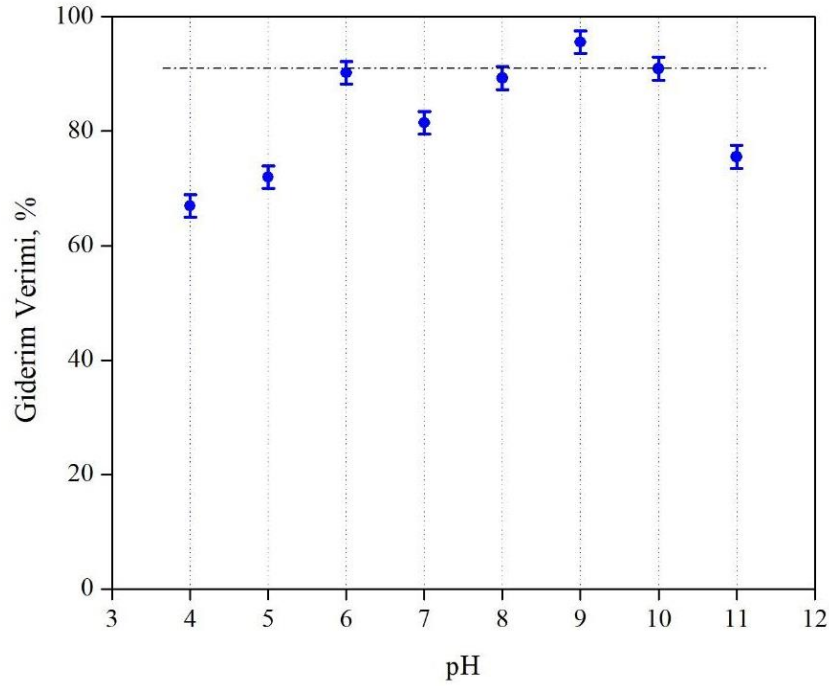
Grafik incelendiğinde pH 2-3 aralığında zeta potansiyelinin +10 mV civarında olduğu görülmektedir. Bu aralıkta yüzeyin pozitif yüklü olduğu ve protonasyon (H^+ iyonlarının bağlanması) nedeniyle pozitif yüklerin baskın olduğu söylenebilir. pH 4-5 aralığında zeta potansiyelinde -20 mV civarına keskin bir düşüş gözlenmektedir. Bu keskin geçiş nanomalzemenin izoelektrik noktasının bu aralıkta olabileceğini göstermektedir. Ayrıca pH 5-10 aralığında zeta potansiyeli negatif değerlere geçmekte ve bu aralıkta yaklaşık -5 mV ile -10 mV arasında değişmektedir. Sabit bir seyir izlemektedir. Bu durum yüzeyin deprotonasyon (proton kaybı) nedeniyle negatif yüklendiğini göstermektedir. pH 10-12 aralığında ölçülen zeta potansiyelinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Özellikle pH 12’de zeta potansiyeli değeri yaklaşık -40 mV’a ulaşmaktadır. Bu noktada yüzeyin tamamen deprotonlandığı ve yüksek oranda negatif yüklendiği, elektrostatik itmenin arttığı söylenebilir. Genel olarak bu malzemenin asidik ortamlarda pozitif zeta potansiyeline sahip olduğu ve asidik ortamlarda protonlanma eğiliminde olduğu söylenebilir. Öte yandan; bazik ortamlarda genellikle negatif zeta potansiyelinin yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir. Bu özellikler MXene/ZnO

nanomalzemesinin su arıtma, ilaç verme sistemleri veya yüzey modifikasyonu gibi farklı uygulamalarda pH duyarlılığı gerektiren ortamlarda kullanılabileceğini göstermektedir. Farklı pH değerlerinde yapılan denemelerde, çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimi Şekil 30’da verilmiştir.



Şekil 30. Farklı pH değerlerinde yapılan denemelerde çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimler

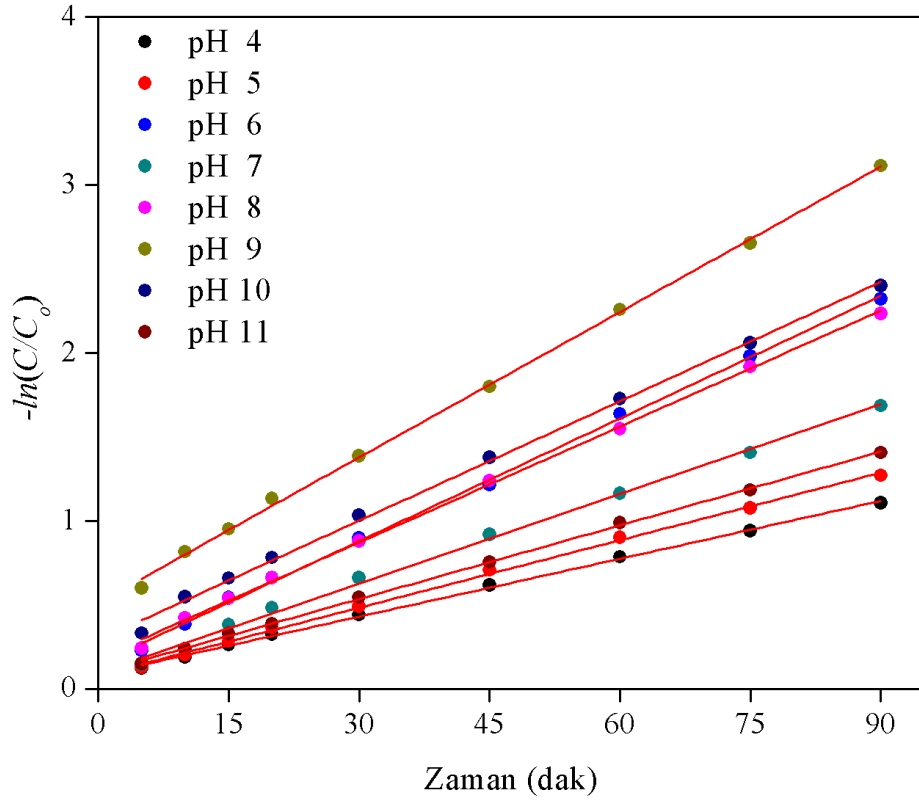
Şekil 30'da verilen konsantrasyon değişimleri incelendiğinde en yüksek giderimin pH 9'da gözlemlendiği, bu pH değerinde yaklaşık %96 giderim gerçekleştiği görülmektedir. Fotokatalitik reaksiyonlarda özellikle yüksek pH değerlerinde gözlemlenen verim artışlarının, katalizör yüzeyinde hidroksil radikallerinin oluşumundaki artıştan kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Alkali pH değerlerinde hidroksil radikalleri daha fazla ortaya çıktığı bilinmektedir. Reaktif oksijen türleri ailesinin önemli bir üyesi olan hidroksil radikalleri kirletici maddelerin bozunmasına (degradasyonuna) ve dolayısıyla da süreç veriminin artmasına önemli bir katkı sağlamaktadır.



Şekil 31. Başlangıç pH değerinin etkisini incelemek amacıyla yapılan denemelerde gözlemlenen giderim verimlerinin pH değerine bağlı değişimleri

Şekil 31'den görüldüğü üzere pH 6 ve 10'da önemli bir tetrasiklin giderimi mevcut olup ve bu pH değerlerinde yaklaşık %90 üzerinde giderim verimleri gözlemlenmiştir. Bununla beraber, tetrasiklin çözeltisinin doğal pH değeri 6,20 olarak ölçülmüştür. Buna göre pH 6'da gözlenen yüksek giderim, bu sürecin herhangi bir pH ayarlaması yapılmaksızın da gerçekleştirilebileceğine işaret etmesi açısından önem arz etmektedir. Fotokataliz süreçlerinin mekanizması incelendiğinde, hidroksil radikalleri, süperoksit anyonları ve bazı diğer reaktif oksijen türlerinin (ROS) organik kirleticilerin bozunmasından esas olarak sorumlu oldukları görülmektedir. Çözelti ortamında, bu reaktif türlerin oluşumu ve türlerinin dağılımı ortamın pH değerine bağlı olarak önemli ölçüde değişkenlik gösterebilmektedir. Düşük pH değerlerinde, ortamda protonların bulunmasının, suyun hidrolizi veya oksijenin indirgenmesi yoluyla hidroksil radikallerinin oluşumunu artırabileceği düşünülmektedir. Buna karşılık, yüksek pH değerlerinde ise ortamda hidroksit iyonlarının artacağı ve dolayısıyla da hidroksil radikallerinin üretiminin artması beklenmektedir. Ancak, bu durum aynı zamanda istenmeyen yan reaksiyonların da ortaya çıkmasına neden olabilmesi ve proses verimliliğini önemli derecede azaltabilmektedir. Dahası, aşırı yüksek veya aşırı düşük pH değerleri, reaktif oksijen türlerinin (ROS) kirletici ile reaksiyona girmeden tekrar ayrışmasına neden olabilir ve böylece proses verimliliğini azaltabilir. Bu durumlar dikkate alındığında aşırı yüksek ya da aşırı düşük pH değerlerinde çalışmanın bazı önemli riskler içerebileceğini ortaya koymaktadır. Tüm bu olasılıklar dikkate alındığında ve aynı zamanda verim açısından bakıldığında da en yüksek giderim veriminin gözlemlendiği pH 6 ve pH 9 arasında kayda değer bir fark olmadığı

değerlendirildiğinden herhangi bir pH ayarlamasına gerek kalmaksızın çözeltinin kendi doğal pH değeri (pH 6,20) bu süreç için optimum pH değeri olarak değerlendirilmiştir. Farklı pH denemelerinde yapılan denemelerin kinetik incelemesi kapsamında elde edilen verilerin yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğine uygunlukları da incelenmiştir. Buna göre elde edilen deneysel verilerden oluşturulan $-\ln(C/C_0)$ değerine karşı zaman grafikleri Şekil 32’de verilmiştir.



Şekil 32. Başlangıç pH değerinin etkisinin incelendiği denemelerde her bir pH değeri için yapılan denemelerin yalancı birinci derece kinetik model ile uyumu

Şekil 32’de verilen kinetik incelemede, tüm pH deneylerinde yapılan denemelerin yalancı birinci derece kinetiği izlediği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada tetrasiklinin fotokatalitik bozunması üzerinde başlangıç pH değerinin etkilerini araştırmak için yapılan deneylerden elde edilen veriler bu konuda daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen verilerle önemli ölçüde uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır (Asgharzadeh *et al.* 2023; Cao, Xiong, and Lai 2018; Hu, Chen, and Wang 2024; Nasseh *et al.* 2020; Zhang, Wang, and Niu 2022).

Katalizör dozajının etkisi

Katalizör dozajı, organik kirleticiler için fotokatalitik bozunma süreçlerinin verimliliğini önemli ölçüde etkileyen bir parametredir. Özellikle bu çalışmadakine benzer şekilde nispeten pahalı katalizörlerle yapılan çalışmalarda süreç maliyeti üzerinde de oldukça etkili olabildiği için ayrıca bir öneme sahiptir.

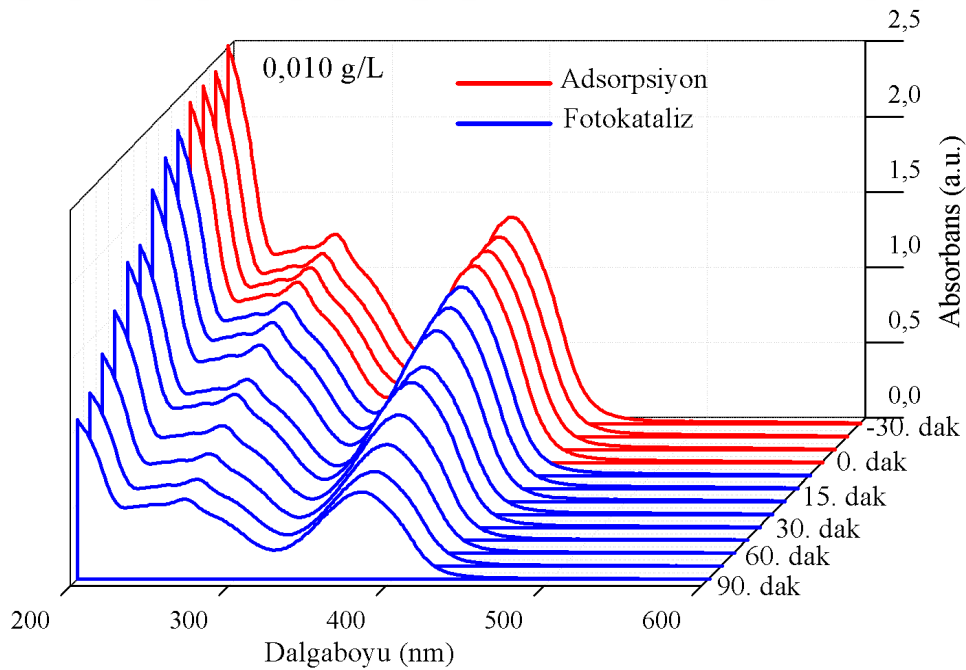
Bir katalizörün aktivitesini etkileyen temel faktörlerden birisi de katalizörün aktif yüzey alanıdır. Çünkü katalizör yüzeyinde bulunan reaktif bölgeler ne kadar fazla olursa söz konusu katalizörün katalitik aktivitesinin de o oranda artması beklenir. Katalizör dozajının artırılması, hem adsorpsiyon hem de katalitik reaksiyon için mevcut toplam yüzey alanını artırarak fotokatalitik reaksiyonların meydana geldiği aktif bölgelerin sayısının artmasına yol açar. Daha yüksek aktif yüzey alanları, genellikle hidroksil radikalleri ve süperoksit anyonları gibi reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumunun artmasına ve dolayısıyla da süreç veriminin artmasına neden olmaktadır. Fakat belirli bir dozajın ötesinde, yüzey alanındaki artış artık kütle transferi ve doygunluk etkileri gibi sınırlamalar nedeniyle bozunma oranlarında önemli bir değişikliğe neden olmamaktadır. Dahası çok yüksek katalizör konsantrasyonları ışığın çözelti içindeki penetrasyonunu ve saçılmasını azaltabilmektedir. Düşük katalizör konsantrasyonlarında, ışık çözeltiye daha etkili bir şekilde nüfuz edebilir ve katalizörün önemli bir kısmının fotonlar tarafından aktive edilmesini mümkün hale getirmektedir. Buna karşın, aşırı katalizör dozajları, katalizörün üst katmanlarının ışığın daha derin katmanlardaki parçacıklara ulaşmasını engelleyerek düşük ışık saçılması ve gölgeleme gibi olumsuz etkilere yol açabilmektedir. Bu durum, genel foton kullanım verimliliğini azaltırken aynı zamanda bozunma verimliliğinde bir düşüşe yol açabilmektedir. Dahası yüksek katalizör konsantrasyonları, çözeltinin bulanıklığını artırarak ışık, fotokatalizör ve kirleticiler arasındaki olası etkili etkileşimleri azaltabilme olasılığını da beraberinde getirmektedir. Ayrıca, aşırı dozajlar katalizör aglomerasyonuna yol açarak mevcut aktif yüzey alanını ve dolayısıyla da reaktif alanların homojen dağılımını ve etkin kullanılabilirliğini azaltabilmektedir.

Optimum bir katalizör dozajı, verimli kirletici adsorpsiyonu, ROS oluşumu ve reaksiyon hızları sağlayarak bozunma verimliliğini artırırken yüksek dozda katalizör kullanımı, fotojenere edilmiş elektronlar ve delikler arasındaki rekombinasyon reaksiyonlarının gerçekleşme olasılığını artırabilmektedir. Reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumu için elektronlar ve deliklerin katalizör yüzeyine ulaşmaları ve buradaki yüzey reaksiyonlarına katılmaları esastır. Bu yüklerin yüzeye ulaşmadan aralarında oluşabilecek rekombinasyon reaksiyonları reaktif oksijen türlerinin oluşumu azaltmakta ve dolayısıyla da süreç verimini azaltabilmektedir.

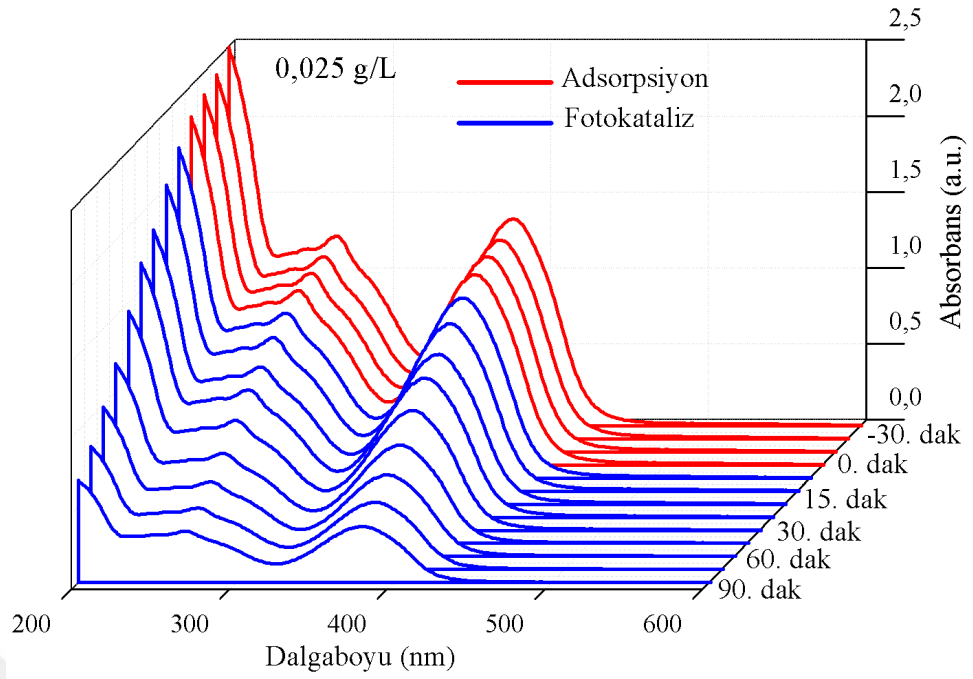
Dahası, bozunma verimliliğinde orantılı kazanımlar olmaksızın gerekenden fazla katalizör kullanılması, operasyonel maliyetleri önemli ölçüde artırır. Diğer taraftan, yüksek katalizör dozajı, ayırma işlemlerinin (örneğin filtrasyon, sedimentasyon) gerekli olduğu sistemlerde, katalizörün geri kazanımını ve dolayısıyla da yeniden kullanımını zorlaştırabilmektedir.

Optimum katalizör dozajı, reaktör tasarımı, kirletici konsantrasyonu ve katalizör özellikleri (örneğin parçacık boyutu, özgül yüzey alanı ve bant aralığı enerjisi) gibi sistem parametrelerine göre değişmektedir. Belirli bir fotokatalizör ve kirletici için optimum dozajı belirlemek için genellikle sistematik deneysel çalışmalar gereklidir. Özetle, katalizör dozajı, fotokatalitik bozunma süreçlerinin verimliliğini önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Dozajın artırılması genellikle performansı optimum bir noktaya kadar iyileştirirken, aşırı miktarlar ışık saçılması, bulanıklık, agglomerasyon ve rekombinasyon etkileri nedeniyle süreç veriminde azalmalara yol açabilir. Bu nedenle, katalizör dozajı maksimum verimlilik için teknik ve ekonomik hususlar dengelenerek dikkatlice optimize edilmelidir.

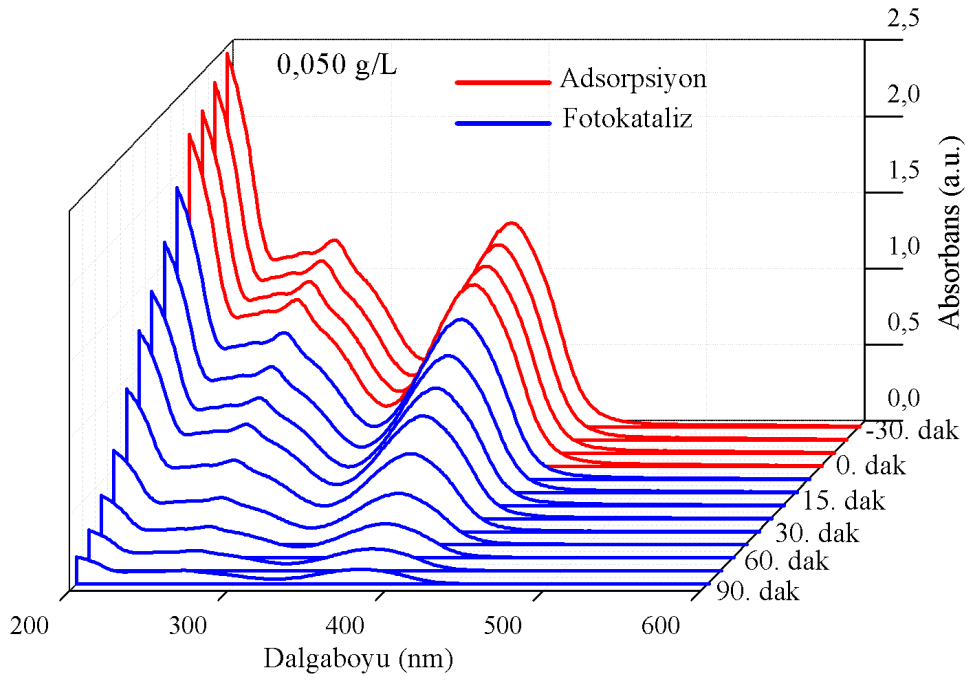
Bu çalışmada, MXene/ZnO fotokatalizörü ile tetrasiklin maddesinin fotokatalitik degradasyonunda uygun değer optimum katalizör dozajının belirlenmesi amacıyla sırasıyla 0,01 g/L, 0,025 g/L, 0,050 g/L ve 0,1 g/L katalizör dozajları ile deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde, diğer parametrelerin değerleri başlangıç pH değeri olarak çözeltinin kendi doğal pH değeri, karıştırma hızı için 400 dev/dak, zaman için 90 dakika, kirletici konsantrasyonu için 50 mg/L, katalizör dozajı için 4400 Watt/cm² ve sıcaklık için 30°C olarak uygulanmıştır. Buna göre, farklı katalizör dozajları ile yapılan her bir denemede için, elde edilen UV spektrumları, 0,010 g/L katalizör dozajı için Şekil 33’de, 0,025 g/L katalizör dozajı için Şekil 34’de, 0,050 g/L katalizör dozajı için Şekil 35’de ve 0,1 g/L katalizör dozajı için Şekil 36’da sunulmuştur.



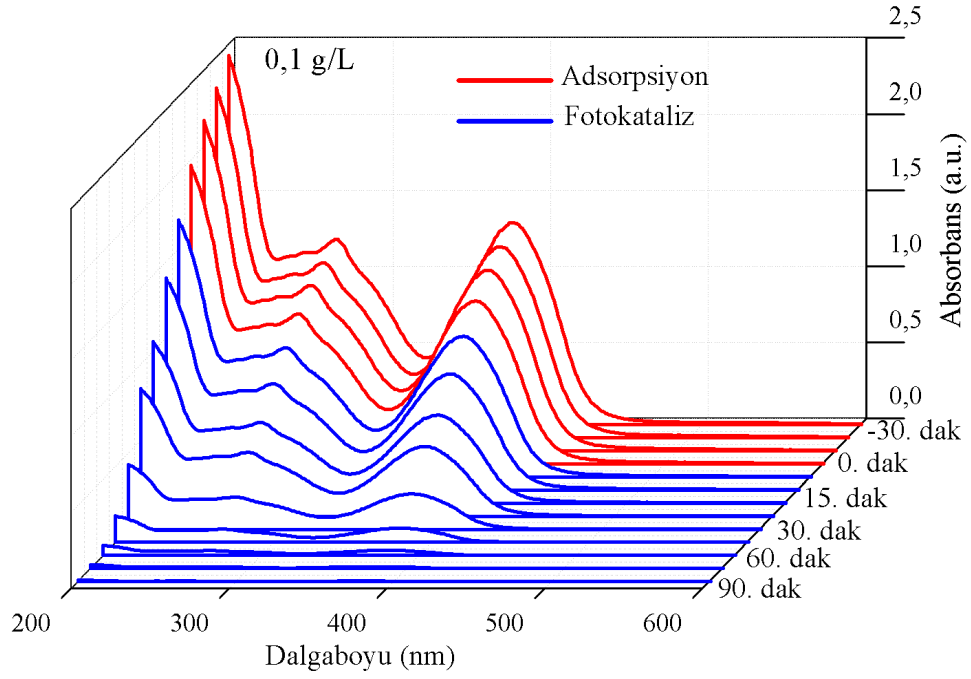
Şekil 33. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 0,010 g/L katalizör konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri



Şekil 34. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 0,025 g/L katalizör konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri

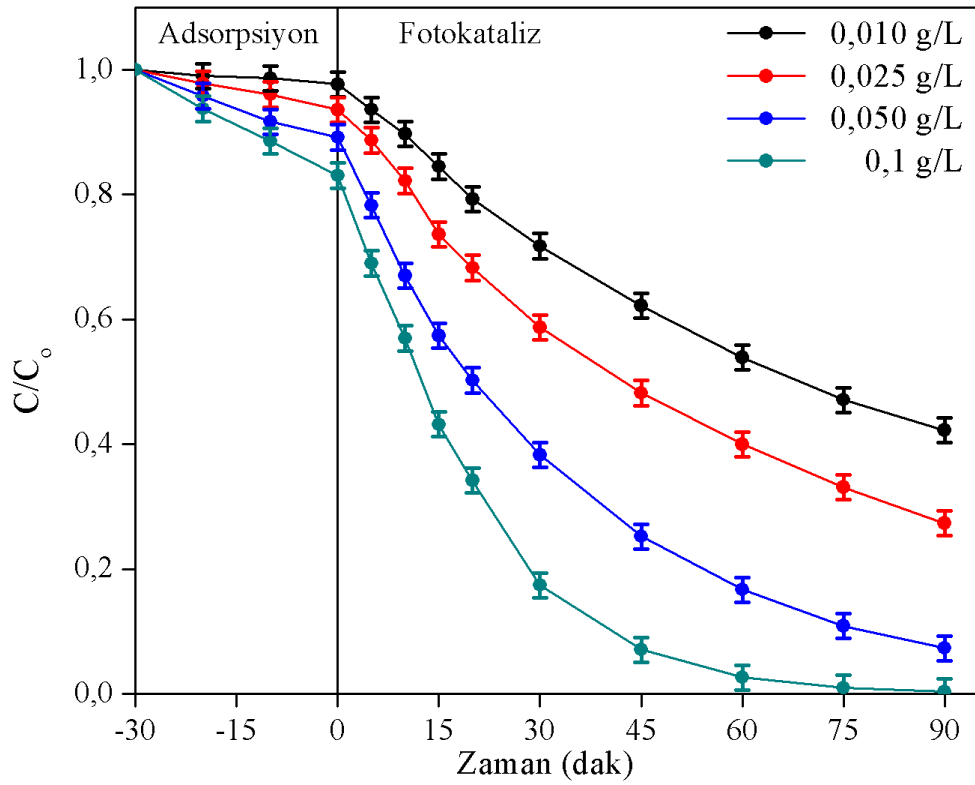


Şekil 35. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 0,050 g/L katalizör konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri



Şekil 36. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan deneylerde, 0,1 g/L katalizör konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri

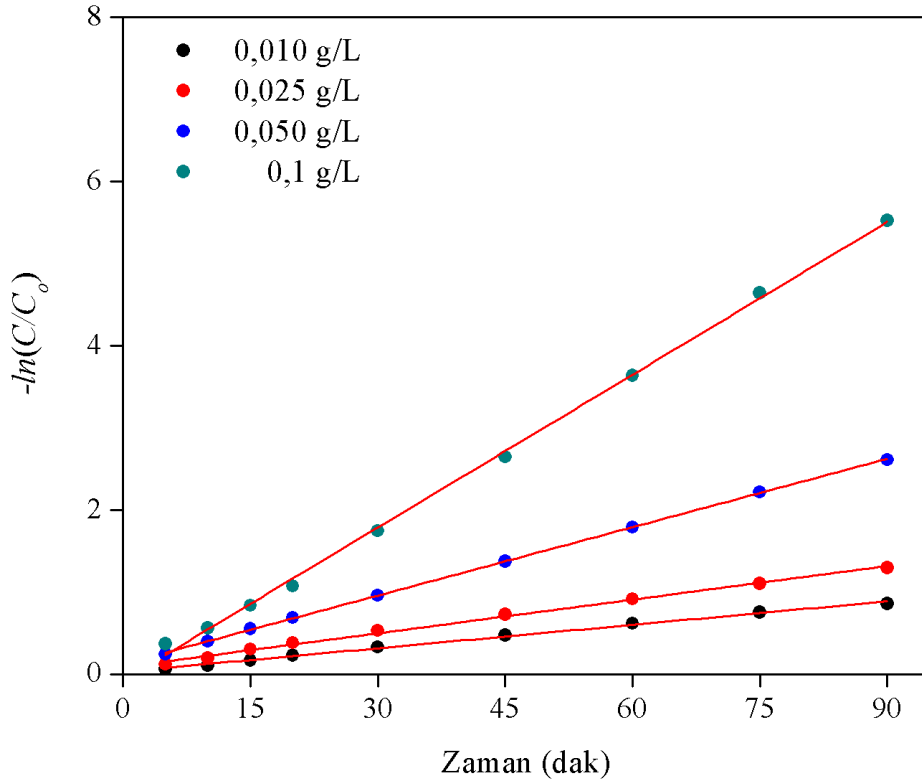
Yukarıdaki şekillerde verilen UV spektrumlarında, tüm katalizör dozajlarında belirli bir miktar konsantrasyon değişiminin olduğu gözlemlenmektedir. Adsorbsiyon süreci açısından değerlendirildiğinde ise yine konsantrasyon değişimlerinin olduğu görülmektedir. Artan katalizör dozajı ile hem adsorbsiyon hemde fotokataliz süreçlerinde kirletici konsantrasyonunda önemli bir azalma olduğu görülmektedir. Farklı katalizör dozajları ile yapılan deneylerde, çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimi gösteren grafik Şekil 37’de verilmiştir.



Şekil 37. Farklı katalizör dozajları ile yapılan denemelerde, çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimler

Karanlıkta (UV ışınımı olmadan) yapılan deneylerde sadece adsorpsiyon etkili olmuş, işlem sırasında konsantrasyon oranında (C/C_0) hafif bir azalma olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon, katalizör konsantrasyonuna bağlı olarak kısmen etkili olmakla birlikte önemli bir giderim sağlamamıştır. Buna karşın, UV ışınımı altında yapılan deneylerde fotokataliz işleminin başladığı ve konsantrasyon oranının (C/C_0) önemli ölçüde değişmeye başladığı görülmektedir. Bu durum, UV ışınımı altında fotokataliz işleminin adsorpsiyondan çok daha etkili bir giderim sağladığına işaret etmektedir. Katalizör konsantrasyonu arttıkça C/C_0 oranındaki azalma daha hızlı ve daha belirgin hale gelmektedir. Katalizör miktarının artırılması fotokatalitik aktiviteyi artırarak daha hızlı ve daha etkili bir konsantrasyon azalması sağlamaktadır. 0,1 g/L ile yapılan deneyde maksimum giderim verimi gözlemlenmiş, bu dozaj seviyesinde kirleticilerin hemen hemen tamamının giderilebildiği görülmüştür. Önemli bir sıradışı durum gözlemlenmemiş ve tüm dozajlar için eğilimler ve giderim verimleri beklenen düzeyde gerçekleşmiştir. Kirletici konsantrasyondaki azalma, katalizör dozajının artmasıyla doğrusal olmayan bir şekilde hızlanmaktadır. Bu durum, fotokataliz reaksiyonlarının dinamik doğasını yansıtmaktadır. Sonuç olarak, elde edilen veriler katalizör dozajının fotokataliz prosesinin verimliliğini güçlü bir şekilde etkilediğini ortaya koymaktadır. Deneysel çalışmalarda, en yüksek giderim verimi 0,1 g/L olan deneyde gözlenmesine rağmen deneysel veriler, ekonomik ve teknik hususlar birlikte değerlendirildiğinde bu çalışma için optimum

katalizör dozajı 0,050 g/L olarak değerlendirilmiştir. Bu denemeler için yapılan kinetik analiz sonucu elde edilen $-\ln(C/C_0)$ değerine karşı zaman grafikleri Şekil 38’de verilmiştir.



Şekil 38. Farklı katalizör dozajları ile yapılan denemelerde her bir katalizör dozajı için gerçekleştirilen sürecin yalancı birinci derece kinetik model ile uyumu

Şekilde verilen veriler incelendiğinde, bu sürecin yalancı birinci derece kinetik model ile tamamen uyumlu olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Yalancı birinci derece kinetik model, reaksiyon hızının yalnızca kirletici konsantrasyonuna bağlı olduğu varsayımına dayanmaktadır. Bu modelde katalizör dozajının reaksiyon kinetiği üzerinde sınırlı bir etkiye sahip olabileceği değerlendirilmektedir.

Katalizör dozajındaki artışın, genellikle fotokatalitik reaksiyonun hızını artırması beklenir. Çünkü artan katalizör dozajı ile daha fazla aktif yüzey alanı sağlanır. Ancak, fotokatalizörün bir noktada doygunluğa ulaşması da mümkündür. Bu durumda, eklenen fotokatalizör miktarı, reaksiyon hızını daha fazla artırmaz. Çünkü, katalizör yüzeyinde kirletici molekülleri ile etkileşimde bulunabilecek yüzey sitelerinin sayısı sınırlıdır. Bu nedenle, düşük katalizör dozajlarında hız artışı gözlemlenirken, belli bir dozajın üzerinde reaksiyon hızı sabit kalabilir veya yalnızca sınırlı bir artış gözlemlenebilmektedir.

Yalancı birinci derece kinetik modelde, katalizör dozajı arttıkça, reaksiyon hızı genellikle artar, ancak bu artış, fotokatalizörün verimli bir şekilde aktif hale gelmesiyle sınırlı bir düzeyde kalmaktadır. Optimum katalizör dozajı, katalizörün etkinliğini maksimum düzeye

çıkartırken, daha fazla fotokatalizör kullanımının verimlilikte bir artış sağlamayacağı noktanın da belirlenmesini mümkün hale getirmektedir. Buna göre bu çalışmada, her ne kadar 0,1 g/L ile yapılan denemede daha yüksek giderim verimi gözlemlenmiş olsa da ekonomik, teknik ve pratik açıdan değerlendirildiğinde optimum katalizör dozajı 0,050 g/L olarak değerlendirilmiştir.

Sıcaklığın etkisi

Organik kirleticiler için fotokatalitik bozunma süreçlerinin verimliliğini etkileyen kritik diğer bir parametre de sıcaklıktır. Sıcaklık, reaksiyon kinetiğini, adsorpsiyon-desorpsiyon dengesini ve reaktif türlerin kararlılığını değiştirme potansiyeli ile süreç üzerinde önemli değişikliklere neden olabilmektedir.

Sıcaklıktaki artış, genellikle daha yüksek moleküler enerji nedeniyle reaksiyon hızlarını artırır ve bu da moleküller ile fotokatalizör yüzeyi arasındaki çarpışma sıklığını artırır. Daha yüksek sıcaklıklar ayrıca kirleticilerin katalizör yüzeyine yayılmasını teşvik ederek reaksiyon hızını iyileştirebilmektedir. Fakat aşırı sıcaklıklar, kullanılan fotokatalizörün termal deaktivasyonuna yol açarak yapısının bozulmasına veya kimyasal ve mekanik özelliklerinin değişmesine de neden olabilmektedir. Dahası, yüksek sıcaklıklar, fotojenere elektron-delik çiftlerinin yeniden birleşme olasılığını arttırmakta ve fotokatalitik reaksiyonlar için kullanılabilir yük taşıyıcıların miktarını sınırlandırmaktadır.

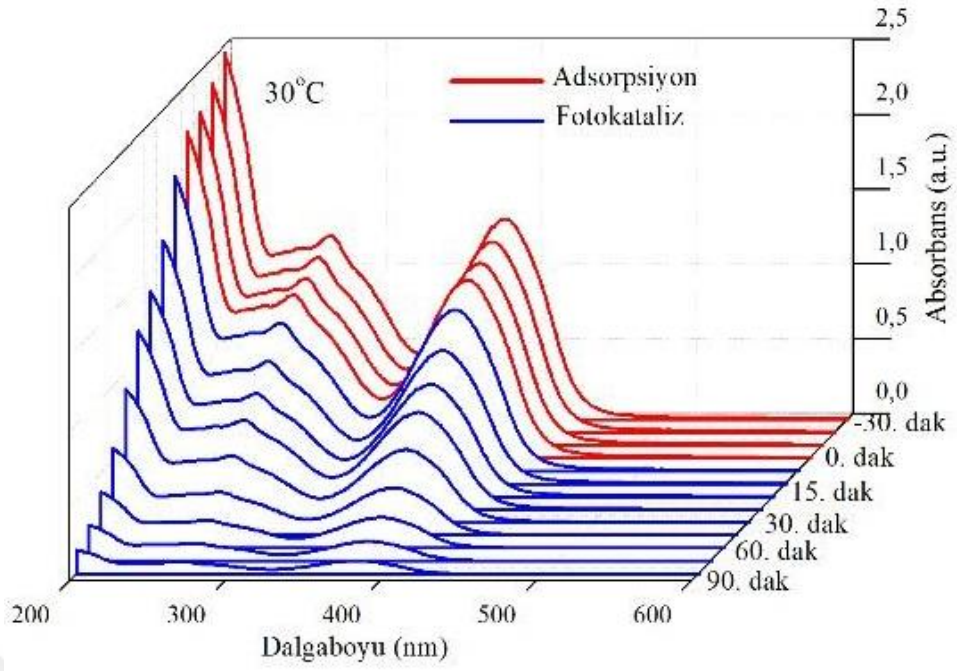
Diğer taraftan fotokatalitik süreçlerde en önemli adımlardan birisi de kirletici maddenin katalizör yüzeyinde adsorpsiyonudur. Adsorpsiyon-desorpsiyon dinamikleri açısından incelendiğinde ise sıcaklık belirli bir noktaya kadar adsorpsiyonu desteklerken belirli noktadan sonra desorpsiyonu arttırmaktadır. Organik kirleticilerin fotokatalizör yüzeyine adsorpsiyonu genellikle ekzotermik bir işlemdir. Dolayısıyla sıcaklık arttıkça denge desorpsiyona doğru kayabilmekte ve dolayısıyla da kirleticilerin adsorpsiyon verimliliğini azaltabilmektedir. Kirletici adsorpsiyonundaki bir azalma, kirleticiler ile katalizörün aktif bölgeleri arasındaki etkileşimi sınırlandırabilmekte ve bu da bozunma verimliliğini düşürebilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda reaksiyon yan ürünlerinin desorpsiyonunun artması, aktif bölge rejenerasyonunu kolaylaştırabilir ve kirletici adsorpsiyonunun azalmasını kısmen telafi edebilmektedir. Diğer taraftan, reaktif oksijen türlerinin oluşumu da sıcaklıktan etkilenmektedir. Çünkü sıcaklık fotojenere elektron-delik ayrımının verimliliğini etkilemektedir. Optimum sıcaklıklarda, hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) ve süperoksit anyonları (O_2^-) gibi reaktif oksijen türleri verimli bir şekilde üretilebilmektedir. Ancak nispeten çok yüksek sıcaklıklar ($>60^\circ\text{C}$) bu türlerin dengesini bozabilmekte ve bu da bozunma verimliliğinin azalmasına yol açabilmektedir.

Dahası, yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kalmak, fotokatalizör malzemelerinin yapısının bozulması veya sinterlenme veya aglomerasyon gibi durumların ortaya çıkması, morfolojilerinin ve dolayısıyla aktif yüzey alanlarının ve bant aralıklarının değişmesi gibi olumsuzlukların ortaya çıkmasına da neden olabilmektedir. Diğer taraftan, sıcaklık, fotokatalitik süreçler için kritik öneme sahip olan organik kirleticilerin ve suda çözünmüş oksijenin çözünürlüğünü etkiler. Yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkabilecek azalmış oksijen çözünürlüğü, oksijen indirgeme reaksiyonları yoluyla reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumunu sınırlandırabilmektedir. Dahası bazı kirleticilerin yüksek sıcaklıklarda kimyasal değişimlere uğraması da söz konusu olabilmektedir.

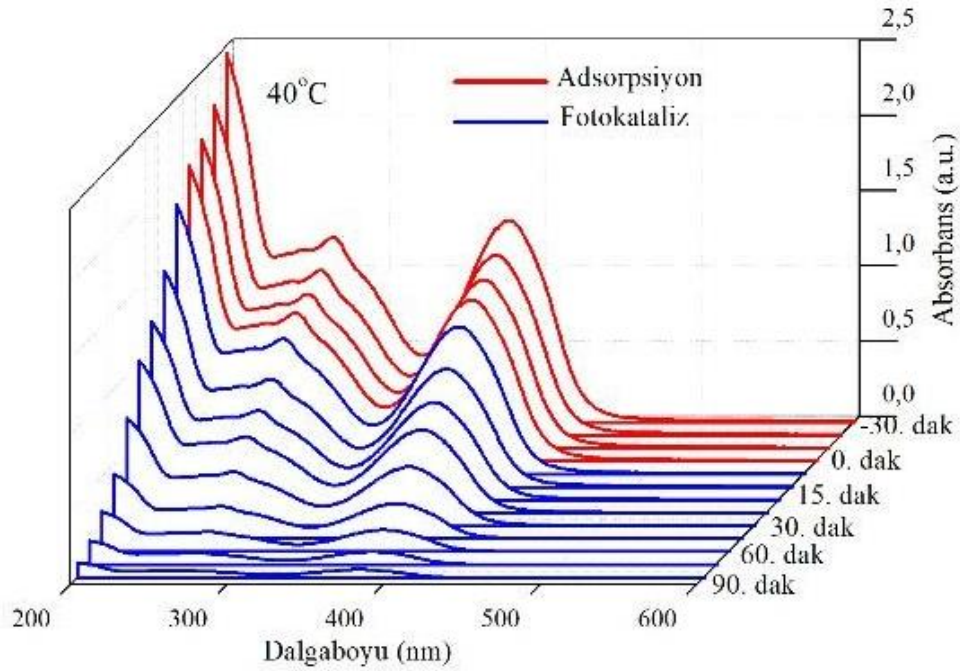
Termodinamik açıdan değerlendirildiğinde ise, fotokatalitik bozunma süreçleri, termal aktivasyondan ziyade ışık kaynaklı süreçler tarafından yönlendirilir ve bu da bu reaksiyonları tamamen termal etkilerle gerçekleşen reaksiyonlara kıyasla sıcaklığa daha az bağımlı hale getirmektedir. Bununla birlikte, sıcaklık adsorpsiyonun termodinamiğini ve olası yüzey reaksiyonlarını etkiler ve bu da dolaylı olarak genel verimliliği etkilemektedir. Deneysel çalışmalar, genellikle fotokatalitik bozunma oranlarının optimum bir noktaya (örneğin 25–60°C) kadar sıcaklıkla arttığını, bundan sonra verimliliğin yukarıda belirtilen olumsuz etkiler nedeniyle azaldığını ortaya koymaktadır. Optimum sıcaklık aralığı fotokatalizör, kirletici türü ve reaksiyon koşullarına göre değişkenlik gösterebilmektedir.

Yüksek sıcaklıklarda çalışmanın ek enerji girişi gerektirir ve bu da operasyonel maliyetleri artırabilir. Dolayısıyla ortam sıcaklıklarında (ambient) yürütülen işlemler gerçek dünya uygulamaları için daha sürdürülebilir ve pratiktir. Özetle, sıcaklık, reaksiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesi, ROS kararlılığı ve katalizör stabilitesi üzerindeki etkileri nedeniyle fotokatalitik bozunma süreçlerinde verimi önemli derecede etkileyebilme potansiyeline sahiptir. Orta düzeydeki sıcaklık artışları bozunma oranlarını artırabilirken, aşırı sıcaklıklar genellikle desorpsiyon, rekombinasyon ve katalizör deaktivasyonu nedeniyle verimliliğin azalmasına yol açabilmektedir. Fotokatalitik uygulamalarda maksimum verim elde etmek için sıcaklığın dikkatli bir şekilde optimize edilmesi ve kontrol edilmesi büyük önem taşımaktadır.

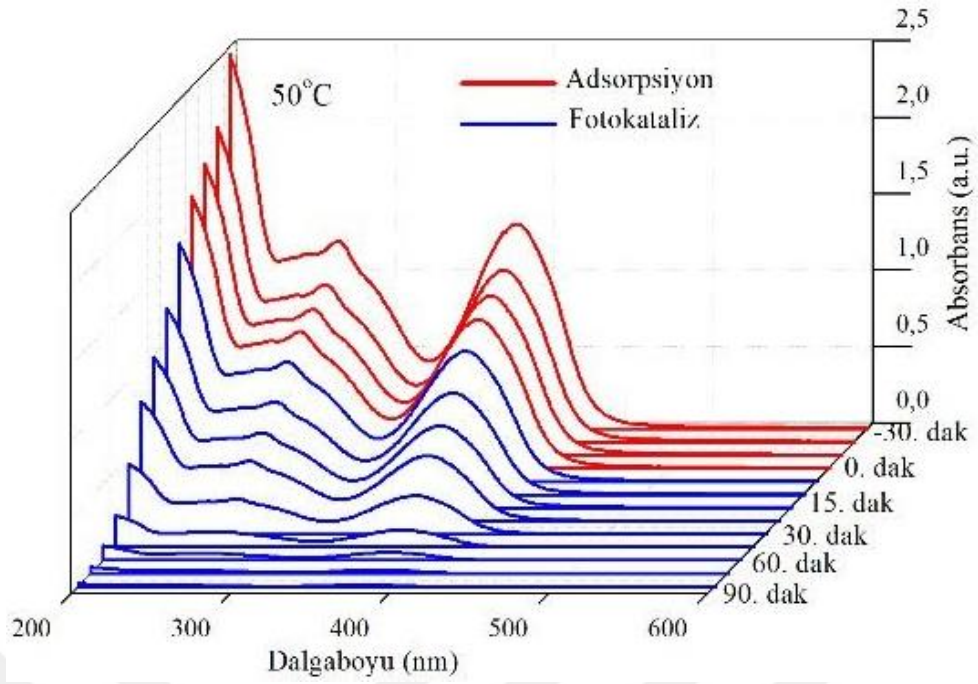
Sıcaklığın etkisini belirlemek ve optimum çalışma sıcaklığını belirlemek için yapılan deneylerde, diğer çalışma parametrelerinin seviyeleri katalizör dozajı için 0,05 g/L, karıştırma hızı için 400 rpm, pH için çözeltinin doğal pH değeri, kirletici konsantrasyonu için 50 mg/L ve ışık şiddeti için 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ olarak uygulanmıştır. Buna göre, farklı sıcaklıklarda yapılan denemelerde, çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimi gösteren UV spektrumları, 30°C için Şekil 39'da, 40°C için Şekil 40'da, 50°C için Şekil 41'de, ve 60°C için Şekil 42'de sunulmuştur.



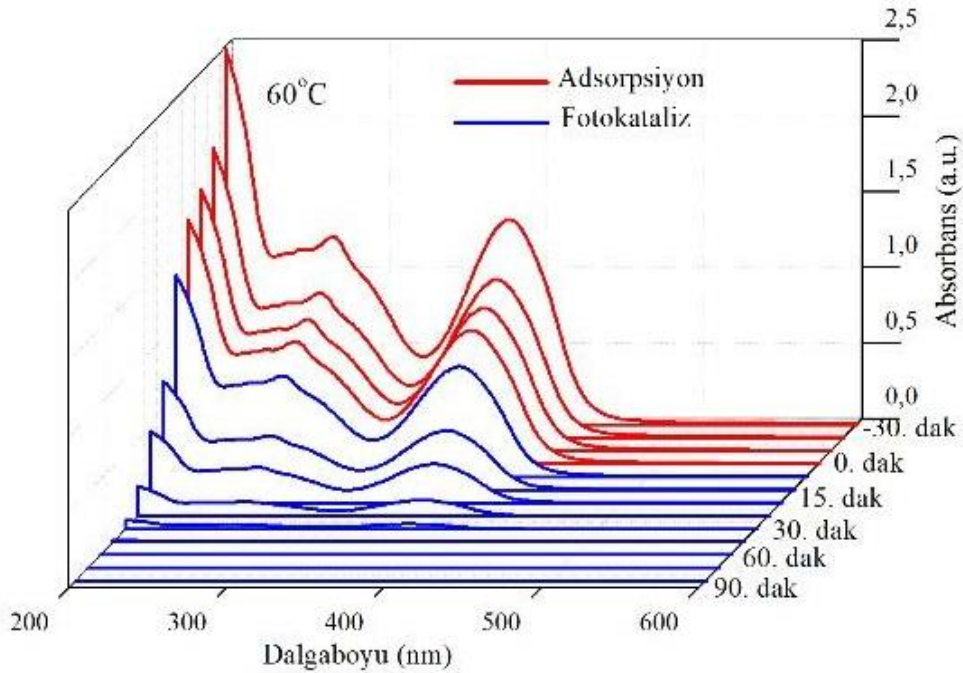
Şekil 39. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 30°C'de yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri



Şekil 40. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 40°C'de yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri

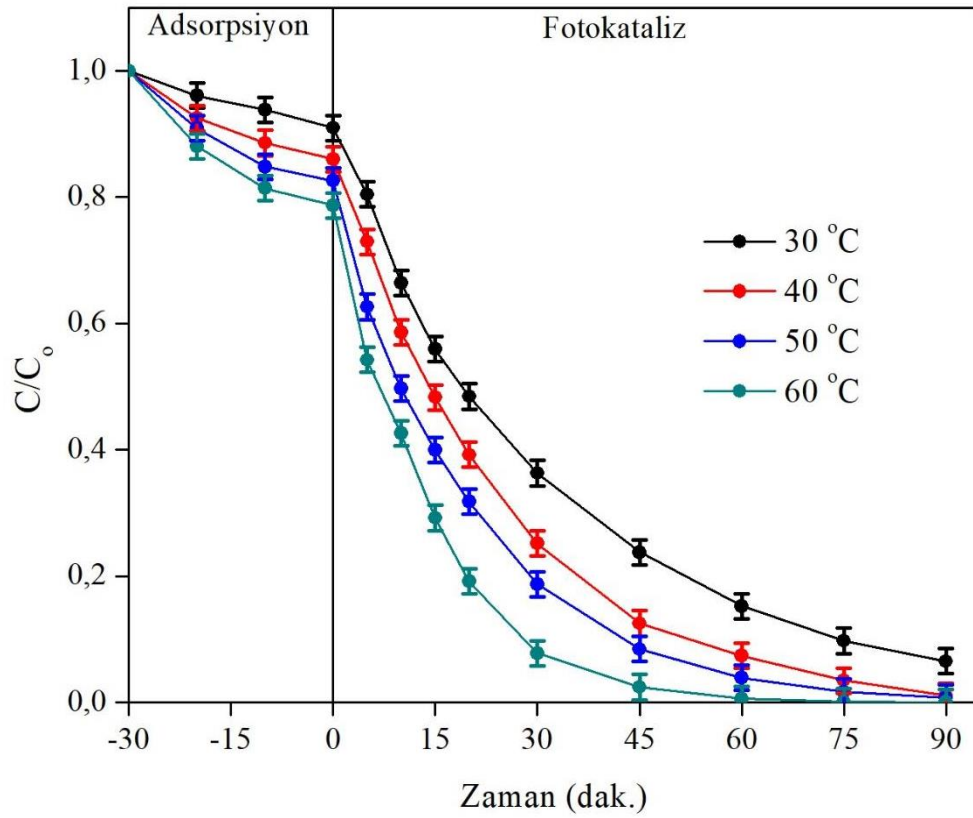


Şekil 41. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan deneylerde, 50°C'de yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri



Şekil 42. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan deneylerde, 60°C'de yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri

Farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler için verilen UV spektrumları incelendiğinde, artan sıcaklıkla kirletici konsantrasyonunda belirgin bir azalma olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimi gösteren grafik Şekil 43'de verilmiştir.



Şekil 43. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde, çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimler

Şekil 43’de verilen grafikler incelendiğinde, sıcaklığın adsorpsiyon aşamasında sınırlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu aşamada, C/C_0 oranı tüm sıcaklıklar için yaklaşık 0,95-0,90’a düşmektedir. Öte yandan, UV ışınlaması uygulandıktan sonra, sıcaklığın işlem üzerindeki olumlu etkisi daha belirgin hale gelmektedir. Sıcaklık arttıkça, fotokatalitik reaksiyonların hızının önemli ölçüde artması beklenmektedir. Bu durum, sıcaklığın kimyasal reaksiyonların kinetiğini hızlandırması gerçeğiyle açıklanabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda aktif radikallerin oluşumunun hızlanması ve kirleticilerin bozunma sürecinin daha verimli hale gelmesi beklenmektedir. En yüksek fotokatalitik performans 60°C’de gözlenmiştir. Bu sıcaklıkta, reaksiyon hızı en yüksek seviyeye ulaşmış ve çözeltideki kirleticilerin neredeyse tamamı uzaklaştırılmıştır. Ancak, daha yüksek sıcaklıklarda daha iyi performans gözlemlenmesine rağmen, enerji maliyetleri önemli bir faktördür. Enerji maliyetleri ve verimlilik birlikte değerlendirildiğinde 40-50°C sıcaklık aralığı daha optimum bir bölge olarak kabul edilebilir. En yüksek verimlilik 60°C gibi yüksek sıcaklıklarda gözlemlense de, bu sıcaklığın sürdürülebilirliği büyük ölçüde enerji maliyetlerine bağlıdır.

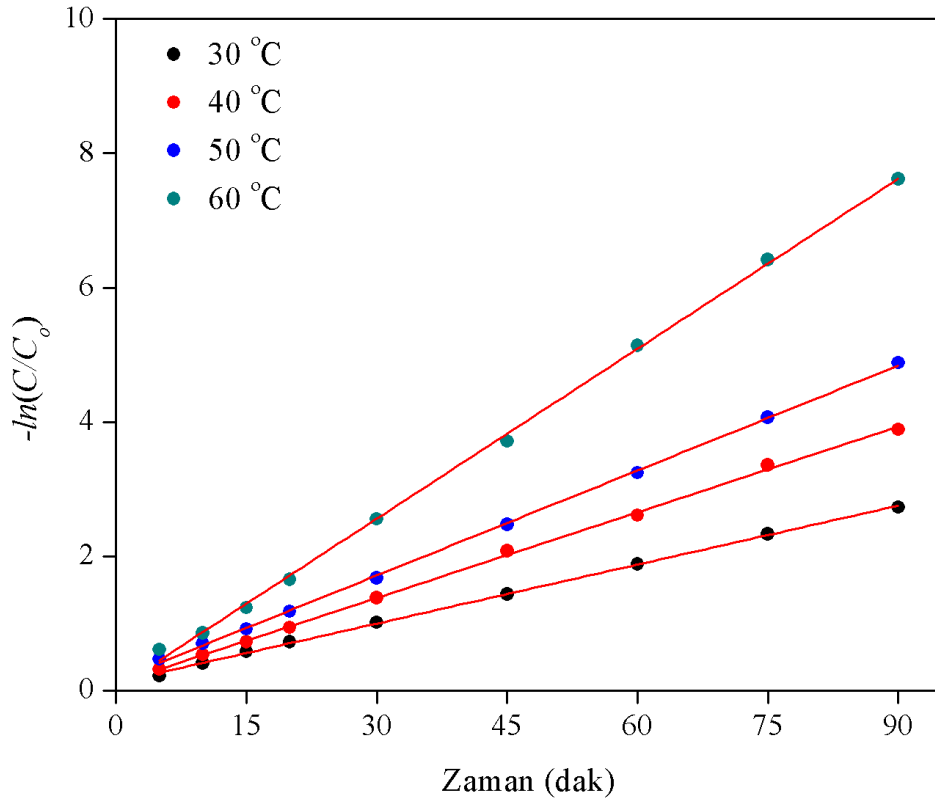
Dahası, yüksek sıcaklıklar moleküllerin kinetik enerjisini artırarak reaksiyon hızının artmasına neden olabilmektedir. Bu durum, fotokataliz sırasında kirleticilerin daha hızlı bozunmasına katkı sağlayabilmektedir. Fakat çok yüksek sıcaklıklar (>60°C), fotokatalizör

yüzeyinde oluşan elektron-hole çiftlerinin yeniden birleşme oranını artırabilir ve durumda reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumu azalacağı için sürecin verimliliğini düşürebilmesi söz konusu olabilmektedir. Buna karşın, orta derecede yüksek sıcaklıklar, reaksiyon ürünlerinin katalizör yüzeyinden desorpsiyonunu kolaylaştırarak aktif sitelerin yenilenmesinin hızlanması ve bu sayede reaksiyon veriminin artması mümkün olabilmektedir. Fotokataliz süreçlerinde, kataliz süreci genellikle kirleticinin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu ile başlar ve adsorpsiyon genelde ekzotermik bir süreçtir. Yüksek sıcaklıklar, kirleticilerin katalizör yüzeyine bağlanmasını azaltabilir ve dolayısıyla da reaksiyon verimliliğini düşürebilmektedir. Dahası, yüksek sıcaklıklar, özellikle MXene veya ZnO gibi nispeten düşük termal stabiliteye sahip bileşenler içeren fotokatalizörlerde yapının bozulmasına veya foto-korozyona neden olabilmektedir. Diğer taraftan, sıcaklığın 60°C'ye yükseltilmesi, özellikle büyük hacimli sistemlerde, ciddi enerji tüketimi ve maliyet artışına neden olabilmektedir. Dahası katalizörün bu sıcaklıklarda uzun sürelerle kullanılması yada tekrarlı kullanımı durumunda katalizörün bozulmasının hızlanması veya aktivitesinin beklenenden çok daha kısa sürelerde azalması gibi durumlar söz konusu olabilmektedir. Bu durum katalizörün kullanım ömrünü önemli derecede kısaltırken endüstriyel uygulamalarda sürecin ekonomik sürdürülebilirliğini sınırlandırabilme potansiyeline sahiptir. Diğer taraftan, yüksek sıcaklıklar, sistemde aşırı ısınma sorunlarına neden olabilmekte ve böylece reaksiyon sırasında soğutma sistemlerine ihtiyaç duyulmasına neden olabilmektedir. Böylece enerji maliyetlerinin daha da yükselmesi söz konusu olacaktır. Yüksek sıcaklıkların, reaktör tasarımı ve malzeme seçimlerinde izolasyon özellikli ya da sıcaklık dayanımlı malzemelere gereksinim oluşturması gibi ek maliyetler ortaya çıkarması da mümkündür. Dahası, yüksek sıcaklıklarda çalışmak, sıcaklık kontrolü ve homojen dağılım gibi operasyonel zorlukları beraberinde getirecektir. Çevresel açıdan bakıldığında da sürecin yüksek enerji tüketimi, karbon ayak izini artırabilmesi ve çevresel sürdürülebilirliği olumsuz etkileyebilmesi olasıdır.

Tüm bu olasılıklar birlikte değerlendirildiğinde, fotokataliz sistemlerinde yüksek sıcaklıklar reaksiyon hızının artması ve işlem sürelerinin kısalması gibi önemli avantajlar sağlasa da, enerji maliyetleri, katalizör stabilitesi ve ölçeklenebilirlik üzerindeki potansiyel olumsuz etkileri nedeniyle dikkatli bir optimizasyon gerektiği görülmektedir. Enerji-maliyet dengesi dikkate alınarak belirlene bir optimum bir sıcaklık aralığında nın hem teknik hem de ekonomik açıdan daha sürdürülebilir bir çözüm sağlayabileceği düşünülmektedir.

Bu nedenle, 40-50°C gibi daha düşük sıcaklıklar sürdürülebilir ve ekonomik çözümler sunabileceği değerlendirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda, yapılan denemelerin kinetik incelemesi

kapsamında, elde edilen deneysel verilerden oluşturulan $-\ln(C/C_0)$ değerine karşı zaman grafikleri Şekil 44’de verilmiştir.



Şekil 44. Farklı sıcaklıkların etkisinin incelendiği deneylerde, her bir sıcaklık değeri için gerçekleştirilen sürecin yalancı birinci derece kinetik model ile uyumu

Ayrıca, Şekil 44'de verilen kinetik veriler incelendiğinde önerilen modelin yalancı birinci derece kinetik modelle tamamen uyumlu olduğu görülmektedir. Yalancı birinci derece kinetik modeline göre, bir fotokataliz sürecinde sıcaklık, reaksiyon hızını etkileyen önemli bir faktördür. Bu modelde, reaksiyon hızı kirletici konsantrasyonu ile orantılı olarak değişiyor olsa da, sıcaklık değişimlerinin de etkisi de göz önünde bulundurulur. Bu modele göre, hız sabiti (k), sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Sıcaklık arttıkça, kimyasal reaksiyonların hızları genellikle artar, çünkü sıcaklık artışı moleküllerin kinetik enerjisinin artmasına neden olmaktadır. Bu durum, kirletici moleküllerinin fotokatalizör yüzeyindeki aktif sitelere daha hızlı ulaşmasını sağlayarak reaksiyon hızının artmasına neden olabilmektedir. Sıcaklık etkisi, Arrhenius denklemiyle daha ayrıntılı bir biçimde açıklanabilir:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (21)$$

Bu denklemde A frekans faktörü (bir reaksiyonun gerçekleşme sıklığının bir ölçüsüdür), E_a aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti, T mutlak sıcaklığı (K) temsil etmektedir. Bu denklemden, sıcaklık arttıkça reaksiyon hız sabitinin (k) arttığı, dolayısıyla reaksiyon hızının da artacağı sonucuna varılabilir. Ancak, sıcaklık çok yüksek değerlere çıktığında

fotokatalizörün kararlılığı ve etkinliği olumsuz etkilenebilmektedir. Yüksek sıcaklıklar, fotokatalizör yüzeyinin dejenere olmasına veya reaksiyonda istenmeyen yan ürünlerin oluşmasına neden olabilmektedir.

Arrhenius denkleminin sistemin aktivasyon enerjisini hesaplamak da mümkündür. Bu çalışmada, fotokatalitik bozunma sürecinde Arrhenius denklemiyle hesaplanan aktivasyon enerjisi 28,305 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi, bir kimyasal reaksiyonun meydana gelebilmesi için aşılması gereken enerji bariyerini temsil eder. $E_a=28,305$ kJ/mol aktivasyon enerjisi, fotokatalitik bozunma sürecinde kirletici moleküllerin reaksiyona girmesi için gereken enerjinin nispeten düşük olduğunu göstermektedir. Bu durum, reaksiyonun nispeten kolay tetiklendiğini ve fotokatalizörün etkili bir şekilde çalıştığının bir göstergesi olarak düşünülebilir. Düşük aktivasyon enerjisi (<40–50 kJ/mol) genellikle fiziksel adsorpsiyon veya fotokimyasal süreçlerin sistemde baskın olduğunu göstermektedir. Bu durumda, bozunma sürecinin büyük ölçüde fotokatalizör tarafından oluşturulan reaktif oksijen türlerinin (ROS) etkisine dayandığı ifade edilebilir. Kimyasal reaksiyonların baskın olduğu süreçlerde, aktivasyon enerjisi genellikle daha yüksektir (50–200 kJ/mol). Düşük aktivasyon enerjisi, sıcaklık değişimlerinin reaksiyon hızı üzerinde sınırlı bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Böyle bir sistemde, sıcaklık artırıldığında reaksiyon hızında gözle görülür bir artış olmasına rağmen, bu artış sınırlı bir seviyede gerçekleşebilmektedir. Bu, fotokatalitik bozunmanın ışık enerjisine ve fotokatalizörün yüzeyindeki reaktif oksijen türlerinin oluşumuna daha fazla bağlı olduğuna işaret etmektedir. Dahası, 28.305 kJ/mol gibi nispeten düşük bir aktivasyon enerjisi, fotokatalizörün reaksiyon için gereken enerji bariyerini azalttığını ve katalizörün etkili bir şekilde çalıştığını ortaya koymaktadır. Bu nedenle, düşük aktivasyon enerjisi ayrıca bu çalışmada önerilen fotokatalitik prosesin endüstriyel uygulamalarda ekonomik ve teknik olarak uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Çünkü prosesin yüksek sıcaklıklar gerektirmeden etkili bir şekilde çalışabileceğine işaret etmektedir.

Sonuç olarak, fotokatalitik süreçlerde, sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı artar, ancak her fotokatalizör ve kirletici sistemi için optimum bir sıcaklık aralığı bulunmalıdır. Bu sıcaklık aralığı, hem reaksiyon hızını optimize ederken aynı zamanda fotokatalizörün etkinliğinin ve stabilitesinin korunduğu bir aralık olmalıdır. Bu koşullar altında optimum çalışma sıcaklığının 40°C olarak kabul edilebileceği değerlendirilmiştir.

Başlangıç kirletici konsantrasyonu

Kirleticilerin başlangıç konsantrasyonu, fotokatalitik bozunma süreçlerinin verimliliğini belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. Sistemde reaksiyona girebilecek kirletici maddenin fazlalığı ya da azlığı, fotokatalizör yüzeyindeki dinamik etkileşimleri ve reaksiyon

kinetiğini etkilemektedir. Düşük kirletici konsantrasyonlarında, bozunma için mevcut molekül sayısı sınırlıdır. Bu, fotokatalizör yüzeyindeki aktif bölgelere daha iyi erişim sağlarken, kirleticilerin kıtlığı nedeniyle bozunma hızı daha düşük görülebilmektedir. Bu süreçler, genellikle reaksiyon hızının kirletici konsantrasyonu ile orantılı olarak değiştiği yalancı birinci derece kinetiği izlemektedir. Diğer taraftan, kirletici konsantrasyonu arttıkça, ortamda bozunma için daha fazla molekül mevcut olur ve bu da başlangıçta fotokatalizör yüzeyinde daha fazla adsorpsiyon gerçekleşmesi nedeniyle bozunma hızını artırabilmektedir. Fakat yüksek kirletici konsantrasyonlarında, fotokatalizör yüzeyindeki aktif bölgeler daha hızlı doymaya ulaşabilir ve bu da bozunma sürecinin verimliliğinde önemli bir azalmaya yol açabilmektedir. Doymuluk, reaktif oksijen türleri (ROS) ile kirleticiler arasındaki etkileşimi sınırlar ve artan kirletici konsantrasyonuna rağmen bozunma hızında bir tampon oluşmasına neden olur. Dahası, daha yüksek kirletici konsantrasyonları, yüksek katalizör dozajındakine benzer bir etki ile çözeltinin şeffaflığını azaltarak ışığın etkili bir şekilde nüfuz etmesini engelleyebilmektedir. Bu da, çözeltinin daha derin ya da iç bölgelerinde ki fotokatalizör parçacıklarının aktivasyonunu sınırlayarak sürecin genel verimliliğini azaltır. Bulanık çözeltiler veya koyu renkli kirleticiler içeren çözeltiler, gelen ışığı emebilir veya saçabilir ve fotokatalitik reaksiyon için foton kullanılabilirliğini azaltabilir. Dahası, yüksek kirletici konsantrasyonları, hidroksil radikalleri ve süperoksit anyonları gibi reaktif oksijen türlerine olan talebi arttırmaktadır. Sistemde gerçekleşen ROS üretimi bu talebi karşılamaya yetmediği durumlarda, bozunma verimliliği önemlilerceden azalır. Oluşan ROS türlerinin rekombinasyonu veya tükenmesi, daha yüksek kirletici konsantrasyonlarında da meydana gelebilir ve bu da süreç verimini daha da düşürmektedir.

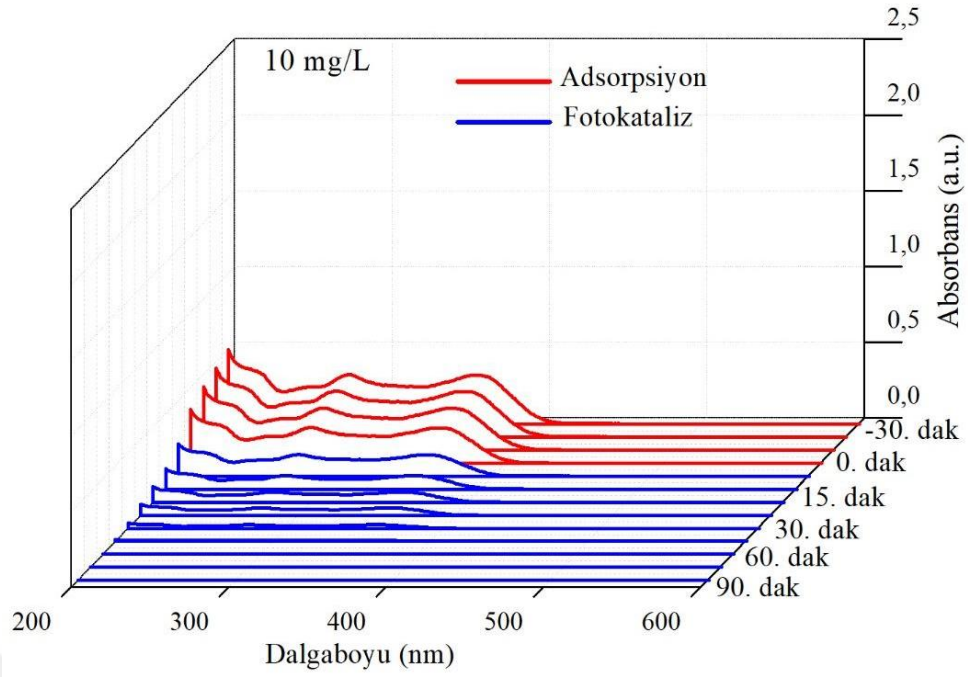
Reaksiyon kinetiği açısından bakıldığında ise, daha düşük konsantrasyonlarda, bozunma genellikle, reaksiyon hızının kirletici konsantrasyonuna bağlı olduğu yalancı birinci derece kinetiği izlemektedir. Daha yüksek konsantrasyonlarda, süreç doymuluk etkileri ve kütle transferi sınırlamaları nedeniyle sıfırıncı derece kinetiğine kayabilir ve bu da reaksiyon hızının konsantrasyondan bağımsız hale geldiğini göstermektedir. Daha yüksek kirletici konsantrasyonları, katalizör yüzeyindeki aktif alanlar için ana kirletici ile rekabet edebilen veya reaktif oksijen türleri ile reaksiyona girebilen ara bozunma yan ürünlerinin ortaya çıkmasına da yol açabilir. Bu rekabet, genel bozunma sürecini yavaşlatabilmekte ve mineralizasyon verimliliğini (kirleticilerin CO_2 , H_2O ve inorganik iyonlara tamamen parçalanması) azaltabilmektedir. Pratik uygulamalarda, düşük konsantrasyonlu kirleticilerin (örneğin, sudaki eser kirleticiler) artırılması, önemli bir giderim elde etmek için daha uzun arıtma süreleri veya daha yüksek katalizör dozajları gerektirebilmektedir. Buna karşın, son derece kirli akarsuların

arıtılması, doygunluk ve ışık zayıflaması nedeniyle verimlilik kaybını önlemek için ön arıtma adımları veya çok aşamalı süreçleri zorunlu hale getirebilir.

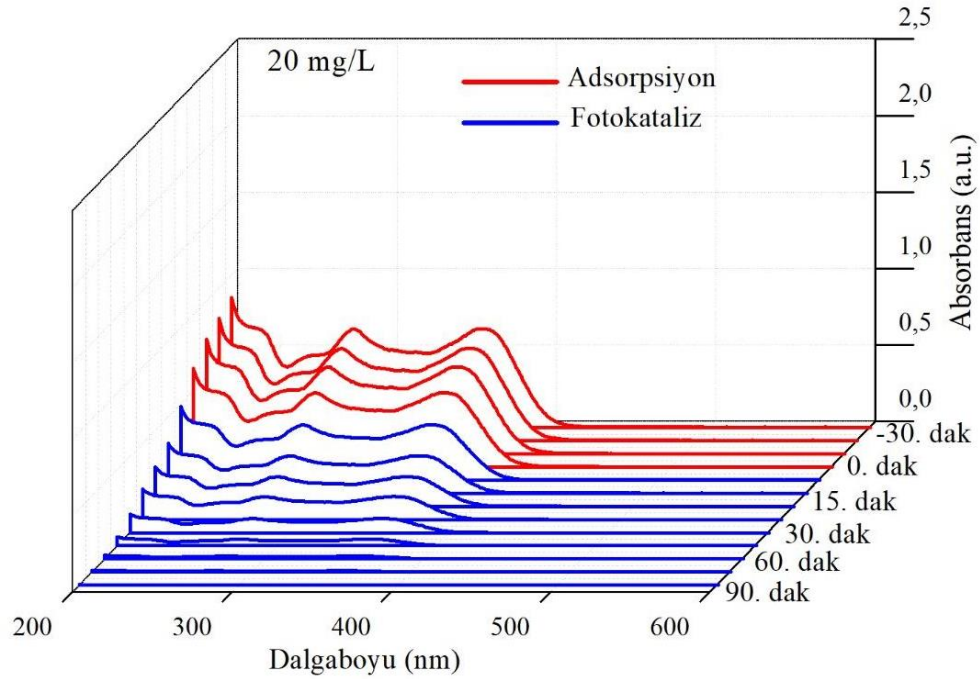
Çalışmalar genellikle bozunma verimliliğinin toplam bozunan miktar artsa bile artan kirletici konsantrasyonuyla azaldığını göstermektedir. Optimum bir kirletici konsantrasyon aralığı için, adsorpsiyon, reaktif oksijen türlerinin bulunabilirliği ve ışık penetrasyonu arasındaki denge korunur ve en yüksek işlem verimliliği elde edilir.

Başlangıç kirletici konsantrasyonu, adsorpsiyon dinamiklerini, ışık penetrasyonunu, reaktif oksijen türleri talebini ve reaksiyon kinetiğini etkileyerek fotokatalitik bozunma sürecini güçlü bir şekilde etkileyebilme potansiyeline sahiptir. Düşük konsantrasyonlar, sınırlı kirletici bulunabilirliği nedeniyle daha yavaş bozunma hızlarına neden olabilirken, aşırı konsantrasyonlar aktif bölge doygunluğuna, azalmış foton emilimine ve türler arasında rekabete yol açarak verimliliği azaltabilmektedir. Tüm bu durumlar göstermektedir ki, kirletici konsantrasyonunun optimizasyonu, maksimum bozunma verimliliğine ulaşmak ve çevresel iyileştirmede pratik uygulanabilirliği sağlamak için kritik öneme sahiptir.

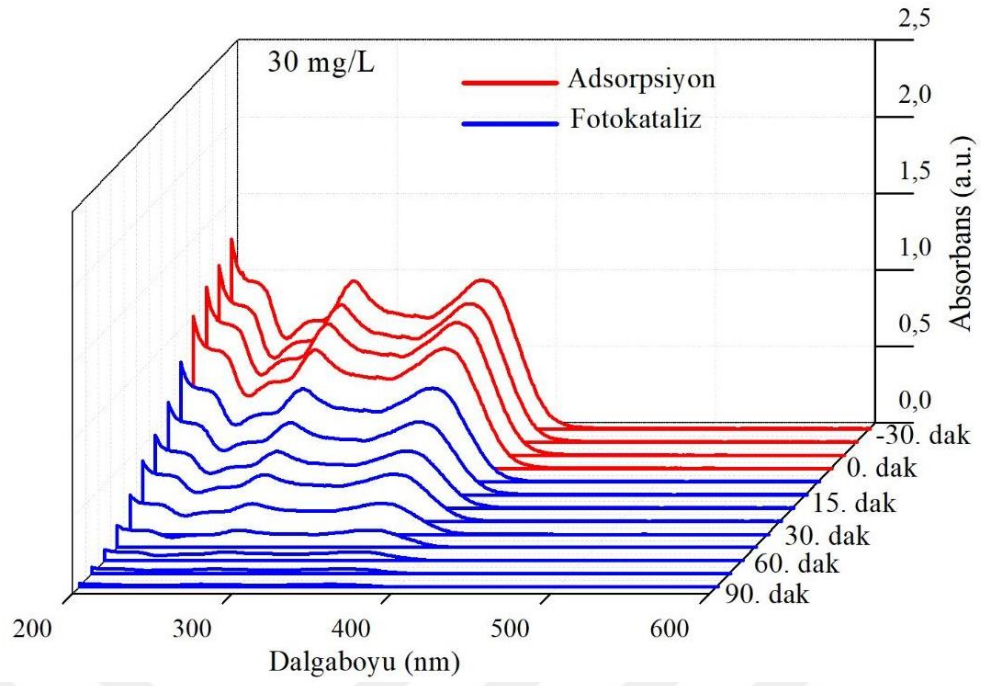
Tetrasiklinin MXene/ZnO fotokatalizörü ile fotokatalitik bozunumu için optimum kirletici konsantrasyonunu belirlemek amacıyla sırasıyla 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L ve 100 mg/L kirletici konsantrasyonları ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde, diğer parametrelerin değerleri, başlangıç pH değeri için çözeltinin doğal pH değeri, karıştırma hızı için 400 rpm, zaman için 90 dakika, katalizör dozajı için 0,050 g/L, ışık yoğunluğu için 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ve sıcaklık için 30°C olarak uygulandı. Buna göre, farklı kirletici konsantrasyonu değerlerinde yapılan her bir deneme için, deney süresince belirli zaman aralıkları ile UV spektrumları ölçülmüştür. Elde edilen UV spektrumları, 10 mg/L kirletici konsantrasyonu için Şekil 45’de, 20 mg/L kirletici konsantrasyonu için Şekil 46’da, 30 mg/L kirletici konsantrasyonu için Şekil 47’de, 40 mg/L kirletici konsantrasyonu için Şekil 48’de, 50 mg/L kirletici konsantrasyonu için Şekil 49’da ve 100 mg/L kirletici konsantrasyonu için Şekil 50’de sunulmuştur.



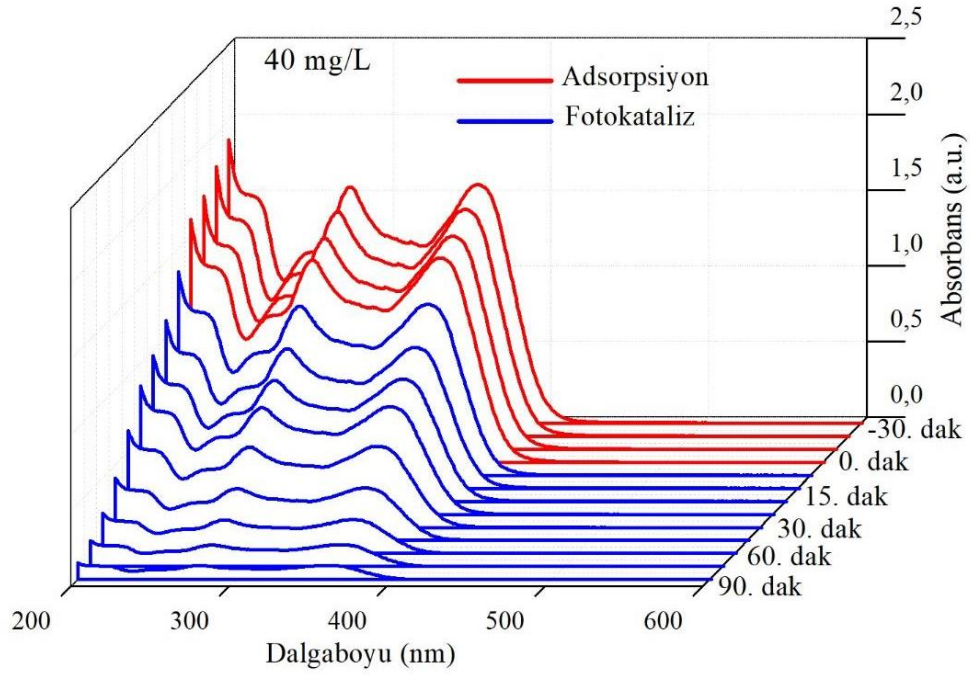
Şekil 45. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 10 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri



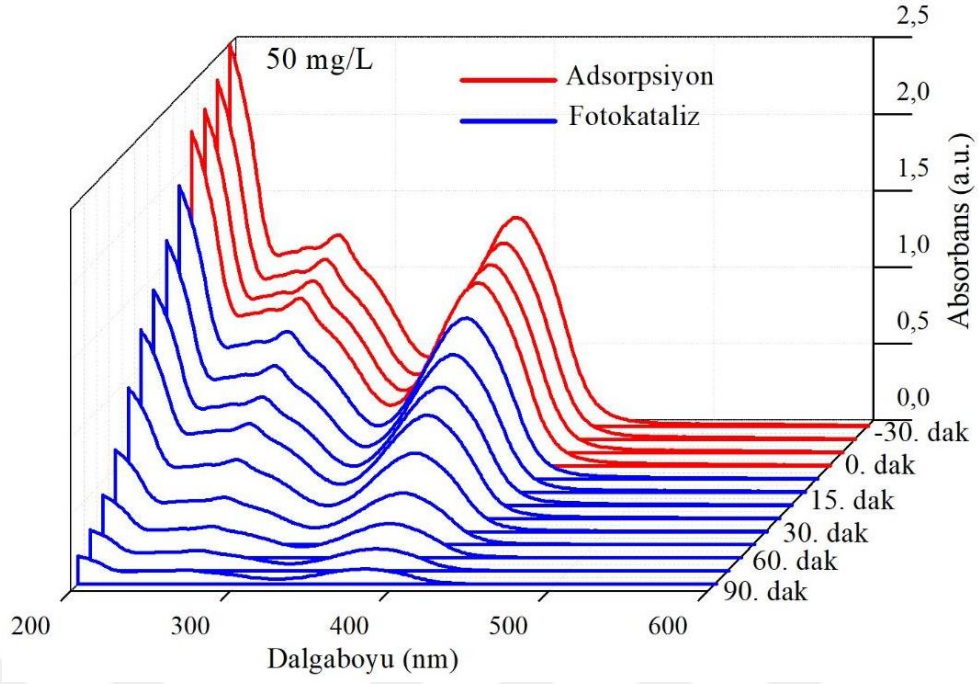
Şekil 46. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 20 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri



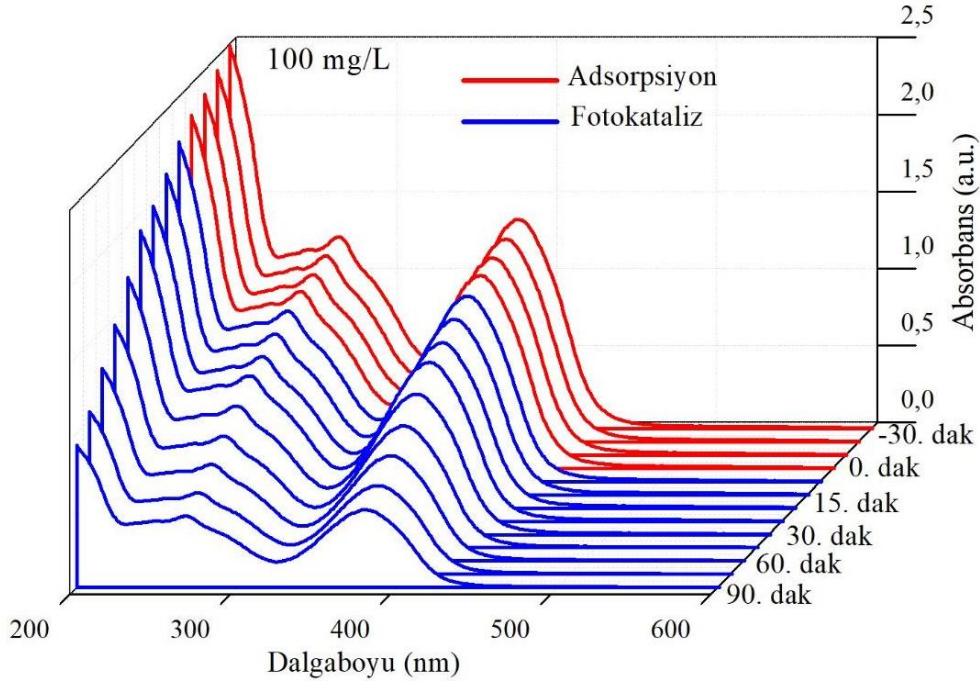
Şekil 47. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 30 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri



Şekil 48. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 40 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri

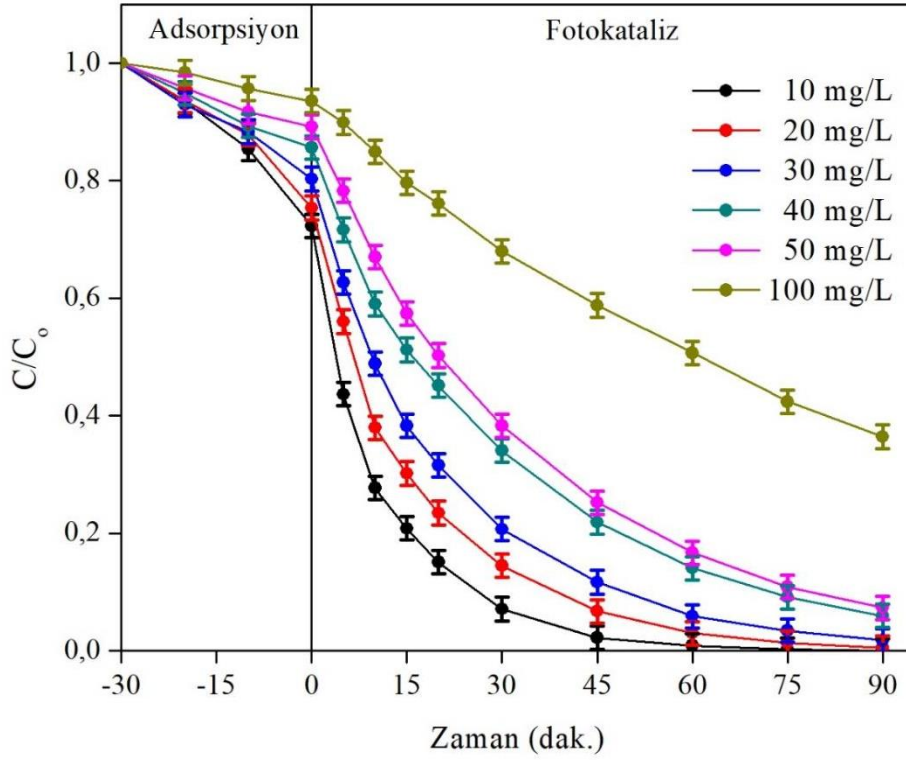


Şekil 49. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 50 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri



Şekil 50. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, 100 mg/L kirletici konsantrasyonu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri

Yukarıdaki şekillerde verilen UV spektrumlarında özellikle 10 mg/L ve 20 mg/L kirletici konsantrasyonları ile yapılan deneylerde kirletici konsantrasyonunda keskin bir düşüş göze çarpmaktadır. Kirletici konsantrasyonunun artmasıyla tam giderim için gerekli sürelerin artmaya başladığı görülmektedir. Farklı kirletici konsantrasyonları ile yapılan denemelerde çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimi gösteren grafik Şekil 51’de sunulmuştur.



Şekil 51. Farklı kirletici konsantrasyonları ile yapılan deneylerde, çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimler

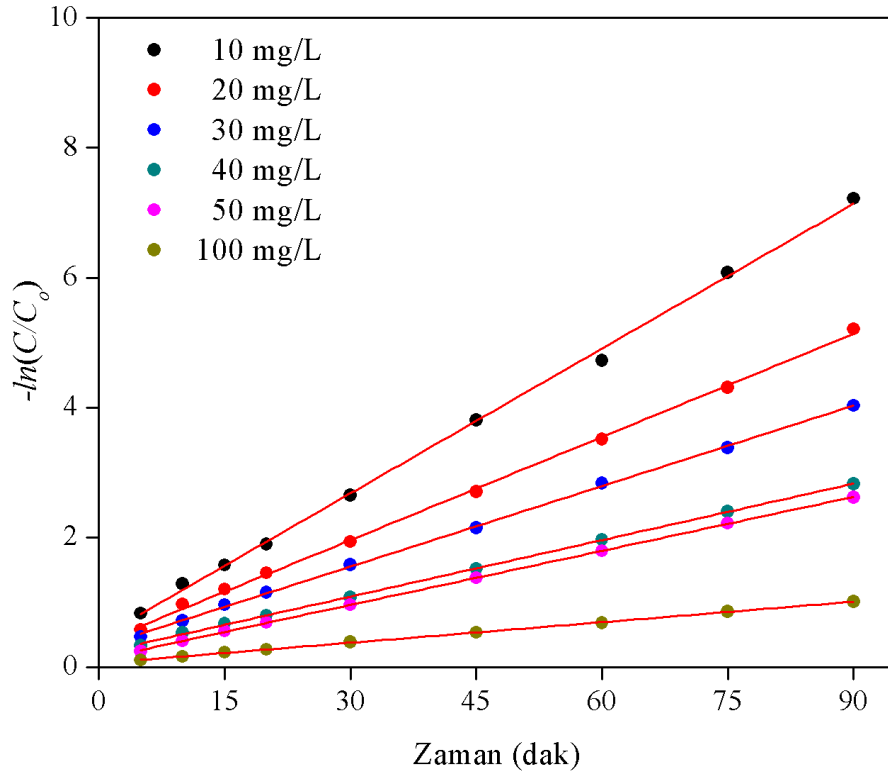
Şekil 51'de sunulan grafik, başlangıç konsantrasyonu düşük olduğunda giderimin daha hızlı ve daha etkili olduğunu göstermektedir. Başlangıç konsantrasyonları 10 mg/L ve 20 mg/L olan deneyde 90 dakika sonra kirleticinin neredeyse tamamı uzaklaştırılmıştır. Konsantrasyon arttıkça giderim hızının azaldığı ve reaksiyon hızının yavaşladığı görülmüştür. Fotokataliz reaksiyonu düşük başlangıç konsantrasyonlarında (10-20 mg/L) daha hızlı ilerlemektedir. Bu durum, düşük konsantrasyonlarda aktif katalizör yüzeylerinin daha etkili kullanılmasıyla açıklanabilmektedir. Katalizör yüzeyindeki kirletici moleküller arasındaki rekabetin yüksek başlangıç konsantrasyonlarında (50-100 mg/L) artması beklenmektedir. Bu durum aktif bölgelerin hızla doygunluğa ulaşmasına ve reaksiyon hızının azalmasına neden olabilmektedir. Fotokatalitik sistemlerin düşük kirletici konsantrasyonlarında daha etkili bir şekilde çalıştıkları bilinmektedir. Bu nedenle, fotokataliz süreçlerinin özellikle seyreltik atıksu arıtma sistemlerinde veya ön arıtılmış atıksularda kullanımı için daha uygundur. Öte yandan yüksek konsantrasyonlarda performansı artırmak için katalizör yüzey alanının artırılması veya katalizör dozajının optimize edilmesi gibi çözümlere başvurulabilir. Bu koşullar altında, daha düşük konsantrasyonlarda daha hızlı ve daha verimli giderimler gözlemlenmesine rağmen, prosesin ölçeklenebilirliği ve proses maliyetleri göz önünde bulundurulduğunda, başlangıç kirletici konsantrasyonu için optimum çalışma koşulu 50 mg/L olarak değerlendirilmiştir.

Yalancı birinci derece kinetik modele uymakta olan bir fotokataliz sürecinde, başlangıç kirletici konsantrasyonu reaksiyon hızını önemli ölçüde etkileyebilme potansiyeline sahiptir. Bu tür kinetik modelde reaksiyon hızı genellikle şu denklemle ifade edilmektedir.

$$r=k.[C] \quad (22)$$

Bu ifadede, reaksiyon hızını (konsantrasyon/zaman) temsil ederken, k gözlemlenen hız sabitini ve $[C]$ ise kirletici konsantrasyonunu nitelemektedir. Yalancı birinci derece kinetik model, genellikle düşük konsantrasyonlarda geçerlidir çünkü reaksiyon hızını kontrol eden adım, fotokatalizör yüzeyine erişen kirleticilerin adsorpsiyonudur. Yüksek konsantrasyonlarda, yüzeydeki aktif bölgelerin doygunluğa ulaşmasını açıklayan daha karmaşık modellerin kullanılması gerekebilmektedir. Düşük başlangıç konsantrasyonlarında, kirletici moleküller, fotokatalizör yüzeyi üzerinde yeterince aktif alan bulabilirken, busistemde tüm aktif alanlar etkin bir şekilde kullanıldığından, reaksiyon hızının doğrudan kirletici konsantrasyonu ile orantılı olması beklenmektedir. Dolayısıyla, konsantrasyon arttıkça reaksiyon hızının da artması beklenmektedir. Diğer taraftan, yüksek başlangıç konsantrasyonlarında, fotokatalizör yüzeyindeki aktif bölgeler hızla doygunluğa ulaşabilmektedir. Bu durumda, katalizör yüzeyinde sınırlı sayıda aktif bölge bulunduğundan, tüm kirletici molekülleri reaksiyona girememesi söz konusu olabilmektedir. Bu durumda, reaksiyon hızı daha az artar veya doygunluk noktasına ulaşabilir ve bunun sonucunda da bu modelden sapmalar gözlemlenebilir. Yüksek kirletici konsantrasyonları, sistemin ışık geçirgenliğinin azalmasına neden olarak, fotokatalizörün etkinliğinin düşmesine ve dolayısıyla da reaksiyon hızının azalmasına neden olabilir. Benzer şekilde, fotokatalizör dozajının yetersiz olduğu durumlarda, yüksek başlangıç konsantrasyonu reaksiyon hızında belirgin bir doygunluğa ulaşılmasıyla sonuçlanabilmektedir.

Farklı kirletici konsantrasyonları ile yapılan denemelerin kinetik incelemesi kapsamında, elde edilen verilerin pseudo-birinci derece reaksiyon kinetiği ile uygunluğu control edilmiş olup bu amaçla oluşturulan $-\ln(C/Co)$ değerine karşı zaman grafikleri Şekil 52'de verilmiştir.



Şekil 52. Farklı kirletici konsantrasyonlarının etkisinin incelendiği denemelerde, her bir sıcaklık değeri için gerçekleştirilen sürecin yalancı birinci derece kinetik model ile uyumu

Şekil 52’de verilen grafik incelendiğinde, $-\ln(C/C_0)$ ile zaman (dakika) arasında bir doğrusal ilişki olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Verilerin doğrusal bir çizgi üzerinde sıralanması, pseudo-first-order kinetik modele iyi bir uyum sağlandığının açık bir göstergesidir. Yüksek R^2 (determinasyon katsayısı) değerleri de bu uyumu desteklemektedir ve R^2 değerleri 0.9985 ile 0.9998 arasında değişmekte olup, bu da modelin deneysel verilerle son derece iyi örtüştüğüne işaret etmektedir. Dahası, başlangıç konsantrasyonu arttıkça $-\ln(C/C_0)$ değerinin artış hızı azalmaktadır. Bu durum, yüksek başlangıç konsantrasyonlarında reaksiyon hızının sınırlı olabileceğine ve dolayısıyla da yüzey aktif bölgelerin sınırlı olması nedeniyle fotokatalizör yüzeyinde doymunluk etkisinin oluşabileceğine de işaret etmektedir. Düşük konsantrasyonlarda, eğimin daha dik olduğu görülmektedir ki bu durum reaksiyonun daha hızlı ilerlediğini göstermektedir. Yüksek konsantrasyonlarda, eğim daha az dik hale gelir, bu da hızın başlangıç konsantrasyonundan daha az etkilendiğini göstermektedir. Her bir konsantrasyon için eğim (doğrunun eğimi) gözlenen hız sabitini (k) temsil eder. Eğimlerin başlangıç konsantrasyonu arttıkça azaldığı, dolayısıyla k ’nın düşme eğiliminde olduğu söylenebilir. Bu durum yalancı birinci derece kinetik modelde sıkça gözlemlenen bir davranıştır. Sürecin düşük konsantrasyonlarda daha verimli çalıştığı, yüksek konsantrasyonlarda ise hızın doymunluk noktasına yaklaştığı anlaşılmaktadır. Bu durum özellikle yüksek kirletici konsantrasyonlarında

çalışılırken fotokatalizörün verimliliğini artırmak için katalizör dozajının veya ışık yoğunluğunun optimize edilmesi gerektiğine işaret etmektedir.

Grafikte görülen pseudo-birinci-derece kinetik modele göre reaksiyon hız sabitleri, kirletici konsantrasyonunun artışıyla azalmaktadır. Bu durum, klasik birinci derece reaksiyon kinetiğinde beklenenden farklıdır. Çünkü birinci derece kinetikte hız sabitinin, başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak değişmemesi beklenir. Bu farklılığın, reaksiyonun muhtemelen katalizör yüzeyindeki adsorpsiyon aşamasıyla sınırlı olduğu ve kinetik hızın yalnızca yüzeydeki adsorpsiyon kapasitesine bağlı hale gelmesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Artan başlangıç kirletici konsantrasyonu, katalizör yüzeyinde daha fazla molekülün adsorbe olmaya çalışmasına neden olur. Ancak katalizör yüzeyinin sınırlı bir aktif yüzey alanı vardır. Yüzey doygunluğa ulaştığında, fazla kirletici molekülleri adsorbe edilemez ve reaksiyon hızı etkilenir. Adsorpsiyon aşamasında karşılaşılan bu sınırlama, hız sabitinin başlangıç konsantrasyonuna bağlı hale gelmesine neden olur. Katalizör yüzeyine ulaşan reaktif moleküllerin, reaksiyon hızını sınırlayan bir dış difüzyon kontrolü altında olduğu düşünülebilir. Bu durumda, daha yüksek konsantrasyonlarda moleküllerin yüzeye ulaşması daha uzun sürebilir ve bu da hız sabitinin azalmasına yol açabilir. Sıcaklık artışı, moleküllerin kinetik enerjisini artırarak hem adsorpsiyon hem de reaksiyon kinetiğini hızlandırabilir. Bu, adsorpsiyon sınırında gerçekleşen reaksiyonların hız sabitinin sıcaklıkla artmasını açıklar. Sonuç olarak, sistemin adsorpsiyon-difüzyon kontrollü bir mekanizma ile sınırlı olduğu ve reaksiyon kinetiğinin bu nedenle birinci derece kinetikten sapma gösterdiği düşünülebilir.

Sonuç olarak, grafik yalancı birinci derece model ile son derece iyi bir uyum sağlamaktadır ve başlangıç kirletici konsantrasyonunun fotokataliz sürecinde hız üzerinde belirgin bir etkisi olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Buna göre, konsantrasyonun dikkatlice optimize edilmesi gerektiği ve reaksiyon koşullarının bu etkiyi hesaba katacak şekilde düzenlenmesi gerektiği açıktır.

Işık yoğunluğunun etkisi

Işık yoğunluğu, fotokatalizörün aktivasyonunu ve reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumunu doğrudan etkilediği için, organik kirleticilerin fotokatalitik bozunma süreçlerinde verimi etkileme potansiyeli olan önemli bir parametredir. Yüksek ışık yoğunluğu, fotokatalizörü uyarmak için daha fazla sayıda foton oluşmasını ve böylece daha fazla elektron-delik çiftlerinin oluşumunu teşvik etmektedir. Böylece, organik kirleticilerin bozunması için gerekli olan hidroksil radikalleri ve süperoksit anyonları gibi reaktif oksijen türlerinin üretiminin artmasına neden olmaktadır.

Fakat ışık yoğunluğunda bir limit noktası vardır. Katalizör yüzeyinde foton adsorblanabileceği aktif yüzeylerin miktarı sınırlıdır. Belirli bir eşiğin ötesinde, fotokatalizörün aktivasyonu da doygunluğa ulaşmaktadır. Bu durumda foton adsorpsiyonu için mevcut tüm yerler kullanıldığından daha fazlası adsorblanamaz. Bu noktada, ışık yoğunluğundaki daha fazla artış reaksiyon hızını önemli ölçüde artırmaz. Diğer taraftan, düşük ışık yoğunluklarında, fotokatalitik bozunma hızı ışık yoğunluğuyla doğru orantılıdır, çünkü elektron-delik çiftlerinin oluşumu foton bulunabilirliğiyle sınırlıdır.

Yüksek ışık yoğunlukları, elektron-delik çiftlerinin daha hızlı rekombinasyonuna neden olabilir ve bu durum, reaktif oksijen türlerinin üretimi için gerekli yük taşıyıcılarının etkinliğini azaltabilmektedir. Bu etki, yüksek foton akışının sağlayabileceği tüm potansiyel avantajları ortadan kaldırarak işlem verimliliğini düşürebilmesine sebep olur. Bu sorunun üstesinden gelmek için, rekombinasyonu azaltmayı hedefleyen çözümler yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, fotokatalizörlerin yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla yapılan doping işlemleri veya yardımcı katalizörlerle yapılan malzeme kombinasyonları, yüksek ışık yoğunluklarında dahi daha verimli performans sağlamak için etkili yöntemlerdir.

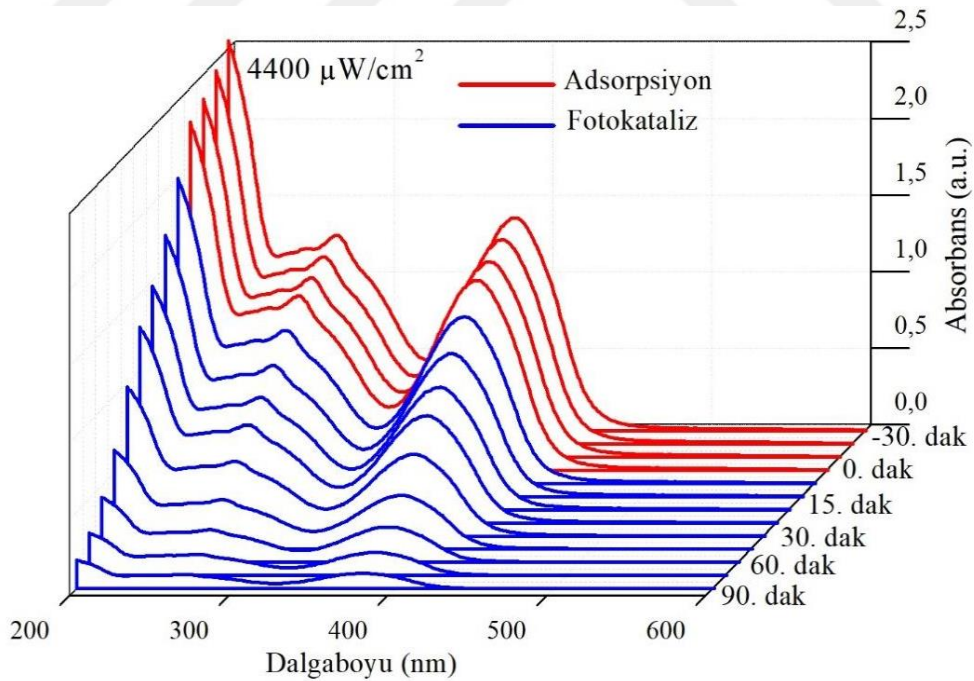
Dahası, yüksek kirletici veya katalizör konsantrasyonlarında, artan ışık yoğunluğu, ortam içinde saçılma veya emilim nedeniyle bozunma verimliliğini orantılı olarak artırmayabilir. Bu, ışığın penetrasyon derinliğini sınırlar ve daha derin katmanlardaki fotokatalizör parçacıklarının aktivasyonunu azaltır. Diğer taraftan, koyu renkli veya bulanık çözeltiler daha fazla ışık emer, fotokatalizör aktivasyonu için daha az ışık kalır ve böylece daha yüksek ışık yoğunluğunun etkisi azalır. Daha yüksek ışık yoğunlukları, reaksiyon sisteminin sıcaklığını artırabilen ısı üretime neden olabilmektedir. Orta düzeyde sıcaklık artışları reaksiyon kinetiğini artırabilirken, aşırı ısıtma katalizör deaktivasyonuna, reaktif oksijen türlerinin kararsızlığına ve katalizör yüzeyinde kirleticilerin adsorpsiyonunun azalmasına yol açabilir. Dolayısıyla çok yüksek ışık yoğunlukları durumunda sistemin dışardan bir destek sistemi ile soğutulması ihtiyacı ortaya çıkabilir ve bu durum süreci maliyet açısından olumsuz etkileyecektir.

Doygunluk noktasının ötesinde, ışık yoğunluğunun artması, bozunma verimliliğinde azalan getirilere yol açarak aşırı yüksek yoğunluklu ışık kaynaklarının kullanılmasını ekonomik olarak uygulanamaz hale getirir. Fotokataliz süreçlerinde, ışık yoğunluğu kadar ışık kaynağının türü ve ışığın dalga boyuda son derece önemlidir. Işık kaynağının türü (örn. UV, görünür) ve yoğunluğu, verimli katalitik aktivasyon için fotokatalistin bant aralığı enerjisiyle uyumlu olmalıdır. Örneğin, görünür ışığa duyarlı fotokatalizörler, güneş ışığı veya LED tabanlı kaynaklarla eşleştirildiğinde daha enerji verimli olabilmektedirler. Gelişmiş fotokatalizör

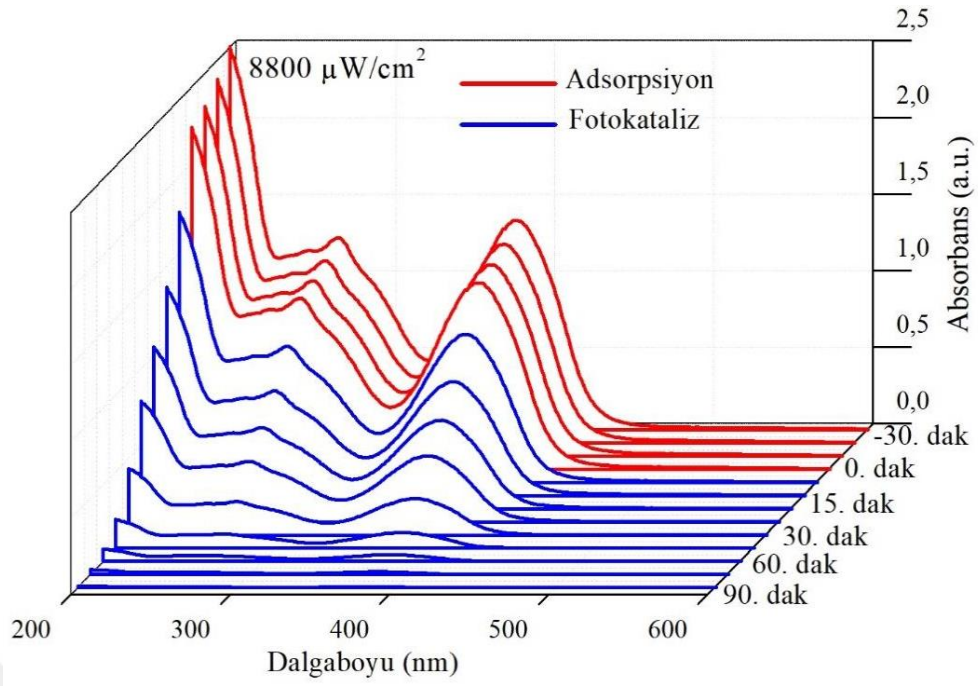
tasarımları, yüzey modifikasyonları, katkılama veya ışık emilimini artırmak ve rekombinasyon kayıplarını azaltmak için plazmonik malzemelerin dâhil edilmesi gibi yollarla mevcut ışığın kullanımını en üst düzeye çıkarmayı hedeflemektedir.

Işık yoğunluğu, elektron-delik çiftlerinin ve reaktif türlerin üretim oranını belirleyerek fotokatalitik bozunma süreçlerinde önemli bir rol oynar. Daha yüksek yoğunluklar genellikle bozunma verimliliğini artırırken, doygunluk, rekombinasyon ve pratik kısıtlamalar aşırı yoğunluklarda faydaları sınırlamaktadır. Verimlilik ve enerji maliyetlerini dengelemek, sürdürülebilir ve etkili fotokatalitik kirletici giderimi sağlayabilmek için ışık yoğunluğunun dikkatli bir şekilde optimize edilmesi gerekmektedir.

Işık yoğunluğunun etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneyler iki farklı ışık yoğunluğuyla, $4400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (tek lamba) ve $8800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (çift lamba) ile gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde, katalizör dozajı için $0,050 \text{ g/L}$, sıcaklık için 30°C , karıştırma hızı için 400 rpm , pH için çözelti doğal pH değeri ve kirletici konsantrasyonu için 50 mg/L olarak diğer çalışma parametreleri uygulanmıştır. Buna göre, iki farklı ışık şiddeti ile yapılan denemede, deney süresince belirli zaman aralıkları ile UV spektrumları ölçülmüştür. Elde edilen UV spektrumları, $4400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ışık yoğunluğu ile yapılan deneme için Şekil 53’de ve $8800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ışık yoğunluğu ile yapılan deneme için Şekil 54’de sunulmuştur.

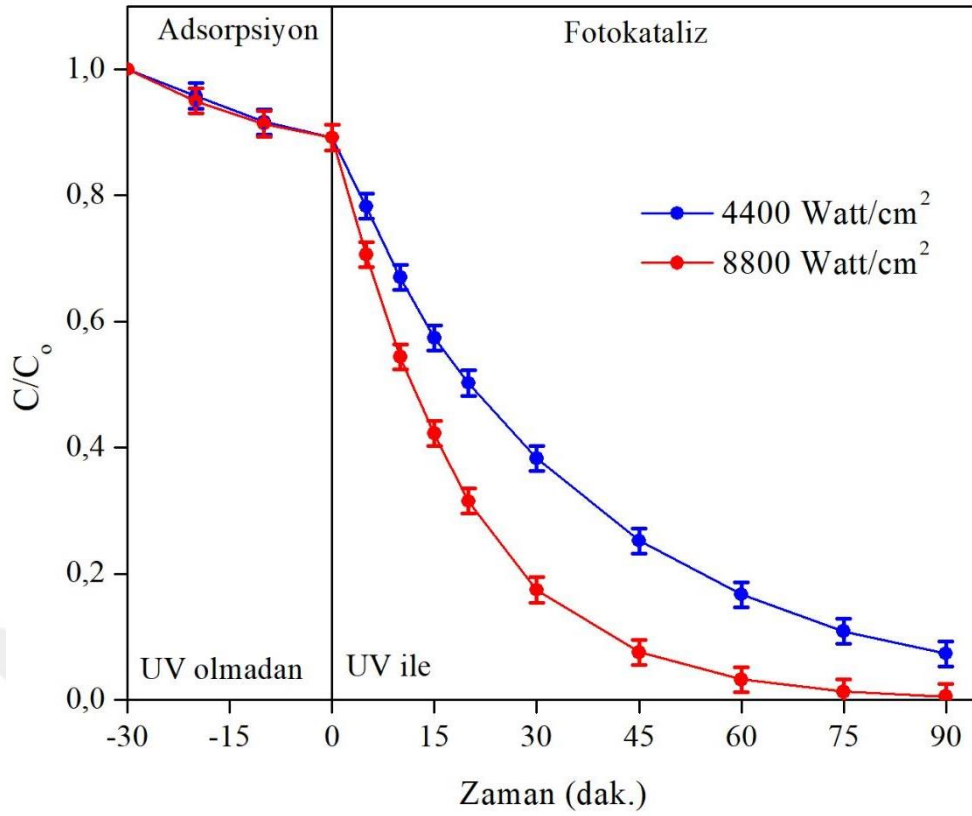


Şekil 53. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan denemelerde, $4400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ışık yoğunluğu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri



Şekil 54. MXene/ZnO fotokatalizörü ile yapılan deneylerde, $8800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ışık yoğunluğu ile yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri

Yukarıdaki şekillerde verilen UV spektrumlarından, $4400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ve $8800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ışık yoğunlukları ile yapılan deneylerde, adsorpsiyon aşamasından hemen sonra yoğun ışık etkisi ile $8800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ışık yoğunluğunda yapılan denemede önemli bir konsantrasyon değişimi olduğu görülmektedir. Farklı ışık yoğunlukları ile yapılan deneylerde çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimi gösteren grafik Şekil 55’de verilmiştir.



Şekil 55. Farklı ışık yoğunlukları ile yapılan denemelerde, çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimler

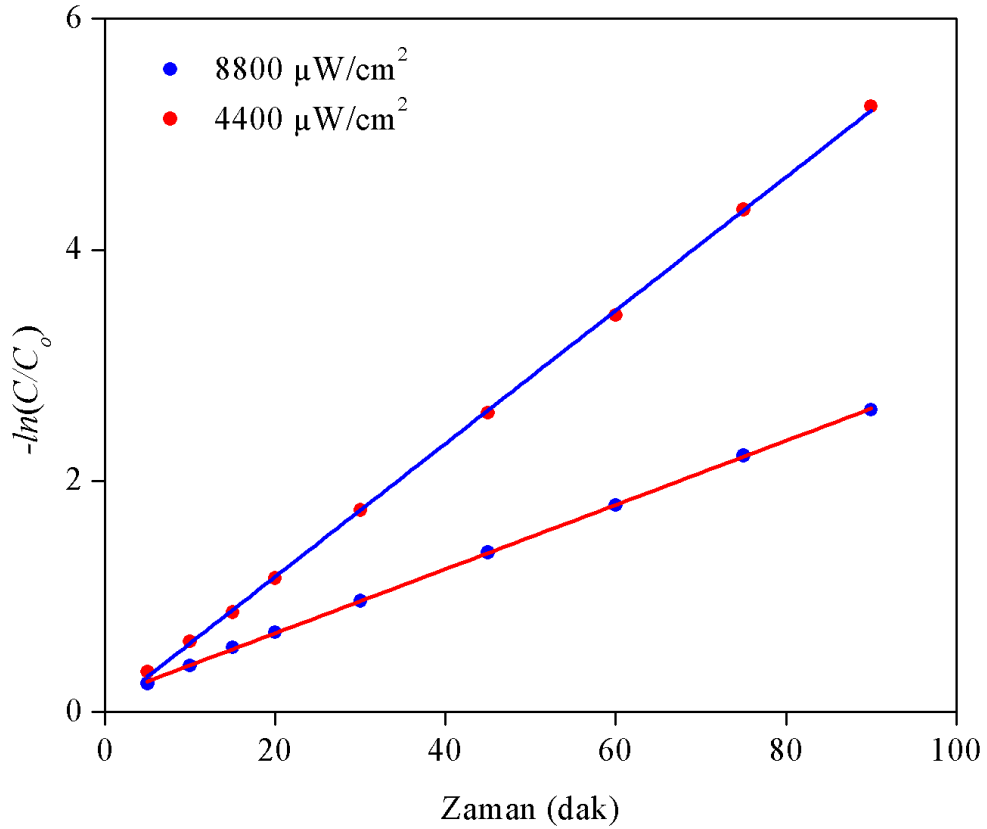
Beklendiği gibi, adsorpsiyon etkisi adsorpsiyon bölgesindeki her iki ışık yoğunluğu için de hemen hemen aynıdır. UV ışığı uygulandıktan sonra, 8800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ışık yoğunluğunda yapılan deneyde fotokatalitik giderimin daha hızlı ve daha etkili olduğu görülmektedir. Bu deneyde, C/C_0 oranı 60 dakikada 0,05'e düşmektedir. Bu sonuç, neredeyse tam giderimi göstermektedir. 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ yoğunlukta, bu oran aynı süre boyunca 0,2'de kalmakta ve tam giderim elde edilememektedir. Işık yoğunluğu arttıkça (8800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$), daha fazla foton katalizör yüzeyine çarpar ve daha fazla elektron-delik (e^-/h^+) çifti oluşur. Bu durumda, fotokatalitik reaksiyon hızında artış olmaktadır. Sonuç olarak, artan ışık yoğunluğu ile kirletici moleküllerin parçalanmasının hızlanması ve daha kısa sürede daha yüksek giderim verimlerinin gözlemlenmesi sözkonusu olmaktadır. Diğer taraftan, 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ışık yoğunluğunda da fotokatalitik aktivite devam etmekte ancak nispeten daha yavaş ilerlemektedir. Düşük ışık yoğunluğu nedeniyle katalizör yüzeyinde bulunan aktif bölgelerin tam kapasite ile kullanılamadığı tahmin edilmektedir. Dolayısıyla, özellikle endüstriyel uygulamalar açısından ışık yoğunluğunun optimize edilmesi enerji verimliliği açısından kritik öneme sahiptir. 8800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ gibi yüksek ışık yoğunlukları fotokatalitik reaksiyonun verimliliğini önemli ölçüde artırma potansiyeline sahip olsa da yüksek ışık yoğunluğunun kullanılması enerji maliyetlerini önemli ölçüde artırabilme potansiyelinde sahiptir. Ancak kirleticilerin hızlı bir şekilde

uzaklaştırılması sayesinde işlem süresinin kısaltılması toplam işletme maliyetlerini dengeleyebilir. Düşük ışık yoğunluğunda çalışırken, ışığın homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak için reaktör tasarımının optimize edilmesi veya katalizör dozajının artırılmasıyla uzaklaştırma verimliliği daha da artırılabilir. Bu çalışmada, maliyet-fayda ilişkisi dikkate alınarak bir değerlendirme yapıldığında optimum çalışma koşulu $4400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ olarak değerlendirilmiştir.

Fotokataliz süreçlerinde ışık, fotokatalizör yüzeyinde elektron-delik (e^-/h^+) çiftlerinin üretilmesinden başlıca sorumludur. Bu çiftler organik kirleticilerin oksidasyonu veya indirgenmesi için gerekli olan reaktif türleri oluşturmaktadırlar. Işık yoğunluğunun artması, daha fazla foton enerjisinin fotokatalizöre ulaşmasını ve dolayısıyla da daha fazla elektron-delik çiftinin oluşmasına neden olmaktadır. Böylece, ışık yoğunluğunun artması reaksiyon hızının artmasına neden olabilmektedir.

Düşük ışık yoğunluklarında, reaksiyon hızının artan ışık yoğunluğuyla doğrusal olarak artması beklenmektedir. Bu durum, katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin tamamının henüz doyuma ulaşmamış olmasıyla ilişkilidir. Ancak, ışık yoğunluğu belirli bir eşik değerin üzerine çıktığında, reaksiyon hızı doyma eğilimi göstermeye başlayacaktır. Bunun başlıca nedenleri, fotokatalizör yüzeyindeki tüm aktif bölgelerin kullanılmış olması veya yüksek ışık yoğunluklarında elektron-delik çiftlerinin yeniden birleşme (rekombinasyon) oranının artması gibi durumlardan kaynaklanabilmektedir. Her iki durumda reaksiyon hızını önemli derecede sınırlayabilme potansiyeline sahiptir.

Farklı ışık yoğunlukları ile yapılan denemelerin kinetik incelemesi kapsamında, elde edilen verilerin pseudo-birinci derece reaksiyon kinetiği ile uygunluğu kontrol edilmiş olup bu amaçla oluşturulan $-\ln(C/Co)$ değerine karşı zaman grafikleri Şekil 56'da verilmiştir.



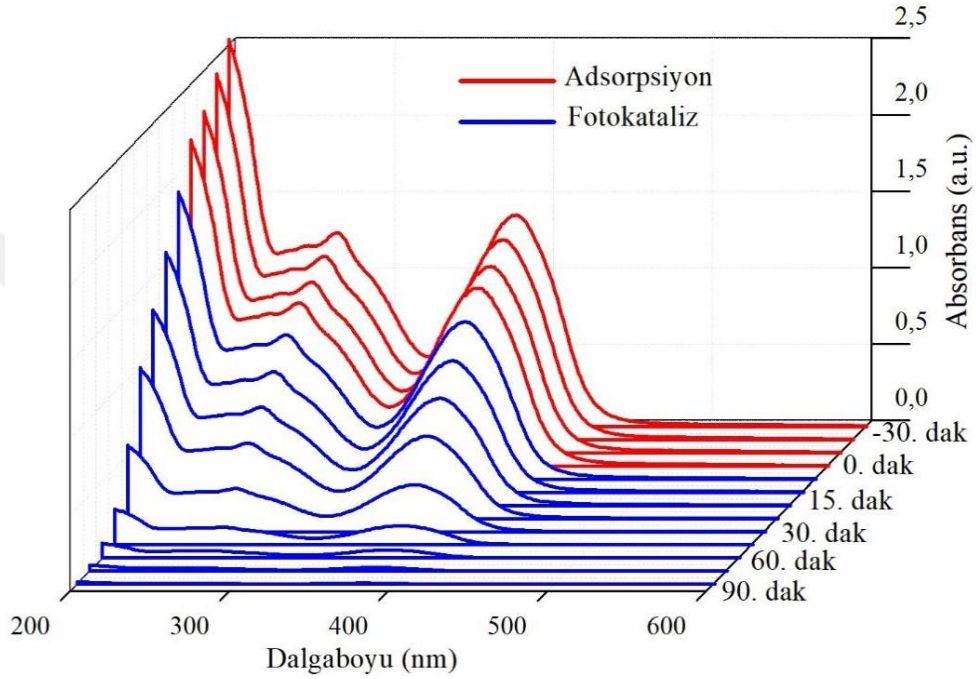
Şekil 56. Farklı ışık yoğunluklarının etkisinin incelendiği denemelerde, her bir ışık yoğunluğu değeri için gerçekleştirilen sürecin yalancı birinci derece kinetik model ile uyumu

Fotokatalizör ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak her sistemin optimum bir ışık yoğunluğu vardır. Bu nokta, reaksiyon hızının ve süreç verimliliğinin maksimum olduğu noktayı temsil etmektedir. Optimum yoğunluğun ötesinde ışık yoğunluğu arttırıldığında, verimlilik artışı gözlenmez ve dolayısıyla da gereksiz enerji tüketimi ortaya çıkabilmektedir. Fotokatalitik süreçte maksimum verimlilik elde etmek için ışık kaynağının spektral dağılımının da (örneğin UV veya görünür ışık) fotokatalizörün ışık absorpsiyon özellikleriyle uyumlu olması gerekmektedir. Işık yoğunluğu arttırılarak reaksiyon hızında bir artış sağlanabilmesi mümkün olsa da optimum koşulların bulunması, enerji verimliliği ve maliyet açısından kritik bir öneme sahiptir. Buna göre, her ne kadar 8800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ışık yoğunluğu ile yapılan denemede yüksek giderim verimleri gözlemlenmiş olsada ekonomik ve teknik durumlar dikkate alındığında, 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ışık yoğunluğu bu çalışma için optimum çalışma koşulu olarak değerlendirilmiştir.

Özetle, ışık yoğunluğu, fotokataliz süreçlerinin temel parametrelerinden birisidir ve düşük yoğunluklarda hız üzerinde hissedilebilir düzeyde bir etkiye sahiptir. Ancak yoğunluğun çok fazla artırılması fotokataliz verimliliği üzerinde sınırlı bir etkiye neden olur ve sonuç olarak enerji kaybına neden olabilmektedir. Bu nedenle, ışık yoğunluğu, fotokatalizör malzeme özelliklerine ve sistemin tasarımına göre optimize edilmesi gerekmektedir.

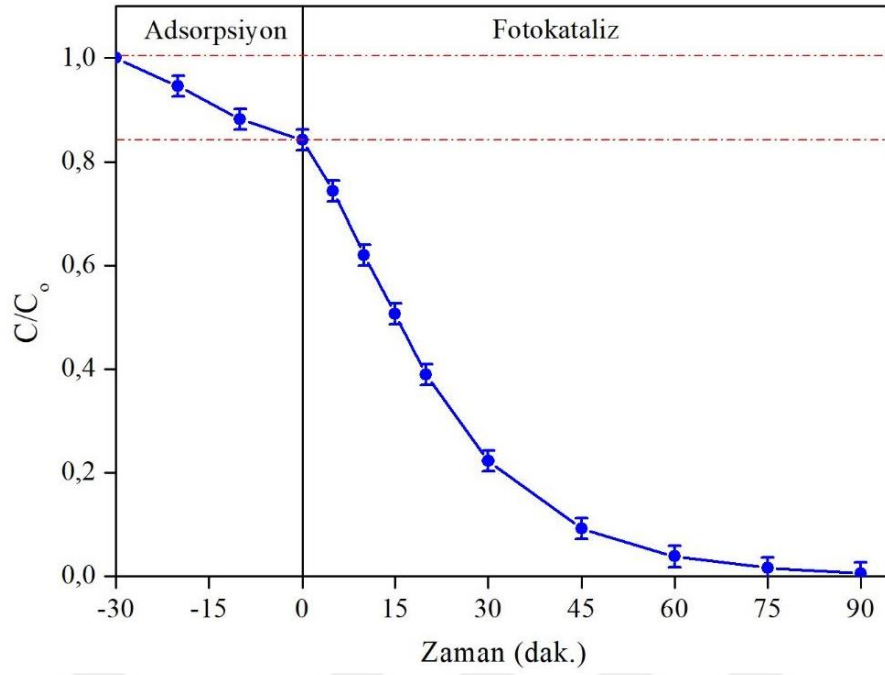
Optimum şartların belirlenmesi

Bu çalışmada farklı deney koşulları altında yapılan deneylerden elde edilen veriler maliyet-fayda ekseninde birlikte değerlendirildiğinde, optimum çalışma koşulları ışıma süresi için 90 dakika, katalizör dozajı için 50 mg/L, kirletici konsantrasyonu için 50 mg/L, sıcaklık için 40°C, pH için çözelti doğal pH değeri (~6,20) ve ışık şiddeti için 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında bir deney yapılmış olup, bu denemeden elde edilen UV spektrumları Şekil 57’de gösterilmiştir.



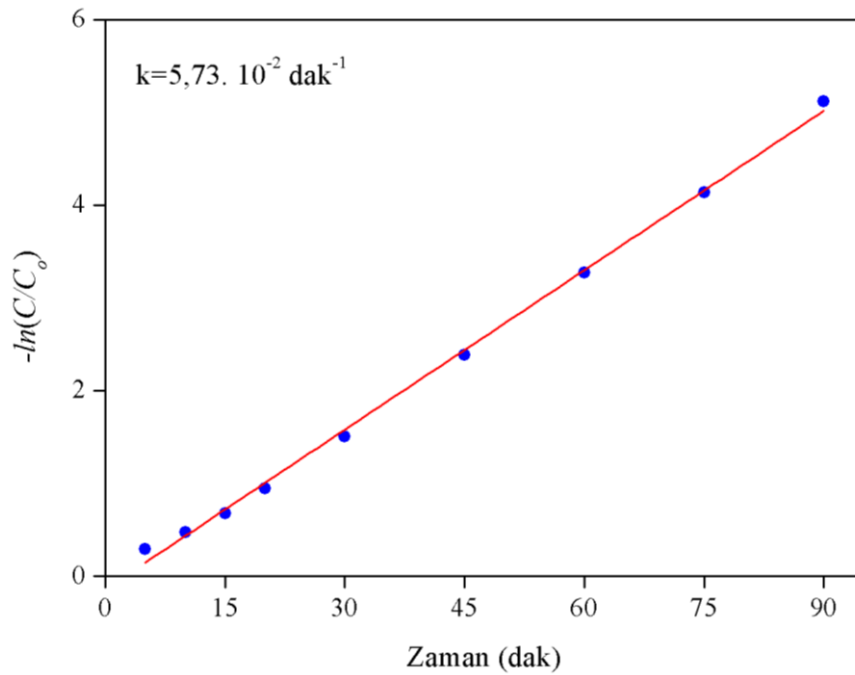
Şekil 57. MXene/ZnO fotokatalizörü ile optimum şartlarda yapılan deney için ölçülen UV spektrumlarının zamana bağlı değişimleri

Adsorpsiyon sürecinde dalga boyu kirletici konsantrasyonuna işaret eden pikler görülmekte ve bu piklerin yüksekliği zamanla azalmaktadır. Fotokataliz işlemi başlatıldığında, yani ışık kaynağı devreye alındığında, gözlemlenen piklerin daha hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu, kirleticinin fotokatalitik bozunmasına işaret etmektedir. Zaman ilerledikçe absorptans değerlerinin azalması, kirletici moleküllerinin konsantrasyonunun düştüğünü ve dolayısıyla parçalandığını göstermektedir. Bu spektrumlarda, başka herhangi bir maddeye ait piklerin gözlemlenmemiş olması parçalanma sonrasında herhangi bir yan ürünün ortaya çıkmadığına işaret etmektedir. Fotokataliz sürecinde zamanla absorptans değerlerinde daha hızlı bir azalmanın gözlemlenmesi, fotokatalizörün ışık altında aktif hale geldiğinin ve kirleticiyi etkili bir şekilde bozduğunu göstermektedir. Optimum şartlarda yapılan denemede, zamana bağlı olarak çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimi gösteren grafik Şekil 58.’de verilmiştir.



Şekil 58. Optimum şartlarda yapılan denemede, zamana bağlı olarak çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonlarındaki değişimler

Şekil 58'de verilen veriler incelendiğinde, optimum koşullar altında çözeltideki tetrasiklinin yaklaşık 90 dakikada neredeyse tamamen giderildiği görülmektedir. Bu sonuç, sürecin ölçeklenebilirliği ve pratik uygulamalarda kullanılabilirliği açısından oldukça ümit vericidir. Bu deneme için elde edilen verilerin pseudo-birinci derece reaksiyon kinetiği ile uygunluğu kontrol edilmiş olup bu amaçla oluşturulan $-\ln(C/C_0)$ değerine karşı zaman grafiği Şekil 59'da sunulmuştur.



Şekil 59. Optimum şartlarda yapılan denemede, elde edilen verilerin yalancı birinci derece kinetik model ile uyumu

Şekil 59’da verilen grafik incelendiğinde çalışma kapsamında operasyonel parametrelerin incelenmesi amacıyla yapılan tüm diğer denemelerde olduğu gibi optimum şartlarda yapılan denemeden elde edilen verilerde yalancıbirinciderece kinetik model ile tam uyum halindedir.

Kinetik analiz ve değerlendirmeler

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen tüm deneylerde, incelenen tüm işletme parametreleri için yalancı birinci mertebeden kinetik modele göre yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen R^2 değerleri, reaksiyon hız sabiti değerleri ve gözlenen giderim verimleri Tablo 8’de sunulmaktadır.

Tablo 8. Kinetik Çalışmalar Sonucunda Elde Edilen Verilerle Hesaplanan Kinetik Parametreler

Katalizör Dozajı				
Dozaj (g/L)	Zaman (dak)	Giderim Verimi (%)	r^2	k (dak ⁻¹)
0,010	90	57,75	0,9972	$9,50 \cdot 10^{-3}$
0,025	90	72,67	0,9965	$1,37 \cdot 10^{-2}$
0,050	90	92,67	0,9998	$2,78 \cdot 10^{-2}$
0,100	90	99,6	0,9985	$6,20 \cdot 10^{-2}$
Başlangıç pH Değeri				
pH Değeri	Zaman (dak)	Giderim Verimi (%)	r^2	k (dak ⁻¹)
4	90	66,94	0,9987	$1,15 \cdot 10^{-2}$
5	90	71,94	0,9984	$1,34 \cdot 10^{-2}$
6	90	90,20	0,9986	$2,43 \cdot 10^{-2}$
7	90	81,48	0,9971	$1,78 \cdot 10^{-2}$
8	90	89,30	0,9988	$2,30 \cdot 10^{-2}$
9	90	95,56	0,9990	$2,89 \cdot 10^{-2}$
10	90	90,92	0,9978	$2,37 \cdot 10^{-2}$
11	90	75,50	0,9993	$1,46 \cdot 10^{-2}$
Kirlenici Konsantrasyonu				
mg/L	Zaman (dak)	Giderim Verimi (%)	r^2	k (dak ⁻¹)
10	90	99,99	0,9985	$7,44 \cdot 10^{-2}$
20	90	99,99	0,9989	$5,30 \cdot 10^{-2}$
30	90	98,92	0,9993	$4,14 \cdot 10^{-2}$
40	90	94,05	0,9997	$2,90 \cdot 10^{-2}$
50	90	92,67	0,9998	$2,78 \cdot 10^{-2}$
100	90	63,56	0,9994	$1,05 \cdot 10^{-2}$
Sıcaklık				
Sıcaklık (°C)	Zaman (dak)	Giderim Verimi (%)	r^2	k (dak ⁻¹)
30	90	93,48	0,9993	$2,93 \cdot 10^{-2}$
40	90	98,95	0,9990	$3,37 \cdot 10^{-2}$
50	90	99,24	0,9993	$5,22 \cdot 10^{-2}$
60	90	99,95	0,9998	$8,44 \cdot 10^{-2}$
Işık Yoğunluğu				
Işık Şiddeti	Zaman (dak)	Giderim verimi (%)	r^2	k (dak ⁻¹)
4400	90	92,67	0,9999	$2,78 \cdot 10^{-2}$
8800	90	99,47	0,9997	$5,76 \cdot 10^{-2}$
Zaman				
	Zaman (dak)	Giderim verimi (%)	r^2	k (dak ⁻¹)
120	120	98,14	0,9995	$5,73 \cdot 10^{-2}$

Tablo 8'de sunulan kinetik verilere göre, katalizör dozajı arttıkça, giderim verimi ve hız sabiti (k) değerlerinin önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Katalizör dozajının artırılması, yüzey alanını artırarak reaksiyon hızını artırmaktadır. Ayrıca, 0,9965-0,9998 arasındaki R^2 değerleri, sözde birinci dereceden modelin bu işlem için oldukça uygun olduğunu göstermektedir. Başlangıç pH değeri için elde edilen veriler değerlendirildiğinde, giderim verimi pH 4-11 arasında dalgalanmakta ve en yüksek giderim verimi pH 9'da (%95,56) görülmektedir. Bu verilere göre, reaksiyon pH'a oldukça duyarlıdır ve en iyi performans hafif alkali koşullarda elde edilmektedir. Başlangıç pH değeri için r^2 değerleri de modele yüksek bir uyum göstermektedir. Bu, pH değişiminin kinetik model üzerindeki etkisini açıkça göstermektedir. Düşük ve yüksek pH seviyelerinde, giderim verimindeki azalma, proton konsantrasyonlarının katalizör yüzeyindeki aktif bölgeleri etkileyebileceğini düşündürmektedir. Başlangıçtaki kirletici konsantrasyonu arttıkça, giderme veriminin azaldığı ve buna bağlı olarak "k" değerinin azaldığı görülmektedir. Düşük konsantrasyonlarda, katalizör yüzeyi kirleticilerle tam olarak etkileşime girebilirken, yüksek konsantrasyonlarda yüzeyin doygunluğa ulaştığını gösterir. Başlangıçtaki kirletici konsantrasyonu R^2 'nin yine çok yüksek (0,9985-0,9998) olması, kinetik modelin uygunluğunu desteklemektedir. Yüksek konsantrasyonlarda, reaksiyon hızı sınırlanır ve bu da reaksiyon hızındaki düşüşü açıklar. Giderme veriminin ve hız sabitinin (k) sıcaklık arttıkça arttığı, ancak 50°C'den sonra önemli bir değişiklik gözlenmediği görülmektedir. Reaksiyon, sıcaklıktaki artıştan olumlu etkilenmesine rağmen, katalizör aktivitesi son derece yüksek sıcaklıklarda stabilize olma eğilimindedir. Benzer şekilde, giderme verimi ve hız sabiti, ışık yoğunluğunun artmasıyla artar. Fotokatalitik reaksiyonlarda, ışık yoğunluğundaki artış, katalizör üzerindeki elektron-delik çiftlerinin daha fazla uyarılmasına neden olur. Burada, R^2 'nin 0,9997 gibi yüksek bir değere sahip olması, ışık yoğunluğunun kinetik modele çok iyi uyduğunu göstermektedir. Özetle, kinetik veriler bütünsel bir bakış açısıyla değerlendirildiğinde, sözde birinci dereceden kinetik modelin proses için mükemmel bir uyum (R^2 değerleri genellikle 0,99'un üzerindedir) sağladığı görülmektedir.

Katalizörün stabilitesi ve tekrar kullanılabilirliği

Katalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği, hem pratik hem de akademik nedenlerle organik kirleticilerin fotokatalitik bozunma süreçlerinde önemlidir. Bu parametreler, katalizörün performansını, maliyet etkinliğini ve zaman içindeki çevresel etkisini değerlendirilmesinde kritik bir öneme sahiptir.

Katalizör kararlılığı, fotokatalizörün uzun süreli çalışma koşulları altında yapısal bütünlüğünü, kimyasal özelliklerini ve fotokatalitik performansını koruyabilme yeteneğini ifade eder. Kararlı bir fotokatalizör, yapısal veya kimyasal değişikliklerden kaynaklanan performans kaybını önleyerek birden fazla döngü boyunca sürekli bozunma verimliliği sağlayabilmelidir. Dahası kararlı bir katalizörün aynı zamanda deaktivasyona karşı da dirençli olması gerekir. Fotokatalizörler, ara yan ürünler, kirleticilerin birikmesi veya UV ışınımı veya çevre koşullarının neden olduğu fiziksel/kimyasal değişiklikler nedeniyle deaktivasyona uğrayabilmektedir. Kararlılık, bu etkileri en aza indirerek uzun vadeli işlevselliği garanti eder.

Dahası, fotokatalizörlerin dalgalanan sıcaklıklara, aşırı uçlardaki pH seviyelerine ve kirletici konsantrasyonlarına maruz kalabileceği gerçek dünya uygulamalarında kimyasal açıdan kararlılık çok önemlidir. ZnO ve diğer bazı fotokatalizörlerin, kendi kendine oksidasyon veya çözünme nedeniyle UV ışığı altında bozulabildiği bilinmektedir.

UV ışığına veya sert reaksiyon koşullarına uzun süre maruz kalma, partikül agregasyonuna, yüzey alanının kaybına veya kristal yapıda değişikliklere yol açabilir. Ara maddelerin veya safsızlıkların adsorpsiyonu da, aktif bölgeleri tıkayarak katalitik performansı azaltabilir. Bu noktada, katalizör yeniden kullanılabilirliği kavramı önem kazanmaktadır. Yeniden kullanılabilirlik, fotokatalizörün önemli bir aktivite kaybı olmadan birden fazla bozunma döngüsü boyunca geri kazanılıp yeniden kullanılabilme yeteneğini ifade eder. Fotokatalizörleri, özellikle gelişmiş malzemeler ile katkılayarak veya kompozit malzemeler haline getirerek üretmek oldukça pahalı olabilmektedir. Yeniden kullanılabilirlik, malzeme israfını en aza indirerek maliyet etkinliğini garanti eder.

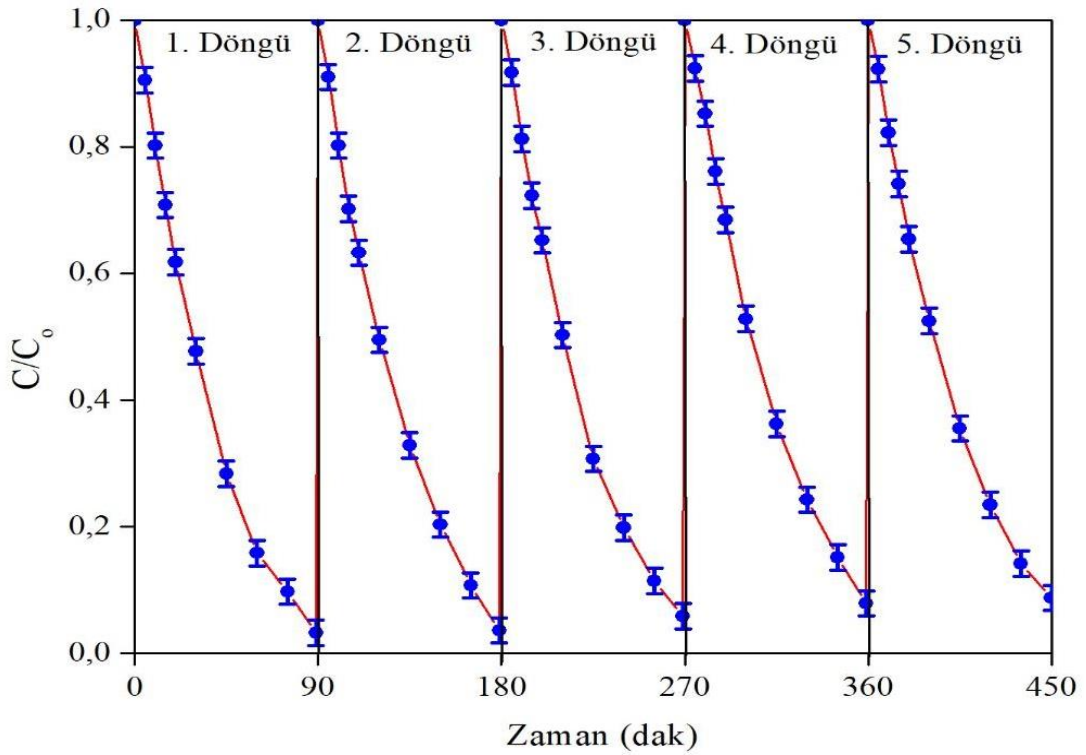
Diğer taraftan, yeniden kullanılabilirlik sözkonusu süreçlerin çevresel sürdürülebilirliği açısından da kritik bir öneme sahiptir. Katalizörlerin sık sık değiştirilmesi, genel çevresel ayak izini ve işletme maliyetlerini önemli ölçüde artırır. Bu da sürecin sürdürülebilirlikten uzaklaşmasına neden olur. Yeniden kullanılabilir katalizörler atık oluşumunu ve kaynak tüketimini azaltır. Dahası, büyük ölçekli uygulamalar için, ekonomik olarak uygulanabilir ve çevresel olarak sürdürülebilir operasyonlar tasarlayabilmek için yeniden kullanılabilir katalizörler esastır.

Fakat, katalizörlerin yeniden kullanılabilirliğine ilişkin süreçlerde bazı önemli zorluklar karşımıza çıkabilmektedir. Örneğin kullanılan katalizörün sulu ortamdan ayrıştırılması ve geri kazanımı önemli konudur. Katalizörün fiziksel ve kimyasal bütünlüğünü korumak için filtrasyon, santrifüjleme veya manyetik fotokatalizörler için manyetik ayırma gibi etkili geri kazanım tekniklerinin uygulanması gerekmektedir. Dahası katalizörün yeniden kullanılabilirliğini sağlamak üzere yapılan çalışmalarda, yüzey kirlenmesi, aktif bölgelerin kaybı veya yapısal bozulma gibi deaktivasyon mekanizmaları nedeniyle katalitik aktivitenin döngüler boyunca azalabildiği bilinmektedir.

Kontrollü laboratuvar koşullarında, katalizör kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği elde etmek daha kolay olsa da günümüzde gerçek dünyadaki atık sular genellikle katalizör yüzeyini geri döndürülemez şekilde değiştirebilen birden fazla kirletici ve safsızlık içerir. Dahası gerçek dünyadaki uygulamalarda, dalgalanan pH, sıcaklık ve rekabet eden iyonların veya safsızlıkların varlığı önemli zorluklar oluşturur. Katalizörlerin tasarımı ve üretimi esnasında doping, koruyucu katmanlarla kaplama veya kompozit malzemeler oluşturma gibi ek işlemlerin uygulanmasının, fotokatalizörlerin sağlamlığını ve yeniden kullanılabilirliğini artırabildiği bilinmektedir. Manyetik bir destek malzemesi üzerinde hareketsizleştirilmiş (immobilize edilmiş) fotokatalizörler genellikle kolay geri kazanım ve geri dönüşümü kolaylaştırmak için kullanılmaktadır.

Özetle, fotokatalizörlerin kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği, fotokatalitik bozunma süreçlerinde pratik uygulamaları için çok önemlidir. Kararlı katalizörler, uzun süreli çalışma sırasında sürekli bir performans sağlarken, yeniden kullanılabilir katalizörler ekonomik ve çevresel sürdürülebilirliği artırır. Kararlı ve tekrar kullanılabilir fotokatalizörler, sık sık değiştirme ihtiyacını azaltarak atık oluşumunu ve kaynak tüketimini en aza indirir. Ayrıca katalizörün ikincil kirliliğe (örneğin metallerin veya kimyasalların sızması) neden olmamasını sağlarlar. Dahası, tekrar kullanılabilirlik, atık su arıtma sistemlerinin işletme maliyetini en aza indirerek fotokatalitik süreçleri geleneksel yöntemlere kıyasla daha rekabetçi hale getirir.

Tekrar kullanılabilir katalizörlerin performansı genellikle çevrim testleri ile izlenir. Performans kararlılığı katalizör kararlılığının bir göstergesidir. Buna göre, bu çalışmada üretilen MXene/ZnO katalizörünün kararlılığını ve tekrar kullanılabilirliğini değerlendirmek için aynı katalizörü 5 kez kullanmak üzere bir çevrim testi gerçekleştirildi. Elde edilen deneysel veriler Şekil 60'da sunulmaktadır.



Şekil 60. MXene/ZnO fotokatalizörü için döngülerde gerçekleştirilen yeniden kullanılabilirlik deneylerinden elde edilen deneysel veriler

Şekil 58'de verilen grafikte, her döngüde C/C_0 oranında kademeli bir azalma gözlemlenmektedir. İlk döngüde daha yüksek bir giderim elde edilirken, 5. döngüye doğru giderim oranında bir azalma gözlemlenmektedir. Bu durum, katalizörün reaktif yüzeyinde sınırlı bir aktivite kaybı olduğunu göstermektedir. Aktivite kaybının yüzey kontaminasyonu, aktif bölgelerin kaybı, foto korozyon veya oluşan ara ürünlerin katalizör yüzeyini kaplamasından kaynaklanıyor olabileceği tahmin edilmektedir. Gözlemlenen aktivite kaybı nispeten düşüktür. Bu nedenle, sentezlenen MXene/ZnO fotokatalizörü sınırlı yeniden kullanılabilirlik sunmaktadır. Katalizörün yeniden kullanılabilirliğini artırmak için, her kullanımdan ve döngüden sonra onu yıkayarak, ısıtarak veya UV ışığı altında yeniden aktive ederek yenilemek faydalı olacaktır.

SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmanın sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Çalışmada MXene, yüksek yüzey alanı, elektriksel iletkenlik ve hidrofilik özellikleri nedeniyle ZnO ile birleştirilmiştir. Bu, elektron-hole çiftlerinin ayrılmasının artırılması ve bu sayede fotokatalitik verimliliğin artırılması hedeflenmiştir.
- Çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri ve MXene katmanları birleştirilerek yüksek yüzey alanlı ve etkili bir fotokatalizör elde edilmiştir. MXene'nin ZnO'nun fotokatalitik performansını artırdığı görülmüştür.
- MXene/ZnO kompozitinin sentezinde, in-situ sentez yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntem, ZnO nanopartiküllerinin MXene yüzeyinde homojen şekilde dağılmasını sağlayarak fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde arttırmıştır.
- En yüksek giderim pH 9'da (%96 giderim) gözlenmiştir ancak doğal pH değerinde (6,2) yapılan deneylerde de yüksek verim elde edilmiştir.
- Proses için optimum sıcaklık 40°C olarak belirlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda enerji maliyetleri ve teknik uygulanabilirlik dikkate alınmıştır.
- Çalışma, pH, sıcaklık, katalizör dozajı, ışık yoğunluğu, kirletici konsantrasyonu gibi birçok operasyonel parametrenin süreç verimliliği ve reaksiyon hızı üzerindeki etkileri sistematik olarak yapılan deneylerle incelenmiştir. Bu çalışmalarda, önerilen bu süreç için optimum çalışma koşulları optimum çalışma koşulları ısıma süresi için 90 dakika, katalizör dozajı için 50 mg/L, kirletici konsantrasyonu için 50 mg/L, sıcaklık için 40°C, pH için çözelti doğal pH değeri (~6,20) ve ışık şiddeti için 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ olarak tanımlanmıştır.
- Optimum şartlarda yapılan denemede yaklaşık %95 giderim verimi gözlemlenmiştir.
- UV ışınlama süresi arttıkça proses verimi artmış ancak belirli bir noktadan sonra azalan geri dönüşler gözlenmiştir.
- Yöntemin etkinliğini test etmek ve optimize etmek açısından yüksek konsantrasyonlarda çalışmanın avantajlı olduğu görülmüştür.

- ZnO/MXene kompozitinin yüksek hidroksil radikal üretimi sayesinde kirleticilerin etkili bir şekilde parçalandığı belirlendi. Katalizör, ardışık kullanım denemelerinde kararlılığını korudu ve yeniden kullanılabilirliği test edildi. Bu test sonucunda, beş döngüden sonra sınırlı düzeyde bir performans düşüşü gözlemlendi.
- Fotokatalitik reaksiyonların pseudo-birinci dereceden kinetik modelle uyumlu olduğu belirlendi.
- Parametrelerin bu kadar geniş bir yelpazede optimize edilmesi, sürecin endüstriyel ölçekli uygulanabilirliği açısından önemli veriler sağlamaktadır.
- Çalışmada MXene/ZnO fotokatalizörünün stabilitesi ve yeniden kullanılabilirliği detaylı olarak değerlendirilmiştir. Beş döngü boyunca katalizör performansında yalnızca sınırlı bir kayıp olduğu gözlenmiştir.
- Çalışma, ZnO'nun UV ışık absorpsiyon spektrumunun MXene ile kombine edildiğinde görünür ışık bölgesine genişlediğini vurgulamıştır. Bu özellik sayesinde, doğal güneş ışığı altında fotokatalitik reaksiyonların etkinliğinin artırabileceği tahmin edilmektedir.
- ZnO'nun düşük maliyeti ve MXene'nin giderek daha erişilebilir hale gelmesi, bu kompozitin gelecekte, büyük ölçekli çevresel uygulamalar için uygun bir alternatif olabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Adormaa, Buanya Beryl, Williams Kweku Darkwah, and Yanhui Ao. 2018. Oxygen Vacancies of the TiO₂ Nano-Based Composite Photocatalysts in Visible Light Responsive Photocatalysis. *RSC Advances*, 8 (58) : 33551–63.
- Anasori, B., Lukatskaya, M. R., & Gogotsi, Y. 2017. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nature Reviews Materials*, 2 (2).
- Anasori, Babak, Maria R. Lukatskaya, and Yury Gogotsi. 2017. 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) for Energy Storage. *Nature Reviews Materials*, 2 (2).
- Anasori, Babak, Maria R. Lukatskaya, and Yury Gogotsi. 2023. 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) for Energy Storage. Pp. 677–722 in *MXenes: From Discovery to Applications of Two-Dimensional Metal Carbides and Nitrides*.
- Asgharzadeh, Fatemeh, Roshanak Rezaei Kalantary, Mitra Gholami, Ahmad Jonidi Jafari, Majid Kermani, and Hosseinali Asgharnia. 2023. TiO₂-Decorated Magnetic Biochar Mediated Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Evaluation of Antibacterial Activity. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(10):8949–59.
- Augugliaro, Vincenzo, Marianna Bellardita, Vittorio Loddo, Giovanni Palmisano, Leonardo Palmisano, and Sedat Yurdakal. 2012. Overview on Oxidation Mechanisms of Organic Compounds by TiO₂ in Heterogeneous Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13 (3) : 224–45.
- Baruwati, Babita, D. Kishore Kumar, and Sunkara V. Manorama. 2006. Hydrothermal Synthesis of Highly Crystalline ZnO Nanoparticles: A Competitive Sensor for LPG and EtOH. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 119 (2) : 676–82.
- Cao, Jinyan, Zhaokun Xiong, and Bo Lai. 2018. Effect of Initial PH on the Tetracycline (TC) Removal by Zero-Valent Iron: Adsorption, Oxidation and Reduction. *Chemical Engineering Journal*, 343:492–99.
- Chaudhari, Nitin K., Hanuel Jin, Byeongyoon Kim, Du San Baek, Sang Hoon Joo, and Kwangyeol Lee., 2017. MXene: An Emerging Two-Dimensional Material for Future Energy Conversion and Storage Applications. *Journal of Materials Chemistry A* 5(47):24564–79.
- Chen, Y., Xie, X., Xin, X., Tang, Z. R., & Xu, Y. J., 2018. Ti₃C₂T_x-based three-dimensional hydrogel by a graphene oxide-assisted self-convergence process for enhanced photoredox catalysis. *Acs Nano*, 13(1), 295-304.
- Chen, Z., Yang, S., Tian, Z., & Zhu, B., 2019. NiS and graphene as dual cocatalysts for the enhanced photocatalytic H₂ production activity of g-C₃N₄. *Applied Surface Science*, 469, 657-665.
- Cheng, L., Li, X., Zhang, H., & Xiang, Q. 2019. Two-Dimensional Transition Metal MXene-Based Photocatalysts for Solar Fuel Generation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(12), 3488-3494.
- Cheng, X., Zu, L., Jiang, Y., Shi, D., Cai, X., Ni, Y., Qin, Y., 2018. A titanium-based photo-Fenton bifunctional catalyst of mp-MXene/TiO_{2-x} nanodots for dramatic enhancement of catalytic efficiency in advanced oxidation processes. *Chemical Communications*, 54(82), 11622-11625.

- Cui, C., Guo, R., Xiao, H., Ren, E., Song, Q., Xiang, C. & Jiang, S., 2020. Bi₂WO₆/Nb₂CT_x MXene hybrid nanosheets with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for organic pollutants degradation. *Applied Surface Science*, 505, 144595.
- Das, A., Hazarika, M., Nair, R.G., 2019. Synthesis and Characterization of ZnO Nanoflowers as an Efficient Solar Photocatalyst. In *Proceedings of the AIP Conference Proceedings*; American Institute of Physics Inc., April 24; Vol. 2100.
- Deng, Tianyu, Jianrong Sun, Pengfei Tai, Yuyu Wang, Linqi Zhang, Hailong Chang, Zhiguang Wang, Lijuan Niu, Yanbin Sheng, Desheng Xue, Qing Huang, Youfu Zhou, Peng Song, and Jinyu Li., 2020. Ti₃AlC₂, a Candidate Structural Material for Innovative Nuclear Energy System: The Microstructure Phase Transformation and Defect Evolution Induced by Energetic Heavy-Ion Irradiation. *Acta Materialia* 189:188–203.
- Ding, X., Li, C., Wang, L., Feng, L., Han, D., & Wang, W., 2019. Fabrication of hierarchical g-C₃N₄/MXene-AgNPs nanocomposites with enhanced photocatalytic performances. *Materials Letters*, 247, 174-177.
- Ding, X., Li, Y., Li, C., Wang, W., Wang, L., Feng, L., & Han, D., 2019. 2D visible-light-driven TiO₂@Ti₃C₂/g-C₃N₄ ternary heterostructure for high photocatalytic activity. *Journal of Materials Science*, 54(13), 9385-9396.
- Dong, Shuying, Jinglan Feng, Maohong Fan, Yunqing Pi, Limin Hu, Xiao Han, Menglin Liu, Jingyu Sun, and Jianhui Sun., 2015. Recent Developments in Heterogeneous Photocatalytic Water Treatment Using Visible Light-Responsive Photocatalysts: A Review. *RSC Advances* 5(19):14610–30.
- Eames, Christopher, and M. Saiful Islam., 2014. Ion Intercalation into Two-Dimensional Transition-Metal Carbides: Global Screening for New High-Capacity Battery Materials. *Journal of the American Chemical Society* 136(46):16270–76.
- Er, Dequan, Junwen Li, Michael Naguib, Yury Gogotsi, and Vivek B. Shenoy., 2014. Ti₃C₂ MXene as a High Capacity Electrode Material for Metal (Li, Na, K, Ca) Ion Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces* 6(14):11173–79.
- Fang, H., Pan, Y., Yin, M., & Pan, C., 2020. Enhanced photocatalytic activity and mechanism of Ti₃C₂-OH/Bi₂WO₆:Yb³⁺, Tm³⁺ towards degradation of RhB under visible and near infrared light irradiation. *Materials Research Bulletin*, 121, 110618.
- Fang, M., Xiong, X., Hao, Y., Zhang, T., Wang, H., Cheng, H.-M., & Zeng, Y., 2019. Preparation of highly conductive graphene-coated glass fibers by sol-gel and dip-coating method. *Journal of Materials Science & Technology*, 35(9), 1989-1995.
- Fang, Y., Cao, Y., & Chen, Q., 2019. Synthesis of an Ag₂WO₄/Ti₃C₂ Schottky composite by electrostatic traction and its photocatalytic activity. *Ceramics International*, 45(17), 22298-22307.
- Fayyaz, A., Saravanakumar, K., Talukdar, K., Kim, Y., Yoon, Y., & Park, C. M., 2021. Catalytic oxidation of naproxen in cobalt spinel ferrite decorated Ti₃C₂T_x MXene activated persulfate system: Mechanisms and pathways. *Chemical Engineering Journal*, 407, 127842.
- Fayyaz, Aqsa, Karunamoorthy Saravanakumar, Kristy Talukdar, Yejin Kim, Yeomin Yoon, and Chang Min Park., 2021. Catalytic Oxidation of Naproxen in Cobalt Spinel Ferrite Decorated Ti₃C₂T_x MXene Activated Persulfate System: Mechanisms and Pathways. *Chemical Engineering Journal*, 407:127842.
- Feng, X., G. Hu, and J. Hu., 2011. Solution-Phase Synthesis of Metal and/or Semiconductor Homo Junction/Hetero Junction Nanomaterials. *Nanoscale* 3:2099–2117.

- Fu, J., Yu, J., Jiang, C., & Cheng, B., 2018. g-C₃N₄-Based Heterostructured Photocatalysts. *Advanced Energy Materials*, 8(3), 1701503.
- Gao, Guoping, Anthony P. O'Mullane, and Aijun Du., 2017. 2D MXenes: A New Family of Promising Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*, 7(1):494–500.
- Gao, Y., Wang, L., Zhou, A., Li, Z., Chen, J., Bala, H., ... & Cao, X., 2015. Hydrothermal synthesis of TiO₂/Ti₃C₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Materials Letters*, 150, 62-64.
- Ghidiu, Michael, Maria R. Lukatskaya, Meng Qiang Zhao, Yury Gogotsi, and Michel W. Barsoum., 2015. Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide 'clay' with High Volumetric Capacitance. *Nature* 516(7529):78–81.
- Guan, Z., Wang, X., Li, T., Zhu, Q., Jia, M., & Xu, B., 2019. Facile synthesis of rutile TiO₂/carbon nanosheet composite from MAX phase for lithium storage. *Journal of Materials Science & Technology*, 35(9), 1977-1981.
- Guo, Wenxi, Fang Zhang, Changjian Lin, and Zhong Lin Wang., 2012. Direct Growth of TiO₂ Nanosheet Arrays on Carbon Fibers for Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Methyl Orange. *Advanced Materials* 24(35):4761–64.
- Guo, Zhonglu, Jian Zhou, Linggang Zhu, and Zhimei Sun., 2016. MXene: A Promising Photocatalyst for Water Splitting. *Journal of Materials Chemistry A* 4(29):11446–52.
- Halim, Joseph, Maria R. Lukatskaya, Kevin M. Cook, Jun Lu, Cole R. Smith, Lars Åke Näslund, Steven J. May, Lars Hultman, Yury Gogotsi, Per Eklund, and Michel W. Barsoum., 2014. Transparent Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide Epitaxial Thin Films. *Chemistry of Materials* 26(7):2374–81.
- Han, F., Luo, S., Xie, L., Zhu, J., Wei, W., Chen, X., Huang, Y., 2019. Boosting the Yield of MXene 2D Sheets via a Facile Hydrothermal-Assisted Intercalation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(8), 8443-8452.
- Harris, Kristopher J., Matthieu Bugnet, Michael Naguib, Michel W. Barsoum, and Gillian R. Goward., 2015. Direct Measurement of Surface Termination Groups and Their Connectivity in the 2D MXene V₂CT_x Using NMR Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* 119(24):13713–20.
- He, D., Zhang, Z., Xing, Y., Zhou, Y., Yang, H., Liu, H., Zhang, Y.-n., 2020. Black phosphorus/graphitic carbon nitride: A metal-free photocatalyst for “green” photocatalytic bacterial inactivation under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 384, 123258.
- He, F., Meng, A., Cheng, B., Ho, W., & Yu, J., 2020. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of WO₃/TiO₂ step-scheme heterojunction by graphene modification. *Chinese Journal of Catalysis*, 41(1), 9-20.
- He, K., Xie, J., Li, M., & Li, X., 2018. In situ one-pot fabrication of g-C₃N₄ nanosheets/NiS cocatalyst heterojunction with intimate interfaces for efficient visible light photocatalytic H₂ generation. *Applied Surface Science*, 430, 208-217.
- He, R., Xu, D., Cheng, B., Yu, J., & Ho, W., 2018. Review on nanoscale Bi-based photocatalysts. *Nanoscale Horizons*, 3(5), 464-504.
- Hoffmann, Michael R., Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann., 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews* 95(1):69–96.
- Hoogendoorn, B.W., Birdsong, B.K., Capezza, A.J., Ström, V., Li, Y., Xiao, X., Olsson, R.T.,

2022. Ultra-Low Concentration of Cellulose Nanofibers (CNFs) for Enhanced Nucleation and Yield of ZnO Nanoparticles. *Langmuir*, 38, 12480–12490.
- Hope, Michael A., Alexander C. Forse, Kent J. Griffith, Maria R. Lukatskaya, Michael Ghidui, Yury Gogotsi, and Clare P. Grey., 2016. NMR Reveals the Surface Functionalisation of Ti_3C_2 MXene. *Physical Chemistry Chemical Physics* 18(7):5099–5102.
- Hu, Ailing, Jun Yu, Huizhong Zhao, Han Zhang, and Wei Li., 2020. One-Step Synthesis for Cations Intercalation of Two-Dimensional Carbide Crystal Ti_3C_2 MXene. *Applied Surface Science* 505.
- Hu, M., Yao, Z., & Wang, X., 2017. Graphene-Based Nanomaterials for Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(13), 3477-3502.
- Hu, Mingzhu, Weifang Chen, and Jie Wang., 2024. Photocatalytic Degradation of Tetracycline by La-Fe Co-Doped $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ Composites: Performance and Mechanism Study. *Water (Switzerland)* 16(2):210.
- Hu, Qianku, Dandan Sun, Qinghua Wu, Haiyan Wang, Libo Wang, Baozhong Liu, Aiguo Zhou, and Julong He., 2013. MXene: A New Family of Promising Hydrogen Storage Medium. *Journal of Physical Chemistry A* 117(51):14253–60.
- Hu, Y., Zhao, H., Tan, M., Liu, J., Shu, X., Zhang, M., Liu, X., 2020. Synthesis of α - LiFeO_2 /Graphene nanocomposite via layer by layer self-assembly strategy for lithium-ion batteries with excellent electrochemical performance. *Journal of Materials Science & Technology*, 55, 173-181.
- Huang, H., Song, Y., Li, N., Chen, D., Xu, Q., Li, H., Lu, J., 2019. One-step in-situ preparation of N-doped $\text{TiO}_2@\text{C}$ derived from Ti_3C_2 MXene for enhanced visible-light driven photodegradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 251, 154-161.
- Huang, Kai, Zhongjun Li, Jing Lin, Gang Han, and Peng Huang., 2018. Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes) for Biomedical Applications. *Chemical Society Reviews* 47(14):5109–24.
- Huang, L., Zou, Y., Chen, D., & Wang, S., 2019. Electronic structure regulation on layered double hydroxides for oxygen evolution reaction. *Chinese Journal of Catalysis*, 40 (12), 1822-1840.
- Ihsanullah, Ihsanullah. 2022. MXenes as Next-Generation Materials for the Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals in Water. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10(3):107381.
- Jang, Jiseon, Asif Shahzad, Seung Han Woo, and Dae Sung Lee., 2020. Magnetic $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (Mxene) for Diclofenac Degradation via the Ultraviolet/Chlorine Advanced Oxidation Process. *Environmental Research* 182:108990.
- Jia, G., Wang, Y., Cui, X., & Zheng, W., 2018. Highly Carbon-Doped TiO_2 Derived from MXene Boosting the Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(10), 13480-13486.
- Jiao, S., & Liu, L., 2019. Friction-Induced Enhancements for Photocatalytic Degradation of $\text{MoS}_2@\text{Ti}_3\text{C}_2$ Nanohybrid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(39), 18141-18148.
- Karcioğlu Karakaş, Z., 2022. A comprehensive study on the production and photocatalytic activity of copper ferrite nanoparticles synthesized by microwave-assisted combustion method as an effective photocatalyst, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 170, 2022, 110927, ISSN 0022-3697.
- Karcioğlu Karakaş, Zeynep., 2022. A Comprehensive Study on the Production and

Photocatalytic Activity of Copper Ferrite Nanoparticles Synthesized by Microwave-Assisted Combustion Method as an Effective Photocatalyst. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 170:110927.

- Karlsson, Linda H., Jens Birch, Joseph Halim, Michel W. Barsoum, and Per O. Å. Persson., 2015. Atomically Resolved Structural and Chemical Investigation of Single MXene Sheets. *Nano Letters* 15(8):4955–60.
- Kesarla, Mohan Kumar, Manuel Octavio Fuentes-Torres, Manuel Antonio Alcudia-Ramos, Filiberto Ortiz-Chi, Claudia Guadalupe Espinosa-González, Miguel Aleman, Jose Gilberto Torres-Torres, and Srinivas Godavarthi., 2019. Synthesis of G-C₃N₄/N-Doped CeO₂ Composite for Photocatalytic Degradation of an Herbicide. *Journal of Materials Research and Technology* 8(2):1628–35.
- Khadidja, Moukaila Fatiya, Jincheng Fan, Songyang Li, Shidong Li, Kexin Cui, Jianghong Wu, Wengao Zeng, Huige Wei, Hong Guang Jin, Nithesh Naik, Zisheng Chao, Duo Pan, and Zhanhu Guo., 2021. Hierarchical ZnO/MXene Composites and Their Photocatalytic Performances. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 628:127230.
- Krakkó D., Heieren B. T., Illés, Á., Kvamme, K., Dóbbé, S., Záray, G., 2022. UV degradation of the antibiotic tetracycline: Kinetics, transformation products and pathway, *Process Safety and Environmental Protection*, Volume 163, ,Pages 395-404.
- Krakkó, Dániel, Bjørn Tobiassen Heieren, Ádám Illés, Kristin Kvamme, Sándor Dóbbé, and Gyula Záray., 2022. (V)UV Degradation of the Antibiotic Tetracycline: Kinetics, Transformation Products and Pathway. *Process Safety and Environmental Protection* 163:395–404.
- Kuang, P., He, M., Zou, H., Yu, J., & Fan, K., 2019. 0D/3D MoS₂-NiS₂/N-doped graphene foam composite for efficient overall water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, 254, 15-25.
- Kuang, P., Low, J., Cheng, B., Yu, J., & Fan, J., 2020. MXene-based photocatalysts. *Journal of Materials Science & Technology*, 56, 18-44.
- Kuang, P., Sayed, M., Fan, J., Cheng, B., & Yu, J., 2020. 3D Graphene-Based H₂-Production Photocatalyst and Electrocatalyst. *Advanced Energy Materials*, 10 (14), 1903802.
- Kuang, P., Tong, T., Fan, K., & Yu, J., 2017. In Situ Fabrication of Ni–Mo Bimetal Sulfide Hybrid as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution over a Wide pH Range. *ACS Catalysis*, 7(9), 6179-6187.
- Li, J., Wang, S., Du, Y., & Liao, W., (2018). Enhanced photocatalytic performance of TiO₂@C nanosheets derived from two-dimensional Ti₂CT_x. *Ceramics International*, 44(6), 7042-7046.
- Li, N., Zhou, J., Sheng, Z., & Xiao, W., 2018. Molten salt-mediated formation of g-C₃N₄-MoS₂ for visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Surface Science*, 430, 218-224.
- Li, X., Shen, R., Ma, S., Chen, X., & Xie, J. 2018. Graphene-based heterojunction photocatalysts. *Applied Surface Science*, 430, 53-107.
- Li, X., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., & Xie, J., 2016. Graphene in Photocatalysis: A Review. *Small*, 12(48), 6640-6696.
- Li, Xing, Yang Bai, Xian Shi, Na Su, Gongzhe Nie, Rumeng Zhang, Hongbo Nie, and Liquan Ye., 2021a. Applications of MXene (Ti₃C₂T_x) in Photocatalysis: A Review. *Materials Advances* 2(5):1570–94.

- Li, Xing, Yang Bai, Xian Shi, Na Su, Gongzhe Nie, Rumeng Zhang, Hongbo Nie, and Liquan Ye., 2021b. Applications of MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) in Photocatalysis: A Review. *Materials Advances* 2(5):1570–94.
- Liu, N., Lu, N., Su, Y., Wang, P., & Quan, X., 2019. Fabrication of g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composite and its visible-light photocatalytic capability for ciprofloxacin degradation. *Separation and Purification Technology*, 211, 782-789.
- Liu, Q., Ai, L., & Jiang, J., 2018. MXene-derived $\text{TiO}_2@\text{C}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunctions for highly efficient nitrogen photofixation. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(9), 4102-4110.
- Liu, Q., Tan, X., Wang, S., Ma, F., Znad, H., Shen, Z., ... & Liu, S., 2019. MXene as a non-metal charge mediator in 2D layered $\text{CdS}@\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{TiO}_2$ composites with superior Z-scheme visible light-driven photocatalytic activity. *Environmental Science: Nano*, 6(10), 3158-3169.
- Liu, Y., Li, Y., Peng, F., Lin, Y., Yang, S., Zhang, S., Yu, H., 2019. 2H- and 1T- mixed phase few-layer MoS_2 as a superior to Pt co-catalyst coated on TiO_2 nanorod arrays for photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 241, 236-245.
- Low, J., Yu, J., & Ho, W., 2015. Graphene-Based Photocatalysts for CO_2 Reduction to Solar Fuel. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(21), 4244-4251.
- Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., & Al-Ghamdi, A. A., 2017. Heterojunction Photocatalysts. *Advanced Materials*, 29(20), 1601694.
- Lu, Q., Yu, Y., Ma, Q., Chen, B., & Zhang, H., 2016. 2D Transition-Metal-Dichalcogenide-Nanosheet-Based Composites for Photocatalytic and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions. *Advanced Materials*, 28(10), 1917-1933.
- Lu, Y., Yao, M., Zhou, A., Hu, Q., & Wang, L., 2017. Preparation and photocatalytic performance of $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2/\text{CuO}$ ternary nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2017.
- Lukatskaya, Maria R., Olha Mashtalir, Chang E. Ren, Yohan Dall’Agnese, Patrick Rozier, Pierre Louis Taberna, Michael Naguib, Patrice Simon, Michel W. Barsoum, and Yury Gogotsi., 2013. Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide. *Science* 341(6153):1502–5.
- Magne, Damien, Vincent Mauchamp, Stéphane Célrier, Patrick Chartier, and Thierry Cabioch’h., 2016. Site-Projected Electronic Structure of Two-Dimensional Ti_3C_2 MXene: The Role of the Surface Functionalization Groups. *Physical Chemistry Chemical Physics* 18(45):30946–53.
- Mashtalir, O., Cook, K. M., Mochalin, V. N., Crowe, M., Barsoum, M. W., & Gogotsi, Y., 2014. Dye adsorption and decomposition on two-dimensional titanium carbide in aqueous media. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(35), 14334-14338.
- Meng, A., Zhang, L., Cheng, B., & Yu, J., 2019. Dual Cocatalysts in TiO_2 Photocatalysis. *Advanced Materials*, 31(30), 1807660.
- Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., ... & Barsoum, M. W., 2011. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Advanced materials*, 23(37), 4248-4253.
- Naguib, Michael, Murat Kurtoglu, Volker Presser, Jun Lu, Junjie Niu, Min Heon, Lars Hultman, Yury Gogotsi, and Michel W. Barsoum., 2011. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Advanced Materials* 23(37):4248–53.
- Naguib, Michael, Olha Mashtalir, Maria R. Lukatskaya, Boris Dyatkin, Chuanfang Zhang,

- Volker Presser, Yury Gogotsi, and Michel W. Barsoum., 2014. One-Step Synthesis of Nanocrystalline Transition Metal Oxides on Thin Sheets of Disordered Graphitic Carbon by Oxidation of MXenes. *Chemical Communications* 50(56):7420–23.
- Nasseh, Negin, Ayat Hossein Panahi, Marzie Esmati, Nebile Daglioglu, Anvar Asadi, Hajar Rajati, and Faranak Khodadoost., 2020. Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetracycline from Aqueous Solution by a Novel Magnetically Separable FeNi₃/SiO₂/ZnO Nano-Composite under Simulated Sunlight: Efficiency, Stability, and Kinetic Studies. *Journal of Molecular Liquids* 301:112434.
- Nosaka, Yoshio, and Atsuko Y. Nosaka., 2017. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chemical Reviews* 117(17):11302–36.
- Pan, A., Ma, X., Huang, S., Wu, Y., Jia, M., Shi, Y., Liu, Y., 2019. CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystal Grown on MXene Nanosheets for Enhanced Photoelectric Detection and Photocatalytic CO₂ Reduction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(21), 6590-6597.
- Pan, Hui., 2016. Ultra-High Electrochemical Catalytic Activity of MXenes. *Scientific Reports* 6.
- Pang, J., Mendes, R. G., Bachmatiuk, A., Zhao, L., Ta, H. Q., Gemming, T., Rummeli, M. H., 2019. Applications of 2D MXenes in energy conversion and storage systems. *Chemical Society Reviews*, 48(1), 72-133.
- Peng, C., Wang, H., Yu, H., & Peng, F., 2017. (111) TiO_{2-x}/Ti₃C₂: Synergy of active facets, interfacial charge transfer and Ti³⁺ doping for enhance photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, 89, 16-25.
- Peng, C., Wang, H., Yu, H., & Peng, F., 2017. TiO_{2-x}/Ti₃C₂: Synergy of active facets, interfacial charge transfer and Ti³⁺ doping for enhance photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, 89, 16-25.
- Peng, C., Yang, X., Li, Y., Yu, H., Wang, H., & Peng, F., 2016. Hybrids of two-dimensional Ti₃C₂ and TiO₂ exposing {001} facets toward enhanced photocatalytic activity. *ACS applied materials & interfaces*, 8(9), 6051-6060.
- Peng, J., Chen, X., Ong, W.-J., Zhao, X., & Li, N., 2019. Surface and Heterointerface Engineering of 2D MXenes and Their Nanocomposites: Insights into Electro- and Photocatalysis. *Chem*, 5(1), 18-50.
- Phuruangrat, Anukorn, Somchai Thongtem, and Titipun Thongtem., 2017. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis and Characterization of CeO₂ Nanowires for Using as a Photocatalytic Material. *Materials Letters* 196:61–63.
- Pung, S.-Y., Lee, W.-P.;-, Aziz, A., 2012. Kinetic Study of Organic Dye Degradation Using ZnO Particles with Different Morphologies as a Photocatalyst. *Int. J. Inorg. Chem.*, 1–9.
- Qin, J., Hu, X., Li, X., Yin, Z., Liu, B., & Lam, K.-h., 2019. 0D/2D AgInS₂/MXene Z-scheme heterojunction nanosheets for improved ammonia photosynthesis of N₂. *Nano Energy*, 61, 27-35.
- Rai, P., Jo, J.N., Lee, I.H., Yu, Y.T., 2010. Fabrication of Flower-like ZnO Microstructures from ZnO Nanorods and Their Photoluminescence Properties. *Mater. Chem. Phys.*, 124, 406–412.
- Ran, J., Gao, G., Li, F. T., Ma, T. Y., Du, A., & Qiao, S. Z., 2017. Ti₃C₂ MXene co-catalyst on metal sulfide photo-absorbers for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen production. *Nature Communications*, 8,13907.
- Ran, Jingrun, Guoping Gao, Fa Tang Li, Tian Yi Ma, Aijun Du, and Shi Zhang Qiao., 2017.

- Ti₃C₂ MXene Co-Catalyst on Metal Sulfide Photo-Absorbers for Enhanced Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Production. *Nature Communications* 8.
- Ren, Y., Zeng, D., & Ong, W.-J., 2019. Interfacial engineering of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based metal sulfide heterojunction photocatalysts for energy conversion: A review. *Chinese Journal of Catalysis*, 40(3), 289-319.
- Shi, X., Wang, P., Lan, L., Jia, S., & Wei, Z., 2019. Construction of BiOBr x I 1- x/MXene Ti₃C₂T_x composite for improved photocatalytic degradability. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 19804-19812.
- Tang, Q., Sun, Z., Deng, S., Wang, H., & Wu, Z., 2020. Decorating g-C₃N₄ with alkalinized Ti₃C₂ MXene for promoted photocatalytic CO₂ reduction performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 564, 406-417.
- Tang, Qing, Zhen Zhou, and Panwen Shen., 2012. Are MXenes Promising Anode Materials for Li Ion Batteries? Computational Studies on Electronic Properties and Li Storage Capability of Ti₃C₂ and Ti₃C₂X₂ (X = F, OH) Monolayer. *Journal of the American Chemical Society* 134(40):16909–16..
- von Treifeldt, J.E.; Firestein, K.L.; Fernando, J.F.S.; Zhang, C.; Siriwardena, D.P.; Lewis, C.E.M.; Golberg, D. V., 2021. The Effect of Ti₃AlC₂ MAX Phase Synthetic History on the Structure and Electrochemical Properties of Resultant Ti₃C₂ MXenes. *Mater. Des.*, 199.
- Wahab, R., Kaushik, N., Khan, F., Kaushik, N.K., Choi, E.H., Musarrat, J., Al-Khedhairi, A.A., 2016. Self-Styled ZnO Nanostructures Promotes the Cancer Cell Damage and Suppresses the Epithelial Phenotype of Glioblastoma. *Sci. Rep.*, 6.
- Wang, B., Zhang, J., & Huang, F., 2017. Enhanced visible light photocatalytic H₂ evolution of metal-free g-C₃N₄/SiC heterostructured photocatalysts. *Applied Surface Science*, 391, 449-456.
- Wang, Biao, Mengye Wang, Fangyan Liu, Qian Zhang, Shan Yao, Xiaolong Liu, and Feng Huang., 2020. Ti₃C₂: An Ideal Co-Catalyst? *Angewandte Chemie* 132(5):1930–34.
- Wang, Chi-kang & JIAN, Jhong-Jheng., 2015. Degradation and Detoxicity of Tetracycline by an Enhanced Sonolysis. *Journal of Water and Environment Technology*. 13. 325-334.
- Wang, Chikang, and Jhong-Jheng JIAN., 2015. Degradation and Detoxicity of Tetracycline by an Enhanced Sonolysis. *Journal of Water and Environment Technology* 13(4):325–34.
- Wang, H., Peng, R., Hood, Z. D., Naguib, M., Adhikari, S. P., & Wu, Z., 2016. Titania Composites with 2 D Transition Metal Carbides as Photocatalysts for Hydrogen Production under Visible-Light Irradiation. *ChemSusChem*, 9(12), 1490-1497.
- Wang, H., Wu, Y., Xiao, T., Yuan, X., Zeng, G., Tu, W., ... & Chew, J. W., 2018. Formation of quasi-core-shell In₂S₃/anatase TiO₂@ metallic Ti₃C₂T_x hybrids with favorable charge transfer channels for excellent visible-light-photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 233, 213-225
- Wang, Hsiu Wen, Michael Naguib, Katharine Page, David J. Wesolowski, and Yury Gogotsi., 2016. Resolving the Structure of Ti₃C₂T_x MXenes through Multilevel Structural Modeling of the Atomic Pair Distribution Function. *Chemistry of Materials* 28(1):349–59.
- Wojciechowski, T., Rozmysłowska-Wojciechowska, A., Matyszczyk, G., Wrzecionek, M., Olszyna, A., Peter, A., Jastrzębska, A., 2019. Ti₂C MXene Modified with Ceramic Oxide and Noble Metal Nanoparticles: Synthesis, Morphostructural Properties, and High Photocatalytic Activity. *Inorganic Chemistry*, 58(11), 7602-7614.

- Wu, Zhibin, Yunshan Liang, Xingzhong Yuan, Dongsheng Zou, Jun Fang, Longbo Jiang, Jin Zhang, Huilin Yang, and Zhihua Xiao., 2020. MXene Ti_3C_2 Derived Z-Scheme Photocatalyst of Graphene Layers Anchored $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ for Visible Light Photocatalytic Degradation of Refractory Organic Pollutants. *Chemical Engineering Journal* 394.
- Xi, Guangcheng, and Jinhua Ye., 2010. Synthesis of Bismuth Vanadate Nanoplates with Exposed {001} Facets and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Properties. *Chemical Communications* 46(11):1893–95.
- Xiang, Q., Yu, J., & Jaroniec, M., 2012. Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 782-796.
- Xie, Yu, Yohan Dall’Agnese, Michael Naguib, Yury Gogotsi, Michel W. Barsoum, Houlong L. Zhuang, and Paul R. C. Kent., 2014. Prediction and Characterization of Mxene Nanosheet Anodes for Non-Lithium-Ion Batteries. *ACS Nano* 8(9):9606–15.
- Xu, P., Pan, Z., & Tang, Z., 2019. The Ultra-Low-k Dielectric Materials for Performance Improvement in Coupled Multilayer Graphene Nanoribbon Interconnects. *Electronics*, 8(8), 849.
- Xue, Y., Zhang, Q., Zhang, T., & Fu, L., 2017. Black Phosphorus: Properties, Synthesis, and Applications in Energy Conversion and Storage. *ChemNanoMat*, 3(6), 352-361.
- Yan, Q., Huang, G.-F., Li, D.-F., Zhang, M., Pan, A.-L., & Huang, W.-Q., 2018. Facile synthesis and superior photocatalytic and electrocatalytic performances of porous B-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets. *Journal of Materials Science & Technology*, 34(12), 2515-2520.
- Yang, L., Liu, Y., Zhang, R., Li, W., Li, P., Wang, X., & Zhou, Y., 2018. Enhanced visible-light photocatalytic performance of a monolithic tungsten oxide/graphene oxide aerogel for nitric oxide oxidation. *Chinese Journal of Catalysis*, 39(4), 646-653.
- Ye, M., Wang, X., Liu, E., Ye, J., & Wang, D., 2018. Boosting the Photocatalytic Activity of P25 for Carbon Dioxide Reduction by using a Surface-Alkalinized Titanium Carbide MXene as Cocatalyst. *ChemSusChem*, 11(10), 1606-1611.
- Yuan, W., Cheng, L., An, Y., Lv, S., Wu, H., Fan, X., Tang, J., 2018. Laminated Hybrid Junction of Sulfur-Doped TiO_2 and a Carbon Substrate Derived from Ti_3C_2 MXenes: Toward Highly Visible Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Advanced Science*, 5(6), 1700870.
- Zeng, Z., Yan, Y., Chen, J., Zan, P., Tian, Q., & Chen, P., 2019. Boosting the Photocatalytic Ability of Cu_2O Nanowires for CO_2 Conversion by MXene Quantum Dots. *Advanced Functional Materials*, 29(2), 1806500.
- Zhan, X., Si, C., Zhou, J., & Sun, Z., 2020. MXene and MXene-based composites: synthesis, properties and environment-related applications. *Nanoscale Horizons*, 5(2), 235-258.
- Zhang, A.Q., Zhang, L., Sui, L., Qian, D.J., Chen, M., 2013. Morphology-Controllable Synthesis of ZnO Nano-/Micro- Structures by a Solvothermal Process in Ethanol Solution. *Cryst. Res. Technol.*, 48, 947–955. doi:10.1002/crat.201300143.
- Zhang, H., Li, M., Cao, J., Tang, Q., Kang, P., Zhu, C., & Ma, M., 2018. 2D $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ doped Ti_3C_2 MXene composite with enhanced visible light photocatalytic activity for degradation of Rhodamine B. *Ceramics International*, 44(16), 19958-19962.
- Zhang, Kaixuan, Libo Zhang, Li Han, Lin Wang, Zhiqingzi Chen, Huaizhong Xing, and Xiaoshuang Chen., 2021. Recent Progress and Challenges Based on Two-Dimensional Material Photodetectors. *Nano Express* 2(1):012001.

- Zhang, N., Jiang, X., Fan, J., Luo, W., Xiang, Y., Wu, W., Xu, J., 2019. Experimental observed plasmon near-field response in isolated suspended graphene resonators. *Nanotechnology*, 30(50), 505201.
- Zhang, P., Ru, Q., Yan, H., Hou, X., Chen, F., Hu, S., & Zhao, L., 2019. Hierarchically 3D structured milled lamellar MoS₂/nano-silicon@carbon hybrid with medium capacity and long cycling sustainability as anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Science & Technology*, 35(9), 1840-1850.
- Zhang, Q., Zhang, J., Zhang, L., Cao, M., Yang, F., & Dai, W.-L., 2020. Facile construction of flower-like black phosphorus nanosheet@ZnIn₂S₄ composite with highly efficient catalytic performance in hydrogen production. *Applied Surface Science*, 504, 144366.
- Zhang, Shengli, Shiyang Guo, Zhongfang Chen, Yeliang Wang, Hongjun Gao, Julio Gómez-Herrero, Pablo Ares, Félix Zamora, Zhen Zhu, and Haibo Zeng., 2018. Recent Progress in 2D Group-VA Semiconductors: From Theory to Experiment. *Chemical Society Reviews* 47(3):982–1021.
- Zhang, X., Liu, X., Dong, S., Yang, J., & Liu, Y., 2019. Template-free synthesized 3D macroporous MXene with superior performance for supercapacitors. *Applied Materials Today*, 16, 315-321.
- Zhang, X., Zhang, Z., Li, J., Zhao, X., Wu, D., & Zhou, Z., 2017. Ti₂CO₂ MXene: A highly active and selective photocatalyst for CO₂ reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(25), 12899-12903.
- Zhang, Xing Xing, Xiao Jia Wang, and Yun Yin Niu., 2022. Photocatalytic Degradation of Tetracycline by Supramolecular Materials Constructed with Organic Cations and Silver Iodide. *Catalysts* 12(12):1581. doi: 10.3390/catal12121581.
- Zhang, Yujuan, Lin Wang, Ningning Zhang, and Zhangjian Zhou., 2018. Adsorptive Environmental Applications of MXene Nanomaterials: A Review. *RSC Advances* 8(36):19895–905.
- Zhang, Z.-W., Li, Q.-H., Qiao, X.-Q., Hou, D., & Li, D.-S., 2019. One-pot hydrothermal synthesis of willow branch-shaped MoS₂/CdS heterojunctions for photocatalytic H₂ production under visible light irradiation. *Chinese Journal of Catalysis*, 40(3), 371-379.
- Zhao, Meng Qiang, Chang E. Ren, Zheng Ling, Maria R. Lukatskaya, Chuanfang Zhang, Katherine L. Van Aken, Michel W. Barsoum, and Yury Gogotsi., 2015. Flexible MXene/Carbon Nanotube Composite Paper with High Volumetric Capacitance. *Advanced Materials* 27(2):339–45.
- Zhu, B., Xia, P., Li, Y., Ho, W., & Yu, J., 2017. Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme g-C₃N₄/Ag₂WO₄ photocatalyst. *Applied Surface Science*, 391, 175-183.
- Zhu, Y., Wang, T., Xu, T., Li, Y., & Wang, C., 2019. Size effect of Pt co-catalyst on photocatalytic efficiency of g-C₃N₄ for hydrogen evolution. *Applied Surface Science*, 464, 36-42.
- Zhuang, Y., Liu, Y., & Meng, X., 2019. Fabrication of TiO₂ nanofibers/MXene Ti₃C₂ nanocomposites for photocatalytic H₂ evolution by electrostatic self-assembly. *Applied Surface Science*, 496, 143647.
- Zou, H., He, B., Kuang, P., Yu, J., & Fan, K., 2018. Metal–Organic Framework-Derived Nickel–Cobalt Sulfide on Ultrathin Mxene Nanosheets for Electrocatalytic Oxygen Evolution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(26), 22311-22319.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Zeliha DÖNMEZ
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lisans:	Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2016-2020
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2022-2025
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
1- Zeynep Karcioğlu Karakaş, Zeliha Dönmez, Investigation of the Usability of ZnO/MXene Nanocomposites as Photocatalysts for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants, (25.09.2024 -27.09.2024) , 5th International Conference on Advanced Engineering Technologies (ICADET 24), 2024, Bayburt/TÜRKİYE	
2- Zeynep Karcioğlu Karakaş, Zeliha Dönmez, The Effects of Operational Parameters onto Photocatalytic Activity of Mxene/ZnO Photocatalyst Synthesized by In-Situ Synthesis Approach in Photocatalytic Degradation of Tetracycline, Under Review	