



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**FARKLI İYONİK SIVILAR VARLIĞINDA METAL OKSİTİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU ve AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

MOHAMEDALAMEEN HUSSAIN ALAMEEN HUSSAIN

DANIŞMAN

Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı, Doktora Programı

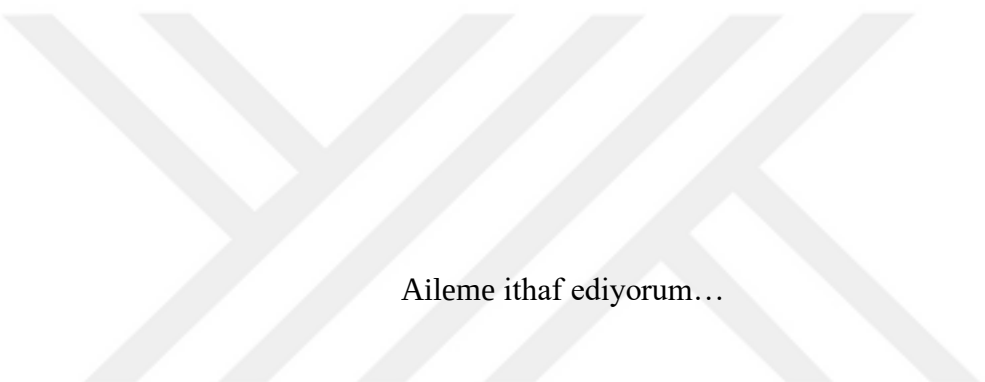
Ocak, 2025

TEZ KABUL VE ONAYI

MOHAMEDALAMEEN HUSSAIN ALAMEEN HUSSAIN tarafından, **Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU** danışmanlığında hazırlanan " **FARKLI İYONİK SIVILAR VARLIĞINDA METAL OKSİTİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ** " başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **15/01/2025** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

	İmza	Sonuç
DANIŞMAN	Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği	☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. İsmail Aydın İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği	☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Neslihan ALEMDAR YAYLA Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği	☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü	☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Yasemin KURT İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Bölümü	☒ Kabul ☐ Ret



Aileme ithaf ediyorum...

BÜTÇE DESTEKLERİ

FARKLI İYONİK SIVILAR VARLIĞINDA METAL OKSİTİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca bana yol gösteren, bilgi ve tecrübeleriyle her aşamada destek sağlayan, beni motive eden ve rehberlik eden danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU'ya ve değerli ailesine içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez konusunun belirlenmesinden tamamlanmasına kadar kıymetli vakitlerini ayırıp, yapıcı eleştirileri ve rehberlikleriyle bana yol gösteren TİK üyeleri Prof. Dr. İsmail AYDIN ve Doç. Dr. Neslihan ALEMDAR YAYLA'ya sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar ve analiz çalışmaları sürecinde bana destek olan, bilgi ve deneyimlerini paylaşan değerli hocalarıma ve arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her daim yanımda olan, sevgilerini her zaman hissettiren canım annem Nagat HASSN, babam Hussain ALAMEEN ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, doktora sürecimde her an yanımda olan, beni yürekten destekleyen sevgili eşim Samah HYDER'e en içten teşekkürlerimi iletmek isterim. İyi ki varsınız.

Ocak 2025

MOHAMEDALAMEEN HUSSAIN ALAMEEN
HUSSAIN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI.....	ii
BEYAN.....	iii
BÜTÇE DESTEKLERİ.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
TABLO LİSTESİ.....	xiii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xiv
ÖZET.....	xvi
ABSTRACT	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	4
2.1. TEKSTİL BOYALARININ SINIFLANDIRILMASI	4
2.1.1. Kromofor Yapısı ve Renk Endeksi (K.E.).....	4
2.1.2. Endüstriyel Uygulama Kategorileri	6
2.2. TEKSTİL BOYALARININ ÇEVRE ÜZERİNDEKİ ETKİSİ.....	15
2.3. BOYA ATIKSU ARITMA TEKNOLOJİLERİ	17
2.4. İLERİ OKSİDASYON SÜREÇLERİ (AOP'LER)	20
2.5. FOTOKATALİTİK BOZUNMA MEKANİZMASI.....	23
2.6. FOTOKATALİZÖRLERİN YÜZEY AKTİF MADDE DESTEKLİ SENTEZİ	25
2.7. İYONİK SIVILAR (IS'LAR)	26
2.7.1. İyonik Sıvıların Kapsamı.....	28
2.7.2. İyonik Sıvıların Temel Yönleri.....	28
2.7.3. İyonik Sıvıların Yeşil Yönleri.....	28
2.7.4. İyonik Sıvıların (IS'ların)Yapısal Sınıflandırılması	29
2.7.5. İyonik Sıvıların Saflaştırılması ve Geri Kazanımı	32
2.7.6. İyonik Sıvıların Fiziko-Kimyasal Özellikleri	33
2.7.7. İyonik Sıvıların (İS) Uygulamaları	34

2.8. YÜZEY AKTİF MADDELERLE DESTEKLENMİŞ FOTOKATALİZÖR SENTEZ YÖNTEMLERİ.....	36
2.8.1. Sol-Jel Sentez Yöntemi	37
2.8.2. Hidrotermal Sentez Yöntemi	38
2.8.3. Solvotermal Sentez Yöntemi	39
2.8.4. Emülsiyon Sentez Yöntemi	40
2.8.5. Sonokimyasal Sentez Yöntemi	41
2.9. BOYALARIN FOTODEGRADASYONUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER.....	41
2.9.1. pH'ın Etkisi	42
2.9.2. Boya Konsantrasyonunun Etkisi.....	42
2.9.3. Katalizörün Etkisi.....	43
2.9.4. Işınım Kaynağının Etkisi	44
2.10. FOTOKATALİTİK DEGRADASYON KİNETİĞİ	45
2.11. FOTOKATALİZ ZORLUKLARI	45
2.12. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	47
3. YÖNTEM.....	52
3.1. MALZEMELER.....	52
3.1.1. Katalizör Sentezi Sırasında Kullanılan Cihazlar.....	52
3.1.2. Fotokatalitik Reaksiyonlarda Kullanılan Malzemeler.....	52
3.2. KATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ	53
3.2.1. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle ZnO Katalizörünün Hazırlaması	53
3.2.2. Sol-Jel Metodu ile ZnO Sentezi	53
3.2.3. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Bi ₂ O ₃ Katalizörünün Hazırlaması	54
3.2.4. Sol-Jel Metodu ile Bi ₂ O ₃ Sentezi	54
3.2.5. Hidrotermal Yöntem ile ZnO Sentezi	55
3.2.6. Hidrotermal Yöntem ile Bi ₂ O ₃ Sentezi	55
3.3. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN YÖNTEMLER.....	56
3.3.1. Yapısal ve Morfolojik Özelliklerin İncelenmesi.....	56
3.3.2. Optik Özelliklerin Analizi	57
3.4. FOTOKATALİTİK REAKSİYON ÇALIŞMA ŞARTLARI	58
3.4.1. Metilen Mavisi ve Metil Turuncusunun Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonu ..	60
3.5. FOTOKATALİTİK AKTİVİTE DENEYLERİ.....	60
4. BULGULAR.....	64
4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONLARI	64
4.1.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi.....	64

4.1.2. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analizi	70
4.1.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi	71
4.1.4. Fourier Infrared Dönüşümü (FT-IR) Spektroskopisi Analizi	74
4.1.5. UV-Vis Işık Absorpsiyonunun Analizi	78
4.1.6. Fotoluminesans (PL) Analizi	83
4.2. FOTOKATALİTİK AKTİVİTE SONUÇLARI	85
4.2.1. Farklı Kalsinasyon Sıcaklıklarında İyonik Sıvı ile Hazırlanan Katalizörlerin Sentez Verileri	90
4.2.2. Farklı İyonik Sıvılar Kullanılarak Hazırlanan Katalizörlerin Fotokatalitik Aktivitesi	91
4.2.3. Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄ ve ZnO-BMIM-PF ₄ Katalizörleri Kullanılarak MO Dönüşümü Üzerine pH Etkisinin İncelenmesi	93
4.2.4. Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄ ve ZnO-BMIM-PF ₄ Katalizörleri Kullanılarak, Farklı Işık Kaynaklarının MO Dönüşümüne Etkisi	94
4.3. FOTOKATALİTİK REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ	96
4.3.1. Farklı İyonik Sıvılar Kullanılarak Sentezlenen Katalizörlerle MO Bozunmasında Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi	97
4.3.2. Farklı İyonik Sıvılar Kullanılarak Sentezlenen Katalizörlerle MB Bozunmasında Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi	99
4.3.3. Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄ ve ZnO-BMIM-PF ₄ Katalizörlerinin Reaksiyon Kinetiğinin Farklı Işık Kaynaklarında İncelenmesi	101
4.3.4. Farklı pH Ortamlarında Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄ ve ZnO-BMIM-PF ₄ Katalizörleri Varlığında Degradasyonun Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi	103
4.3.5. Adsorpsiyon ve Fotoliz Deneyleri	105
4.3.6. Kararlılık Testi	106
4.4. İYONİK SIVILAR VARLIĞINDA FOTOKATALİZÖR OLUŞUMUNUN ÖNERİLEN MEKANİZMASI	107
4.4.1. Metil Turuncu Fotodegradasyon Mekanizması	108
5. TARTIŞMA	110
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	118
KAYNAKLAR	123
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI	141
ETİK KURUL İZİN YAZISI	142
KURUM İZNİ YAZILARI	142
ÖZGEÇMİŞ	144

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Bazı dispers boyaların kimyasal yapısı.....	7
Şekil 2.2: Bazı direkt boyaların kimyasal yapıları [16].....	8
Şekil 2.3: Homo bifonksiyonel reaktif boyanın yapısı [16].....	9
Şekil 2.4: Bazı küp boyaların kimyasal yapıları.....	9
Şekil 2.5: Çok kullanılan Sülfür boyaları [16].....	13
Şekil 2.6: Bazı azo boyaların yapısı.....	15
Şekil 2.7: Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....	17
Şekil 2.8: Fotokatalitik bozunma mekanizması.....	24
Şekil 2.9: IS'lar sentezinde yaygın olarak kullanılan katyonlar [77].....	27
Şekil 2.10: IS'lar sentezinde yaygın olarak kullanılan anyonlar [78].....	27
Şekil 2.11: IS'ların yapısal sınıflandırması.....	30
Şekil 2.12: Yüzey aktif madde destekli fotokatalizörlerin sol-jel sentez yöntemi.....	38
Şekil 2.13: Hidrotermal sentez yöntemi.....	39
Şekil 2.14: Solvotermal yöntemi hazırlanma süreci.....	40
Şekil 2.15: Yüzey aktif madde destekli fotokatalizörlerin emülsiyon ile hazırlanma süreci.....	41
Şekil 2.16: Effect of pH on photocatalytic degradation of dyes: (a) methyl orange/CoZnO. (d) methylene blue/N-doped-ZnO.....	42
Şekil 3.1: Luzchem LZC-5 model fotoreaktör sistemi.....	59
Şekil 3.2: Metil Turuncusu için dalga boyunun belirlenmesi: Absorbans-Dalga Boyu grafiği.....	62
Şekil 3.3: Metil Turuncusu için kalibrasyon eğrisi.....	62
Şekil 3.4: Metilen Mavisi için dalga boyunun belirlenmesi: Absorbans-Dalga Boyu grafiği.....	63
Şekil 3.5: Metilen Mavisi için kalibrasyon eğrisi.....	63
Şekil 4.1: Sentezlenen malzemelerin XRD analizleri: (a) Saf ZnO nanoparçacıkları ve ZnO nanoparçacıkları (b) [BMIM]BF ₄ (%1), (c) [BMIM]Cl (%1) ve (d) [BMIM]PF ₆ (%1) ortamlarında.....	66
Şekil 4.2: Farklı iyonik sıvılar kullanılarak hazırlanan ZnO örneklerinin XRD desenlerinden elde edilen (101) pik kaymasının analizi.....	66
Şekil 4.3: Sentezlenen malzemelerin XRD analizi: (a) Saf ZnO nanoparçacıkları ve ZnO nanoparçacıkları (b) [BMIM]BF ₄ (%0.5), (c) [BMIM]BF ₄ (%1) ve (d) [BMIM]BF ₄ (%2) ortamlarında.....	67

Şekil 4.4: Farklı hacim yüzdelerinde [BMIM]-BF ₄ kullanılarak hazırlanan ZnO fotokatalizörlerinin (101) pik kaymasının analizi.....	67
Şekil 4.5: Sentezlenen malzemelerin XRD analizi: (a) Saf Bi ₂ O ₃ nanoparçacıkları ve Bi ₂ O ₃ nanoparçacıkları (b) [BMIM]Cl (%1), (c) [BMIM]BF ₄ (%1) ve (d) [BMIM]PF ₆ (%1) ortamlarında.....	69
Şekil 4.6: Farklı iyonik sıvılar kullanılarak hazırlanan Bi ₂ O ₃ örneklerinin XRD desenlerinden elde edilen (120) pik kaymasının analizi.....	69
Şekil 4.7: Sentezlenen SEM görüntüleri: (a) Saf ZnO nanoparçacıkları ve ZnO nanoparçacıkları (b) [BMIM]BF ₄ (%1), (c) [BMIM]Cl (%1), (d) [BMIM]PF ₆ (%1), (e) [BMIM]-BF ₄ (%0,5), (f) [BMIM]-BF ₄ (%2).....	72
Şekil 4.8: Sentezlenen SEM görüntüleri: (a) Saf Bi ₂ O ₃ nanoparçacıkları ve Bi ₂ O ₃ nanoparçacıkları (b) [BMIM]BF ₄ (%1), (c) [BMIM]Cl (%1), (d) [BMIM]PF ₆ (%1).....	74
Şekil 4.9: Sentezlenen FT-IR: (a) Saf ZnO nanoparçacıkları, (b) [BMIM]-BF ₄ (%1) içindeki ZnO nanoparçacıkları, (c) [BMIM]-Cl (%1), ve (d) [BMIM]-PF ₆ (%1).....	76
Şekil 4.10: Sentezlenen FT-IR: (a) Saf ZnO nanoparçacıkları, (b) [BMIM]-BF ₄ (%0.5) içindeki ZnO nanoparçacıkları, (c) [BMIM]-BF ₄ (%1), ve (d) [BMIM]-BF ₄ (%2).....	76
Şekil 4.11: Sentezlenen FT-IR: (a) Saf Bi ₂ O ₃ nanoparçacıkları, (b) [BMIM]-BF ₄ (%1) içindeki Bi ₂ O ₃ nanoparçacıkları, (c) [BMIM]-Cl (%1), ve (d) [BMIM]-PF ₆ (%1).....	78
Şekil 4.12: (a) ve (b). Saf ZnO nanoparçacıkları ve çeşitli iyonik sıvılarda sentezlenen ZnO fotokatalizörlerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları.....	79
Şekil 4.13: Saf Bi ₂ O ₃ nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen Bi ₂ O ₃ fotokatalizörlerinin UV-Vis emilim spektrumları.....	80
Şekil 4.14: Saf ZnO nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen ZnO fotokatalizörlerinin Tauc grafikleri.....	82
Şekil 4.15: Saf Bi ₂ O ₃ nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen Bi ₂ O ₃ fotokatalizörlerinin Tauc grafikleri.....	83
Şekil 4.16: Saf ZnO nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen ZnO fotokatalizörlerinin PL spektrumları.....	84
Şekil 4.17: Saf Bi ₂ O ₃ nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen Bi ₂ O ₃ fotokatalizörlerinin PL spektrumları.....	85
Şekil 4.18: Saf ZnO nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen ZnO fotokatalizörlerinin UV-B ışınımı altında MO bozunması.....	87
Şekil 4.19: Saf Bi ₂ O ₃ nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen Bi ₂ O ₃ fotokatalizörlerinin UV-B ışınımı altında MB bozunması.....	87
Şekil 4.20: Saf ZnO nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen ZnO fotokatalizörlerinin güneş ışığı altında MO bozunması.....	89
Şekil 4.21: Saf Bi ₂ O ₃ nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen Bi ₂ O ₃ fotokatalizörlerinin güneş ışığı altında MB bozunması.....	90
Şekil 4.22: Bi ₂ O ₃ -MIM-Cl katalizörü için bir eğim grafiği örneği.....	97
Şekil 4.23: Saf ZnO nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen ZnO fotokatalizörlerinin UV-B ışınımı altında MO bozunması.....	98

Şekil 4.24: Saf Bi_2O_3 nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen Bi_2O_3 fotokatalizörlerinin UV-B ışınımı altında MB bozunması.....	100
Şekil 4.25: Farklı iyonik sıvılar kullanılarak sentezlenen ZnO fotokatalizörleri ve saf ZnO nanoparçacıkları ile UV-B ışını altında MB bozunması.....	100
Şekil 4.26: Farklı Işık Kaynaklarında ZnO-BMIM- PF_4 Katalizörü ile MO fotodegradasyon Reaksiyonunun İncelenmesi.....	102
Şekil 4.27: Farklı Işık Kaynaklarında Bi_2O_3 -BMIM- PF_4 Katalizörü ile MO fotodegradasyon Reaksiyonunun İncelenmesi.....	102
Şekil 4.28: Farklı pH Ortamlarında Bi_2O_3 -BMIM- PF_4 Katalizör Varlığında MO Degradasyonunun Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi.....	104
Şekil 4.29: Farklı pH Ortamlarında ZnO-BMIM- PF_4 Katalizör Varlığında MO Degradasyonunun Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi.....	105
Şekil 4.30: UV-B ışığı altında, karanlık ortamda ve katalizör olmadan MO bozunma aktivitesi. Fotokatalitik, fotoliz ve adsorpsiyon analizi.....	106
Şekil 4.31: Güneş Işığı ve UV-B Işınımı Altında ZnO-BMIM- PF_6 (%1) Fotokatalizörü Kullanılarak MO'nun Fotokatalitik Bozunumu için Kararlılık Testleri.....	107
Şekil 4.32: İyonik Sıvı Kaplama ile ZnO Oluşumunun Şematik Gösterimi.....	108
Şekil 4.33: Metil Turuncu Bozunma Reaksiyonunun Önerilen Mekanizması.....	109

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Tekstil boyalarının kromofora göre sınıflandırılması [16].....	4
Tablo 2.2: Bazı temel boya sınıfları [23].....	10
Tablo 2.3: Asit boyalara örnek [16].....	11
Tablo 2.4: Farklı boya giderme yaklaşımları ve olası avantajları ile dezavantajları.....	18
Tablo 2.5: Çeşitli ileri oksidasyon proseslerinin (AOP'ler) karşılaştırılması.....	21
Tablo 2.6: İyonik sıvıların saflaştırılması/geri kazanımı için çeşitli yöntemler, karakteristik özellikleri, avantajları ve dezavantajları [77].....	33
Tablo 2.7: Fotodegradasyon prosesleri kullanılarak atık sulardaki boya kalıntılarının giderilmesi üzerine yapılan son çalışmalar.....	47
Tablo 3.1: Metilen Mavis ve Metil Turuncusu Kalibrasyon kalibrasyon standartlarının hazırlanması.....	61
Tablo 4.1: Farklı katalizörlerin kristalit boyutu, yüzey alanı ve bant boşluğu enerjisi sonuçları.....	85
Tablo 4.2: Farklı Kalsinasyon Sıcaklıklarında İyonik Sıvı ile Hazırlanan Katalizörlerin Sentez Verileri.....	91
Tablo 4.3: UV-B Işınlaması Altında 60 Dakika Sonra MO Bozunmasının Etkinliği.....	91
Tablo 4.4: Metilen Mavisinin 60 dakikalık UV-B ışınlamasından sonra Bozunma Etkinliği.....	93
Tablo 4.5: Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄ ve ZnO-BMIM-PF ₄ Katalizörleri Kullanılarak MO Dönüşümü Üzerine pH Etkisinin İncelenmesi.....	94
Tablo 4.6: Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄ ve ZnO-BMIM-PF ₄ Katalizörleri Kullanılarak, Farklı Işık Kaynaklarının MO Dönüşümüne Etkisi.....	96
Tablo 4.7: Farklı iyonik sıvılar kullanılarak sentezlenen katalizörlerin UV-B ışını altında 60 dakika sonunda MO giderimi için reaksiyon hızları.....	97
Tablo 4.8: Farklı iyonik sıvılar kullanılarak sentezlenen katalizörlerin UV-B ışını altında 60 dakika sonunda MB giderimi için reaksiyon hızları.....	99
Tablo 4.9: Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄ ve ZnO-BMIM-PF ₄ Katalizörlerinin MO için Farklı Işık Kaynaklarında 60 dakika sonra Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi.....	103
Tablo 4.10: Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄ ve ZnO-BMIM-PF ₄ Katalizörlerinin Farklı pH Ortamlarında 60 dakika sonra MO için Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi.....	105
Tablo 5.1: Literatürde MB ve MO'nun fotokatalitik bozunmasına ilişkin reaksiyon sonuçları.....	116

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
λ	: Dalga boyu (nm)
C_0	: Başlangıç kirletici konsantrasyonu
ΔG	: Gibbs serbest enerjisindeki değişim
R	: Regresyon denkleminin korelasyon katsayısı
R	: Reflektans
λ_{max}	: Maksimum ışıma dalga boyu (nm)
E^0	: Standart elektrot potansiyeli (V)
kV	: Kilovolt
ν	: Fotonun frekansı
ppm	: Milyonda bir madde derişimi
pH	: Çözeltildeki hidrojen iyonu konsantrasyonu
h	: Planck sabiti ($4,135 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$)
$h\nu$	: Fotonun enerjisi (eV)
$F(R)$	: Kubelka-Munk Fonksiyonu
E_{bg}	: Bant aralığı enerjisi (eV)
eV	: Elektron volt
λ_{em}	: Emisyon daga boyu (nm)
λ_{ex}	: Uyarılma dalga boyu (nm)
$e^- - h^+$	: Elektron-boşluk çifti
β	: Yarı yükseklikteki pik genişliği (FWHM) (radyan)
θ	: Bragg kırınım açısı (radyan)
% D	: Bozunma yüzdesi, bozunma etkinliği

Kısaltmalar	Açıklama
BET	: Braun Emmet Teller yüzey alanı
dak	: Dakika
FT-IR	: Fourier infrared dönüşümü

FK	: Fotokatalizör
FWHM	: Yarı yükseklikteki pik genişliği
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
MeO	: Metal Oksit
PL	: Fotolüminesans
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
UV	: Ultraviyole
XRD	: X-ışını kırınımı
sa	: Saat
SJ	: Sol-Jel
Vis	: Görünür (Visible) ışık

ÖZET

[DOKTORA TEZİ]

[FARKLI İYONİK SIVILAR VARLIĞINDA METAL OKSİTİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ]

[MOHAMEDALAMEEN HUSSAIN ALAMEEN HUSSAIN]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı, Doktora Programı

[Danışman : Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

II. Danışman : Prof. Dr. İsmail AYDIN]

[Tekstil endüstrisinin boya içeren atık sularından kaynaklanan su kirliliği sorunu, verimli ve sürdürülebilir arıtma teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu tez, metil turuncusu (MO) ve metilen mavisi (MB) boyalarının fotokatalitik bozunması için çeşitli iyonik sıvılar ([BMIM]-BF₄, [BMIM]-PF₆ ve [BMIM]-Cl) ile modifiye edilmiş yenilikçi metal oksit fotokatalizörlerin çinko oksit (ZnO) ve bizmut oksit (Bi₂O₃) sentezini ve uygulamalarını araştırmaktadır. X-ışını kırınımı (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektroskopisi ve fotoluminesans (PL) spektroskopisi gibi kapsamlı malzeme karakterizasyonları, iyonik sıvı modifikasyonunun katalizörlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiğini ortaya koymuştur.

Fotokatalitik bozunma deneyleri, farklı ışık kaynakları (UV-A, UV-B, UV-C, halojen, görünür ışık ve doğrudan güneş ışığı) ve pH koşulları altında gerçekleştirilmiştir. [BMIM]-BF₄'nin eklenmesi, ZnO'nun kristalit boyutunu 64 nm'den 28 nm'ye, Bi₂O₃'ün ise 41 nm'den 8 nm'ye düşürmüştür; bant aralığını ZnO için 3,25 eV'den 2,50 eV'ye, Bi₂O₃ için ise 2,97 eV'den 2,20 eV'ye daraltmış ve PL spektroskopisiyle doğrulandığı üzere elektron-delik

rekombinasyonunu bastırmıştır. Bu modifikasyonlar, fotokatalitik performansı önemli ölçüde artırmış ve UV-B ışığı altında, nötr pH'ta (pH 7) hem MO hem de MB boyalarının (%25 ppm) 30 dakika içinde %100 giderilmesini sağlamıştır.

En iyi performansı gösteren fotokatalizörler ZnO-[BMIM]-BF₄ ve Bi₂O₃-[BMIM]-BF₄ olup, reaksiyon hız sabitleri sırasıyla 0,16 dak⁻¹ ve 0,392 dak⁻¹ olarak belirlenmiştir. Kinetik analizler, reaksiyon hızlarının ve verimliliklerinin pH, ışık kaynağı ve kullanılan iyonik sızıya güçlü bir şekilde bağlı olduğunu ve pseudo-birinci dereceden kinetik davranış sergilediğini doğrulamıştır. Bu çalışma, iyonik sıvı ile modifiye edilmiş metal oksitlerin etkin ve çevre dostu atık su arıtımı için potansiyelini vurgulamakta ve katalizörlerin geri kazanımı, kararlılığı ve gerçek endüstriyel atık sulara uygulanabilirliği konularında daha fazla araştırmanın gerekliliğini ortaya koymaktadır.]

Ocak 2025 , [163.] sayfa.

Anahtar kelimeler: [Fotokataliz, İleri Oksidasyon Prosesleri, Boyalar, Fotokatalitik Degradasyon, İyonik Sıvılar]

ABSTRACT

[Ph.D. THESIS]

**[SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND INVESTIGATION OF ACTIVITIES OF
METAL OXIDES IN THE PRESENCE OF DIFFERENT IONIC LIQUIDS]**

[MOHAMEDALAMEEN HUSSAIN ALAMEEN HUSSAIN]

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Process and Reactor Design, PhD Program

[Supervisor : Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

Co-Supervisor: Prof. Dr. İsmail AYDIN]

[The increasing challenge of water pollution, particularly from dye-laden wastewater produced by the textile industry, demands the development of efficient and sustainable treatment technologies. This thesis explores the synthesis and application of innovative metal oxide photocatalysts zinc oxide (ZnO) and bismuth oxide (Bi₂O₃) modified with various ionic liquids ([BMIM]-BF₄, [BMIM]-PF₆, and [BMIM]-Cl) for the photocatalytic degradation of methyl orange (MO) and methylene blue (MB) dyes. Comprehensive material characterization, including X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis, scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, and photoluminescence (PL) spectroscopy, demonstrated that ionic liquid modification significantly alters the structural, morphological, and optical properties of the catalysts.

Photocatalytic degradation experiments were conducted under various light sources (UV-A, UV-B, UV-C, halogen, visible light, and direct sunlight) and across different pH

conditions. The incorporation of [BMIM]-BF₄ notably reduced crystallite size (from 64 nm to 28 nm in ZnO and from 41 nm to 8 nm in Bi₂O₃), narrowed the band gap (from 3.25 eV to 2.50 eV for ZnO and from 2.97 eV to 2.20 eV for Bi₂O₃), and suppressed electron-hole recombination, as evidenced by PL spectroscopy. These modifications significantly enhanced photocatalytic performance, achieving 100% removal of both MO and MB (25 ppm) within 30 minutes under UV-B light at ambient pH (pH 7).

The optimal photocatalysts, ZnO-[BMIM]-BF₄ and Bi₂O₃-[BMIM]-BF₄, exhibited reaction rate constants of 0.16 min⁻¹ and 0.392 min⁻¹, respectively. A kinetic analysis confirmed pseudo-first-order behavior, with reaction rates and efficiencies strongly influenced by pH, light source, and the ionic liquid used. This study highlights the potential of ionic liquid-modified metal oxides for effective and eco-friendly wastewater treatment, emphasizing the importance of further research into catalyst recovery, stability, and application to real industrial effluents.]

January 2025, [163] pages.

Keywords: [Photocatalysis, Advanced Oxidation Processes, Dyes, Photocatalytic Degradation, Ionic Liquids]

1. GİRİŞ

[Su, tüm canlı organizmaların hayatta kalması için gerekli olan vazgeçilmez bir kaynaktır. Ancak içinde bulunduğumuz çağda temiz suya erişim, endüstriyel gelişme ve nüfus artışı gibi faktörlerin de etkisiyle giderek daha acil bir sorun haline gelmiştir. Özellikle temiz suyun giderek kısıldığı gelişmekte olan ülkelerde baş gösteren “su kıtlığı” tehdidi, bu sorunu ele almak için küresel bir çaba başlatmıştır. Gelecekteki su kıtlığını önlemek için dünya çapında çok sayıda çalışma ve girişim hayata geçirilmiştir. Bu çabaların temel odak noktalarından biri, endüstriyel alanlarda suyun geri dönüşümü ve yeniden kullanımına yönelik teknoloji ve stratejilerin geliştirilmesi ve böylece bu hayati kaynağın kullanımının en üst düzeye çıkarılmasıdır.

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan boya kalıntıları, atık su kaynaklarının kirlenmesine önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır [1, 2]. Tekstil sektörünün büyük miktarlarda boya ve askıda katı atık ürettiği bilinmektedir [3]. Endişe verici bir şekilde, her yıl çevrenin yaklaşık 5000 ton boya malzemesi aldığı tahmin edilmektedir. Bu zararlı maddelerin suyun oksijen içeriğini azalttığı ve hem insan sağlığı hem de daha geniş ekosistem için önemli riskler oluşturduğu bilinmektedir. Ayrıca, endüstriyel atık sular, siyanürler, alkali temizleyiciler, yağ çözücüler ve metalik maddeler gibi çeşitli tehlikeli bileşiklerle doludur [4]. Giderek artan bu sorun hem insan sağlığı hem de çevre için önemli tehditler oluşturmaktadır. Endüstriyel atık sular, siyanürler, alkali deterjanlar, yağ giderme çözeltileri, yağlar, katı yağlar ve metaller dahil ancak bunlarla sınırlı olmamak üzere çeşitli zararlı unsurlarla yüklüdür [5–11].

Tekstil, kağıt ve giyim eşyası üretimi gibi endüstrilerden kaynaklanan atık sularda organik boyaların yoğun olarak bulunması çevre kirliliğine neden olmaktadır. Boya atık suları, insanlar için ciddi sağlık riskleri oluşturabilecek çok zararlı ve kanserojen bileşikler içerir. Düşük seviyelerde bile (1 ppm'den az), bu boyalar sulu ortamlar için son derece zararlıdır. Bu nedenle, organik boyaların atık sulardan uzaklaştırılması gerekli ve zorunludur [12]. Sentetik boyalar yoluyla yeraltı ve yüzey sularının kirlenmesi ekoloji için bir endişe kaynağıdır ve insan ve su yaşamı için bir tehlikedir. Bu boyalar kağıt, tekstil, ilaç, deri, gıda ve benzin endüstrilerinde renklendirme amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, azo boyaları içeren atıklar, boyama işlemleri sırasında göllere, yüzey sularına, nehirlere veya yeraltı sularına deşarj edilmekte ve kanserojenik maddeler gibi birçok sağlık tehdidi içermektedir [13].

Bu boyalar, ortam koşullarında iyi stabiliteyi nedeniyle çevre için çok ciddi endişelere neden olabilir. Hidrosferde salınan bu boyalar, düşük seviyelerde görünürlükleri ve dirençli yapıları nedeniyle, suya istenmeyen renk vermeleri, biyolojik saldırı, fotokimyasal güneş ışığı penetrasyonunu ve bozunma verimlerini azaltmaları, kanserojen, mutajenik olmaları ve sucul sistemlerin BOİ ve KOİ seviyelerini yükseltmeleri nedeniyle önemli bir refah kaynağıdır [14]. Bu boyalar, muhtemelen kömür katranından oluşan hidrokarbonlardan türeyen aromatik bir moleküler düzenleme içerir benzen, toluen, ksilen, naftalin ve antrasen gibi. Yıllık 7×10^5 tondan fazla üretimle yaklaşık 100.000 pazarlanabilir boya tespit edilmiştir. Tekstil üretiminde dünya çapında boya tüketimi yılda yaklaşık 10.000 tondur ve her yıl yaklaşık 100 ton boya atık akışına karışmaktadır. Toksisitesi nedeniyle, atıkları suya ulaşmadan önce boyaların atık sularından uzaklaştırılması gerekmektedir. [12].

Atık suların arıtılması için etkili ve çevre dostu yöntemlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. On yıllardır araştırmacılar, atık suların kirleticilerin giderilmesi için etkili yöntemler olarak hem biyolojik hem de kimyasal arıtma süreçlerini araştırmaktadır. Adsorpsiyon ve koagülasyon, endüstriyel atıkların muhafazalı bir şekilde işlenmesi için kullanılan olağan yaklaşımlardır. Atık suları bu boyaları ortadan kaldırmak için kullanılır [12]. Ancak, boyalar organik kirleticiler olduğu için bu işlemler de zararlı kirliliklere neden olmaktadır. Sonuç olarak, ikincil kirlilik sorununu çözmek için daha fazla yönetim gereklidir. Heterojen yöntem, sucul organik ve atmosferik kirleticiler içeren çok sayıda tehlikeli maddenin iyileştirilmesi için aktif bir cihaz olarak verimli bir şekilde uygulanmakta ve atık su işleme uygulamalarına göre çeşitli avantajlar göstermektedir. Örneğin, fotokatalizörler kullanılarak organik kirleticilerin tamamen iyileştirilmesi birkaç saat içinde gerçekleşebilir. Buna ek olarak, organik kirleticiler herhangi bir ikincil tehlikeli ürün üretmeden nispeten toksik olmayan verimlere (CO_2 ve H_2O) tamamen ayrıştırılabilir [15].

Bu tez kapsamında; tekstil endüstrisinden kaynaklanan boya kalıntıları, su kirliliğine önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Yaygın kirleticiler arasında atıksu sularında sıkça bulunan organik bileşikler olan metil turuncu ve metil mavisi yer almaktadır. Bu araştırma, farklı iyonik sıvıların kullanımıyla sentezlenen metal oksit katalizörleri aracılığıyla bu boyaların fotokatalitik reaksiyonlar yoluyla tamamen giderilmesi için etkili katalizörler geliştirmeyi hedeflemektedir. Çalışma, farklı ışık kaynaklarının, pH ortamlarının, kalsinasyon sıcaklıklarının ve diğer reaksiyon parametrelerinin etkilerini araştırarak, çeşitli iyonik sıvıların metal oksit katalizör sentezindeki potansiyelini araştırmaktadır. Bu faktörlerin titiz bir şekilde analiz edilmesiyle, hızlı ve verimli boya giderimi için en uygun katalizörün belirlenmesi

amaçlanmaktadır. Araştırma, sentezlenen katalizörlerin kapsamlı bir değerlendirmesini sağlayan detaylı karakterizasyon çalışmalarını ve karşılaştırmalarını içermektedir. Bu araştırma, tekstil boya kirliliğinin zararlı etkilerini azaltmak için çevre dostu çözümlerin geliştirilmesine katkıda bulunmayı amaçlamaktadır.]



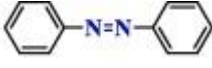
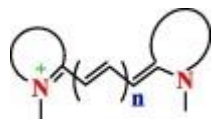
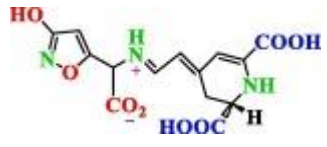
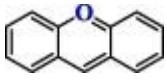
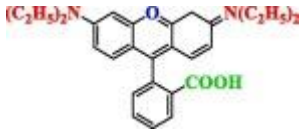
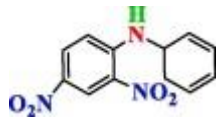
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. TEKSTİL BOYALARININ SINIFLANDIRILMASI

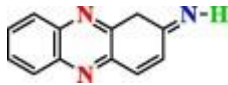
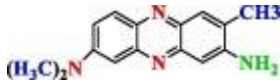
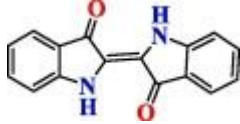
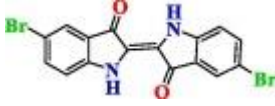
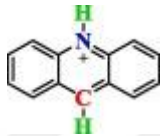
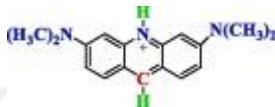
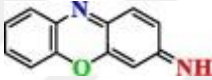
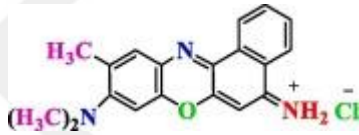
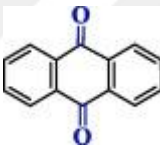
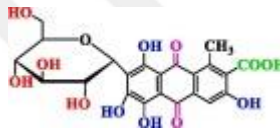
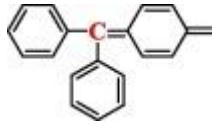
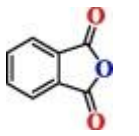
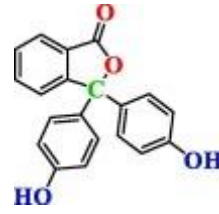
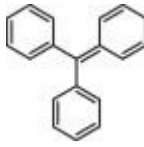
2.1.1. Kromofor Yapısı ve Renk Endeksi (K.E.)

Sentetik boyaların keşfinden önce, sınırlı sayıda doğal boya mevcuttu. Bu nedenle, yıllık küresel boya üretimindeki artış nedeniyle boyaların sınıflandırılması zorunlu hale gelmiştir. Boyaların üretimi birkaç on milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Tekstil boyaları renk indeksinde kromofor yapılarına, renklerine ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılabilir. Kromoforlara bağlı olarak boyalar, trifenilmetan, azo, difenilmetan, oksazin, ksanten vb. gibi çeşitli sınıflarda sınıflandırılabilir. Tekstil boyaları her renk için benzersiz bir kimyasal yapıya sahiptir, kromoforik gruplarının kimyasal yapısına göre adlandırılabilirler. Kromojenik kromofor olarak adlandırılan, boya yapılarında bulunan ve renginden sorumlu olan bir grup atomdur. Tablo 2.1, tekstil boyalarının kromofor yapılarına göre sınıflandırılmasını göstermektedir [16].

Tablo 2.1: Tekstil boyalarının kromofora göre sınıflandırılması [16].

Sınıf	Kromofor	Boya örneği
Azo		
Siyanin		
Xanthene		
Nitro		

Tablo 2.1 (devam):

Quinione-imine		
Indigoid		
Akridin		
Oksazin		
Antrakininon		
Triarilmetan		
Phthalein		
Trifenilmetan boyalar		

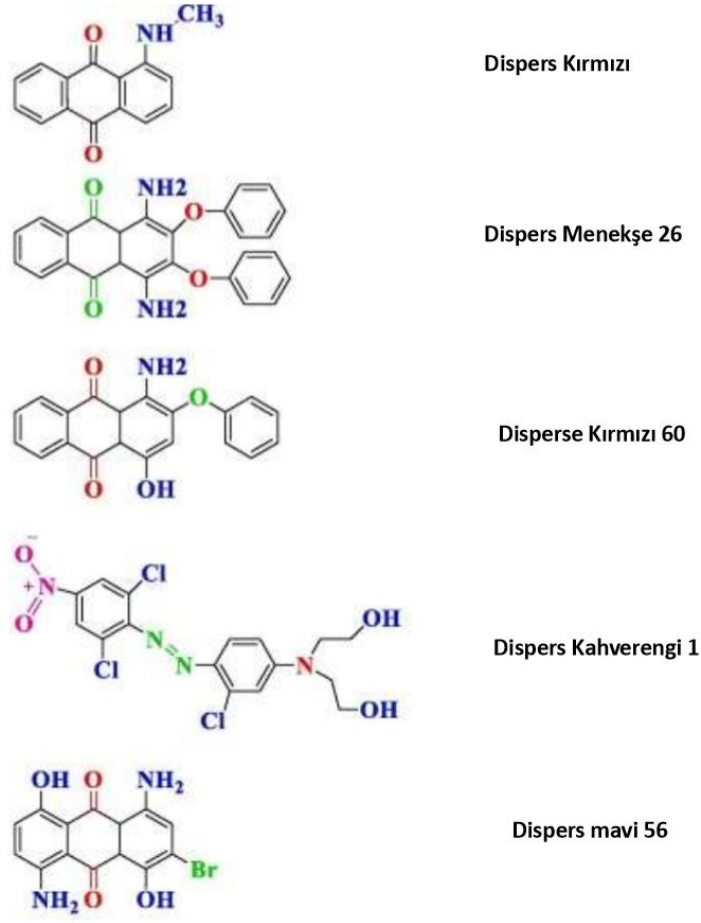
2.1.2. Endüstriyel Uygulama Kategorileri

2.1.2.1. *Dispers Boyalar*

Dispers boyaların çoğu azo yapılarına dayanır; ancak menekşe ve mavi renkler genellikle antrakinon türevlerinden elde edilir. Bu boyalar sıklıkla suda çözünmez veya az çözünür, iyonik olmayan karakterdedir ve sulu bir dispersiyondan hidrofobik elyaflara uygulanır. Ağırlıklı olarak polyester üzerinde kullanılırlar, ancak naylon, selüloz asetat ve akrilik elyaflarda da uygulama alanı bulmuşlardır, ancak bu alt tabakalardaki boyaların bazı yaş haslık özellikleri zayıftır. Dispers azo boyalar, toplam dispers boyaların %50'sinden fazlasını oluşturan dispers boyalar arasındaki en büyük kategoridir. Bu boyalar, inatçı doğaları ve biyolojik olarak parçalanamayan davranışları nedeniyle kalıcı boyalar sınıfı arasında yer almaktadır [16].

Dispers boyalar süblimasyon sıcaklıklarına göre sınıflandırılır: A sınıfı boyalar en düşük süblimleşme sıcaklığına sahipken, D sınıfı boyalar en yüksek süblimleşme sıcaklığına sahiptir. Süblimleşme sıcaklığı aynı zamanda boyaların moleküler boyutuyla da ilişkilidir. A sınıfı boyalar moleküler boyut olarak nispeten küçükken, D sınıfı boyalar A sınıfı boyalardan önemli ölçüde daha büyüktür. Bu boyalar geleneksel olarak, boyanın alt tabakaya difüzyonunu kolaylaştırmak için boya banyosuna bir taşıyıcı eklenerek kaynatma sırasında poliestere uygulanmıştır [17].

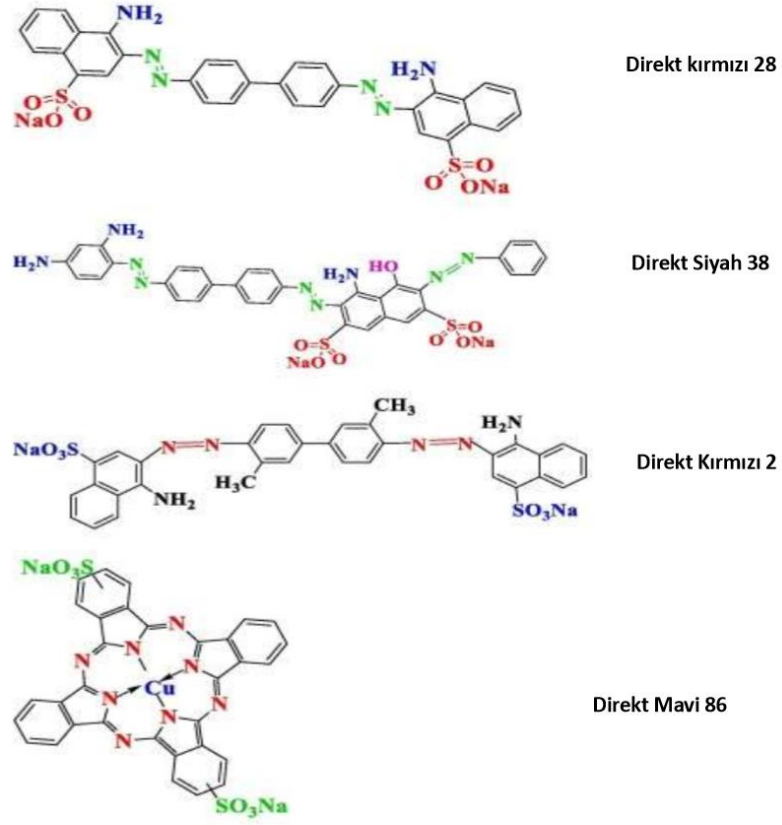
Nano boyutlu dispers boya partikülleri, özellikle yüksek sıcaklıkta boyama işleminde daha iyi stabilite sağlayabilir. Bu boyalar, tesviye özelliklerinde diğer türlere göre belirgin avantajlar göstermiştir. Glover'a göre, bildirildiği üzere, dağılmış boyalar esasen sınırlı sayıdaki polar bölgelerde çekim yoluyla poli-amid elyaf üzerine adsorbe edilir ve çözünme mekanizması aslında neredeyse marjinaldir. Bu tür bir adsorpsiyon, boyanın çözündüğü polyester durumundan daha güçlü iyi bağlanmış liflere karşılık gelse de, bu bağlar su gibi bir polar bağlantı kesici tarafından kolayca kırılır. Bu nedenle dispers boya içeren poli-amid boyaların yıkama haslıkları vasattır. Bu nedenle, boyanın boyama banyosundaki çözünürlüğünü, çeşitli liflere olan afinitesini ve fiksajın doğasını bilmek gerekir. Sonuncusu, boya-substrat bağının iyonik, hidrojen, Van der Waals veya kovalent tipte olmasına bağlı olarak değişken bir kuvvete sahiptir [16].



Şekil 2.1: Bazı dispers boyaların kimyasal yapısı.]

2.1.2.2. Direkt Boyalar

İlk direkt boya, 1884 yılında keşfedilen Kongo kırmızısıdır. Aynı araştırmaya göre, selüloz liflerine karşı güçlü bir afiniteye sahip olan direkt veya substantif boyalar doğrulanmıştır. Esas olarak kağıt ürünlerini renklendirmek için kullanılırlar, bu boyalar yıkama sırasında katı bir görünüme sahiptir. Aspland ve diğerleri, direkt boyaların sınıflandırıldığını doğrulamıştır. Kromofor, haslık özellikleri veya uygulama özellikleri gibi birçok parametreye göre. Direkt boyaların kromoforik grubu azo, stiben, oksazin ve ftalosiyanın ile bazı tiyazol ve bakır kompleks azo boyaları içerir [16]. Şekil 2.2 bazı doğrudan boya yapılarını göstermektedir.

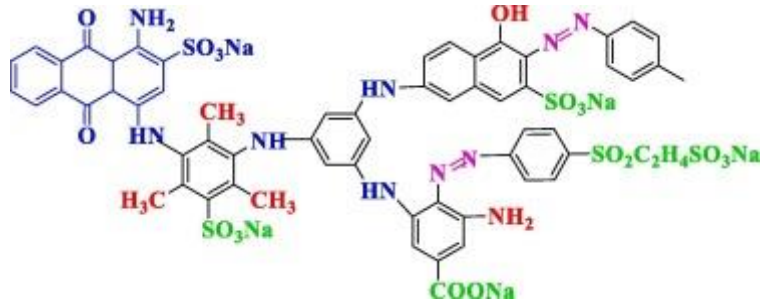


[Şekil 2.2: Bazı direkt boyaların kimyasal yapıları [16].]

2.1.2.3. Reaktif Boyalar

Reaktif boyalar, yüksek yaş haslıkları, parlaklıkları ve ton çeşitlilikleri nedeniyle çok popüler hale gelmiştir. Mahmoodi ve diğerlerine göre, reaktif boyalar, reaktif gruplarının liflere bağlanma kabiliyeti, stabiliteleri ve işleme koşulları vb. nedenlerle yaygın olarak kullanılmaktadır. Reaktif boyalar, selülozik liflerin yanı sıra ipek ve yün liflerinin küçük bir yüzdesini boyamak için kullanılır. Bu boyalar, iyi ışık haslığı, pamukta mükemmel yıkama haslığı, daha iyi boyama işleme koşulları ve parlak renklerden oluşan geniş bir renk yelpazesi sunar [16, 18].

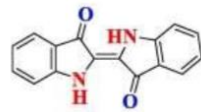
Khatri ve diğerleri, en yaygın olarak kullanılan reaktif grupların, artan reaktivite seviyesine göre sıralandığını bildirmiştir: Trikloropirimidin, aminochloro-s-triazine, sülfatetilsülfon, diklorokinoksalin, aminofloro-s-triazin, diflorokloropirimid; and diklorotriazin [19].



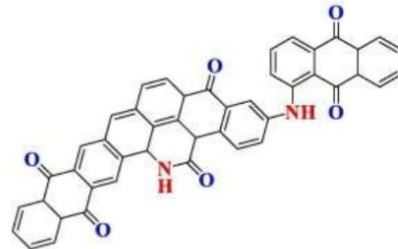
[Şekil 2.3: Homo bifonksiyonel reaktif boyanın yapısı [16].]

2.1.2.4. K p Boyalar

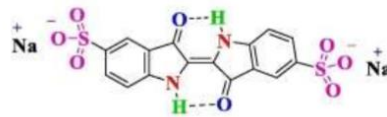
Aspland, Burk ve diğ rleri, k p boyalarının daha iyi renk haslığı, karakteristik olarak m kemm l ışık ve ıslak haslık özellikleri ile tanındığını bildirmiştir. Bu boyalar genellikle sıcak suda       r ve bazıları az miktarda Na_2CO_3 varlığında       r. Bu boya sınıfı, selülozik liflere uygulanmak üzere tasarlanmıştır        bu liflere olan afiniteleri nedeniyle nanoliflere uygulanmaları bugüne kadar araştırılmamıştır. İndigo, k p boyalarının genel ailesine aittir. En önemli doğal k p boyası, çeşitli indigo bitkisi türlerinde glukozit olarak bulunan indigo veya indigotindir. şekil 4, k p boyalarının örneklerini göstermektedir [20, 21].



Sentetik İndigo



K p Siyah 25



Indigo Carmine

[Şekil 2.4: Bazı k p boyaların kimyasal yapıları.]

2.1.2.5. Bazik Boyalar

Hunger ve diğeri [20], bu boyaların pozitif yükün bir amonyum grubunda veya birçok triarylmethane, xanthene ve akrinin boyasında bulunan boya katyonunda delokalize edilmiş yük olarak bulunabileceğini bildirmiştir. Silkstone ve diğeri, bu boya sınıflarının kaynama sıcaklıklarında zayıf göç özellikleri nedeniyle geciktiricilerle uygulandığını göstermiştir. Aynı yazara göre [16], geciktiriciler kullanılırken dikkatli kontrol gereklidir, çünkü substrat içindeki anyonik bölgelerin bloke edilmesi boya alımını kısıtlayarak koyu tonların elde edilmesini zorlaştırır. Broadbent'e göre, bazık boyalar suda çözünür ve çözeltide renkli katyonlar üretir; bu katyonlar elektrostatik olarak negatif yüklü substratlara çekilir [22]. Bazı temel boyalar, kimyasal yapıları ve sınıfları ile birlikte Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

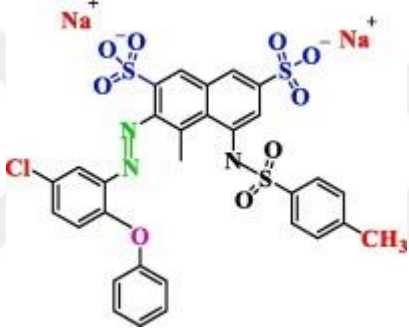
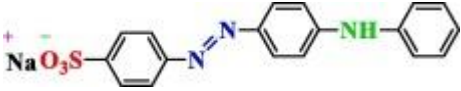
Tablo 2.2: Bazı temel boya sınıfları [23].

Kimyasal yapı	Sınıf
	Triarilmetan
	Xanthene
	Triarilmetan

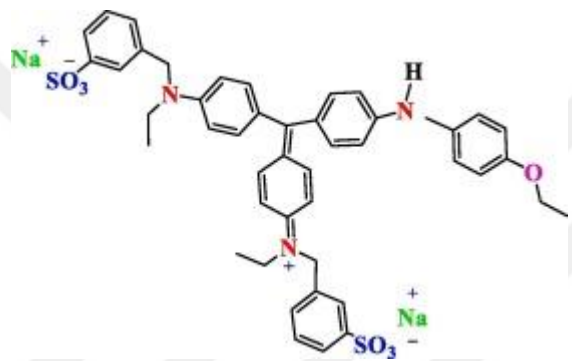
2.1.2.6. Asit Boyalar

Hozet ve diğerlerine göre, asit boyalar adından da anlaşılacağı gibi “asit” niteliğindedir ve moleküllerinde bir veya daha fazla asit fonksiyonu (SO_3H ve COOH) taşırlar. Bu asit yapıları, poliamid gibi liflerin bazik fonksiyonlarına olan yakınlıklarını açıklar. Özellikle sülfonik asit boyaları, parlak renkleri ve yüksek çözünürlükleri sayesinde tekstil, ilaç, baskı, deri, boya, kağıt gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [16]. Lewis ve diğerleri, asit boyaların toplam boya tüketiminin yaklaşık %30-%40'ını oluşturduğunu ve naylon, pamuk, yün gibi malzemelerde yaygın olarak kullanıldığını belirtmişlerdir. Genellikle asidik pH'da uygulanırlar [24]. Bu boyalara ait örnekler Tablo 2.3'te gösterilmiştir [16].

Tablo 2.3: Asit boyalara örnek [16].

	Asit Kırmızı 249 boya
	Asit Turuncu IV
	Asit Mavisi 349

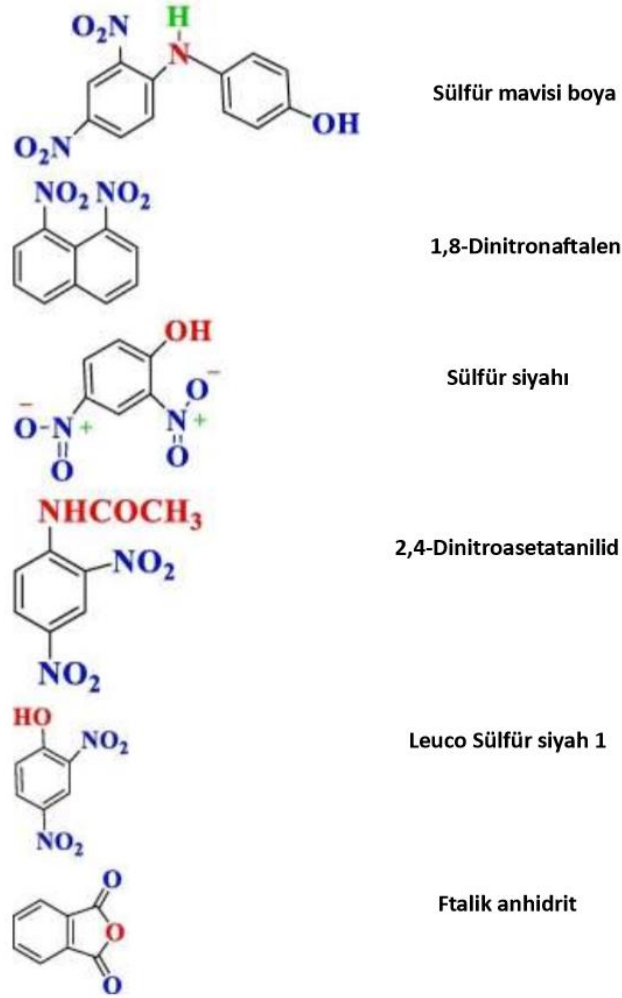
Tablo 2.3 (devam):

	Asit Mavisi 7
	Asit Mavisi 83

2.1.2.7. Sülfür Boyaları

İlk kükürt boyası 1873 yılında Croissant ve Bretonnière tarafından hazırlanmıştır. 1966 yılında, kükürt boyaları ABD'deki toplam boya üretiminin %9,1'ini ve selülozik liflerde kullanım için üretilen boyaların %15,8'ini temsil etmekteydi, ve dünya üretimi yılda 110.000–120.000 ton olarak tahmin edilmiştir . Kükürt boyaları bir tür küpe boyasıdır [16].

Stolte ve diğerleri, kükürt boyalarının organik bileşiklerin kükürtlenmesiyle elde edilen yüksek moleküler ağırlıklı boyalar olduğunu göstermiştir. Bu yaygın olarak kullanılan boyalar selülozu boyamak için kullanılır ve sodyum sülfid kullanılarak indirgenerek sodyum türevi lökoya dönüştürülür . Bu boyalar, küpe boyaları gibi liflere bir leuko bileşiği şeklinde uygulanır [25]. Jothi ve diğerlerine göre, bu boyaların klora dayanıklı olmadığı bildirilmiştir. Bunun yanı sıra, elde edilen renklerin iyi ışık haslığı ve su dayanıklılığı vardır. Bu boyalar esas olarak selülozik liflerin boyanmasında kullanılır (bunların %80'i siyah kükürt boyalarıdır) [16, 26].



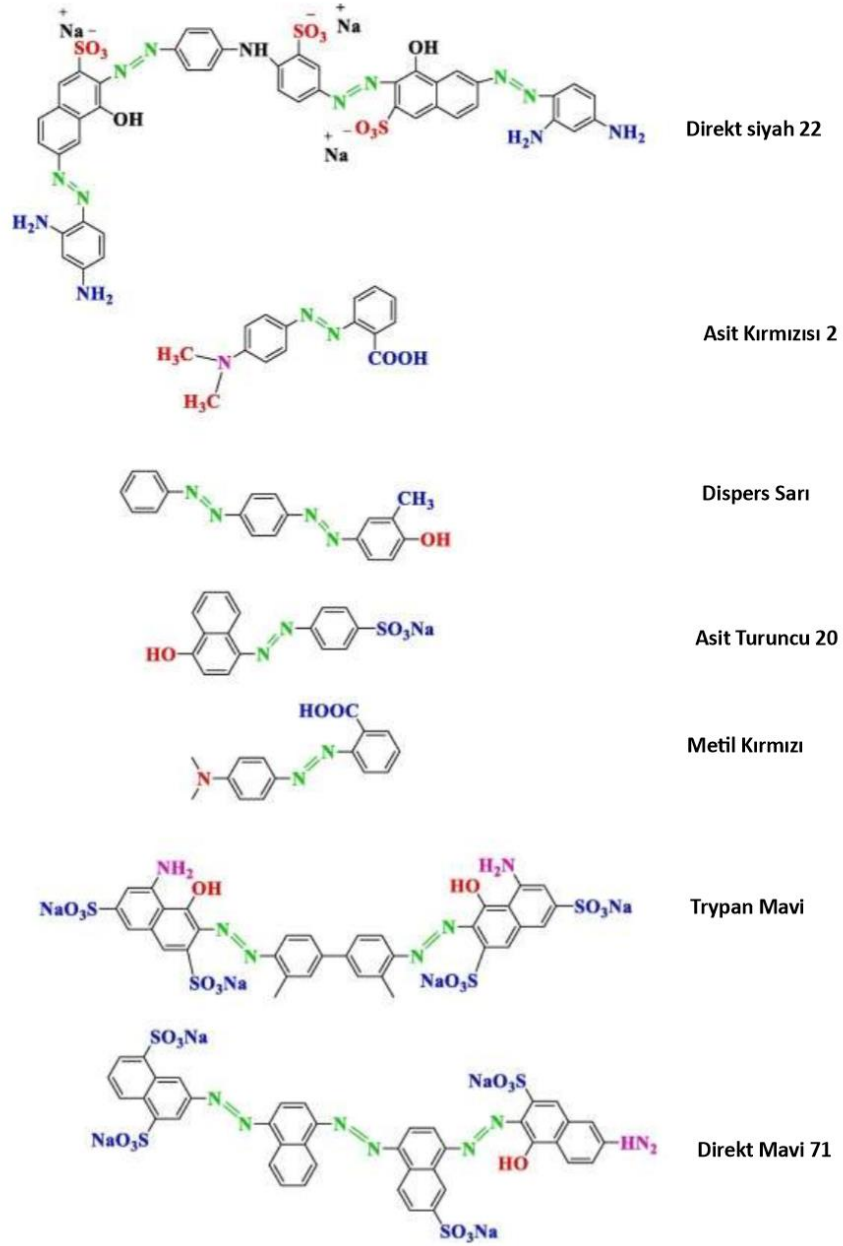
[Şekil 2.5: Çok kullanılan Sülfür boya ları [16].]

2.1.2.8. Azo Boyalar

Azo boyalar, en yaygın kullanılan boyalardır. Tekstil endüstrisinin boyama sürecinde kullanılan temel bileşenlerdir. Tekstil üretimi ile ilgili tüm boyaların %60–70'ini oluşturdıkları bildirilmiştir [27]. Azo boyalar, uygulamada tüm tekstil boyalarının %60–70'ini kapsayan en büyük tekstil boya ailesine aittir. Bu boyalar, iki simetrik ve/veya asimetrik, aynı veya farklı azo olmayan alkil veya aril radikallerini birleştiren (-N=N-) fonksiyonel grubu ile karakterize edilir [28]. Dünyadaki sentetik boya üretiminin %70'ini içeren en büyük aileyi oluştururlar [29]. Azo renkler, tekstillerde, in situ olarak, naftoller veya R.I. olarak adlandırılan renksiz veya hafif renkli iki bileşiğin reaksiyonu ile oluşur. Heterosiklik halkalar içeren azo boyalar, parlak ve derin renk tonlarına yol açar. Azo boyalarının temel dezavantajı, mavi-mor renk aralığında soluk tonlar vermesidir [30].

Azo boyalarının %60 ile %70'i toksik ve kanserojendir. Kimyasal yapıları nedeniyle biyolojik olarak parçalanmaya karşı dirençlidirler [29]. Mevcut tekstil boyaları veri tabanında bilinen kimyasal yapıya sahip 896 azo boyadan, 426 azo boya (%48), Avrupa Birliği'nin REACH Tüzüğü'nün Ek XVII'sinde düzenlenen 22 aromatik aminlerden bir veya daha fazlasını üretebilir [31]. Azo boyalarının %7 ile %8'i, benzidin ve 3,3'-dimetilbenzidin gibi kanserojen aromatik aminleri serbest bırakabilecekleri için hükümet düzenlemeleri tarafından yasaklanmıştır [32]. Direkt Siyah 38 (DB38) ise benzidine biyotransformasyonu nedeniyle insanlarda kanserojen olarak sınıflandırılan bir azo boyadır. Azo boyalarının biyodegradasyonu, tehlikeli ve kanserojen olabilecek amin yan ürünleri üretebilir [16, 33].





Şekil 2.6: Bazı azo boyaların yapısı.]

2.2. TEKSTİL BOYALARININ ÇEVRE ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Dünya çapında tekstil boyalarının üretimi yılda 10.000 tondan fazla olarak tahmin edilmektedir ve her yıl yaklaşık 100 ton boya atık suya karışmaktadır. Ayrıca, tekstil sektörü bugün dünyanın en çok kirlüten ikinci sanayi sektörü olarak kabul edilmektedir. Pamuk tarlalarını sulamak için aşırı su tüketimi nedeniyle Aral Gölü'nün yok olması gibi birçok ölümcül ve geri dönüşü olmayan çevresel sonuçlar ortaya çıkmıştır [34]. Bu nedenle, tekstil endüstrisi çevre üzerinde istenmeyen bir etkiye sahiptir [35]. Tekstil boyama süreçleri

sırasında, boyanacak yüzeylerle düşük afiniteleri nedeniyle önemli miktarda sentetik boya çevreye salınmaktadır [36].

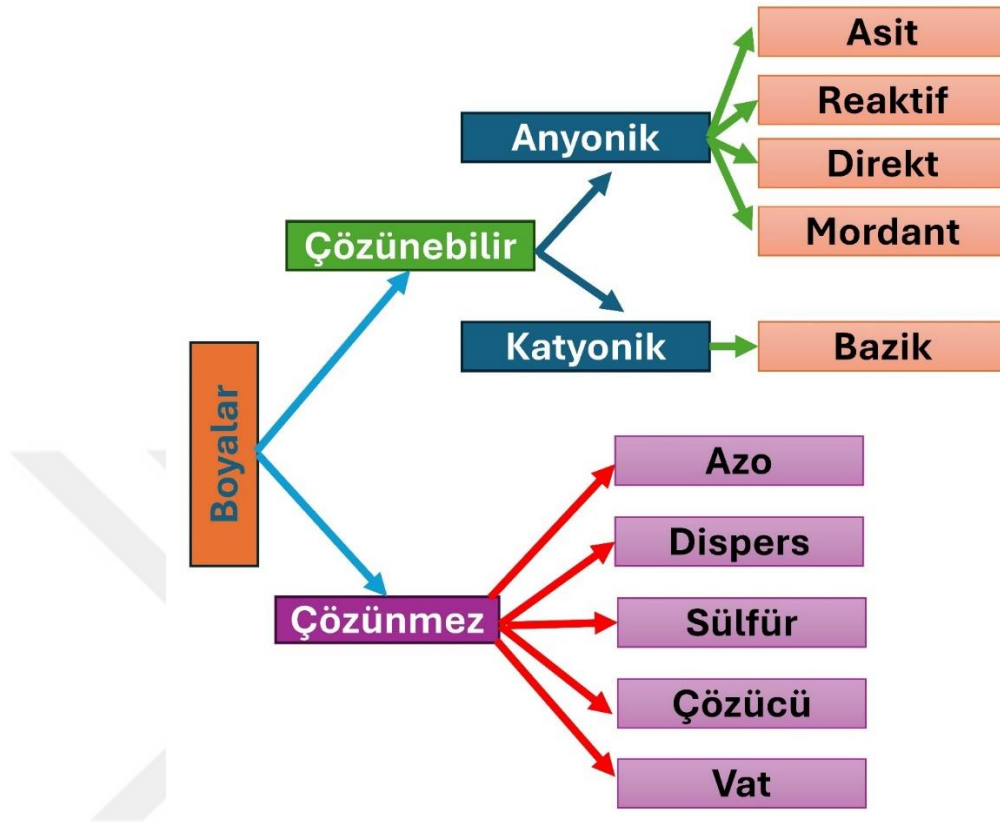
Tekstil endüstrisi atıkları genellikle yüksek tuzluluk ve ekotoksisite ile karakterize edilen çok renkli alkali boyalar içerir, [37], özellikle su kirliliği ve su kullanımı sonucu yayılan gazlar açısından [38]. Boyalar, arıtılmış atık suları alan nehirlerin suyu ve tortularında kısmen bozunabilir veya dönüşebilir [39]. Ayrıca, boyalar ve onların bozunma ürünleri mutajenik, teratojenik ve kanserojendir [40]. Dünya çapında boyaların yaklaşık %40'ı organik bağlı klor içermektedir [41]. Birçok boya, karmaşık yapısı ve sentetik kökeni nedeniyle rengini kaybetmesi zor olan boyalardır [42]. Aslında, tekstil atık sularının işlenmesi, yapısal heterojenlikleri, düşük biyolojik parçalanabilirlikleri ve toksik bileşimleri nedeniyle oldukça zordur [16, 43].

Boyalar, tekstil, plastik ve kağıt sektörlerinde kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisi en büyük tüketici olup, salınımlarında yüksek boya seviyelerine neden olmaktadır. Tekstil endüstrisi atıklarının suya boşaltılması, zararlı su kirliliğine yol açmaktadır. Kirlenmiş sudaki boyalar oldukça belirgindir ve güneş ışığının su altı ortamına ulaşmasını engeller. Tekstil sektöründe sıkça kullanılan azo boyalar, en zararlı boyalardır. Bu boyalar, su içinde kolayca çözünür ve yüksek çözünürlük, kararlılık ve moleküler yapılarındaki aromatik halkaların oranı nedeniyle elimine edilmesi veya bozunması zordur. Birçok azo boya, aerobik koşullarda kolayca bozunamaz ve aynı zamanda ışığa karşı da duyarlıdır [12, 44, 45].

Farklı biyolojik ve fiziko-kimyasal teknikleri içeren yöntemler, boya ile kirlenmiş atık suların arıtılması için kullanılmaktadır. Enerji geri kazanımı potansiyeli, pratiklik ve maliyet etkinliği nedeniyle aerobik ve anaerobik süreçleri içeren biyolojik arıtma yöntemleri tercih edilmektedir. Bununla birlikte, bu yöntemler, amonyak birikimi ve kirlenici seviyeleri gibi koşullara duyarlılık ve uzun çalışma süreleri gibi zorluklarla karşı karşıya kalmaktadır, bu da onları yüksek konsantrasyonlu boya atık suları için etkisiz hale getirmektedir [46]. Aynı şekilde, adsorpsiyon, çöktürme, ters ozmoz, flokülasyon, anaerobik oksidasyon ve koagülasyon gibi fiziko-kimyasal yöntemler de etkili değildir. Bu durum, bu yöntemlerin kimyasal kullanımı nedeniyle ikincil kirlilik oluşturmaktan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, bu yöntemler altyapı maliyetlerinin yüksek olması ve özel mühendislik bilgisi gerektirmesi nedeniyle ek maliyetlere yol açmaktadır [47].

Boya maddeleri, çözünürlüklerine göre bazı durumlarda farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Örneğin, çözünür boyalar arasında asidik, bazik, direkt, mordanlı ve

reaktif boyalar bulunurken, çözünmeyen boyalar azo, dispersiyon, kükürt, çözücü ve küp boyalarını içermektedir [48], Şekil 2.7'de gösterildiği gibi.



Şekil 2.7: Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.]

2.3. BOYA ATIKSU ARITMA TEKNOLOJİLERİ

Son yıllarda, endüstriyel atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılması büyük bir zorluk ve çevresel bir sorun haline gelmiştir. Bununla birlikte, son zamanlarda atık sulardan boyar madde uzaklaştırılması ve temiz su taleplerinin karşılanması amacıyla birçok modern teknoloji ve yöntem geliştirilmiştir. Örneğin, fiziksel (adsorpsiyon, iyon değişimi, membran filtrasyonu), kimyasal (koagülasyon-flokülasyon, fotoliz, elektrokimyasal), biyolojik (enzim destekli, bakteri destekli, mantar destekli) ve ileri oksidasyon prosesleri (foto-Fenton, ozonlama, fotokatalitik, sonokatalitik) ve hibrit yöntemler hızla boyar madde uzaklaştırılması için uygulanmaktadır [49–51]. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik yaklaşımlar basit, esnek, verimli ve çevre dostu avantajlar sunmaktadır. Bununla birlikte, bu yaklaşımlar pH bağımlı olma, maliyetli olma, ikincil çamur bertarafı sorunu ve daha uzun süre gerektirme gibi bazı dezavantajlar da göstermektedir. Ancak, ileri oksidasyon işlemleri şu anda atık sulardan boyar

maddelerin uzaklaştırılması açısından sunduğu potansiyel performans nedeniyle geniş çapta uygulanmaktadır. İleri oksidasyon işlemleri hızlı boyar madde uzaklaştırma, daha pratik, ucuz, çevre dostu, dirençli kirleticilere karşı etkili, daha az zaman gerektirme ve yüksek üretim gibi dikkat çekici avantajlar sunmaktadır [52]. Bununla birlikte, ileri oksidasyon proseslerinin görünür ışıktaki ve alkali atık sularda daha az etkili olması önemli bir dezavantajdır. Öte yandan, hibrit arıtma yöntemleri daha yüksek verimlilik gösterir ve enerji tasarrufu sağlar, ancak yüksek işletme maliyeti, ikincil çamur oluşumu ve bertaraf sorunları gibi mevcut sınırlamalar bulunmaktadır [49]. Bu yöntemler, çeşitli avantajlar, dezavantajlar, koşullar ve kısıtlamalara bağlı olarak farklı renk giderme ve kirletici bozundurma oranları sağlamaktadır.

Boya atık suları, çevreyi ciddi şekilde kirleten ve hoş olmayan bir görünüm oluşturan unsurlardır. Atık sularda bulunan toksik bileşenler, insan sağlığını ve sucul ekosistemi büyük ölçüde olumsuz etkilemektedir. Artık çevre sağlığı ve güvenli bir insan yaşamı için atık sulardan boyaların arındırılması, en iyi arıtma yöntemlerinin uygulanmasını zorunlu hale getirmiştir. Geleneksel fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler birçok araştırmacı tarafından hızla denenmiş ve test edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, her bir arıtma yönteminin kendine has avantajları ve dezavantajları olduğu bulunmuştur. Örneğin, Tablo 4'da gösterildiği gibi, fiziksel yöntemler genellikle basit bir tasarıma sahip olup, daha az kimyasal gerektirmekte, esnek bir kullanım sunmakta; ancak daha fazla zaman almakta ve daha düşük üretim sağlamaktadır. Diğer yandan, hiçbir boya arıtma yöntemi, boyaların atık sulardan tamamen ve başarılı bir şekilde ortadan kaldırılacağına dair kesin bir garanti sunmamaktadır. Bunun nedeni, fiziksel, kimyasal, ve biyolojik yöntemlerin her birinin boya bozunması açısından kendi sınırlamaları olmasıdır. Çeşitli boya giderim yaklaşımlarında uzaklaştırılan boya oranları karşılaştırılmış olup, bu oranlar Tablo 2.4'da gösterilmektedir.

Tablo 2.4: Farklı boya giderme yaklaşımları ve olası avantajları ile dezavantajları.

Atıksu Arıtma Yöntemleri		Avantajlar	Dezavantajlar
Fiziksel	Adsorpsiyon	• Yeniden jenerasyon yapılabilen adsorban Basit ve esnek • Düşük sermaye maliyeti • Yüksek akış hızı • Tüm organik bileşikler çıkarmak için uygulanabilir • Çeşitli boyaları mükemmel şekilde çıkarır	• Pahalı adsorbanlar • Tatmin edici çıkarma oranları elde etmek için uzun temas süresi gerekli • Kirleticileri sadece bir fazdan diğerine transfer eder • Kendini izleyen bir süreç değildir • Kolayca tükenir • Adsorbanın bertarafı maliyetlidir

Tablo 2.4 (devam):

	İyon değişimi	• Yüksek verimlilik • Düşük maliyetler	• Tüm boya türlerini arıtmak için etkili değildir
	Membran filtrasyonu	• Sıcaklığa karşı belirgin direnç • Kimyasal çevreye iyi direnç • Yüksek geçirgenlik • Tüm organik bileşikler çıkarmak için uygulanabilir • Faz değişimi yok	• Periyodik değişim ihtiyacı • Membran tıkanması • Bertaraf maliyeti yüksek • Yönetim maliyetleri yüksek • Kirleticileri bir fazdan diğerine taşır • Daha az su geçirgenliği Yüksek yatırım maliyeti
	Radyasyon	• Laboratuvar ölçeğinde etkili ve optimize edilmiş	• Çok fazla oksijen gerektirir Pahalı
Kimyasal	Koagülasyon-flokülasyon	• Maliyet etkin • Boya çıkarıldığında tamamen yok edilir • Kolay kullanım • Büyük ölçekli	• Yoğun çamur üretir • pH bağımlı • Toksik kimyasallar kullanılır
	Oksidasyon	• Boyaları tamamen bozabilir • Yaygın kimyasal boya çıkarma yöntemi • Kısa reaksiyon süresi • Basit uygulama	• Maliyetli • Hidrojen peroksit maddesini aktif hale getirmek zor • pH bağımlı • Verimli çıkarma için katalizör gerekir
	Fotoliz	• Katalizör veya diğer oksitleyici maddeler gerektirmez • Ucuz	• Fotosensitizatörlerin davranışı ortamın bulanıklığını artırabilir, bu da UV ışınımının nüfuz etmesine engel olabilir
	Elektro-kimyasal	• Çamur üretimi yok • Kimyasal ekleme gerektirmez	• Yüksek elektrik maliyetleri • Diğer yöntemlere göre daha az etkili
Biyolojik	Enzim destekli biyobozunma	• Zehirli değil ve maliyet etkin • Yeniden kullanılabilir • Daha az kimyasal ve enerji gerektirir	• Sınırlı üretim • Yavaş süreç
	Bakteri destekli biyobozunma	• Kolay yetiştirme • Kısa gecikme fazı Çevre dostu • Ucuz	• pH ve şok yük duyarlı • Düşük bozunma verimliliği
	Mantar destekli biyobozunma	• Geniş kirleticiler için uygulanabilir • Çevre dostu Normal mikrobiyal aktiviteye direnç gösteren boyalar için bile uygulanabilir	• Uzun büyüme gecikme fazı • pH duyarlı Tüm kültürler aynı tür boyaları çıkarmak için uygun değildir

Tablo 2.4 (devam):

Biyolojik	Maya destekli biyobozunma	• Hızlı büyüme • Zorlu işletme koşullarına dayanır • Düşük işletme maliyeti	• pH duyarlı • Sıcaklık duyarlı
	Alg destekli biyobozunma	• Çevre dostu ve ucuz • Güneş ışığında büyür • Kolayca ulaşılabilir	

2.4. İLERİ OKSİDASYON SÜREÇLERİ (AOP'LER)

İleri oksidasyon süreçleri (AOP'ler), boyalarla kirlenmiş atık suların arıtılmasında güçlü ve umut verici yöntemler olarak görülmektedir. Diğer kimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında, AOP'ler organik kirleticilerin giderilmesinde daha başarılıdır. Yapılan çalışmalar, AOP'lerin kimyasal oksijen ihtiyacı (COD) oranını %90'a kadar azaltabildiğini, kimyasal yöntemlerle elde edilen %60'lık COD giderim oranına kıyasla önemli bir iyileşme sağladığını göstermektedir. Benzer şekilde, AOP'ler renk taşıyan bileşiklerin %96'sını giderebilirken, geleneksel demir sülfat arıtmasıyla yalnızca %49 oranında giderim sağlanabilmektedir [45, 53].

İleri oksidasyon süreçleri, diğer yöntemlere kıyasla birçok avantaj sunmaktadır. Bu avantajlardan biri, kirlilik moleküllerini sadece başka bir duruma aktarmak yerine, temel, toksik olmayan inorganik bileşiklere dönüştürme kapasiteleridir. Seçici olmayan yapıları nedeniyle, organik ve inorganik bileşikler ile patojenler gibi geniş bir kirletici yelpazesini etkili bir şekilde arıtabilirler. Ayrıca, AOP'ler ikincil kirletici üretmezler ve nihai ürünler su, karbondioksit ve küçük inorganik iyonlar olarak ortaya çıkar. Bu avantajlar, AOP'lerin hem bilimsel araştırma topluluğu hem de endüstriyel sektörler tarafından önemli bir ilgi görmesine yol açmıştır. AOP terimi, heterojen ve homojen kimyasal ve fotokimyasal süreçleri, elektrokimyasal oksidasyonları, Fenton süreçlerini, gama ışını radyasyonu altında fotolizi, hidrojen peroksit ile birlikte ultraviyole ışınları altında fotolizi, ozon veya bir katalizör ile çeşitli kombinasyonları içeren çeşitli süreçleri kapsar [45, 54–57]. Tablo 2.5, çeşitli yaygın AOP'lerin avantajlarını ve dezavantajlarını özetlemektedir.

Nanoteknoloji, metal oksit nanopartiküllerinin önemli materyaller olarak yükselişini görmüştür. Uygulama alanları oldukça geniştir ve güneş hücrelerinden iz gaz sensörlerine, katalizörden pillere kadar çeşitlilik göstermektedir. Ayrıca tekstil, enerji dönüşümü, manyetik depolama ortamları, mimari ve tarım gibi alanlarda da kullanılmıştır. Tıp, kozmetik, gıda

endüstrisi ve mikroşerit ve yama tipi optik olarak şeffaf antenler dahil olmak üzere anten teknolojisi de bu nanopartiküllerden faydalanmıştır. Metal oksit nanopartikülleri doğrultucularda rol oynamakta ve hassasiyet ve tespit limitleri üzerinde etkili olmaktadır. Ayrıca, metal oksit nanopartikülleri boya ve ilaçların parçalanmasında, atık su arıtımında birçok şekilde kullanılmıştır. Zehirli ağır metallerin çeşitli örneklerden uzaklaştırılmasında etkili adsorbanlar olarak hizmet etmişlerdir. Bu geniş uygulama yelpazesi, bu nanopartiküllerin günümüz teknolojik alanındaki önemini vurgulamaktadır [8, 16–20]. Heterojen fotokatalizin organik kirleticilerin giderilmesinde etkili bir teknik olduğu gösterilmiştir. Bu tür redoks dönüşümleri, hem sulu hem de atmosferik organik kirleticileri bozabilir. Yöntem, bir yarı iletken fotokatalizörün varlığında fotoreaksiyonları uyarmak suretiyle işlev görmektedir. Organik kirletici fotodegradasyonunun sulu fazında fotokatalizör olarak uygulanabilecek birçok fotosensitif yarı iletken mevcuttur. Bunlar arasında ZnO, V₂O₅, ZnS, CdS, TiO₂, diğer ZnO formları ve çeşitli Mn oksitleri bulunmaktadır. Bu yarı iletkenlerin çevresel açıdan uygun özellikleri, onları bu uygulama için tercih edilen seçenek haline getirmektedir. Benzersiz metal oksit nanopartiküllerinin sentezine, enerji bant aralığına, fotokatalizör olarak verimliliklerine, fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan radyasyonlara ve boya kirleticilerinin parçalanma kabiliyetlerine ilişkin çeşitli teknikler tartışılmıştır [53, 58–62].

Tablo 2.5: Çeşitli ileri oksidasyon proseslerinin (AOP'ler) karşılaştırılması.

Type of AOP	Advantages	Dezavantajları	Referans
Fotokataliz	• Diğer İleri Oksidasyon Prosesleri (AOP'ler) ile karşılaştırıldığında daha az enerji gerektirir. • Bromat oluşumu söz konusu değildir. • Güneş ışınımını kullanır. • Çıkış gazı arıtımına gerek yoktur.	• ön arıtmaya ihtiyaç duyar. • Katalitik aktivite zamanla azalır. • pH seviyelerine karşı hassasiyeti vardır	[63]

Tablo 2.5 (devam):

Kavitasyon	H ₂ O ₂ /O ₃	Ozon	Fenton reaksiyonları
- Daha az enerji tüketir. - Bromat oluşumu yoktur. - Bakım maliyeti düşüktür. - Çıkış gazı arıtımına gerek yoktur.	- Daha yüksek oranda OH üretir. - Tek başına O₃ veya UV kullanmaktan daha etkilidir. - Ek bir dezenfektan görevi görür.	- Atık su arıtımı için tanınmış bir yöntemdir. - Ek bir dezenfektan görevi görür.	- Bromat oluşumu yok. - Çıkış gazı arıtımına gerek yoktur. - Ozon ve UV'yi bağımsız olarak kullanmaya kıyasla daha az enerji tüketir.
- Pratik uygulama için ölçeklenebilirlik eksikliği. - Düşük verimlilik seviyeleri.	- Yüksek harcama ve enerji girdisi gerektirir. Bromat oluşumu riski. - Bulanıklık nedeniyle UV ışığının penetrasyonu engellenebilir. - UV lambası arızalanırsa kontaminasyon riski.	Ozon off-gaz arıtma gereksinimi.	- Bakım ile ilgili maliyetler vardır. - Sadece düşük pH seviyelerinde etkili bir şekilde çalışır. - Bir demir ekstraksiyon sistemi gereklidir.
[66]	[66]	[65]	[64]

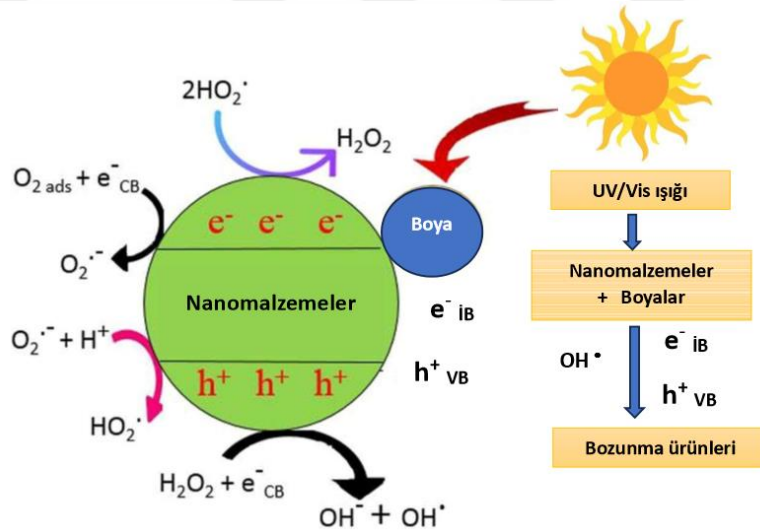
Tablo 2.5 (devam):

O ₃ /UV	H ₂ O ₂ /UV	Elektron ışıını
- H₂O₂/UV'ye kıyasla daha fazla OH üretir. - UV veya O₃'ü ayrı ayrı kullanmaktan daha etkilidir.	- Bromat oluşmaz. - Çıkış gazı arıtımına gerek yoktur. - MTBE için tek başına H₂O₂ veya UV'den daha yüksek oksidasyon kapasitesi.	- Bromat oluşmaz. - Bulanıklığın ihmal edilebilir bir etkisi vardır. - Çıkış gazı arıtımına gerek yoktur. - Dezenfeksiyon işlemine yardımcı olur.
- Bulanıklık UV ışığının nüfuzunu kısıtlar. - UV lambası arızalanırsa kontaminasyon meydana gelebilir. - Bromat oluşur. - Nispeten pahalıdır.	- Bulanıklık UV ışığının nüfuz etmesini engeller. - UV lambası arızalanırsa kontaminasyon meydana gelebilir. - Karışan bileşikler UV'yi absorbe edebilir.	- Uzmanlığa sahip profesyonellere ihtiyaç duyar. - Büyük ölçekli uygulamaya için uygun değildir. - Yüksek enerji gerektirir ve maliyeti yüksektir.
[45]	[45]	[63]

2.5. FOTOKATALİTİK BOZUNMA MEKANİZMASI

Birinci nesil, ikinci nesil ve üçüncü nesil nanomalzemeler dahil olmak üzere çeşitli türlerde nanomalzemeler, boya parçalanması için kullanılmaktadır. Fotoliz, UV ışığı radyasyonunu kullanarak iyonlar veya uyarılmış radikal türleri gibi reaktif bileşiklerin üretilmesini sağlayan bir süreçtir [12, 67–69]. Fotokatalitik boya bozunması, boya parçalanması için kullanılmaktadır.

fotokatalizörün yüzeyine adsorpsiyonu ve fotogenerasyonla oluşan yüklerin etkin bir şekilde ayrılması prensibine dayanmaktadır. Işık maruziyeti, fotokatalizörün yüzeyinde elektronların ve boşlukların fotokimyasal olarak üretilmesine yol açar. Işık maruziyetiyle üretilen elektronlar, fotokatalizördeki valans bandından (VB) iletim bandına (İB) geçer ve böylece VB'de pozitif yüklü bir boşluk (h^+) oluşur. Fotokatalizörün yüzeyinde, moleküler oksijen, elektronların uyarılması ile süperoksit radikali O_2^- (bir serbest radikal) oluşturmak üzere indirgenmeye uğrar. Aynı anda, hidroksil iyonu oksidasyona uğrayarak, bir boşluğun oluşması ve elektron uyarılması sonucunda OH serbest radikaline dönüşür. Ana aktif türler olan boşluklar ve elektronlar, redoks reaksiyonlarına girerek O_2 ve su/ OH iyonlarını $OH^\bullet/O_2^-$ gibi ikincil aktif türlere/serbest radikallere dönüştürürler. Bu ikincil aktif türler daha sonra toksik olmayan serbest radikallere bozunur. Detaylar Şekil 9'de sunulmaktadır.



[Şekil 2.8: Fotokatalitik bozunma mekanizması.]

Fotogenerasyon ile üretilen elektronlar, valans bandından iletim bandına geçiş yaparken indirgeme süreçlerine katılırlar ve moleküler oksijenle reaksiyona girerek daha az toksik olan süperoksit anyon radikalini ($O_2^\bullet$) oluştururlar. Aynı anda, valans bandındaki boşluk, hidroksil iyonlarından veya sudan elektron çekebilir ve bu da oksidatif süreçler sonucunda oldukça reaktif bir hidroksil radikalinin ($OH^\bullet$) oluşumuna yol açar. Süperoksit anyonları, elektron-boşluk çiftleri ile daha fazla reaksiyona girerek H_2O_2 ve radikaller ($OH^\bullet$ ve $O_2^\bullet$) üretir. Mekanizmanın detayları aşağıdaki denklemlerde açıklanmaktadır [12, 67, 70–72].





2.6. FOTOKATALİZÖRLERİN YÜZEY AKTİF MADDE DESTEKLİ SENTEZİ

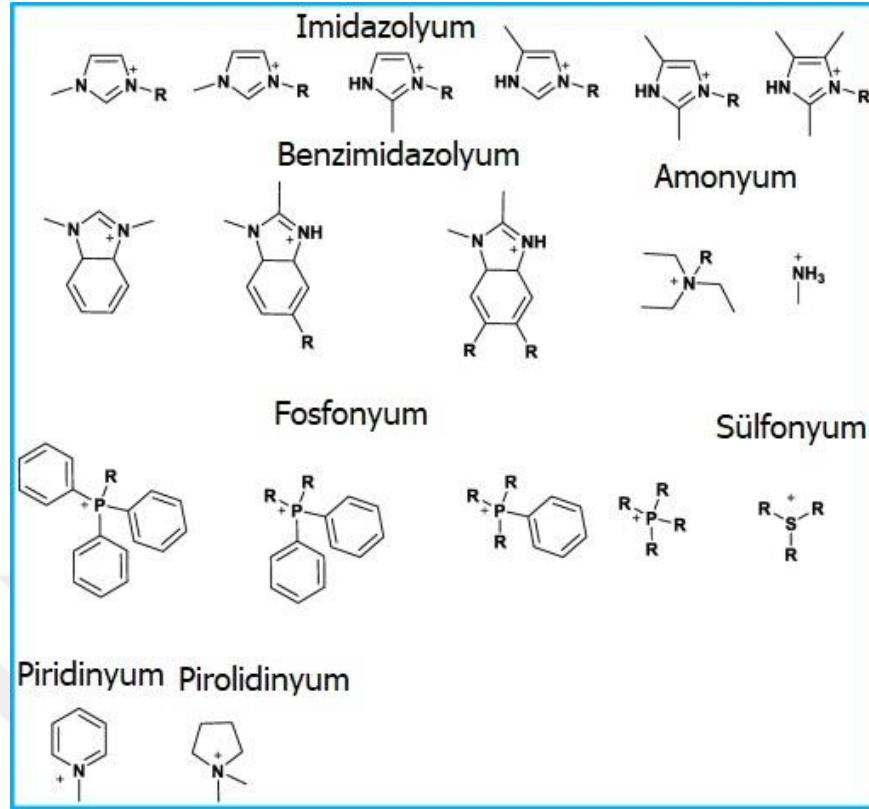
Birçok fotokatalitik madde, görünür ışığı kullanma verimliliğinin sınırlı olması ve elektron-delik çiftlerinin hızlı bir şekilde yeniden birleşmesi gibi bazı dezavantajlara sahiptir; bu da katalitik etkinliğin azalmasına yol açar. Bu nedenle, kirleticilerin giderilmesindeki performansını artırmak için fotokatalizörün modifiye edilmesi gereklidir [73–75]. Bu nedenlerden ötürü, alternatif yöntemler araştırılmaya başlanmış ve yüzey aktif maddelerin kullanımı gündeme gelmiştir. Hem su çeken (hidrofilik) hem de su iten (hidrofobik) özelliklere sahip olan bu maddelerin, fotokatalizör oluşumunu etkili bir şekilde yönlendirdiği kanıtlanmıştır. Yüzey aktif maddeler, aktif yüzey moleküllerinin farklı kristal çekirdeği yüzeylerine adsorpsiyonunu sağlayarak, fotokatalizörlerin genel şeklinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Yüzey aktif maddeler, ilk olarak TiO_2 , WS_2 , $BiOCl$ ve $BiVO_4$ gibi bireysel kristal fotokatalizör parçacıklarının büyümesini kontrol etmek amacıyla kullanılmıştır. Araştırmalar ilerledikçe, N-dopajlı $Bi_2O_2CO_3$ ve $BiOBr/Bi$ gibi kompozit malzemelerin yönetiminde yüzey aktif maddelerin rolü giderek daha fazla önem kazanmıştır. Yüzey aktif madde molekülünün su iten (hidrofobik) bileşenleri, fotokatalizörün yüklü yüzeyine hidrojen bağları, π - π etkileşimleri ve van der Waals kuvvetleri gibi kovalent olmayan etkileşimler yoluyla bağlanır. Bu arada, su çeken (hidrofilik) bileşenler çözeltideki su ile temas halinde kalır. Bu adsorpsiyon süreci, genellikle belirli bir kristal düzlemi için seçici olup, çekirdek genellikle küçük çökyüzlü bir şekil sergilediğinden dolayı organize bir şekil evrimine yol açar. Fotokatalizör hazırlanırken yüzey aktif maddenin eklenmesi, fotokatalizörlerin yüksek derecede aktif bir kafes yüzeyini ortaya çıkarmasını sağlamakla kalmaz, aynı zamanda düzenli

bir yapı, bol gözenek ve geniş bir yüzey alanı gibi özellikler kazandırır. Bu değişiklikler, fotokatalizörün fizikokimyasal özelliklerini geliştirir ve böylece fotokatalitik performansını artırır. Yüzey aktif madde destekli fotokatalizör sentezi söz konusu olduğunda, daha yüksek katalitik verimliliğe sahip fotokatalizörler üretmek için çeşitli faktörler incelenmiştir. Bu faktörler arasında yüzey aktif maddenin tipi ve konsantrasyonu, çözeltinin pH seviyesi, sentez yöntemi ve kalsinasyon sıcaklığı gibi unsurlar yer almaktadır [73, 76].

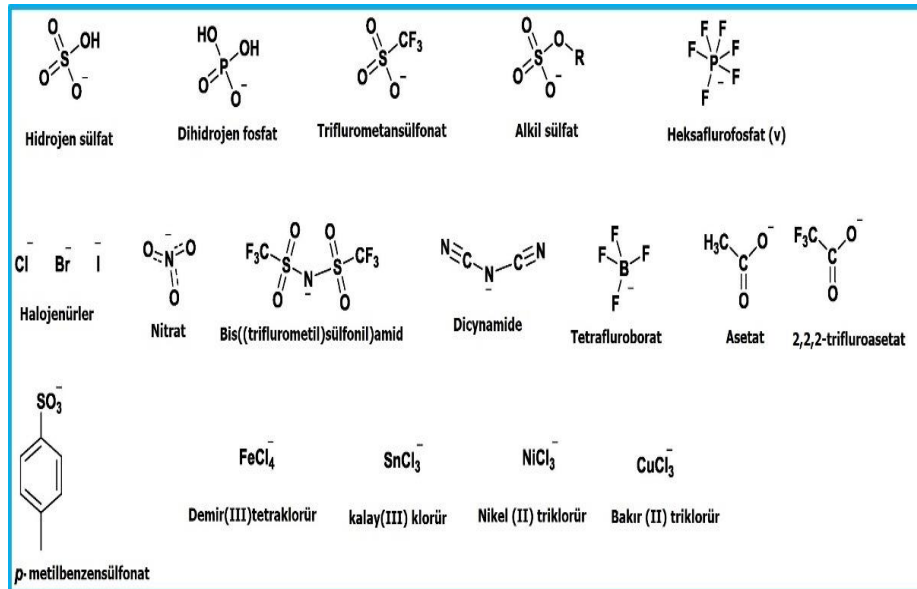
2.7. İYONİK SIVILAR (IS'LAR)

Etil amonyum nitrat $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ (erime noktası $12\text{ }^\circ\text{C}$), literatürde 1914 yılında tanıtılan ilk iyonik sıvıdır. 1940 yılında Rice Institute of Texas'ta çalışan Frank Hurley ve Tom Weir, oda sıcaklığında sıvı olan tuzları icat ettiler. Organik tuzun (alkil piridinyum klorür) sıcak tozu alüminyum klorüre eklendi ve daha sonra iyonik sıvı olarak bilinen berrak, renksiz bir sıvı oluştu. İyonik sıvıların keşfi, sonraki birkaç on yıl boyunca kimyasal bir merak olarak kaldı [77, 78].

İyonik sıvılar terimi, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında veya hatta oda sıcaklığında sıvı olarak bulunan tuzlar olarak tanımlanmaktadır. Genellikle organik katyonlar (N, N'-substitüe imidazolium, N-substitüe piridinyum, tetra-alkillenmiş amonyum, tetra-alkillenmiş fosfonyum vb. türevleri) ve organik veya inorganik anyonların (CF_3COO , HSO_4 , Cl vb.) bir kombinasyonudur (Şekil 2.9, Şekil 2.10). Ayrıca oda/düşük/çevresel sıcaklık erimiş tuzları/iyonik sıvılar/sıvı organik tuzlar/yenilikçi çözücü olarak da adlandırılır. İyonik sıvıların fiziko-kimyasal özelliklerinin, belirli kimyasal reaksiyonlar için oldukça viskoz çözücüler olduğu ve sulu ortam ile geleneksel organik ortamlarda farklılık gösterdiği belirtilmiştir [77].



Şekil 2.9: IS'lar sentezinde yaygın olarak kullanılan katyonlar [77].



Şekil 2.10: IS'lar sentezinde yaygın olarak kullanılan anyonlar [78].

2.7.1. İyonik Sıvıların Kapsamı

Son on yıllarda, iyonik sıvılar (IS'lar) araştırmalarının öncüsü, yeşil ve sürdürülebilir kimyanın geliştirilmesine odaklanmıştır. Temel ve uygulamalı araştırmalar, büyük bir hızla gelişmiş ve İL'lerin kimya, biyoloji, fizik gibi alanlardaki geniş potansiyel uygulamalarıyla bilime olan değerini göstermiştir. Özellikle IS'lar, genel olarak geleneksel uçucu organik çözücülerin yerine kullanılabilecek yeşil bir çözücü ve/veya katalizör olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca IS'lar, sentez, kataliz, hücre biyolojisi, malzeme bilimi, fizikokimya, elektrokimya, genetik kalıtım, nükleer fizik, tıbbi kimya, mühendislik ve daha birçok alanda hem endüstriyel hem de laboratuvar ölçeğinde birçok umut verici perspektif sergilemektedir. İL'lerin ana odak noktası, fizikokimya, kimya mühendisliği, malzeme bilimi ve disiplinler arası kimya etrafında yoğunlaşmıştır, çünkü İL'lerin çeşitli uygulamalardaki yaygınlığı bu alanlarda belirgindir. IS'ların devam eden genişlemeleri nedeniyle, onların fizikokimyasal özelliklerinin ve diğer önemli özelliklerinin ele alınması faydalı olabilir.

2.7.2. İyonik Sıvıların Temel Yönleri

İyonik sıvılar esasen katyonlar ve anyonlardan oluşan sıvılardır. Bu iyonlar genellikle çeşitli bağ türleri ile birbirine bağlıdır. İyonik sıvılar, çok düşükten neredeyse ihmal edilebilir seviyelere kadar düşen buhar basıncı, iyi termal kararlılık, yeşil çözücü ve/veya katalizör olarak kullanılabilme gibi çok sayıda fiziksel ve kimyasal özelliğe sahiptir. Bu geniş özellik yelpazesi nedeniyle biyokimya, mühendislik, fizik gibi çeşitli alanlarda giderek daha fazla kullanılmaktadırlar. İyonik sıvıların çevresel açıdan dostluğuna ilişkin araştırmalar, bu alandaki araştırmacılar için heyecan vericidir. İyonik sıvıların büyük ölçekli üretimi ve uygulanmasıyla ilgili birçok unsur, örneğin çevre toksikolojisi, tehlikeler, maliyet, saflık, kararlılık gibi konular henüz net değildir. İyonik sıvıların yeşil çözücü ve/veya katalizör olarak değerlendirilmesi, sentezlenen bir ürünün ve/veya iyonik sıvıların üretiminde kullanılan sürecin yaşam döngüsü değerlendirmesi yoluyla, aynı ürün ve/veya süreçte kullanılan rakip sıvılarla karşılaştırılarak elde edilebilir [77, 78].

2.7.3. İyonik Sıvıların Yeşil Yönleri

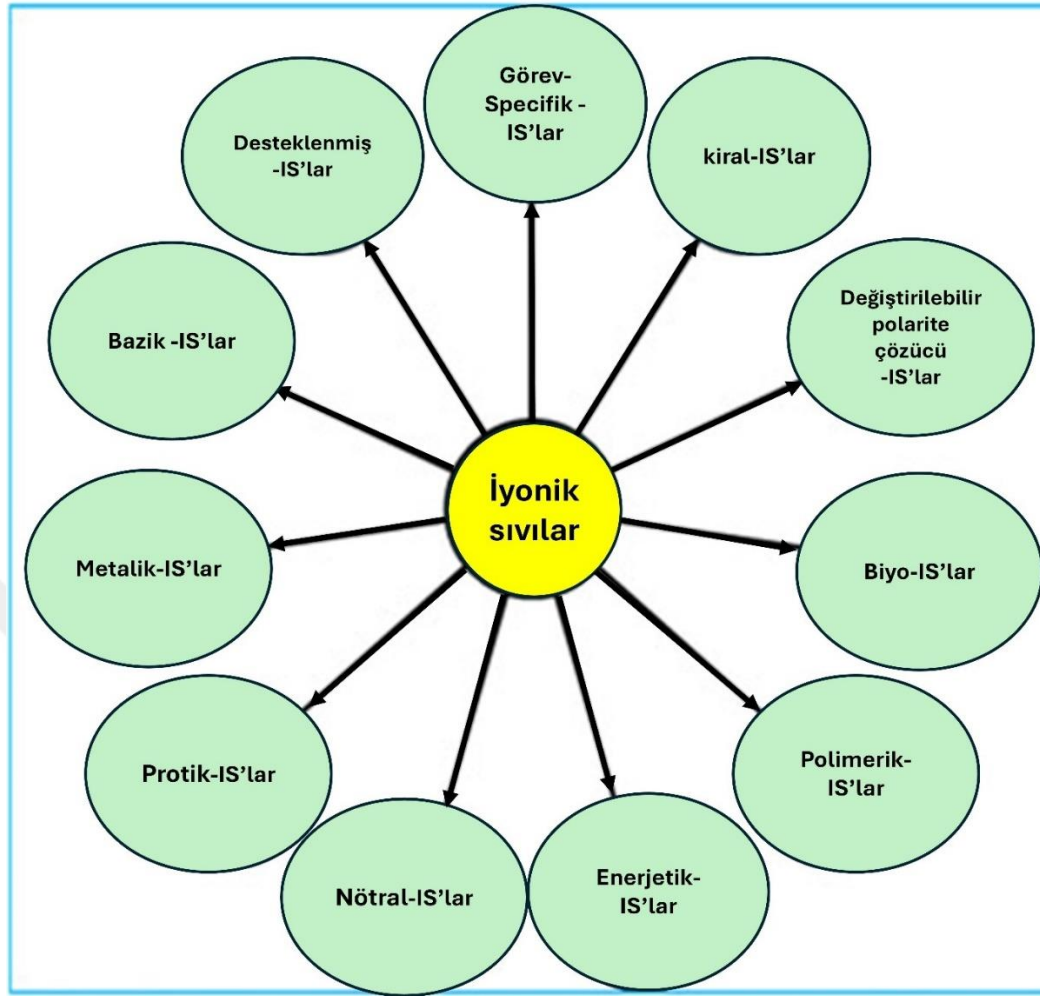
Yeşil kimya ya da sürdürülebilir kimya, hem laboratuvar hem de endüstriyel ölçekte kirlilik ve atıkların azaltılması veya önlenmesine odaklanır. Aynı zamanda, verimi artıran, ancak atık oluşumunu azaltan ekonomik ve çevre dostu tekniklerin geliştirilmesini araştırır. Bir sıvı veya çözücü, ürünlerinin tüm yaşam döngüsü boyunca çevresel etkilerinin minimum düzeyde olması durumunda "yeşil" olarak kabul edilebilir [79]. Bir bileşiğin yeşilliğini

değerlendirmek için kullanılan çeşitli faktörler vardır; iyonik sıvıların (IS'lar) yeşilliğinin değerlendirilmesi esas olarak atom verimliliği ve çevresel faktör (E-faktörü) üzerinden yapılmaktadır. Maksimum atom ekonomisi veya verimliliği, stekiyometrik miktarda atık üreten tek adımlı bir reaksiyonla 1-metilimidazolyum halidlerinin sentezinden elde edilmiştir [80]. Önceki araştırmalar, yeşillik belirleme yöntemi olarak atom verimliliğini kullanmış, ancak bazı durumlarda reaksiyonlar aşırı miktarda reaktif gerektirdiği için bu yöntem artık tercih edilmemektedir. Bu nedenle, IL'lerin yeşilliğini değerlendirmek için E-faktörü terimi tanıtılmıştır ve bu, IS reaksiyonları için sıfır veya sıfıra yakın değerler üretmiştir [81]. Enerji kullanımı ve saflaştırma, E-faktörünün iyileştirilmesi için dikkate alınması gereken birkaç araştırma konusudur. Örneğin, 1-metilimidazolyum halidlerinin normal sentez ve saflaştırma prosedürü, verimsiz enerji kaynakları ve aşırı miktarda başlangıç malzemesi ile organik çözücü gerektirir [77, 81]. Enerji verimliliği açısından yeşilliği teşvik etmek için mikrodalga ışınlaması [82] ve ultrason destekli reaksiyonlar [83] gibi yöntemler IS'ların sentezi için makul tercihlerdir. Mikrodalga ışınlama yöntemi, düşük enerji gerektirir, daha hızlı reaksiyon hızlarını teşvik eder, istenen ürünün daha yüksek seçiciliğini sağlar ve geleneksel iletken ısıtma prosedürüne kıyasla daha az miktarda reaktif gerektirir. Bazı durumlarda, çözücüsüz IL sentezi gerçekleştirilmiş olup, bu yöntem daha az zararlı atık üretmekte ve atıkların bertaraf edilmesini kolaylaştırmaktadır [81].

Diğer yaklaşımlar arasında, IS sentezi için zararsız çözücülerin kullanılması, çözücüsüz yöntemler, çözücü geri kazanımı veya daha güvenli kimyasal ürünlerin oluşturulması gibi yöntemler bulunabilir. Bazı raporlarda, yazarlar şekerler, amino asitler [84], nikotinik asit ve kolin gibi biyotabanlı türevli IS'lar sentezlemiştir. Derin ötektik çözücüler, kimyasal reaksiyonlar için umut verici yaklaşımlar göstermiştir ve çevresel etkisi minimum olan ekonomik kimyasallar kullanılarak üretilebilir. Ayrıca IS'ların kolay çözücü geri kazanımı, minimum atık üretimi ve çevreye düşük emisyon gibi birçok başka faydası vardır [85, 86].

2.7.4. İyonik Sıvıların (IS'ların)Yapısal Sınıflandırılması

İyonik sıvılar (IS'lar), katyon ve anyon kombinasyonlarına ve sulu ve organik çözücülerdeki karışabilirlik, iyonik iletkenlik, karşılaştırmalı asidite veya baziklik gibi kendine özgü biyolojik, fiziksel, kimyasal ve termal özelliklerine dayalı olarak çeşitli kategorilere ayrılmaktadır [87]. İyonik sıvı nesillerinin yapısal değerlendirmesi ise Şekil 2.11'da gösterilmektedir [88].



[Şekil 2.11: IS'ların yapısal sınıflandırması.]

İyonik sıvılar, katyon ve anyonların spesifik kombinasyonlarına dayalı olarak farklı sınıflara ayrılır ve bu kombinasyonlar, çok çeşitli uygulamalara yönelik benzersiz özellikler kazandırır. Önemli bir sınıf olan Görev-Specifik İyonik Sıvılar, özellikle kataliz ve organik sentez gibi özel uygulamalar için tasarlanmıştır. Katyon veya anyon üzerindeki fonksiyonel grupların modifikasyonu ile Görev-Specifik İyonik Sıvıların özellikleri ince ayarlanabilir, bu da onları hedeflenen kimyasal reaksiyonlar için son derece etkili hale getirerek bu süreçlerdeki verimliliklerini artırır [89].

Bir diğer önemli sınıf ise Kiral İyonik Sıvılar olup, bu sıvılar katyon, anyon veya her ikisinde de kiralite içerir. Kiral İyonik Sıvılar, özellikle asimetrik sentez ve kiral kromatografide çok değerlidir. Kiral moleküllerle seçici olarak etkileşim kurma yetenekleri sayesinde enantiyomerik olarak zenginleştirilmiş ürünlerin üretilmesini sağlarlar. Bu özellikleri, özellikle

enantiyomerik olarak saf maddeler üretmeye odaklanan ilaç sektörü için vazgeçilmez kılar [90, 91].

Polaritesi Değiştirilebilir Çözücü İyonik Sıvılar, farklı polarite durumları arasında geçiş yapabilen çok yönlü bir IS sınıfını temsil eder ve genellikle bu geçiş, karbondioksit gibi bir maddenin eklenmesiyle tetiklenir. Bu geri dönüşümlü geçiş, çözücü polaritesinde değişikliklerin optimal verimlilik için sıkça gerekli olduğu kimyasal süreçlerde, özellikle ayırıştırma ve kataliz işlemlerinde, Polaritesi Değiştirilebilir Çözücü İyonik Sıvıların kullanımını artırır [92].

Biyolojik kökenli Biyo-İyonik Sıvılar, biyolojik öncüllerden türetilmiştir ve biyolojik olarak parçalanabilir, toksik olmayan ve çevre dostu olacak şekilde geliştirilmiştir. Bu sıvılar, ilaç taşıma ve sürdürülebilir kimyasal sentez gibi yeşil kimya uygulamalarında giderek daha fazla kullanılmaktadır. Biyo-İyonik Sıvılar, geleneksel uçucu organik çözücülere çevre dostu bir alternatif sunarak, sürdürülebilir endüstriyel uygulamalara olan artan vurgu ile uyum sağlamaktadır [93].

Polimerik İyonik Sıvılar ya da polimerize iyonik sıvılar, polimerik bir omurgada tekrarlayan IS birimlerinden oluşur. mükemmel iletkenlik ve mekanik stabilite sergilerler; bu özellikleri sayesinde piller ve yakıt hücreleri için polimer elektrolitler gibi elektrokimyasal cihazlarda, ayrıca güneş hücrelerinde kullanılmaktadır. Yapısal esneklikleri, elektrokimyasal stabilite ve verimlilik gerektiren çeşitli uygulamalar için onları özel olarak uyarlamaya olanak tanır [94, 95].

Yüksek Enerjili İyonik Sıvılar, itici gazlar ve patlayıcılar gibi yüksek enerji gerektiren uygulamalar için tasarlanmıştır. Bu iyonik sıvılar, geleneksel malzemelerden (örneğin TNT'den) daha yüksek enerji yoğunluğu, daha düşük toksisite ve daha güvenli kullanım gibi avantajlar sunar. Bu olumlu özellikleri, Yüksek Enerjili İyonik Sıvıları savunma ve havacılık sanayilerinde tercih edilen bir seçenek haline getirmiştir [96].

Nötr İyonik Sıvılar ise, katyonlar ve anyonlar arasındaki zayıf elektrostatik etkileşimlerle karakterize edilir. Bu etkileşimlerin zayıf olması, düşük erime noktaları ve viskozitelerle sonuçlanır, bu da onları kimyasal reaktivitenin minimal olduğu durumlarda inert çözücüler olarak kullanıma uygun hale getirir [97].

Protik İyonik Sıvılar, bir Brønsted asidik protonu içerir ve bu nedenle hidroliz ve dehidrasyon gibi kimyasal reaksiyonlarda çözücü veya katalizör olarak kullanılmaya uygun hale gelir. Asidik yapıları, yakıt hücresi kimyası gibi belirli asit-baz etkileşimlerinin gerekli olduğu alanlarda geniş bir dönüşüm yelpazesini kolaylaştırmalarını sağlar [98].

Metalik İyonik Sıvılar, yapılarında metal katyonları veya anyonları barındırır ve genellikle artan viskozite ve gelişmiş Brønsted veya Lewis asiditesi ile sonuçlanır. Bu özellikler, güçlü asidik ortamlara ihtiyaç duyan katalitik süreçlerde Metalik İyonik Sıvıları son derece etkili hale getirir, bu da onları endüstriyel kimyasal reaksiyonlarda geniş bir kullanım alanına yayar [99].

Bazik İyonik Sıvılar, çeşitli organik reaksiyonlarda geleneksel inorganik bazların yerini alır. Uçucu olmayan ve esnek yapıları, aldol kondenzasyonu ve Michael ilavesi gibi işlemlerde çevre dostu katalizörler olarak işlev görmelerini sağlar ve geleneksel bazlara daha sürdürülebilir bir alternatif sunar [100].

Son olarak, Desteklenmiş İyonik Sıvılar, hem ayrılma süreçlerini hem de ekonomik sürdürülebilirliği iyileştirmek amacıyla katı destekler üzerine immobilize edilmiş iyonik sıvıları içerir. İyonik sıvıların silika gibi malzemeler üzerine sabitlenmesi, büyük ölçekli endüstriyel süreçlerde yeniden kullanılabilir katalizörler olarak kullanılmalarını sağlar, bu da hem çevresel hem de ekonomik avantajlar sunar [101].

2.7.5. İyonik Sıvıların Saflaştırılması ve Geri Kazanımı

Bu çalışmada tartışılan ve literatürde laboratuvar ve endüstriyel ölçeklerde İyonik Sıvıların (İS) sentezi için bildirilen çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Elde edilen İS'lar, reaksiyon sırasında oluşan yan ürünler olan su, tuzlar, asitler veya organik çözücüler ile kirlenir. Hem küçük hem de büyük ölçeklerde İS'ların saflaştırılması ve/veya geri kazanılması, araştırmacılar için önemli fiziko-kimyasal özelliklerinden dolayı büyük bir engel teşkil etmektedir. Önemli buhar basınçları ile ilişkili İS'lar, yaygın damıtma yöntemleri ile saflaştırmayı engellemektedir. İS'ların kataliz, ekstraksiyon, elektronik imalat, gaz ayırma, kükürttten arındırma, genetik ve birçok diğer önemli uygulamalardan önce veya sonra, ekonomik ve çevresel nedenlerle geri kazanımı ve saflaştırılması esastır. Tablo 2.6'da, İS'ların saflaştırılması ve geri kazanımı için kullanılabilecek tekil ve kombinasyon yöntemlerinin ayrıntılı bir tartışması, bu yöntemlerin karakteristik özellikleri ile avantaj ve dezavantajları verilmiştir. Araştırmacılar, İS'ların fiziko-kimyasal özelliklerine göre uygun bir yöntemi seçmelidir. Az sayıda çalışmada, İS kimyagerleri başlangıç malzemelerinin ön saflaştırılmasının kontaminasyonları kısmen gidermek için iyi bir yol olduğunu öne sürmüştür [102].

Tablo 2.6: İyonik sıvıların saflaştırılması/geri kazanımı için çeşitli yöntemler, karakteristik özellikleri, avantajları ve dezavantajları [77].

Saflaştırma/Geri Kazanım Yöntemi	Karakteristik Özellik	Avantaj	Dezavantaj
Distilasyon	Uçucu bileşiklerin distilasyonu: İyonik sıvılar kalıntı olarak kalır.	Uygulaması kolay	Yüksek enerji gereksinimi
Kristalizasyon	Çözeltilerin erimesi ve basınç ile kristalizasyon: İyonik sıvı kristal olarak geri kazanılır.	Yüksek saflık	Yüksek enerji gereksinimi
Membran ayırma	Pervaporasyon ve basınçla çalışan membran teknikleri ve elektrodializ: su veya uçucu bileşiklerin ayrılması, iyon değişim membranı aracılığıyla katyonların veya anyonların ayrılması.	Seçici ayırma, düşük enerji gereksinimi	Membran tıkanması
Ekstraksiyon	Organik çözücüler, su, süperkritik karbondioksit kullanılarak ekstraksiyon: hidrofobik, hidrofilik veya hem hidrofobik hem de hidrofilik iyonik sıvıların geri kazanımı.	Uygulaması kolay, ekonomik	Özel ekipman gereksinimi, çapraz kontaminasyon
Kuvvet alanı	Santrifüj veya yerçekimi ve manyetik ayırmalar: İyonik sıvılar emülsiyon, karışmaz sıvılar veya manyetik alan olarak ayrılır.	Uygulaması kolay, düşük enerji gereksinimi	Sınırlı uygulama, düşük ayırma hızı
İki fazlı ayırma	Suya kimyasal eklenmesine veya tersi şekilde, tuzlar, karbondioksit veya polisakkaritler eklenerek iki fazlı ayırma.	Ekonomik, hızlı ölçeklendirme	Yüksek tuz veya organik madde konsantrasyonu gereksinimi
Membran ayırma ve distilasyon	Basınçla çalışan membran teknikleri ve distilasyon: iyonik sıvıların ayrılması ve su veya organik bileşiklerin uzaklaştırılması.	Yüksek saflık	Ekonomik işlem, membran tıkanması
Santrifüj ve distilasyon	Santrifüj ve distilasyon: emülsiyon veya karışmaz iyonik sıvıların ayrılması ve kalıntı olarak ayrılması.	Yüksek saflık	Yüksek enerji gereksinimi

2.7.6. İyonik Sıvıların Fiziko-Kimyasal Özellikleri

İyonik sıvıların (İS) fiziko-kimyasal özelliklerine ilişkin kapsamlı bir veri tabanı oluşturulmuş ve ölçülen veriler literatür kaynaklarında rapor edilmiştir [103, 104]. Yoğunluk, asidite, polarite, viskozite, buhar basıncı, erime noktası, kristalizasyon sıcaklığı, yüzey gerilimi, iletkenlik, kırılma indisi, izentropik sıkıştırılabilirlik, genişleyebilirlik, termodinamik fonksiyonlar, faz dengeleri ve diğer birçok önemli özellik dahil olmak üzere çeşitli fiziko-kimyasal özellikler listelenmiştir. Su veya organik çözücülerin küçük oranlarda safsızlık olarak bulunması, İS'lerin fiziko-kimyasal özellikleri üzerinde önemli etkiler yaratır. İS'lerde bulunan eser miktarda suyun biyokatalitik aktivite, asidite, yoğunluk, viskozite, elektriksel iletkenlik, entalpi, yüzey ve arayüzey gerilimleri, moleküler davranış ve benzeri özellikler üzerinde büyük

bir etkisi olacağı tahmin edilebilir [105, 106]. Ayrıca, İS'lerde suyun varlığı, van der Waals, hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler gibi güçlü moleküller arası etkileşimlere yol açar ve yüksek konsantrasyonlarda İS'ler iyon çiftlerine veya bireysel iyonlara ayrılmaya başlar [107]. Rivera-Rubero ve diğ., İS'ların ve suyun yüzey yönelim özelliklerini titreşim spektroskopisi kullanarak karakterize etmişlerdir [108]. Widegren ve diğ., çözünmüş su ve hidrofobik oda sıcaklığı İS'lerinin ikili karışımlarının viskozite üzerindeki etkisini rapor etmiştir [109]. Diğer maddelerle karşılaştırıldığında, İS'lar, katyon ve anyonun yapısal boyutlarından büyük ölçüde etkilenen moleküller arası ve molekül içi etkileşimler sergiler [110].

2.7.7. İyonik Sıvıların (İS) Uygulamaları

İyonik sıvıların karakteristik davranışı, katyonik ve anyonik yapılarının birleşimi ile kimyasal, fiziksel, biyolojik ve termal stabilitede üst düzeyde özellikler sergilemesinden kaynaklanmaktadır. İS'ler, minimum çevresel salınım, belirgin görev özgüllüğü ve geniş uygulama yelpazesi ile elektrokimya, ayırma ve ekstraksiyon, çözücü ve katalizör, analitik, fiziksel, sentetik, biyolojik, mühendislik kimyası gibi birçok alanda kullanıma sahiptir. Bilim insanları ve mühendisler, daha az toksik maddeler, sürdürülebilir ve çevre dostu kimyasal, enerji ve yakıt kaynakları geliştirmeyi hedeflemektedir. Bu nedenle, İS'lar, çözücü veya katalizör olarak yeşil kimya bağlamında geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Potansiyel uygulamalardan bazıları aşağıda gösterilmiştir [111].

2.7.7.1. Elektrokimya

İyonik sıvılar, mükemmel fiziko-kimyasal özelliklere sahip olmaları nedeniyle elektrokimya alanında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu özellikler arasında iyi iletken elektrolitler, yüksek viskozite, geniş elektrokimyasal potansiyel penceresi, yüksek termal stabilite, geniş katı-sıvı aralığı, ayarlanabilir çözünürlük ve daha birçok özellik bulunmaktadır. Elektrokimyasal cihazların performansı, esas olarak İS/elektrot özelliklerinin ara yüzüne dayanmaktadır [112]. Ayrıca, İS/elektrot özellikleri üç temel faktöre bağlıdır: 1) İS'ların iletkenliği: Herhangi bir elektrokimyasal cihazın iletkenliği, serbest yüklü iyonların ve bunların hareketliliğine bağlıdır. Genellikle, İS'ler tamamen iyonik yapıları nedeniyle mükemmel iyonik iletkenliğe sahiptir [113]. 2) İS'ların viskozitesi: İS'lar, viskoz doğalarından dolayı oldukça yüksek viskoziteye sahiptir ve bu nedenle yeşil çözücüler veya katalizörler olarak adlandırılırlar. Ancak, İS'ların atmosfere maruz kalma tehlikesi henüz tam olarak bilinmemektedir. İS'ların yüksek viskozitesi, farklı boyutlardaki iyonlar ve katyonik-anyonik etkileşimlerden kaynaklanabilir. Genellikle katyonlar, anyonlara göre daha büyük boyutlara

sahiptir [114]. 3) İS'ların elektrokimyasal potansiyeli: Elektrokimyasal potansiyel özellikleri, esas olarak İS'ların oksidasyon ve indirgenme sabitlerine bağlıdır. Özellikle, İS'lar saf halde veya katkı maddeleri ile geniş bir elektrokimyasal potansiyel penceresi sağlar [115].

2.7.7.2. Çözücü

Welton ve çalışma diğ., 2011 yılında oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar üzerine, sentez ve katalizör uygulamaları için çözücü olarak bir inceleme yayımlamışlardır. Bu çalışmada, geleneksel organik çözücülere kıyasla, İS'lerin mükemmel fiziko-kimyasal özellikler sergilediği ve farklı reaksiyon türleri için tercih edildiği belirtilmiştir. Bu reaksiyonlar arasında elektron transfer reaksiyonları, asit-baz reaksiyonları, mikrodalga yardımcı reaksiyonlar, yer değiştirme, eliminasyon, ekleme, asit katalizli reaksiyonlar, baz veya nükleofilik reaksiyonlar, geçiş metali katalizli reaksiyonlar ve daha birçok işlem bulunmaktadır [116].

2.7.7.3. Mühendislik

İS'lerin mühendislik alanındaki uygulamaları yaklaşık 25 yıl önce araştırılmaya başlanmış ve İS'ler üzerine yayımlanan ilk rapor ekstraksiyon temellidir. Günümüzde, İS'lerin kimya, fizik, mühendislik ve diğer birçok alanda kullanımı hızla artmaktadır. Ayrıca, İS kullanan ilk ticari tesis de kurulmuştur. Mühendislik alanında İS'lerin kullanılmasının başlıca avantajı, moleküler hidrojen bağları, Coulomb etkileşimleri ve van der Waals etkileşimlerinin karmaşık sonuçlar doğurduğu benzersiz fiziko-kimyasal profillere sahip olmalarıdır [117].

2.7.7.4. Fizikokimya

İlk bakışta, İyonik Sıvılar (İS) fizikokimya alanlarında ayrı bir konu oluşturmamıştır. Bununla birlikte, spesifik fiziko-kimyasal özellikleri sayesinde geniş bir kullanım alanı açmaktadır ve başlangıçta fizikokimya alanındaki çalışmaların çoğu, elektrokimya ile ilgili olup elektrokimyasal bir pencere açmış ve iyonik iletkenliği ele almıştır. Günümüzde, İS'lerin çeşitli alanlardaki anormal uygulamaları, onları çok karmaşık çözücüler, malzemeler veya katalizörler haline getirmekte ve çok küçük ya da ppm seviyesindeki safsızlıklar bile birçok soruna neden olabilmektedir [118]. Büyük sıvı aralıkları, geniş elektrokimyasal pencere, çok yüksek viskozite, inorganik ve organik maddeler (polimerler, kopolimerler veya makromoleküller dahil) çözme yetenekleri, yüksek iletkenlik ve geniş elektrokimyasal alan gibi pek çok fiziksel, kimyasal, biyolojik ve termal özellik ile ilişkili olup, geleneksel moleküler çözücülerin sınırlarını genişletmektedirler. Ayrıca, geniş elektrokimyasal alanları ve yüksek iletkenlikleri ile dikkat çekmektedirler [119].

2.7.7.5. Analitik Kimya

İyonik Sıvılar, olağan dışı karakteristik özelliklere sahip olup, potansiyel çevre dostu davranışlarıyla da dikkat çekmektedir. İS'lar, kromatografi, spektrometri, sensör, izolasyon, ekstraksiyon, elektro-analiz gibi analitik süreçlerde giderek daha önemli uygulamalara sahip olmuş ve tek damla mikroekstraksiyon gibi yöntemlerde alt sınıf olarak kullanılmıştır [120]. Çevre analizi, biyolojik analizler, sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi ile boş lif membran ekstraksiyonu, çeşitli farmasötik varlıklar, metal iyonlarının analizi, organik çevresel kirleticiler, biyolojik matrisler, gaz kromatografisi (GC) [120], yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), HPLC mobil fazı, kapiler elektroforez, matriks destekli lazer desorpsiyon iyonizasyon uçuş zamanı kütle spektrometrisi (MALDI-TOF) gibi çeşitli alanlarda başarılı bir şekilde kullanılmışlardır. Benzersiz özellikleri nedeniyle, İS'ler analitik kimyada geniş bir yelpazede başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [121].

2.7.7.6. Biyolojik Destek

İlaç keşfi teknolojisinde geleneksel organik çözücülerin kullanımı dışında, İS'ların alternatif reaksiyon ortamı olarak kullanılması son yıllarda daha fazla ilgi görmeye başlamış ve daha popüler hale gelmiştir. İS'lar iyonik kimyasal bileşikler olup, modern bilim ve teknolojilerin birçok alanında farklı uygulamalar kazanmıştır. Bu durum, İS'lerin ihtiyaçlarına göre katyon ve anyon oranlarının değiştirilmesiyle ayarlanabilir olağanüstü özelliklerinden kaynaklanmaktadır. İS'ların kimyasal ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra, yüksek biyolojik aktiviteye sahip olmaları, ekolojistlerin, tıbbi bilim insanlarının ve biyokimyacıların ilgisini çekmektedir. Ayrıca, antimikrobiyal, sitotoksik biyolojik aktiviteler ve ilaç taşıma ve ilaç sentezi uygulamaları alanlarında da geniş çapta incelenmişlerdir [122, 123].

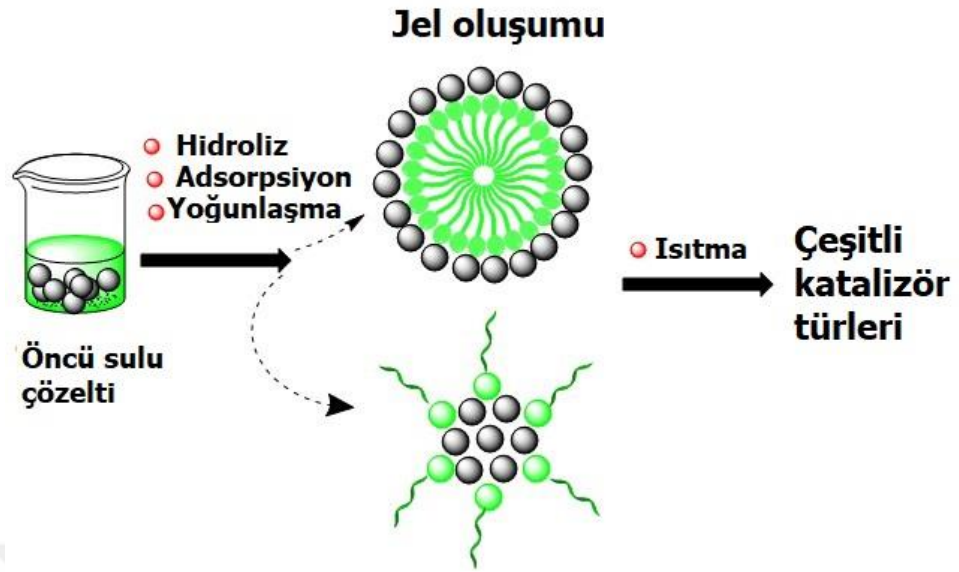
2.8. YÜZEY AKTİF MADDELERLE DESTEKLENMİŞ FOTOKATALİZÖR SENTEZ YÖNTEMLERİ

Yüzey aktif maddelerin yardımıyla fotokatalizör sentezi genellikle iki aşamadan oluşur: hidroliz ve polimerizasyon. İlk aşamada, öncü çözelti hidrolize uğrar ve sol oluşumu için zemin hazırlar. İkinci aşamada, bir yüzey aktif madde molekülü, etkileşim kuvveti ile yönlendirilen başının adsorpsiyonu yoluyla hidrolize olmuş katı yüzeye bağlanır. Ardından, yüzey aktif madde, kuyuğundaki hidrofobik etkileşim aracılığıyla daha fazla adsorpsiyonu kolaylaştırır. Ortaya çıkan nanokompozit, kolloidal partikül veya sol olarak adlandırılır ve karşılıklı çekim ile birleşerek jel formunu oluşturur. Bu jel daha sonra, yüzey aktif maddeyi uzaklaştırmak ve

fotokatalizörün son şeklini vermek amacıyla ısı işlemi uygulanarak işleme tabi tutulur. Kristal büyümesi sırasında şekil evriminin her bir yüzün yüzey enerjisi tarafından yönetildiğini, kristalin yüksek yüzey enerjisine sahip yüzeylerde hızlı büyümeyi tercih ettiğini belirtmek önemlidir [73, 124].

2.8.1. Sol-Jel Sentez Yöntemi

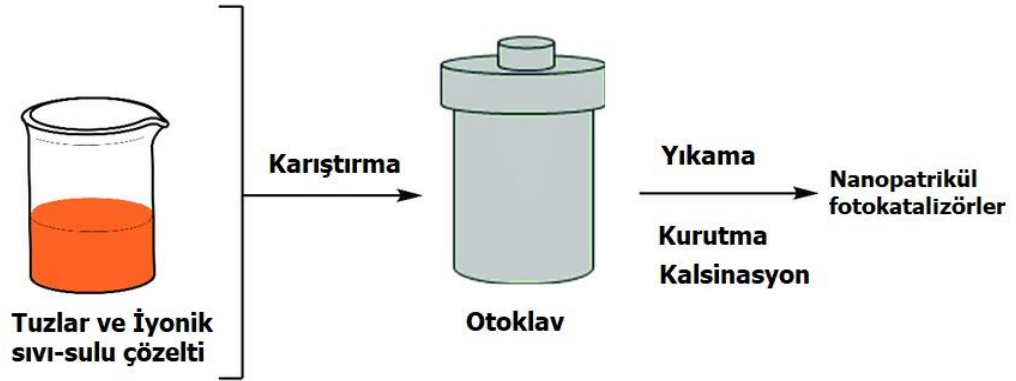
Yüksek stabilite, kısa daldırma süreleri, düşük reaksiyon sıcaklıkları ve yüksek ürün saflığı ile bilinen sol-jel tekniği, fotokatalizör sentezi için en umut verici yaklaşımlardan biri olarak kabul edilmektedir. Bu süreçle üretilen fotokatalizör parçacıkları genellikle dar, tekdüze bir dağılıma ve termal stabiliteye sahiptir. Sonuç olarak, sol-jel tekniği, gözenekli fotokatalizörlerin üretiminde büyük ilgi görmüştür. Bu yöntem, pellet, fiber, film ve blok gibi çok boyutlu fotokatalizörlerin kontrollü tasarımında etkili olmuştur [73, 124, 125]. Sol-jel süreci, inorganik polimerizasyona dayalı kimyasal reaksiyonları içerir ve üç farklı adımı kapsar: hidroliz, polimerizasyon ve jel kurutma. Süreci başlatmak için, genellikle alkoksitler, şelatlı alkoksitler veya metal tuzları gibi metal-organik bileşiklerden oluşan öncü moleküller bir çözeltilde hidrolize uğrar. Bu hidroliz sonucunda, sol olarak bilinen bir kolloidal partikül süspansiyonu oluşur. Daha sonra, jelasyon süreci ilerledikçe, önemli miktarda su içeren sol, daha az akışkan bir duruma dönüşerek, jel olarak bilinen açık bir iskelet yapı oluşturur. Son adımda, jel, yüzey aktif maddeyi uzaklaştırmak ve nihai fotokatalizörü elde etmek amacıyla kalsinasyona tabi tutulur [73]. Sürecin tamamı Şekil 2.12’de gösterilmektedir.



Şekil 2.12: Yüzey aktif madde destekli fotokatalizörlerin sol-jel sentez yöntemi.]

2.8.2. Hidrotermal Sentez Yöntemi

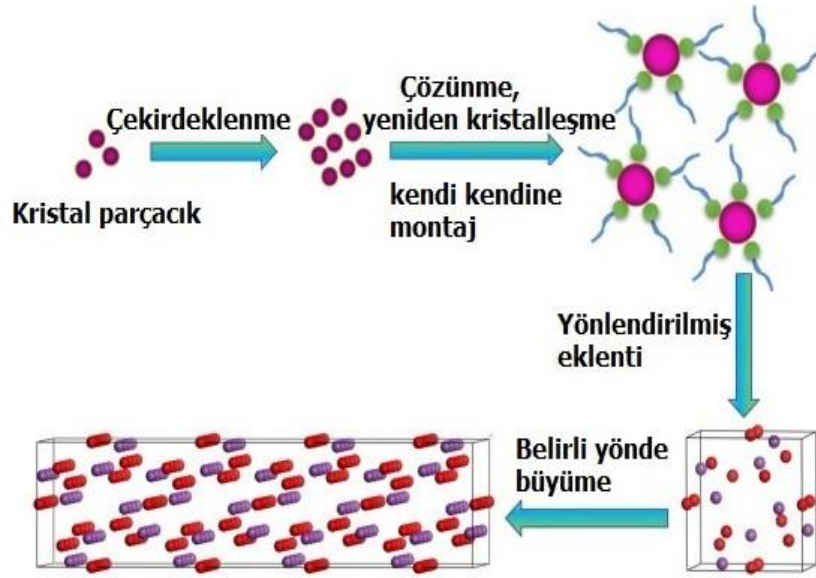
Fotokatalizörlerin oluşturulmasında yaygın olarak kullanılan sol-jel tekniği, pahalı öncüller ve çözücüler gerektirdiği için yüksek bir maliyet taşımaktadır. Bu nedenle, hidrotermal yöntem, alternatif bir sentez yaklaşımı olarak araştırılmıştır. Diğer kristal oluşum teknikleriyle karşılaştırıldığında, hidrotermal yöntemle üretilen fotokatalizörler iyi gelişmiş taneler, küçük partikül boyutu, homojen dağılım ve ucuz hammaddeler gibi çeşitli avantajlar sunmaktadır. Ayrıca, yüksek kristalinlik ve morfolojiyi kontrol edebilme gibi benzersiz avantajları da bulunmaktadır. Hidrotermal yöntem, nanotel, nanokemer, nanotüp gibi 1 boyutlu fotokatalizörler ve içi boş yapılar ya da ince filmler gibi çok boyutlu fotokatalizörlerin kontrollü tasarımında başarıyla uygulanmıştır. Genellikle, hidrotermal yöntem suyu çözücü olarak kullanır ve bu, örneğin başlangıçta çözülmesi ve yeniden kristalleşmesini gerektirir. Örnek bir çözelti ile birleştirilir ve reaksiyon belirli bir sıcaklıkta devam eder. Bu süreç boyunca, yüzey aktif maddelerin varlığı örneklerin ince partiküller halinde kendi kendine birleşmesine neden olur. Kristal taneleri olgunlaştıkça, son ürünler nihai morfolojileriyle üretilir [73, 126]. Hidrotermal yöntemi Şekil 2.13'te gösterilmiştir.



Şekil 2.13: Hidrotermal sentez yöntemi

2.8.3. Solvothermal Sentez Yöntemi

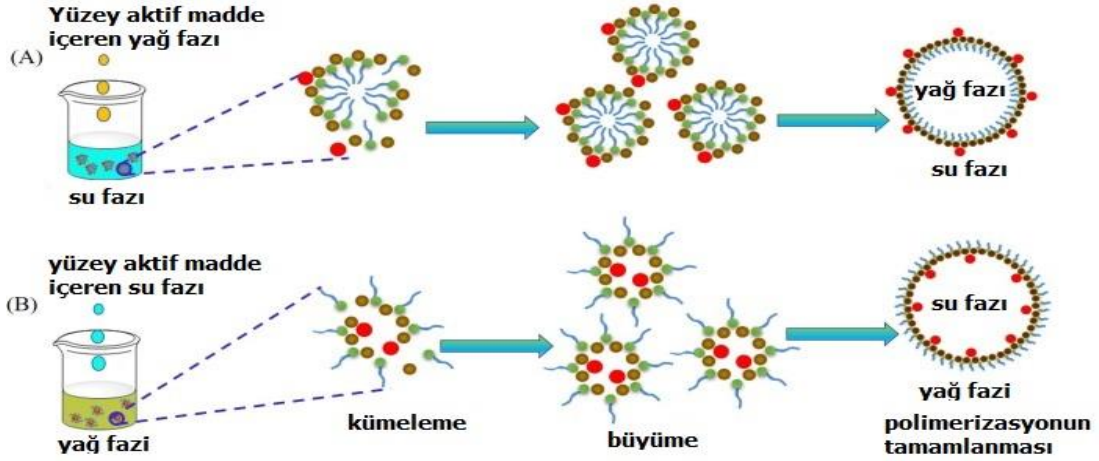
Solvothermal sentez, kapalı bir sistemde daha yüksek sıcaklık ve basınç kullanarak kimyasal bir reaksiyonu veya öncü maddelerin ayrışmasını uyarak, istenen ürünün doğrudan öncül maddelerin çözeltisinden oluşmasını sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntemde organik veya su dışı bir çözücü kullanılır ve karışım belirli bir sıcaklıkta reaksiyona girer. Hidrotermal yöntem genellikle suya duyarlı olmayan oksit fotokatalizörlerin veya kükürt içeren bileşiklerin sentezinde kullanılır. Ancak, hidrotermal yöntem suya duyarlı bileşikler, örneğin III–V yarı iletkenler, karbürler, florürler ve diğer fotokatalizörler için uygun değildir. Buna karşılık, solvothermal yöntem yarı iletken partiküllerin boyutunu, dağılımını, morfolojisini ve kristalinliğini düzenleme avantajı sunar. Solvothermal yöntem, su dışı bir çözücü kullanarak, çözücü bazlı hammaddelerin spektrumunu genişletir. Önemli bir şekilde, solvothermal yöntemin fotokatalizörleri hazırlamadaki yöntemi, sol-jel ve hidrotermal yöntemlerden farklıdır. Temelde dört aşamadan oluşur: çekirdeklenme, çözülme, yeniden kristalleşme ve büyüme [73, 127]. Şekil 2.14'te Solvothermal yöntemle yüzey aktif madde destekli fotokatalizörlerin olası hazırlanma süreci.



Şekil 2.14: Solvotermal yöntemi hazırlanma süreci.]

2.8.4. Emülsiyon Sentez Yöntemi

Emülsiyon polimerizasyonu, bir monomerin, bir emülgatör ve mekanik karıştırma ile su içinde dağıtılarak bir emülsiyon oluşturulduğu bir tekniktir. Monomerin polimerizasyonunu başlatmak için bir başlatıcı eklenir. Bu yöntem, hızlı polimerizasyon hızı, yüksek reaksiyon dönüşüm oranı, düşük viskozite, kararlı dispersiyon sistemi ve kolay kontrol edilebilirliği ile karakterize edilir. Ancak, emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen polimerin ayrılması ve çökeltilmesi karmaşıktır ve bir dağıtıcı ya da koagülan eklenmesi genellikle üründe birçok kalıntı kirlilik bırakır. Geleneksel emülsiyon polimerizasyonunun yanı sıra ters emülsiyon polimerizasyonu, sabunsuz emülsiyon polimerizasyonu, mikroemülsiyon polimerizasyonu ve dispersiyon polimerizasyonu gibi çeşitli varyasyonlar da bulunmaktadır[73]. Düzenli emülsiyon polimerizasyonu, su içinde çözünen bir monomerle oluşturulan ve yağda çözünen bir yüzey aktif madde etkisiyle organik bir faz içeren yağ-su emülsiyonu oluşturulmasını içerir. Buna karşılık, ters emülsiyon polimerizasyonu su-yağ emülsiyonu oluşturur. Emülsiyon türlerindeki farklılıklara rağmen, her iki yöntemde de benzer bir reaksiyon mekanizması izlenir. Polimerizasyon süreci dört aşamaya ayrılabilir: dispersiyon, agregasyon, büyüme ve polimerizasyonun tamamlanması [128]. Şekil 2.15'te emülsiyon polimerizasyon işleminin olası sentez süreci aşağıda gösterilmiştir.



[Şekil 2.15: Yüzey aktif madde destekli fotokatalizörlerin emülsiyon ile hazırlanma süreci.]

2.8.5. Sonokimyasal Sentez Yöntemi

Sonokimya, kimyasal reaksiyonları ultrasonik titreşimler kullanarak hızlandıran bir tekniktir. Sonokimyasal reaksiyon, esas olarak, bir sıvı içindeki boş baloncukların oluşumu, titreşimi, genişlemesi, büzülmesi ve patlamasını içeren sonik kavitasyon yoluyla başlatılır. Bu yaklaşım, normal koşullarda yeni nano boyutlu malzemeler üretmek için sentetik kimyada önemli bir araç haline gelmiştir [73]. Sonokimyasal yöntem, sol-jel, hidrotermal ve solvotermal gibi diğer yöntemlere göre çeşitli avantajlar sunar. Ana avantajlarından biri, yüksek sıcaklıklara gerek duyulmaksızın düşük reaksiyon sıcaklığında çalışabilmesidir. Sıcak nokta teorisi, baloncuklar patladığında yerel sıcak noktaların 5000 K'den yüksek sıcaklıklara ulaşabileceğini öne sürer. Bu aşırı koşullar, geniş bir malzeme yelpazesini sentezlemek için kullanılabilir. Sonokimyasal yöntemin mekanizması oldukça karmaşıktır. Ultrasonik dalgaların suyu hidroksil radikalleri ve hidrojen atomlarına ayırdığı ve bunların da bir dizi kimyasal reaksiyonu başlattığı yaygın olarak kabul edilmektedir [73, 129].

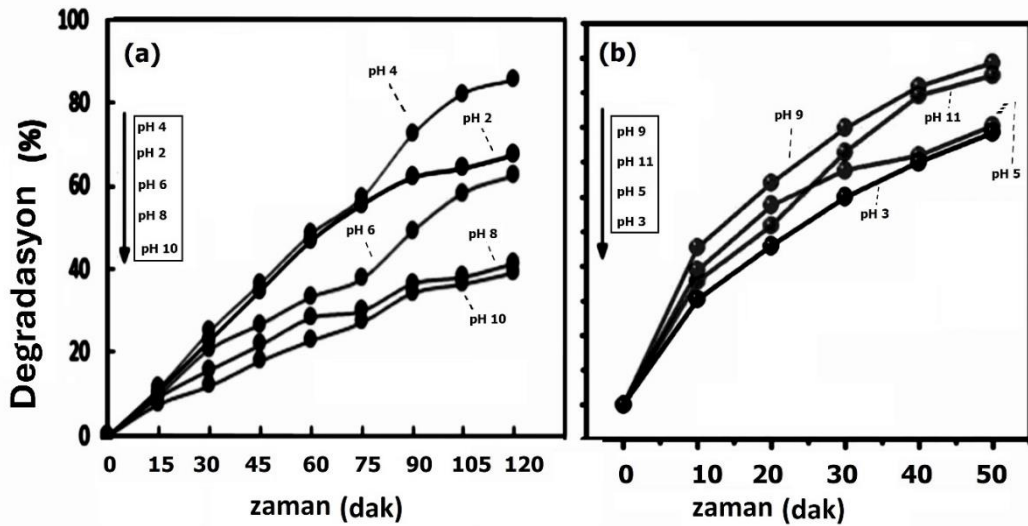
2.9. BOYALARIN FOTODEGRADASYONUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Boya konsantrasyonu, çözelti pH'ı, katalizör miktarı, ışık yoğunluğu ve ara türlerin varlığı gibi çeşitli faktörler, boyaların fotokatalitik bozunma sürecinin etkinliğini etkiler. Aşağıdaki bölümlerde bu parametrelerin boya bozunmasının verimliliğini nasıl etkilediği incelenecektir.

2.9.1. pH'nin Etkisi

Fotodegradasyon performansı, boya çözeltisinin pH seviyesi tarafından önemli ölçüde etkilenmektedir. Bunun nedeni, degradasyon süreci boyunca katalizör, boya molekülleri ve Reaktif Oksijen Türleri (ROS'ler) arasındaki elektrostatik etkileşimler üzerindeki pH etkisidir [42]. Örneğin, araştırmalar, asidik pH koşullarının, alkali koşullara kıyasla boya fotodegradasyonunu daha fazla artırabildiğini ortaya koymuştur. Bu artış, düşük pH değerlerinde boya moleküllerinin fotokatalizör yüzeyine artan adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Öte yandan, bazı çalışmalar boya degradasyonunun daha yüksek pH seviyelerinde daha kapsamlı olabileceğini öne sürmektedir. pH'ya bağlı fotodegradasyon davranışı, bromofenol mavisi ve violet-3B boyası gibi farklı boya sistemlerinde gözlemlenmiştir [43].

Adeel ve diğ., Co-ZnO katalizli metil oranj fotodegradasyonuna pH'nin etkisini ayrıntılı olarak incelemiş ve Şekil 4a'da gösterildiği gibi, katalitik verimin zirve noktasının pH 4 seviyesinde gözlemlendiğini rapor etmişlerdir [44]. Ayrıca, Prabakaran ve Pillay, Şekil 2.16'da gösterildiği üzere, metilen mavisi boyasının N-doplu ZnO katalizli fotodegradasyonu için en uygun pH seviyesini pH 9 olarak belgelediler [45].



Şekil 2.16: Effect of pH on photocatalytic degradation of dyes: (a) methyl orange/CoZnO. (d) methylene blue/N-doped-ZnO.]

2.9.2. Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Fotodegradasyonun etkisi, bir çözeltideki veya bir yüzeye yapışmış organik boya ya da pigment miktarı tarafından önemli ölçüde belirlenir. Yüzeylere tutturulmuş boyalar söz konusu olduğunda, boya konsantrasyonu, boya moleküllerinin agregasyon davranışıyla yakından ilişkilidir. Boya konsantrasyonu arttıkça, boya agregatlarının ortalama boyutunda orantılı bir

artış olur ve bu da fotobozulmaya katkıda bulunan çevresel faktörlere maruz kalan nispi yüzey alanını azaltır. Sonuç olarak, boya konsantrasyonundaki artış, agregasyonun artmasıyla ilişkilidir ve bu durum fotobozulma hızlarının yavaşlamasına yol açar. Bu olgu, kâğıt, tekstil ve çeşitli sentetik yüzeyler gibi malzemelere uygulanan organik renklendiricileri inceleyen çok sayıda çalışma ile doğrulanmıştır [130].

Adeel ve diğ., başlangıç metil oranj konsantrasyonundaki artışla birlikte Co–ZnO katalizli metil oranj fotodegradasyonunun performansında bir azalma gözlemlemişlerdir. Boya konsantrasyonunun artmasıyla, fotokatalizör üzerindeki aktif bölgelerin boya moleküllerine oranı azalmaktadır. Boya konsantrasyonundaki artış, OH radikalleri ile boya molekülleri arasındaki oranı da düşürmektedir. Boya konsantrasyonunun artması, ışığın fotokatalizör yüzeyine nüfuz etmesi yerine boya tarafından emilmesine yol açmaktadır [131].

Heterojen fotokatalitik sistemlerde, boyanın başlangıç konsantrasyonu fotodegradasyon mekanizmasını etkileyen önemli bir rol oynar. Araştırmalar, boya konsantrasyonundaki artışın fotodegradasyon verimliliklerinde azalmaya ve reaksiyon hızlarında düşüşe yol açtığını göstermektedir. Bu gözlem, çeşitli organik boya sınıfları ve farklı katalizörlerle yapılan deneylerde doğrulanmış olup, yukarıda belirtilen iddiayı destekleyen önemli kanıtlar sunmaktadır. Bu olgunun arkasındaki gerekçe, fotokatalitik yüzeyde hidroksil radikallerinin oluşumuyla ilişkili hız sınırlayıcı adımdır. Özellikle, sabit bir ışınım yoğunluğu korunurken başlangıç boya konsantrasyonu arttığında, boya molekülleri tarafından ışığın emilmesi nedeniyle daha az foton katalizör yüzeyine ulaşır. Sonuç olarak, katalizör tarafından üretilen reaktif radikal sayısında bir azalma meydana gelir ve bu da fotodegradasyon hızlarının yavaşlamasına neden olur [130].

2.9.3. Katalizörün Etkisi

Katalizörlerin eklenmesi, fotodegradasyon hızını artırır ve bu süreç, kullanılan katalizörün türü ve miktarı tarafından önemli ölçüde etkilenir. Fotokatalizörün varlığı, katalizörün bant aralığını aşan enerjiye sahip ışığa maruz kaldığında, yüzeyinde reaktif radikal türlerinin üretilmesiyle fotodegradasyon hızını hızlandırır. Işınım altında, elektronlar iletim bandına uyarılarak fotokatalizörün valans bandında pozitif delikler (h^+) oluşturur. Bunun sonucunda adsorbe edilmiş oksijen ve su molekülleri sırasıyla oldukça reaktif süperoksit iyonlarına ve hidroksil radikallerine dönüştürülür. Bu reaktif türler, adsorbe edilen organik boyalarla etkileşime girer ve sonunda onların ayrışmasını kolaylaştırır. Fotokataliz reaksiyonunun hızını ve etkinliğini etkileyen bir diğer parametre, fotokatalizör miktarıdır.

Beklenildiği üzere, katalizör miktarındaki artış, boya moleküllerinin adsorpsiyonu için ek aktif bölgeler sağlayarak, fotodegradasyon verimliliğini ve reaksiyon hızlarını artırır. İlk reaksiyon hızlarının katalizör miktarıyla orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir [130, 132].

Bununla birlikte, kritik bir eşik seviyesinin ötesinde, fotodegradasyon reaksiyonunun hem hızı hem de verimliliği ya sabitlenir ya da azalma gösterir. Heterojen fotokataliz bağlamında, bu fenomen, süspansiyonun bulanıklığının artmasıyla açıklanabilir; bu durum, fotokatalizör yüzeyi tarafından ışık Emilimini sınırlayan daha yaygın ışık saçılma olaylarına yol açar. Ayrıca, Herrmann, optimum fotokatalizör yüklemesinin başlangıçtaki çözücü konsantrasyonuna bağlı olduğunu vurgulamıştır. Sonuç olarak, başlangıç boya konsantrasyonu ne kadar yüksekse, verimli fotodegradasyon için gerekli olan optimum fotokatalizör miktarı da o kadar büyük olur. Bu nedenle, yalnızca etkili fotodegradasyonu sağlamakla kalmayıp aynı zamanda gereksiz katalizör kullanımını da önlemek için optimum bir fotokatalizör miktarının varlığı zorunludur [130].

2.9.4. Işınım Kaynağının Etkisi

Fotokataliz yoluyla boya degradasyonunun verimliliği, ışık ışıınımı tarafından sağlanan enerji tarafından büyük ölçüde etkilenir. Bu enerji, fotokatalizörlerin valans ve iletim bantlarında pozitif delikler ve elektronlar oluşturulmasına yol açar. Bu pozitif delikler ve elektronlar yalnızca ışıınım enerjisi, fotokatalizörün bant aralığı enerjisine eşit veya ondan büyükse üretilir. Işıının yoğunluğu, fotokatalitik performansta kritik bir faktördür. Muruganandham ve Swaminathan, reaktif sarı boya fotodegradasyonunda ışık yoğunluğunun etkisini incelemişlerdir. Bulguları, ışık yoğunluğunun 16W'tan 62W'a artırılmasının, aynı deney koşullarında boya degradasyonunda %33'lük bir artışa yol açtığını göstermiştir [45, 130].

Işık yoğunluğunun artırılması, ışığın fotokatalizör yüzeyine nüfuz etmesini ve erişimini artırarak yük taşıyıcılarının üretimini yükseltir. Benzer bir çalışmada, Bhati ve ekibi, Hızlı Yeşil boyasının fotodegradasyonunda ışık yoğunluğunun etkisini incelemişlerdir. Işık yoğunluğunun 10 mW/cm²'den 70 mW/cm²'ye çıkarılmasıyla reaksiyon hızının iki katına çıktığını gözlemlemişlerdir. Laouedj ve Ahmed, ışık yoğunluğu 80 J/cm²'ye kadar bir artış gözlemlerken, 90 J/cm²'de reaksiyon hızında bir azalma tespit etmişlerdir. Bu yüksek ışık yoğunluklarında reaksiyon hızındaki azalma, sıcaklık artışına bağlı termal etkiye atfedilmiştir [45].

2.10. FOTOKATALİTİK DEGRADASYON KİNETİĞİ

Eley-Rideal (E-R) mekanizması, Langmuir-Hinshelwood ve Mars van Krevelen mekanizmalarıyla birlikte heterojen katalitik reaksiyonlarda yer alan üç ana süreçten biridir. Oksijen varlığında fotokatalitik boya degradasyon kinetiğini anlamak için bir çerçeve sunar. E-R mekanizmasına göre, yüzey katalizli bir reaksiyon iki aşamada gerçekleşir. İlk olarak, gaz haldeki reaktif oksijen, katalizörün yüzeyine adsorbe edilir. Ardından bu oksijen, sıvı fazdaki bir reaktifle, bu durumda boya ile reaksiyona girer. Adsorbe edilen oksijen, katalizörün ısınımı nedeniyle iletim bandında üretilen elektronları yakalayarak süperoksit anyonlarının (O_2^-) oluşumuna neden olur. Bu süperoksit anyonları, protonlanma yoluyla OH radikallerine dönüştürülür. Aynı zamanda, valans bandındaki pozitif delikler de su ile reaksiyona girerek OH radikalleri üretir. Bu OH radikalleri, boyaların mineralizasyonunda kritik bir rol oynar [133, 134]. Eley-Rideal mekanizması için hız denklemi şu şekilde ifade edilebilir:

$$-\left[\frac{dC}{dt}\right] = kC\theta_{O_2} \quad (2.11)$$

Burada C, boya konsantrasyonunu; θ_{O_2} , yüzeydeki oksijen konsantrasyonunu ve k, reaksiyon hız sabitini temsil eder. Oksijen akışı sabit tutulduğunda, reaksiyon hızı artık oksijene bağlı olmaz.

Denklem (11), integral formunda şu şekilde ifade edilebilir:

$$\ln \left[\frac{C_o}{C_t} \right] = kt \quad (2.12)$$

C_o ve C_t sırasıyla başlangıç zamanı (zaman sıfır) ve belirli bir t anındaki boya konsantrasyonunu temsil eder. $\ln(C_o/C_t)$ 'yi zaman t'ye karşı grafiğe döktüğünüzde, doğrusal bir grafik elde edilir. Bu çizginin eğimi, su bazlı ortamda boyaların fotokatalitik degradasyonuna ilişkin görünen hız sabitine karşılık gelir [45].

2.11. FOTOKATALİZ ZORLUKLARI

Son on yıllarda boya ile kirlenmiş atık suların fotokatalitik arıtımı üzerine yapılan kapsamlı araştırmalara rağmen, bu uygulamaların pratikte karşılaştığı çeşitli zorluklar ve sınırlamalar aşağıda belirtilmiştir.

Fotokatalitik degradasyon süreci, fotokatalizörün enerji bantlarında ışığa maruz kaldığında elektron ve deliklerin oluşumunu içerir. Bu delikler ve elektronlar, indirgenler ve yükseltgenlerle etkileşime girerek radikaller oluşturur ve bu radikaller kirleticilerle reaksiyona girerek CO_2 , H_2O ve diğer küçük inorganik moleküller üretir. Elektron ve deliklerin oluşumu

degradasyon süreci için kritik olup, bunların heteroeklem boyunca ayrılması ve taşınması için çeşitli mekanizmalar önerilmiştir. Elektron spin rezonansı ve radikal yakalama testleri gibi dolaylı yöntemler, degradasyon mekanizmalarını araştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır [45]. Yük göç yollarını doğrulamak ve katalizör yüzey bölgelerini belirlemek için doğrudan bir yöntem geliştirilmesi, degradasyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılması ve fotokatalitik uygulamaların iyileştirilmesi açısından gereklidir.

“Fotokatalitik degradasyon mekanizması” bölümünde, ışık enerjisinin kirleticilerdeki elektronları katalizörün bant aralığına eşit veya onu aşan bir enerjiyle uyararak valans bandından iletim bandına taşınmalarını sağladığı tartışılmaktadır. Özellikle kompozitlerde fotokatalizörün bant aralığı enerjisinin belirlenmesi zor olduğundan, doğru ışık kaynağını seçmek güç olabilir. Uyum eksikliği, zayıf fotokatalitik aktivite, enerji israfı ve gereksiz arıtma maliyetleriyle sonuçlanabilir.

Ayrıca, organik kirleticilerin fotokatalitik degradasyonunda elektronların ve pozitif deliklerin etkisi, bunların oluşumu ve rekombinasyonu tarafından etkilenir. Rekombinasyon hızını değerlendirmek için yaygın bir yöntem olan fotoluminesans analizi, fotokatalizörün yaydığı ışık yoğunluğu ile ilişkilidir. Işınım, elektronların fotokatalizör bantları içinde hareket etmesiyle meydana gelir; ancak kuantum noktaları veya grafen oksit gibi bileşenler nedeniyle ışığın emilmesi veya saçılması durumunda, yayılan ışınım rekombinasyon hızını doğru şekilde yansıtmayabilir. Bu hızı ölçmek için radikal yakalama ve açık devre potansiyometrisi gibi teknikler de kullanılmaktadır [135]. Ancak bu yöntemler tam olarak doğru bilgi sağlamadığından, daha hassas tahmin yöntemlerine ihtiyaç vardır.

Buna ek olarak, organik kirleticilerin fotokatalitik degradasyonunun nihai ürünleri ideal olarak su, karbondioksit ve diğer küçük inorganik moleküller olmalıdır. Büyük ve karmaşık yapılara sahip organik boyalar, degradasyon sürecinde çok sayıda küçük ara ürünün oluşumuna yol açabilir. Ara ürünlerin oluşumu genellikle fotokatalitik arıtım sırasında izlenmemekte olup, bu ara ürünler orijinal boyalardan daha zararlı olabilir. Örneğin, fotokatalitik fenol degradasyonunda bir yan ürün olarak katekol rastlanmıştır ve bu maddenin hayvanlar için fenolden daha toksik olduğu bulunmuştur [136]. Bu nedenle, fotokatalitik arıtım sırasında üretilen ara ürünlerin niteliği ve kaderi hakkında kapsamlı araştırmalar yapılması gerekmektedir.

Son olarak, katalizörlerin reaksiyon karışımından geri kazanılması önemli bir zorluktur. Bu sorun, manyetik olarak ayrılabilen yarı iletken fotokatalizörlerin kullanılmasıyla aşılabılır, bu sayede güçlü bir mıknatıs ile kolayca geri kazanım sağlanır. ZnO ve TiO₂ gibi yarı

iletkenlerin Fe veya demir oksitlerle katkılanması üzerine yapılan araştırmalar son dönemde ilgi görmektedir. Fe_2O_3 ve FeOOH gibi demir oksitler, görünür ışığı absorbe ederek görünür ışıkla çalışan fotokatalizörlerin geliştirilmesine olanak tanır. Fe_2O_3 fotokatalitik uygulamalar için ideal değildir çünkü fotokorozyona uğrar. FeOx , korozyona dayanıklı fotokatalizörler için incelenmiş olup, kirletici degradasyonunda umut verici sonuçlar göstermiştir. FeOx ve ferrit bazlı manyetik fotokatalizörlerin kirletici degradasyonunu artırmaya yönelik çalışmalar rapor edilmiştir. Ayrıca, $\text{Ag-TiO}_2\text{-FeOx}$, güneş ışığı altında bakterilerin inaktivasyonu için kullanılmış olup, katalizördeki Ag ve Fe arasındaki sinerjik etkiye bağlanmıştır [45].

2.12. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Atıksulardan boya kalıntılarının fotokatalitik süreçler yoluyla uzaklaştırılmasına ilişkin son çalışmalar önemli bulgular ortaya koymuş ve çeşitli zorlukları vurgulamıştır. Bu çalışmalar, fotokatalizin çevresel faydaları ve yüksek verim potansiyeli nedeniyle boya kirleticilerini parçalamada etkili olduğunu göstermektedir. Ancak, fotokatalizör malzemelerinin optimizasyonu, reaksiyon koşulları ve operasyonel parametreler ile ilgili sorunlar da dahil olmak üzere bazı zorluklar devam etmektedir. Bu süreçlere ilişkin temel sonuçlar ve karşılaşılan zorluklar, Tablo 2.7'de sistematik olarak özetlenmiş olup, bu alandaki ilerlemeler ve devam eden zorluklar hakkında kapsamlı bir genel bakış sunmaktadır.

Tablo 2.7: Fotodegradasyon prosesleri kullanılarak atık sulardaki boya kalıntılarının giderilmesi üzerine yapılan son çalışmalar.

Başarılar ve Sorunlar	Kaynak
Chanu ve diğ. (2022) tarafından yapılan bir çalışmada, ZnO ve Mn/ZnO fotokatalizörleri ıslak kimyasal birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Metilen mavisi boyasının fotokatalitik bozunması ultraviyole (UV) ışık altında gerçekleştirilmiştir. Katalizör konsantrasyonu 0.30 g/L, başlangıç boya konsantrasyonu ise 10 ppm olarak korunmuştur. Bozunma işlemi, pH 10'daki optimal koşullar altında 120 dakika içinde %99 verimle tamamlanmış ve bu durum, fotokatalizörün alkalın koşullarda boya giderimindeki etkinliğini göstermiştir.	[137]
Parvin Gharbani, Ali Mehrizad ve Seyyed Amir Mosavi (2022) tarafından yapılan bir çalışmada, Metilen Mavisinin (MB) fotokatalitik bozunumu kadmiyum selenid (CdSe) nanoparçacıkları kullanılarak incelenmiştir. Nanoparçacıklar termal işlem yöntemiyle sentezlenmiş ve görünür ışık altında ışınlanmıştır. Bozunma sürecinin optimizasyonu Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve pH 8, MB konsantrasyonu 20 mg/L, CdSe dozu 0.02 g/50 mL ve 20 dakikalık ışınlama süresi altında %92.80'lik bir bozunma verimliliği elde edilmiştir. Kullanılan ışık kaynağı tungsten-halogen lambadır. Ayrıca, bozunmanın 0.038 dk ⁻¹ hız sabiti ile yalancı birinci dereceden kinetiğe uyduğu doğrulanmıştır.	[138]
Iqbal Ahmad ve diğ. (2022) tarafından yapılan çalışmada, ZnO ve Ni katkılı ZnO fotokatalizörler ıslak kimyasal bir yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin fotokatalitik aktivitesi, metilen mavisinin (MB) görünür ışık altında bozunması için değerlendirilmiştir. Bozunma süreci 60 dakika boyunca izlenmiştir. Nikel katkısının, bant aralığındaki artış ve yük ayrılması özellikleri sayesinde, katkısız ZnO 'ya kıyasla fotokatalitik verimliliği önemli ölçüde artırdığı gözlenmiştir.	[139]

Tablo 2.7 (devam):

Mishra ve diğ. (2022) tarafından yapılan çalışmada, monometalik ve bimetalik Bi-Fe katkılı TiO ₂ katalizörlerinin kullanımıyla metilen mavisi (MB) fotokatalitik bozunması incelenmiştir. Katalizörler ıslak emprenye yöntemi ile sentezlenmiş ve UV ışığı altında fotokatalitik performansları test edilmiştir. Çalışmada %1 Bi/TiO ₂ (w/w) ile 50 ppm MB çözeltisinin 120 dakika içinde %80 oranında bozunma sağlandığı tespit edilmiştir.	[140]
Chahar ve diğ. (2023) tarafından yapılan bir çalışmada, magnezyum katkılı kobalt-çinko nanoferritlerin kullanıldığı metilen mavisi boyasının fotokatalitik bozunması incelenmiştir. Malzemeler, sitrat öncül yöntemi ile sentezlenmiş ve çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Fotokatalitik bozunma işlemi, 300 W tungsten lamba kullanılarak bir saat boyunca görünür ışık altında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, magnezyum iyon konsantrasyonu $x = 1.0$ olduğunda metilen mavisinin neredeyse tamamen bozunduğu ve maksimum verimin elde edildiği tespit edilmiştir.	[141]
Kulis-Kapuscinska ve diğ. (2023) tarafından yürütülen çalışmada, metilen mavisi (MB) boyasının fotokatalitik bozunması, nanoyapılı ZnO ince filmler kullanılarak incelenmiştir. Yöntem, ZnO filmlerinin Si substratlar üzerine doğru akım reaktif magnetron püskürtme ile biriktirilmesini ve ardından bozunma sürecini başlatmak için beş UV lambası (365 nm) kullanılarak UV ışınlamasını içermektedir. Deneyler 540 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, dört döngüden sonra bozunma hızının %50 oranında azaldığını ve ZnO filmlerinin yeniden kullanılabilirliğini ortaya koymuştur.	[142]
Negash ve diğ. (2023) tarafından yapılan çalışmada, çevre dostu sentezlenmiş nanokompozitler (rGO@ZnO) geliştirilmiş ve metilen mavisi (MB) boyasının fotokatalitik bozunumu için kullanılmıştır. Yazarlar, indirgeme ve stabilize edici ajan olarak <i>Croton macrostachyus</i> yaprak özütünü kullanarak elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemi ile yeşil sentez yöntemini birleştirmişlerdir. Fotokatalitik deneyler doğrudan güneş ışığı altında gerçekleştirilmiş ve MB boyasının bozunumu 20 mg katalizör yükü ile 100 dakikalık ışınlama süresi sonunda %99'a ulaşmıştır.	[143]
Modi ve diğ. (2023) tarafından yazılan makalede, tungsten ve antimon ile katkılanmış çinko oksit nanopartiküllerinin kullanılarak metilen mavisi boyasının fotokatalitik bozunması araştırılmıştır. Çalışmada, sonokimyasal destekli çöktürme yöntemi kullanılarak tungsten ve antimon ile katkılanmış çinko oksit nanopartikülleri sentezlenmiştir. Fotokatalitik bozunma deneyleri, ultraviyole (UV) ışık ve güneş ışığı altında gerçekleştirilmiş ve bu nanopartiküllerin etkinliği değerlendirilmiştir. Bozunma deneyleri, 6W UV A lambası ve güneş ışığı kullanılarak 15 dakikalık bir ışınlama süresi boyunca gerçekleştirilmiştir.	[144]
Kalaycıoğlu ve diğ. (2023) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, sulu çözeltiden metilen mavisi boyasının fotokatalitik bozunması, seriyum oksit nanoparçacıkları (CeO ₂ -NPs), grafen oksit (GO) ve poliakrilamid (PAM) kompoziti kullanılarak incelenmiştir. Kompozit malzeme, serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Bozunma işlemi UV-A ışığı altında gerçekleştirilmiş ve 90 dakika içinde boyanın %90'ının bozunduğu gözlemlenmiştir.	[145]
Ahmad ve diğ. (2023) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, Bi ₂ O ₃ /MoSe ₂ karışık nanokompozit kullanılarak metilen mavisinin fotokatalitik bozunumu incelenmiştir. Hidrotermal bir yöntemle sentezlenen bu nanokompozit, görünür ışık altında 300 W gücündeki Xenon lambası ile 460 nm dalga boyunda ışınlanmıştır. Sonuçlar, metilen mavisinin %96,5'inin 80 dakikalık ışık maruziyeti sonrası bozunduğunu göstermiştir.	[146]
Malekkiani ve diğ. (2022) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, yeni bir MWCNTs/ZnO/Chitosan nanokompoziti sentezlenmiş ve UV ışık ışınlaması altında metilen mavisi (MB) fotokatalitik bozunumu için test edilmiştir. Sentezde sol-jel yöntemi kullanılmış ve MB'nin bozunumu, sadece 20 dakika UV ışınlamasından sonra dikkat çekici bir şekilde %98,76 oranında gerçekleşmiştir.	[147]
Ashok Kumar ve diğ. (2022) tarafından yapılan çalışmada, <i>Camellia sinensis</i> (çay yaprakları) ekstraktı indirgeme ajanı olarak kullanılarak magnezyum oksit nanoparçacıklarının yeşil sentezi yöntemi uygulanmıştır. Sentezlenen nanoparçacıklar, metilen mavisi (MB) boyasının bozunması için kullanılmıştır. Fotokatalitik deneyler, UV ışığı altında bir çamur tipi kesikli reaktörde gerçekleştirilmiş, 120 dakika sonunda %97'lik bir bozunma verimliliği elde edilmiştir.	[148]
Fan Yang ve diğ. (2023) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, BiVO ₄ /BiPO ₄ /rGO fotokatalizörleri hidrotermal yöntemler kullanılarak hazırlanmış ve metilen mavisinin fotokatalitik bozunumu incelenmiştir. Görünür ışık altında gerçekleştirilen fotokatalitik bozunma, 100 dakikalık bir süre boyunca gerçekleştirilmiş ve pH 9'da %94,4 gibi önemli bir bozunma oranı elde edilmiştir. Işınlama kaynağı olarak 250 W Xe lambası kullanılmıştır.	[149]

Tablo 2.7 (devam):

Nasri ve diğ. (2022) tarafından yürütülen çalışmada, MXene yüklü g-C ₃ N ₄ fotokatalizörleri ıslak emprenye yöntemi ile sentezlenmiş ve metilen mavisi boyası üzerindeki fotokatalitik aktivitesi test edilmiştir. Bozunma süresi 180 dakika olarak belirlenmiştir. Bu deneyde ışık kaynağı olarak 500 W gücünde halojen lamba kullanılmıştır ve görünür ışık sağlanmıştır. En yüksek metilen mavisi bozunma verimliliğini gösteren optimal fotokatalizör, %1 MXene yüklemeye sahip olan fotokatalizör olarak bulunmuştur.	[150]
Ping Rong ve diğ. (2022) tarafından yürütülen çalışmada, Cu ile katkılanmış ZnO nanoklusterleri, grafen kaplı polietilen tereftalat (GPET) substratı üzerinde hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Bu fotokatalizör, ultraviyole (UV) ışınlama altında metilen mavisinin (MB) bozunma verimliliği açısından değerlendirilmiştir. Deney, 7 saatlik bir süre zarfında %83,6 bozunma verimliliği göstermiş ve saf ZnO/GPET katalizöründen önemli ölçüde daha iyi performans sergilemiştir.	[151]
Pal ve diğ. (2024) tarafından yürütülen bir çalışmada, tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT), çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ve grafen (Gr) ile süslenmiş nanoyapılı C-TiO ₂ kompozitleri hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Metilen mavisi (MB) ve siprofloksasin (CPF) maddelerinin bozunması, güneş ışınımı (~105 Lümen) altında test edilmiştir. Çalışmada, güneş ışığına maruz bırakıldığında MB boyasının neredeyse tamamen (%98.86) 120 dakika içinde giderildiği ve TiO ₂ -SWCNT nanokompozitinin en yüksek verimi gösterdiği bulunmuştur.	[152]
Krobthong ve diğ. (2023) tarafından yapılan çalışmada, ZnO nanoparçacıkları (NP'ler), metilen mavisinin fotokatalitik bozunmasını değerlendirmek amacıyla çöktürme ve yanma yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Fotokatalitik bozunma süresi, UV ışınlama ve güneş ışığı altında 30 dakika olarak belirlenmiş ve çöktürme yönteminin daha büyük kristal boyutları ve fotokatalitik performans açısından üstün olduğu gösterilmiştir.	[153]
Ramesh Vinayagam ve meslektaşları tarafından yürütülen çalışmada (2022), <i>Muntingia calabura</i> yaprak özütü kullanılarak yeşil sentez yöntemiyle zirkonya nanoparçacıkları (ZrO ₂ NP'ler) sentezlenmiştir. Metilen mavisi (MB) boyasının fotokatalitik bozunması, doğal güneş ışığı altında incelenmiştir. Bozunma süreci, 300 dakika (5 saat) içinde %89,11 verim göstermiştir.	[154]
2023 yılında, Muhammad Abdullah ve diğ., metilen mavisinin görünür ışık altında fotokatalitik bozunumu için CuO/CuS/MnO ₂ üçlü nanokompozitini hidrotermal yöntemle geliştirmişlerdir. Sentezlenen nanokompozit, 160 dakika içinde %98 bozunma verimliliği göstermiştir.	[155]
Hamed ve diğ. (2022) tarafından yürütülen çalışmada, çiçek benzeri rutil-faz TiO ₂ filmleri kullanılarak metilen mavisinin fotokatalitik bozunumu incelenmiştir. Bozunma işlemi için hidrotermal yöntemle sentezlenen bu filmler kullanılmıştır. Bozunma işlemi için kullanılan ışın kaynağı, 300-600 nm dalga boyları arasında ışık yayan 300 W gücünde bir ksenon lambasıdır. Bozunma 300 dakika boyunca gerçekleştirilmiş ve pH 12'ye ayarlandığında maksimum %60 bozunma elde edilmiştir.	[156]
Chanu ve diğ. (2022) tarafından yapılan bir çalışmada, ZnO ve Mn/ZnO fotokatalizörlerini sentezlemek için ıslak kimyasal birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Metilen mavisi boyasının fotokatalitik bozunumu, ısınım kaynağı olarak UV ışığı altında incelenmiştir. Deney, 0.30 g/L katalizör konsantrasyonu ve 10 ppm başlangıç boyası konsantrasyonu ile gerçekleştirilmiştir. 120 dakikalık maruziyetin ardından boyanın %99 oranında bozunduğu gözlemlenmiş ve Mn/ZnO fotokatalizörünün, katkısız ZnO'ya kıyasla yüksek verimliliği ortaya konmuştur.	[157]
Khaleel Al-hamoud ve diğ. tarafından gerçekleştirilen çalışmada (2022), <i>Pulicaria undulata</i> bitkisinin sulu özütü kullanılarak çevre dostu bir yöntemle titanyum dioksit (TiO ₂) nanoparçacıkları (NP'ler) sentezlenmiştir. Bu yöntemde, tek aşamalı bir sentez oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve organik boyalar olan metilen mavisi ve metil oranjin fotokatalitik bozunması UV-görünür ışık altında incelenmiştir. Fotokatalitik bozunma önemli ölçüde başarılı olmuş, 60-120 dakika içinde boyaların yaklaşık %95 oranında bozunması sağlanmıştır.	[158]
Ranjbari ve diğ. (2024) tarafından yürütülen çalışmada, oksijen boşlukları ile modifiye edilmiş çinko oksit (ZnO) kullanılarak metil oranjin (MO) fotokatalitik bozunması incelenmiştir. Yöntem olarak, ZnO yüzeyinde oksijen boşlukları oluşturmak için 500°C'de hidrojen indirgeme işlemi uygulanmış ve bu sayede fotokatalitik aktivitenin artırılması sağlanmıştır. Bozunma deneyinden önce, adsorpsiyon karanlıkta 60 dakika boyunca gerçekleştirilmiş, ardından Xenon lamba ile sağlanan simüle edilmiş güneş ışığı altında fotokataliz uygulanmıştır.	[159]

Tablo 2.7 (devam):

Kotp (2022) tarafından yapılan bir çalışmada, ayçiçeği kabuğu özütü kullanılarak yeşil biyosentez yöntemiyle seryum titanat selüloz fiber nanokompozit malzemeler üretilmiştir. Bu nanokompozit örneklerinin metilen mavisi ve metil turuncu boyaalarının güneş ışığı altında fotodegradasyonu araştırılmıştır. Farklı molar oranlarda seryum titanat içeren nanokompozit örnekleri arasında, en yüksek verim 0.5 Ce-Ti/Cf kompoziti ile elde edilmiştir. Boyaların bozunumu, hidrojen peroksit olmadan yaklaşık 240 dakikada, hidrojen peroksit varlığında ise 120 dakikada dengeye ulaşmış ve bu kompozitlerin atık su arıtımında etkili bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada ışıyım kaynağı olarak güneş ışığı kullanılmıştır.	[160]
Liu ve diğ. (2022) tarafından yapılan çalışmada, ZnO/Bor Nitrür Kuantum Noktacıkları (BNQD) nanokompozitlerinin, ultraviyole (UV) ışık altında metilen mavisi (MB) ve metil turuncu (MO) boyaalarının bozunmasındaki fotokatalitik etkinliği değerlendirilmiştir. BNQD'ler hidrotermal bir süreçle sentezlenmiş ve fotokatalitik bozunma testleri, ZnO/BNQD nanokompozitlerinin saf ZnO'ya kıyasla üstün bozunma performansı sağladığını göstermiştir. MB'nin tamamen bozunması için gerekli süre 50 dakika olarak tespit edilmiştir.	[161]
P.A. Luque ve diğ. (2021) tarafından yapılan çalışmada, kalay dioksit (SnO_2) nanopartikülleri yeşil kimya yöntemi kullanılarak, stabilizatör ajan olarak <i>Citrus paradisi</i> özütü kullanılarak sentezlenmiştir. Metil oranj (MO), metilen mavisi (MB) ve rodamin B (RhB) gibi üç organik boyanın bozunması için hem güneş hem de UV ışıyımı altında fotokatalitik verimlilikleri değerlendirilmiştir. Çalışmada, SnO_2 nanopartiküllerinin güneş ışıyımı altında 180 dakika içinde MO'nun %100 oranında bozunmasını sağladığı bulunmuştur. Ayrıca, UV ışığı altında, SnO_2 nanopartikülleri MO'yu 20 dakika, MB ve RhB'yi ise 60 dakika içinde tamamen bozmuştur.	[162]
Sithole ve diğ. (2020) tarafından yapılan çalışmada, Cu_3N, Cu_2S ve Cu_9S_5 nanopartiküllerinin bir adımda sentezi gerçekleştirilmiş ve bu nanopartiküller metil oranj (MO) ve metilen mavisi (MB) boyaalarının fotokatalitik bozunması için test edilmiştir. Nanopartiküller, kükürt kaynağı olarak dodesantol kullanılarak sentezlenmiş ve Cu_3N'nin 15 dakika sonra ekstrakte edilmesini, ardından Cu_2S (10 dakika) ve Cu_9S_5 (20 dakika) oluşumunu içeren sıcaklık kontrollü bir işlem uygulanmıştır. MO'nun bozunması, bir güneş simülatörü (AM 1.5 G 100 mW/cm²) kullanılarak Cu_3N ile başlatılmış ve birinci dereceden bir reaksiyonla %89'luk bir bozunma elde edilmiştir. MB için en etkili katalizör ise %79'luk bozunma sağlayan Cu_9S_5 olmuştur.	[163]
Yuecheng Bian ve diğ. (2021) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, ticari titanyum dioksit (TiO_2) tozu kullanılarak metil turuncusunun fotokatalitik bozunması, manyetik alan etkisi altında incelenmiştir. Yazarlar, ışıyım kaynağı olarak 300 W gücünde bir xenon lambası kullanmış ve bozunmayı UV-görünür spektrofotometri ile izlemişlerdir. Deneyler, 0.28 T manyetik alan altında, 75 dakikalık bir reaksiyon süresinin ardından fotokatalitik bozunma verimliliğinin %24 oranında arttığını, ancak daha güçlü bir manyetik alan olan 0.5 T'nin süreci engelleyerek verimliliği %7 oranında azalttığını ortaya koymuştur.	[164]
Peerakiathajohn ve diğ. (2021) tarafından yapılan çalışmada, ZnO ve Al-dopajlı ZnO nanoparçacıkları (Al/ZnO NP'leri) sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve metil oranj (MO) boyasının fotokatalitik bozunması incelenmiştir. Nanoparçacıkların özellikleri ve bozunma verimliliği üzerindeki etkileri için kalsinasyon sıcaklıkları (200, 300 ve 400°C) ve değişen alüminyum (Al) konsantrasyonları (%1, %3, %5 ve %10) analiz edilmiştir. Fotokatalitik bozunma deneyleri, %5 Al/ZnO NP'lerinin 40 dakika içinde %99 bozunma verimliliği sergilediğini ve özellikle görünür ışık altında, saf ZnO'ya kıyasla önemli ölçüde daha iyi performans gösterdiğini ortaya koymuştur.	[165]
Stanley ve diğ. (2021) tarafından yapılan çalışmada, metilen mavisi (MB), rodamin B (RhB) ve metil oranj (MO) boyaalarının fotokatalitik bozunmasını gerçekleştirmek amacıyla, çöktürme yöntemi kullanılarak gümüş destekli çinko oksit (Ag-ZnO) nanokompozitleri sentezlenmiştir. Bozunma deneyleri, yaklaşık 75.000 lx yoğunluğunda doğal güneş ışığı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, metilen mavisi boyasının neredeyse tamamen bozunması sağlanmış ve güneş ışığına 30 dakika maruz kalınması sonucunda %98,5 bozunma verimliliği elde edilmiştir.	[166]
Khalifa ve diğ. (2023) tarafından yazılan "Farklı Sıcaklıklarda MOCVD ile Biriktirilen TiO_2 İnce Filmlerinin Yüzey Nano-Dokularını Mühendislik Kullanarak Metil Oranj ve Metilen Mavi Boyalarının Fotokatalitik Yıkımı" başlıklı makalede, kullanılan yöntem, TiO_2 ince filmlerinin metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) yöntemi ile kuvars substratlar üzerine farklı sıcaklıklarda (250, 350 ve 450°C) biriktirilmesidir.	[167]

Tablo 2.7 (devam):

Jia You, Liyuan Zhang, Lihua He ve Bingqing Zhang (2022) tarafından yazılan makalede, $\text{ZnO-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ heteroeklem bileşikler kullanılarak metil turuncusunun bozunması incelenmiştir. Bu bileşikler, inorganik çökelme-peptizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Fotokatalitik bozunma deneyleri, metal halojen lamba ile ışınlama altında gerçekleştirilmiş ve bozunma 72 dakika boyunca izlenmiştir. Yöntem, $\text{ZnO-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ bileşiğinin, saf TiO_2 'ye (%43.58) kıyasla çok daha yüksek bir bozunma oranına (%90.34) ulaştığını göstermiştir. Bu başarı, daha güçlü UV ışık emilimi ve etkili yük ayrışması ile ilişkilendirilmiştir.	[168]
2021 yılında Qiang Lu ve çalışma diğ., gümüş (Ag) ile modifiye edilmiş çinko stannat (Zn_2SnO_4) yarı iletken nanomalzemeler kullanarak metil oranjin fotokatalitik bozunmasını araştırmıştır. $\text{Ag/Zn}_2\text{SnO}_4$ fotokatalizörü hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiş ve bozunma deneyleri UV ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Çalışma, en iyi bozunma veriminin %5 $\text{Ag/Zn}_2\text{SnO}_4$ ile elde edildiğini ve bunun saf Zn_2SnO_4 'e kıyasla 4.5 kat daha yüksek bir bozunma oranı gösterdiğini ortaya koymuştur. Metil oranjin bozunması, UV ışık kaynağı kullanılarak 60 dakika içinde tamamlanmıştır.	[169]
Li ve diğ. (2022) tarafından yapılan bir çalışmada, metil oranjin fotokatalitik bozunmasını incelemek amacıyla ıslak kimya yöntemi kullanılarak Cu_2O nanokristalleri sentezlenmiştir. Çalışma oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve metil oranjin bozunması, UV kesici filtreli 300 W Xe lambasıyla sağlanan görünür ışık altında test edilmiştir. Kübik Cu_2O nanokristalleri ile metil oranjin tamamen bozunma süresi 80 dakika olarak belirlenmiştir.	[170]
Regraguy ve diğ. (2022) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, $\text{NiSO}_4/\text{TiO}_2$ nanopartiküllerinin kullanıldığı metil turuncu boyasının fotokatalitik bozunumu incelenmiştir. Yöntem, nikel ile katılanmış titanyum dioksitin çöktürme yöntemi ile sentezlenmesini içermektedir. Fotobozunma işlemi, dört adet 15 W UV lambası içeren UV-görünür ışık reaktöründe gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, katalizör üzerine metil turuncu adsorpsiyonu karanlık ortamda 40 dakika boyunca incelenmiş ve denge kurulmuştur. Ardından bozunma kinetiği UV ışını altında 120 dakika boyunca izlenmiştir. Sonuçlar, %0.2 NiSO_4 ile katılanmış TiO_2 'nin saf TiO_2 'ye kıyasla bozunma verimliliğini artırdığını göstermiştir.	[171]
Alkorbi ve diğ. (2022) tarafından yapılan çalışmada, karbon katkılı TiO_2 nanoparçacıkları sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve bu nanoparçacıkların güneş ışığı altında metil mavisinin fotokatalitik bozunumu incelenmiştir. Deneyde, metil mavisinin bozunma oranı zamanla ölçülmüş ve fotokatalitik süreç 30 dakikalık aralıklarla izlenmiştir. Çalışmada, %2 atomik karbon katkısının fotokatalitik aktiviteyi maksimize etmek için optimal olduğu bulunmuştur. Bu konsantrasyonun üzerinde, bozunma verimliliği azalmıştır. Deney boyunca ışık kaynağı olarak güneş ışığı kullanılmış ve karbon katkılı TiO_2 'nin saf TiO_2 'ye kıyasla gelişmiş aktivitesi doğrulanmıştır.	[172]
Shah (2023) tarafından yapılan bir çalışmada, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopartikülleri, glikoz ve sükröz gibi organik yakıtlar kullanılarak bir yanma süreci ile sentezlenmiştir. Nanopartiküller, metil oranj boyasının UV ışınları altında bozunması için fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Bozunma deneyleri, maksimum bozunma verimliliğinin elde edilmesi için en uygun süre olan 100 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Kullanılan ışık kaynağı 15 W UV lambasıdır ve deneyler hem hidrojen peroksit yokluğunda hem de varlığında gerçekleştirilmiştir; hidrojen peroksitin varlığı bozunma verimliliğini önemli ölçüde artırmış (sükröz kullanıldığında %95,31'e ulaşmıştır).	[173]
Zhang ve diğ. (2022) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, odun bazlı biyokömür ($\text{MBC@Cu}_2\text{O}$) ile desteklenmiş Cu_2O nanoparçacıkları, metil oranjin (MO) bozundurulması amacıyla oda sıcaklığında sıvı faz yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. MO'nun bozunması, adsorpsiyon-fotokatalitik bir mekanizma ile gerçekleşmiş ve görünür ışık altında %94,5 bozunma verimi elde edilmiştir. Fotokatalitik bozunma deneyleri toplamda 140 dakika sürmüş ve bozunma sürecinde ana aktif türler olarak süperoksit radikalleri ($\bullet\text{O}_2^-$) ve hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) tespit edilmiştir.	[174]
Stanley ve diğ. (2023) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, düşük maliyetli bir ZnO-MgO (MZ) nanokompozitinin hazırlanması için çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Çalışma, doğal güneş ışığı altında metilen mavisi (MB), metil oranj (MO) ve rodamin B (RhB) boyalarının fotokatalitik bozunmasını araştırmayı amaçlamıştır. Sonuçlar, boyaların tam bozunmasının 20 dakika içinde güneş ışığına maruz bırakılarak elde edildiğini göstermiştir. Fotokatalitik verimlilik, her bir boyanın kullanım döngüleri boyunca küçük bir verimlilik azalmasıyla korunmuştur.	[175]

3. YÖNTEM

Tez çalışması, çeşitli iyonik sıvılarda katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonunu, metilen mavisi ve metil turuncusunun atık sudan fotodegradasyon yoluyla giderilmesine yönelik olarak ele almaktadır. Bu bölümde birkaç önemli konuya değinilmektedir: Öncelikle katalizörlerin sentezi, reaksiyonlar ve karakterizasyon süreçlerinde kullanılan fotokatalitik kimyasallar ve sarf malzemeleri ele alınmaktadır. Ardından, katalizör sentez yöntemleri ve katalizör karakterizasyonunda kullanılan teknikler ayrıntılı bir şekilde açıklanmaktadır. Son olarak, fotokatalitik reaksiyon koşulları, aktivite ölçümleri ve bozunma mekanizmaları tartışılmaktadır. Bu belirlemelerde kullanılan cihazlar ve ölçüm parametreleri de detaylı bir şekilde açıklanmaktadır.

3.1. MALZEMELER

3.1.1. Katalizör Sentezi Sırasında Kullanılan Cihazlar.

- Paslanmaz çelikten yapılmış teflon kaplı otoklav, Parr Model 4843
- Ultrasonik banyo, Sinamak.
- Bilyalı öğütücü, Retsch MM200.
- Kurutma etüvü, Termal.
- Kalsinasyon fırını, Protherm furnaces.
- Ultra saf su cihazı Merck, Millipore Direct-Q ® 8 UV.
- Hassas terazi, Sartorius CP224 S.
- Analog ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, Velp Scientifica AREX.

3.1.2. Fotokatalitik Reaksiyonlarda Kullanılan Malzemeler

Fotokatalitik bozunma reaksiyonları sırasında kullanılan malzemeler şunlardır:

- 100 mL 3 boyunlu kuartz reaktör
- Ultrasonik banyo
- UV-A, UV-B, UV-C ve Gün Işığı (Vis) Lambaları: 8W x 8'er adet (d: 16 mm, L: 300 mm).
- Halogen Lamba: T3 120v Model 150W, 118 mm boyunda (Dalga boyu aralığı: 303-518 nm).
- Fotoreaktör sistemi (Luzchem LZC-5).
- Manyetik karıştırıcı: Halojen lamba ve doğrudan güneş ışığı altında gerçekleştirilen

reaksiyonlar esnasında kullanılmıştır.

- Tek kullanımlık filtre (Chrom Fil PTFE-L hidrofilik filtre, pore size 0,45 μm , 25 mm).
- Tek kullanımlık enjektör, 3 mL.

3.2. KATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Bu tez kapsamında, Bi_2O_3 ve ZnO metal oksit katalizörleri, farklı iyonik sıvılar kullanılarak çeşitli yöntemlerle sentezlenmiştir. Belirli sentez parametreleri ve hazırlık teknikleri aşağıda detaylandırılmış olup, bu katalizörlerin metil turuncu ve metil mavi'nin fotokatalitik bozunmasında kullanılması amaçlanmıştır.

3.2.1. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle ZnO Katalizörünün Hazırlaması

ZnO katalizörü, çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentez işlemi için 0,6 M konsantrasyonunda çinko nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltinin pH değerini 10'a ayarlamak amacıyla, amonyak çözeltisi yavaşça damla damla eklenmiş ve sürekli karıştırma altında tutulmuştur. Amonyak ilavesiyle birlikte çinko hidroksit çökeltisi oluşmuştur. Elde edilen çözelti süzölmüş ve ardından birkaç kez deiyonize su ve mutlak etanol ile yıkanmıştır. Daha sonra, 100 $^{\circ}\text{C}$ 'de 20 saat boyunca kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulan katalizör, bilyeli değirmende öğütölmüş ve 500 $^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat boyunca kalsinasyon işlemi uygulanarak nihai katalizör elde edilmiştir.

3.2.2. Sol-Jel Metodu ile ZnO Sentezi

Tüm kimyasallar Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Saflıkları %98'in üzerinde olan iyonik sıvılar kullanılmıştır; bunlar 1-bütül-3-metilimidazolyum tetrafloroborat, 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat ve 1-bütül-3-metilimidazolyum iyodürdür. Diğer kullanılan kimyasallar arasında çinko nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum hidroksit (NaOH) bulunmaktadır.

Çinko oksit nanopartiküllerinin sentezi, 0.3 M çinko nitratın suda çözülmesi ve %1 oranında iyonik sıvının eklenmesiyle başlamıştır. Karışım, berrak, renksiz ve şeffaf bir çözelti elde edilene kadar manyetik karıştırıcı kullanılarak şiddetli bir şekilde karıştırılmıştır. Çözeltinin pH'sı NaOH ile ayarlanmış ve beyaz bir jel oluşumu gözlenmiştir. Çalışma sırasında katalizör sentezi 5, 7, 10, ve 12 pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Karıştırma, oda sıcaklığında ek 2 saat daha devam ettirilmiştir, ardından oluşan $\text{Zn}(\text{OH})_2$ solü 24 saat beklemeye bırakılmıştır. Üstte kalan sıvı atıldıktan sonra çöken prekürsör filtrasyon yoluyla

geri kazanılmıştır. Ardından, biriken parçacıklar ve organik safsızlıkları gidermek amacıyla distile su ve etanol ile birkaç kez yıkanmıştır. Temizlenen prekürsör 80°C'de 12 saat boyunca kurutulmuş, elde edilen Zn(OH)_2 öğütülmüştür. Son olarak, 300°C'de 2 saatlik kalsinasyon işlemi uygulanarak kristalize ZnO nanopartikülleri elde edilmiştir. 300, 600 ve 800 °C kalsinasyon sıcaklıklarında sentez yapılmıştır. Aynı prosedür, tüm reaksiyon koşulları sabit tutularak farklı iyonik sıvılar kullanılarak çinko oksit sentezi için de uygulanmıştır.

3.2.3. Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Bi_2O_3 Katalizörünün Hazırlaması

İstenen miktarda bizmut(III) nitrat pentahidrat [$\text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], %65'lik 10 mL HNO_3 çözeltisine ilave edilerek 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcı altında karıştırılmıştır. Daha sonra, 100 mL NaOH çözeltisi, manyetik karıştırma altında bulunan çözeltiye damla damla eklenerek pH=11'e ayarlanmıştır. pH ayarlaması yapılan karışım, 75 °C'de 2 saat süreyle karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen süspansiyon filtrasyon işlemine tabi tutulmuş ve ardından sırasıyla deiyonize su ve mutlak etanol ile birkaç kez yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonrasında çökelti, 80 °C'de 2 saat boyunca kurutulmuş, ardından öğütülmüş ve 10 °C/dakika ısıtma hızıyla 2 saat boyunca 400 °C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

3.2.4. Sol-Jel Metodu ile Bi_2O_3 Sentezi

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Kullanılan iyonik sıvılar, %98'in üzerinde saflık oranına sahip olup, 1-butil-3-metilimidazoliyum tetrafloroborat, 1-butil-3-metilimidazoliyum hekzaflorofosfat ve 1-butil-3-metilimidazoliyum iyodür içermektedir. Ayrıca, deneylerde kullanılan diğer reaktifler arasında bizmut (III) nitrat pentahidrat ($\text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum hidroksit (NaOH) bulunmaktadır.

Bizmut oksit nanopartiküllerinin sentezi, 0.3 M bizmut nitratın suda çözülmesiyle başlamış ve ardından %1 hacim oranında iyonik sıvı eklenmiştir. Karışım, manyetik karıştırıcı ile kuvvetli bir şekilde karıştırılarak berrak, renksiz ve şeffaf bir çözelti elde edilene kadar işleme devam edilmiştir. Çözeltinin pH değeri daha sonra NaOH kullanılarak ayarlanmış ve beyaz bir jel oluşumu gözlemlenmiştir. Çalışma sırasında katalizör sentezi 5, 7, 10, ve 12 pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Karıştırma oda sıcaklığında iki saat daha sürdürülmüş ve ardından çözelti 24 saat boyunca hareketsiz bırakılmıştır. Üst faz dikkatlice uzaklaştırılmış ve çöken öncül madde filtrasyonla toplanmıştır. Öncül madde, toplanmasının ardından agregat parçacıkları ve organik safsızlıkları gidermek amacıyla distile su ve etanol ile çok kez yıkanmıştır. Daha sonra, temizlenen öncül madde 80°C'de 12 saat süreyle kurutulmuş ve elde edilen Bi(OH)_3 ince bir toz haline getirilmiştir. Son olarak, 300°C'de 2 saatlik kalsinasyon

işlemi uygulanarak kristalize Bi_2O_3 nanopartikülleri elde edilmiştir. 300, 600 ve 800 °C kalsinasyon sıcaklıklarında sentez yapılmıştır. Aynı prosedür, tüm reaksiyon koşulları sabit tutularak farklı iyonik sıvılar kullanılarak bizmut oksit sentezi için de uygulanmıştır.

3.2.5. Hidrotermal Yöntem ile ZnO Sentezi

Tüm kimyasallar Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Saflıkları %98'in üzerinde olan iyonik sıvılar kullanılmıştır; bunlar 1-bütıl-3-metilimidazolyum tetrafloroborat, 1-bütıl-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat ve 1-bütıl-3-metilimidazolyum iyodürdür. Diğer kullanılan kimyasallar arasında çinko nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum hidroksit (NaOH) bulunmaktadır.

Çinko oksit nanopartiküllerinin sentezi, 0.3 M çinko nitratın suda çözülmesi ve %1 oranında iyonik sıvının eklenmesiyle başlamıştır. Karışım, berrak, renksiz ve şeffaf bir çözelti elde edilene kadar manyetik karıştırıcı kullanılarak şiddetli bir şekilde karıştırılmıştır. Çözeltinin pH'sı NaOH ile ayarlanmış ve beyaz bir jel oluşumu gözlenmiştir.

pH ayarlamasının ardından karışım, 300 mL hacimli teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav içerisine aktarılmış ve 80 °C'de 4 saat süreyle hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonrasında oluşan çökelti süzülerek, birkaç kez deiyonize su ve mutlak etanol ile sırasıyla yıkanmıştır. Elde edilen ürün 80 °C'de 12 saat süreyle kurutulmuş ve ardından 300 °C'de 4 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon sonrası ürün, bilyalı öğütücüde 5 dakika süreyle öğütülerek ince hale getirilmiştir. Aynı prosedür, tüm reaksiyon koşulları sabit tutularak farklı iyonik sıvılar kullanılarak çinko oksit sentezi için de uygulanmıştır.

3.2.6. Hidrotermal Yöntem ile Bi_2O_3 Sentezi

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Kullanılan iyonik sıvılar, %98'in üzerinde saflık oranına sahip olup, 1-butıl-3-metilimidazoliyum tetrafloroborat, 1-butıl-3-metilimidazoliyum hekzaflorofosfat ve 1-butıl-3-metilimidazoliyum iyodür içermektedir. Ayrıca, deneylerde kullanılan diğer reaktifler arasında bizmut (III) nitrat pentahidrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum hidroksit (NaOH) bulunmaktadır.

Bizmut oksit nanopartiküllerinin sentezi, 0.3 M bizmut nitratın suda çözülmesiyle başlamış ve ardından %1 hacim oranında iyonik sıvı eklenmiştir. Karışım, manyetik karıştırıcı ile kuvvetli bir şekilde karıştırılarak berrak, renksiz ve şeffaf bir çözelti elde edilene kadar işleme devam edilmiştir. Çözeltinin pH değeri daha sonra NaOH kullanılarak ayarlanmış ve beyaz bir jel oluşumu gözlemlenmiştir.

pH ayarlamasının ardından karışım, 300 mL hacimli teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav içerisine aktarılmış ve 80 °C’de 4 saat süreyle hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonrasında oluşan çökelti süzülerek, birkaç kez deiyonize su ve mutlak etanol ile sırasıyla yıkanmıştır. Elde edilen ürün 80 °C’de 12 saat süreyle kurutulmuş ve ardından 300 °C’de 4 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon sonrası ürün, bilyalı öğütücüde 5 dakika süreyle öğütülerek ince hale getirilmiştir. Aynı prosedür, tüm reaksiyon koşulları sabit tutularak farklı iyonik sıvılar kullanılarak bizmut oksit sentezi için de uygulanmıştır.

3.3. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN YÖNTEMLER

3.3.1. Yapısal ve Morfolojik Özelliklerin İncelenmesi

3.3.1.1. Brunauer-Emmet-Teller (BET) Spesifik Yüzey Alanı Analizi

Sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanı analizleri, Quantachrome Nova 3200e model otomatik yüzey alanı ve gözenek boyutu ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Spesifik yüzey alanı ölçümleri, yüzey aktif madde içermeyen numuneler için 200 °C’de 2 saat, yüzey aktif madde içeren numuneler için ise 110 °C’de 2 saat boyunca hazırlık işlemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.1.2. X-Işını Difraksiyon (XRD) Analizi

Bu tez kapsamında sentezlenen katalizörlerin yapısal ve/veya morfolojik özellikleri, X-ışını kırınımı, Brunauer-Emmet-Teller spesifik yüzey alanı ölçümü, taramalı elektron mikroskopu ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi teknikleri kullanılarak detaylı bir şekilde karakterize edilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin kristal yapılarını incelemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, Rigaku marka D/Max-2200/PC model bir Cu kaynaklı (Cu/K α : 1.54056 Å) X-ışını toz difraktometresi kullanılarak, 2 θ =10°–80° aralığında ve 2°/dk tarama hızında yapılmıştır. Elde edilen veriler, Match! (Version 1.10) yazılımı aracılığıyla Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (ICDD) ve Crystallography Open Database (COD) veritabanlarıyla karşılaştırılarak sentezlenen katalizörlerin kristal fazları toz difraksiyonu yardımıyla tanımlanmıştır. Ayrıca, bu katalizörlerin ortalama kristalit boyutları en yüksek kırınım piki üzerinden Debye-Scherrer Denklemi uygulanarak hesaplanmıştır. Denklem 3.1, Debye-Scherrer Denklemi olarak adlandırılmaktadır [176].

$$D_{\text{ort}} = \frac{C \lambda}{(B * \cos\theta)} \quad (3.1)$$

Burada;

D_{ort} : Ortalama kristalit boyutu ($\text{\AA}$)

C : Kristal şekil faktörü

λ : X-ışını dalga boyu (Cu/K α 1: 1.54056 $\text{\AA}$)

β : Yarı yükseklikteki pik genişliği (FWHM) (radyan)

θ : Bragg kırınım açısı (2θ pik pozisyonunun yarısı) (radyan)

Burada kristal şekil faktörü K , kristalit şeklinin bir fonksiyonudur ve küresel partiküller için genellikle 1,0 olarak alınmaktadır [176].

3.3.1.3. Fourier Dönüşümlü - Kızılötesi (FT-IR) Analizi

Hazırlanan katalizörlerin FT-IR spektrumları, 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında Perkin Elmer Precisely Spectrum One cihazı ile kaydedilmiştir.

3.3.1.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Katalizörlerin SEM görüntüleri, FESEM-QUANTA 450 FEG cihazı kullanılarak 20.000x ve 50.000x büyütme oranlarında elde edilmiştir. Analizler sırasında cihaz 30,00 kV (kilovolt) çalışma gerilimiyle kullanılmıştır. Numunelerin hazırlanmasında, fotokatalizör örnekleri altın kaplama işlemiyle yüzey iletkenliği sağlanarak analiz için uygun hale getirilmiştir.

3.3.2. Optik Özelliklerin Analizi

3.3.2.1. Fotoluminesans (PL) Analizi

PL analizi, oda sıcaklığında Agilent Technologies'e ait Cary Eclipse model floresans spektrofotometresi ile ksenon (Xe) flaş lamba tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler, mutlak etanol içinde ultrasonik banyo yardımıyla disperse edilmiştir. Bu çalışma kapsamında PL analizi yapılan katalizörlerde uyarma dalga boyu (λ_{ex}) 350-600 nm olarak belirlenmiştir.

3.3.2.2. UV-Vis Spektrofotometre

Fotokatalizörlerin ışık absorpsiyon özellikleri, özellikle Ocean Optics model DH-2000-BAL UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak incelenmiştir. Spektral veriler, ışık kaynağı olarak hem halojen hem de döteryum lambalar kullanılarak 280–1000 nm aralığında toplanmıştır. Ek olarak, absorpsiyon bant boşluğu enerjisi (E_g), Kubelka-Munk fonksiyonu $[F(R)]$ kullanılarak hesaplanmıştır [177].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{S} \quad (3.2)$$

R: Reflektans

s: Saçılma katsayısı

α : Absorpsiyon katsayısı

olarak ifade edilir. Dönüştürülmüş Kubelka-Munk fonksiyonu; Kubelka-Munk fonksiyonu ve fotoenerjinin ($h\nu$) çarpılması ile elde edilir:

$$[F(R) \cdot h\nu]^n \quad (3.3)$$

Burada n sayısı; bir yarı iletkendeki geçiş karakteristiğini belirler ve doğrudan izin verilen geçiş için 2'ye, dolaylı olarak izin verilen geçiş için ½'ye eşittir [177].

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = K(h\nu - E_g) \quad (3.4)$$

K: Malzemeye bağlı bir sabit

h: Planck sabiti ($4,135 \times 10^{-15}$ eV.s)

ν : Fotonun frekansı

Sentezlenen katalizörlerin bant boşluğu enerjisini (E_{bg}) hesaplamak amacıyla, modifiye edilmiş Kubelka-Munk fonksiyonu ile absorbe edilen ışık enerjisi ($h\nu$) arasında bir grafik oluşturulur. Bu grafikte, absorpsiyon bandındaki kırılma noktasından x eksenine bir teğet çizilir. Bu teğetin x eksenine kesişim noktası, katalizörün bant boşluğu enerjisini ifade eden değeri verir [177].

3.4. FOTOKATALİTİK REAKSİYON ÇALIŞMA ŞARTLARI

Fotokatalitik reaksiyonlar, kuvars malzemeden yapılmış 100 mL kapasiteli bir reaktörde yürütülmüştür. Deneylerde, UV-A, UV-B, UV-C, halojen, görünür (Vis) ışık ve doğrudan güneş ışığı gibi çeşitli ışık kaynakları kullanılmıştır. Güneş ışığı altında gerçekleştirilen deneyler, Haziran ve Eylül ayları arasında, yalnızca açık hava koşullarında, sabah 09.00 ile 13.30 saatleri arasında ve $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Fotoreaktör,

manyetik bir karıştırıcının üzerine yerleştirilerek doğrudan güneş ışığı alabilecek bir konuma yerleştirilmiştir.

UV-A, UV-B, UV-C ve görünür ışık altında gerçekleştirilen reaksiyonlar için Luzchem marka fotoreaktör sistemi kullanılmıştır (Şekil 3.1). Bu sistemde, sağ ve sol tarafa dörder adet yerleştirilmiş toplam 8 lamba bulunmakta olup, sistemin toplam gücü 64 W ve ışık yoğunluğu 8 mW/cm² seviyesindedir. Fotoreaktör, yerleşik bir manyetik karıştırıcıya sahiptir. Halojen lamba ile gerçekleştirilen deneylerde ise alüminyum folyo ile kaplanmış izole bir kabin sistemi kullanılmıştır. Bu kabinin içine manyetik karıştırıcı yerleştirilmiş, kuartz reaktöre yakın konumlandırılan iki fan ile sıcaklık artışı önlenmiştir. Halojen ışık kaynağı olarak, 303-518 nm dalga boyu aralığında ışık yayan T3 120 V model, 150 W, 118 mm uzunluğundaki Hg lambası reaktörden 18 cm uzaklığa yerleştirilmiş, reaksiyon süresince sıcaklık sürekli izlenmiş ve ortalama sıcaklık değişiminin 25±3 °C olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.1: Luzchem LZC-5 model fotoreaktör sistemi.]

Model kirletici olarak metilen mavisi ve metil turuncusu seçilmiştir. Tüm reaksiyon çözeltileri istenen çalışma pH'ına ayarlandıktan sonra, 3 dakika süreyle ultrasonik işlem uygulanmıştır. Ardından, reaksiyon çözeltilerinin adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi sağlanması amacıyla metilen mavisi ve metil turuncusu için 30 dakika beklenmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon sürecinin tamamlanmasının ardından ışık kaynağı devreye alınmış ve belirli aralıklarla çözeltilerden numuneler alınmıştır. Alınan bu numuneler, 0,45 mikron çapındaki PTFE filtrelerden geçirildikten sonra analiz için koyu renkli viallere aktarılmıştır.

3.4.1. Metilen Mavisi ve Metil Turuncusunun Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonu

Metilen Mavisi ve Metil Turuncusunun fotokatalitik bozunma reaksiyonları, 100 mL kapasiteye sahip tek boyunlu bir kuvars reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon için 50 mL hacminde, 25 ppm konsantrasyonundaki Metilen Mavisi ve Metil Turuncusu çözeltisine 0,1 g katalizör eklenmiş ve çözeltinin adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine ulaşabilmesi amacıyla karanlık ortamda 30 dakika karıştırılmıştır. Ardından, ışık kaynağı açılarak belirli aralıklarla numuneler alınmış ve bozunma oranları hesaplanmıştır. Farklı katalizörler, ışık kaynakları, pH değeri, ışık şiddeti, katalizör miktarı veya kirletici konsantrasyonu gibi parametrelerin kullanıldığı 25 ppm Metilen Mavisi ve Metil Turuncusu içeren fotokatalitik reaksiyonlarda, konsantrasyondaki değişim zamanla UV-Vis DRS cihazında absorbans ölçümleriyle takip edilmiştir.

3.5. FOTOKATALİTİK AKTİVİTE DENEYLERİ

Bu tez kapsamında, model kirletici olarak seçilen Metilen Mavisi ve Metil Turuncusu bileşenlerinin, farklı reaksiyon koşulları altında atık sulardan uzaklaştırılması incelenmiştir. Gerçekleştirilen reaksiyonlarda, kirleticilerin konsantrasyonlarındaki zamana bağlı değişimler UV-Vis spektroskopisi ile izlenmiştir. Metilen Mavisi ve Metil Turuncusu kirleticileri için bozunma verimliliği aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [177].

$$\% \text{ Bozunma} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

Tez kapsamında gerçekleştirilen fotokatalitik ve sonofotokatalitik reaksiyonlarla uygulanan fotodegradasyon işlemlerinin yalancı birinci dereceden kinetik modele uyum sağladığı tespit edilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda bozunma oranları, reaksiyon hız sabitleri ve regresyon katsayıları hesaplanarak analiz edilmiştir. Yalancı birinci derece kinetik modeli [177].

Bu tezde elde edilen deneysel veriler yalancı birinci dereceden reaksiyon denklemine uygulanmış ve $\ln(C_0/C_t)$ ile zaman (t) arasındaki ilişkinin doğrusal olduğu, ayrıca regresyon katsayısının $R^2 > 0,950$ olduğu belirlenmiştir. Doğrunun eğiminden reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \quad (3.6)$$

$$r_A = - \frac{dC}{dt} = kC \quad (3.7)$$

Burada;

C_0 : Başlangıç kirletici konsantrasyonu (mg/L)

C_t : t anındaki kirletici konsantrasyonu (mg/L)

k: Yalancı 1. mertebe reaksiyon hız sabiti (dk^{-1})

t: Zaman (dk)

r_A : Bozunma hızı (mg kirletici/L.dk)

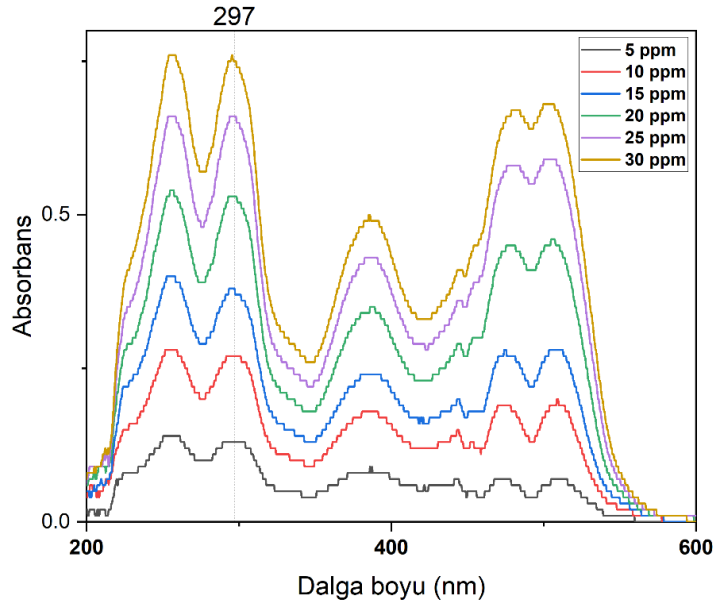
3.5.1. Metilen Mavisi ve Metil Turuncusu Kalibrasyon Standartlarının Hazırlanması

Kalibrasyon işlemleri için 100 ppm konsantrasyonunda Metilen Mavisi ve Metil Turuncusu içeren bir stok çözelti hazırlandı. Bu stok çözeltiden belirli oranlarda seyreltme yapılarak 1, 5, 10, 15, 20 ve 25 ppm konsantrasyonlarında daha düşük kalibrasyon standart çözeltileri elde edildi. 100 ppm Metilen Mavisi ve Metil Turuncusu çözeltisi, 0,01 g Metilen Mavisi ve Metil Turuncusu'nun 100 mL deiyonize suya eklenmesiyle hazırlanmış ve 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Kalibrasyon çözeltileri, Tablo 3.1'de belirtilen stok çözelti miktarlarının deiyonize su ile 50 mL'ye tamamlanması ve ardından 15 dakika ultrasonik banyoda karıştırılmasıyla oluşturulmuştur.

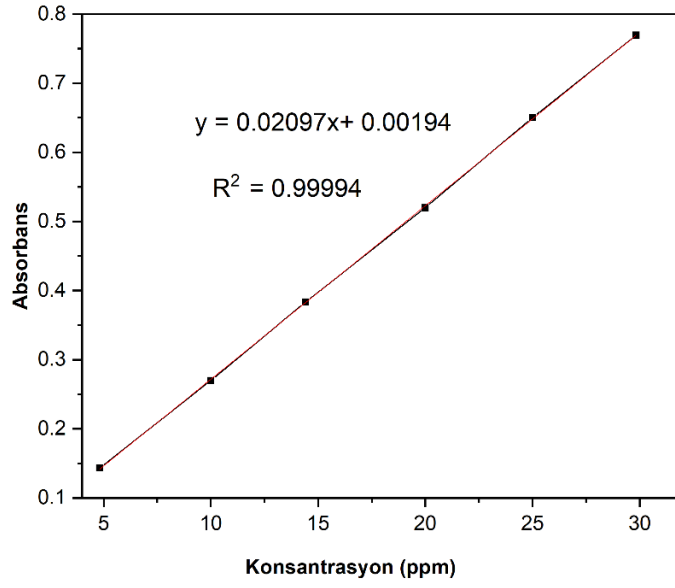
Tablo 3.1: Metilen Mavisi ve Metil Turuncusu Kalibrasyon kalibrasyon standartlarının hazırlanması.

50 mL'lik balon jojeye aktarılan stok çözelti miktarı (mL)	Metilen Mavisi ve Metil Turuncusu kalibrasyon standartlarının konsantrasyonları (ppm)
12.5	25
10	20
7.5	15
5	10
2.5	5
0.5	1

Metil Turuncu'nun farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri kullanılarak hazırlanan kalibrasyon standartlarının dalga boyuna bağlı olarak elde edilen absorbans spektrumları Şekil 3.2'de sunulmaktadır. 297 nm'deki absorbans değerleri kullanılarak konsantrasyona karşı elde edilen kalibrasyon eğrisi ise Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

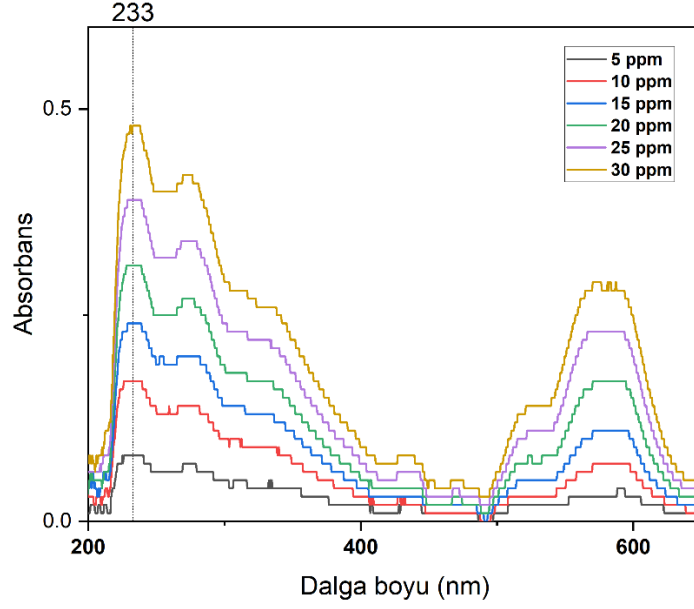


Şekil 3.2: Metil Turuncusu için dalga boyunun belirlenmesi: Absorbans-Dalga Boyu grafiği.]

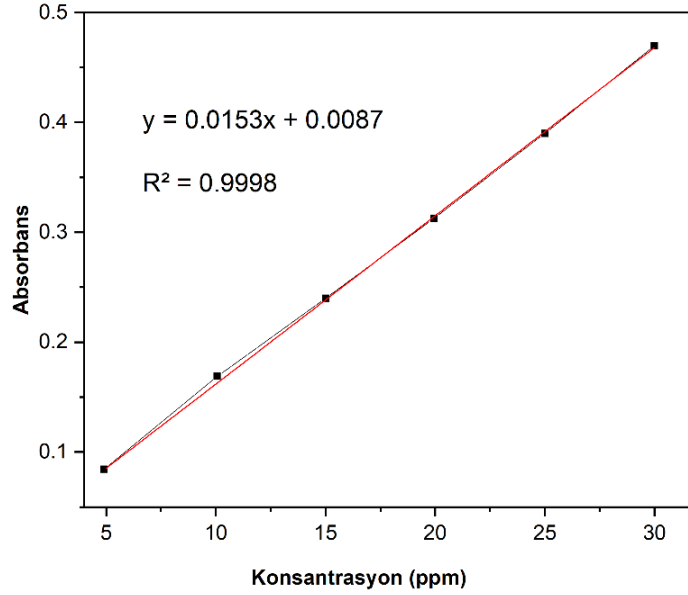


Şekil 3.3: Metil Turuncusu için kalibrasyon eğrisi.]

Metilen Mavisi'nin farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltileri ile oluşturulan kalibrasyon standartlarının dalga boyuna bağlı absorbans spektrumları Şekil 3.4'te sunulmaktadır. 233 nm'deki absorbans değerleri esas alınarak konsantrasyona göre elde edilen kalibrasyon eğrisi ise Şekil 3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 3.4: Metilen Mavisi için dalga boyunun belirlenmesi: Absorbans-Dalga Boyu grafiği.]



Şekil 3.5: Metilen Mavisi için kalibrasyon eğrisi.]

4. BULGULAR

Tez çalışması çerçevesinde sentezlenen katalizörlerin yapısal, morfolojik, optik ve termal özellikleri, çeşitli analiz teknikleri kullanılarak detaylı bir şekilde karakterize edilmiştir. Sentezlenen bu katalizörler, katalizör miktarı, pH, çözücü konsantrasyonu, ışık kaynağı ve ışık şiddeti gibi farklı reaksiyon parametreleri dikkate alınarak fotokatalitik aktivite testlerine tabi tutulmuştur. Bu tezde, Metilen Mavisi ve Metil Turuncusu'nun atık sulardan uzaklaştırılmasını hedefleyen katalizörlerin karakterizasyon ve fotokatalitik aktivite testleri sonucunda elde edilen bulgular ayrıntılı olarak sunulmuştur.

4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONLARI

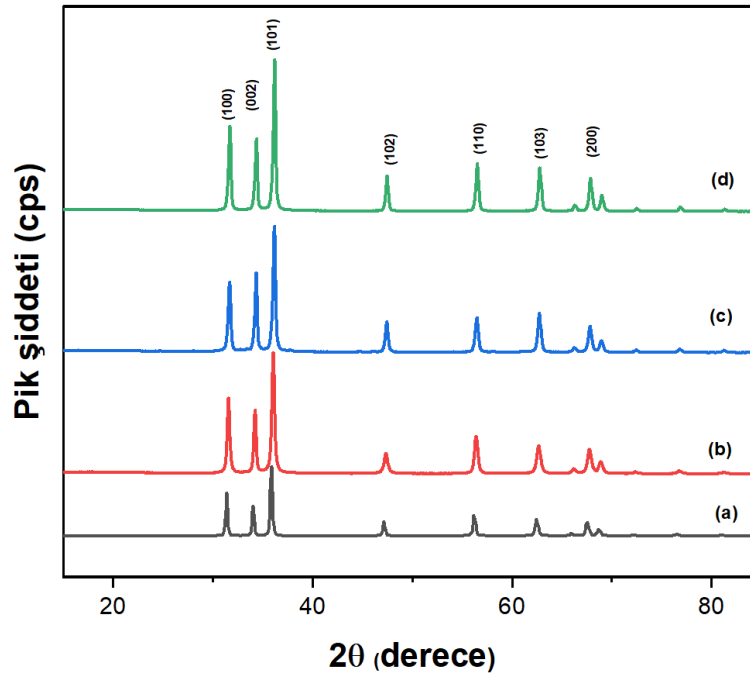
4.1.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

Tez çalışması çerçevesinde sentezlenen bazı katalizörlerin kristal yapılarını incelemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. XRD analizi, polikristalin malzemelerin faz yapılarının belirlenmesi için kullanılmakta olup, elde edilen kırınım desenleri malzemenin kristal yapısına özgü parmak izleri olarak değerlendirilmektedir. Faz tanımlaması, genellikle bilinmeyen numunelerin tek fazlı referans desenleri içeren veri tabanlarıyla karşılaştırılması yoluyla yapılmaktadır. XRD analizinde, bir numunedeki fazlar ASTM (Amerikan Test ve Malzeme Derneği), COD (Kristalografi Açık Veri Tabanı), ICSD (İnorganik Kristal Yapı Veri Tabanı) ve ICDD (Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi) gibi standart veri tabanları kullanılarak belirlenmektedir. Bu tezde sentezlenen katalizörlerin kristalin fazları COD ve ICDD veri tabanları aracılığıyla tanımlanmıştır.

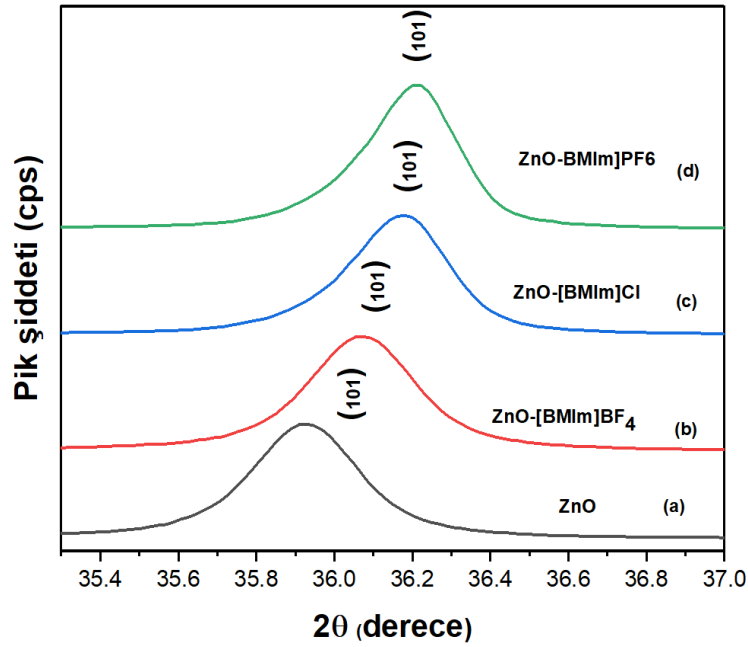
Bu çalışmada, ZnO ve Bi₂O₃'ü çeşitli iyonik sıvılar ile birleştirerek fotokatalizörler sentezlenmiştir. Kullanılan iyonik sıvılar, 1-butil-3-metilimidazoliyum tetrafloroborat ([BMIM]-BF₄), hekzaflorofosfat ([BMIM]-PF₆) ve klorür ([BMIM]-Cl) olarak seçilmiştir. Elde edilen malzemeler ZnO-[BMIM]-BF₄, Bi₂O₃-[BMIM]-BF₄, ZnO-[BMIM]-PF₆, Bi₂O₃-[BMIM]-PF₆, ZnO-[BMIM]-Cl ve Bi₂O₃-[BMIM]-Cl kristal yapılarını belirlemek amacıyla X-ışını kırınım analizi (XRD) ile karakterize edilmiş ve kristal boyutlarının hesaplanması için analizler gerçekleştirilmiştir.

X-ışını kırınımı (XRD) analizi, sentezlenen ZnO nanomalzemelerin faz, saflık ve kristalit boyutunu incelemek için kullanılmıştır. Bu analiz, saf ZnO-NP ve ZnO-IL üzerinde gerçekleştirilmiş olup, Şekil 4.1 ve 4.2’de gösterilmiştir. Daha ileri analizler, farklı hacim yüzdelerinde [BMIM]-BF₄ kullanılarak hazırlanan ZnO fotokatalizörlere odaklanmış ve sonuçlar Şekil 4.3 ve 4.4’te sunulmuştur. Şekil 4.2 ve 4.4’te sunulan XRD desenleri, iyonik sıvıların eklenmesiyle piklerin daha yüksek 2θ değerlerine kaydığını göstermekte, bu da kristal kafes parametrelerinde değişikliklere işaret etmekte ve yüksek kristallik sergileyen ZnO yapılarının varlığını doğrulamaktadır. Bu yapılar, altıgen wurtzit konfigürasyonu (JCPDS kart No. 36-1451) ile uyumlu olup, literatürde raporlanan bulgularla [178, 179] örtüşmektedir. XRD desenleri, Zn(OH)₂ öncülünün tamamen altıgen wurtzit fazına dönüştüğünü ve kullanılan iyonik sıvıdan bağımsız olarak yüksek saflığa sahip ZnO yapılarının sentez edildiğini açıkça göstermektedir. Keskin ve iyi tanımlanmış kırınım pikleri, ZnO nanoyapılarının yüksek kristallik seviyesini vurgulamaktadır.

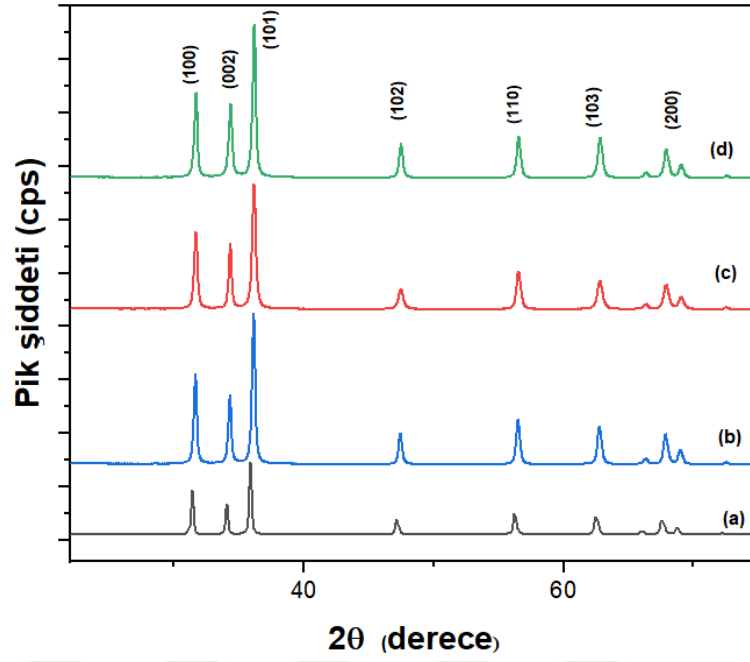
Şekil 4.2 ve 4.4’te gösterildiği gibi, XRD desenindeki 2θ açılarının daha yüksek değerlere kayması, sentez sırasında iyonik sıvı ortamından kaynaklanan gerilme, kusurlar veya termal genleşme gibi faktörlerle ZnO kristal kafesinde değişiklikler olduğunu göstermektedir. Bu gözlemler, literatürdeki raporlarla [180, 181] uyumludur. Sentezlenen ZnO nanomalzemelerin ortalama kristalit boyutlarını belirlemek için Debye-Scherrer denklemi [180] kullanılmış ve sonuçlar Tablo 4.1’de özetlenmiştir. İyonik sıvılar kullanılarak sentezlenen ZnO yapıları arasında, [BMIM]-BF₄ (1%) iyonik sıvısı ile sentezlenen ZnO’nun en küçük kristalit boyutuna (28 nm) ve en yüksek kristallik derecesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu boyut, ZnO-[BMIM]-Cl (29 nm), ZnO-[BMIM]-PF₆ (31 nm), ZnO-[BMIM]-BF₄ (0.5%) (33 nm), ZnO-[BMIM]-BF₄ (2%) (32 nm) ve saf ZnO (64 nm) ile karşılaştırıldığında oldukça küçüktür. Daha küçük kristalit boyutu, daha fazla aktif bölgeye sahip daha geniş bir yüzey alanı sağlamakta ve ZnO-[BMIM]-BF₄ (1%) için üstün boya giderme yeteneğini açıklamaktadır [182, 183]. Ayrıca, kırınım piklerinin göreceli yoğunlukları, özellikle iyonik sıvıların varlığından etkilenen (101) düzlemi boyunca tercihli büyümeyi göstermektedir [183, 184]. Farklı iyonik sıvılarla sentezlenen örnekler arasındaki kırınım piklerinin göreceli yoğunluklarındaki farklılıklar, her bir iyonik sıvının nanoyapıların yönlü büyümesini benzersiz şekilde etkilediğini ortaya koymaktadır.



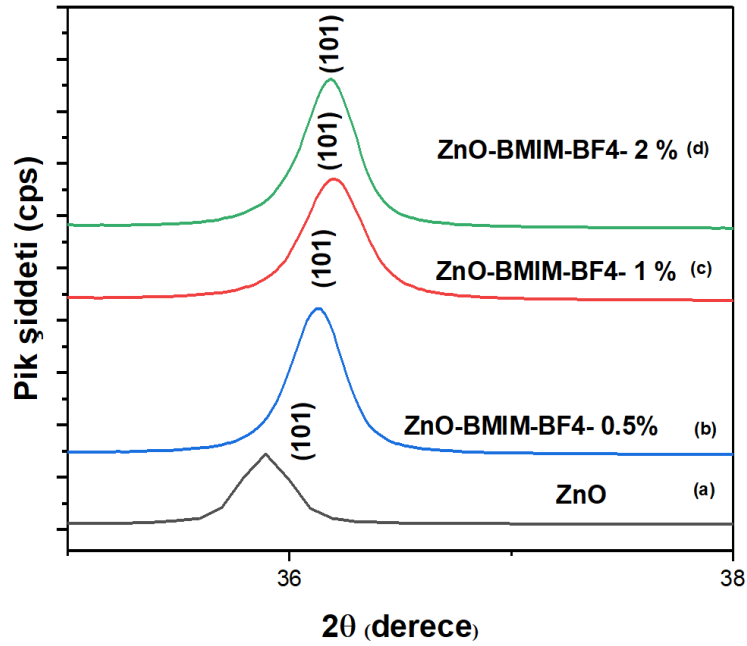
Şekil 4.1: Sentezlenen malzemelerin XRD analizleri: (a) Saf ZnO nanoparçacıkları ve ZnO nanoparçacıkları (b) [BMIM]BF₄ (%1), (c) [BMIM]Cl (%1) ve (d) [BMIM]PF₆ (%1) ortamlarında.]



Şekil 4.2: Farklı iyonik sıvılar kullanılarak hazırlanan ZnO örneklerinin XRD desenlerinden elde edilen (101) pik kaymasının analizi.]



Şekil 4.3: Sentezlenen malzemelerin XRD analizi: (a) Saf ZnO nanoparçacıkları ve ZnO nanoparçacıkları (b) [BMIM]BF₄ (%0.5), (c) [BMIM]BF₄ (%1) ve (d) [BMIM]BF₄ (%2) ortamlarında.

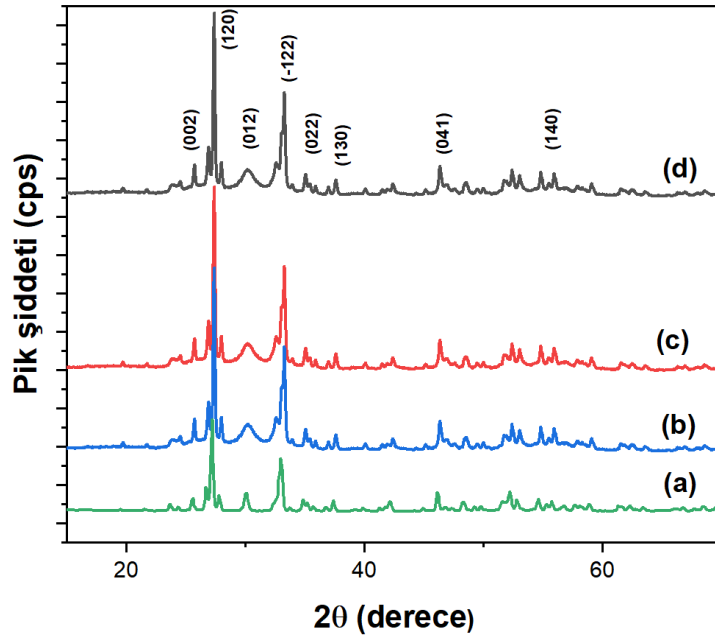


Şekil 4.4: Farklı hacim yüzdelerinde [BMIM]-BF₄ kullanılarak hazırlanan ZnO fotokatalizörlerinin (101) pik kaymasının analizi.

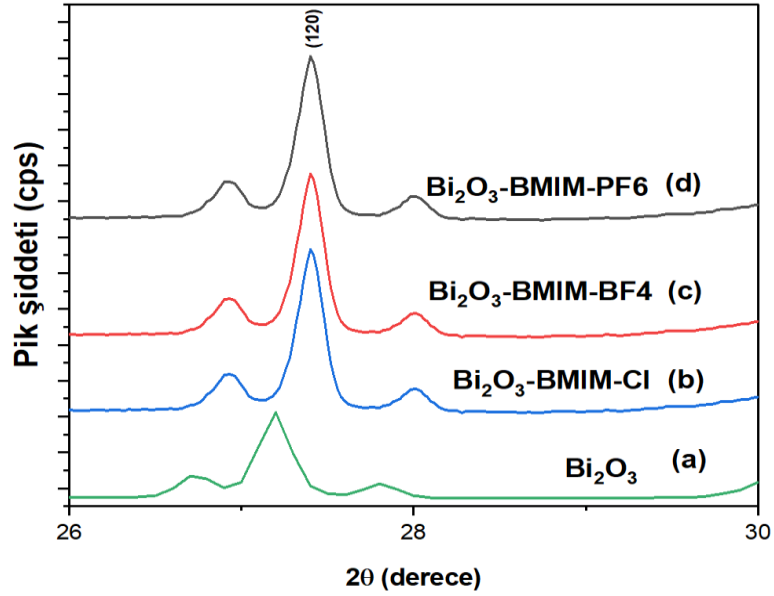
Benzer şekilde, saf Bi_2O_3 ve $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ (1%), $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ (1%) ve $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ (1%) kullanılarak hazırlanan Bi_2O_3 fotokatalizörlerinin XRD desenleri Şekil 4.5 ve 4.6'da sunulmuştur. XRD verilerinin, özellikle Şekil 4.5'teki pik genişliğinin analizi, kristal yapıların monoklinik faz $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (JCPDS 41-1449) ile uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır [177]. Şekil 4.6'da ise XRD desenindeki 2θ açılarının daha yüksek değerlere kaydığı görülmektedir. Bu kayma, sentez sırasında iyonik sıvı ortamından kaynaklanan gerilme, kusurlar veya termal genleşme nedeniyle Bi_2O_3 kristal kafesinde değişiklikler olduğunu göstermektedir. Bu bulgu, önceki çalışmalarla [180, 181] uyumludur.

Debye-Scherrer denklemi [180], sentezlenen Bi_2O_3 nanomalzemelerin ortalama kristalit boyutlarını belirlemek için kullanılmış ve sonuçlar Tablo 4.1'de özetlenmiştir. Saf Bi_2O_3 nanopartiküllerinin ve $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ (1%), $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ (1%) ve $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ (1%) kullanılarak sentezlenen Bi_2O_3 nanopartiküllerinin kristalit boyutları sırasıyla 41, 45, 8 ve 5 nm olarak belirlenmiştir. Daha küçük kristalit boyutları, daha fazla aktif bölgeye sahip daha geniş bir yüzey alanına katkıda bulunarak bu sonuçları açıklamaktadır [182, 183]. Ayrıca, farklı iyonik sıvılarla sentezlenen örnekler arasındaki kırınım piklerinin göreceli yoğunluklarındaki farklılıklar, her bir iyonik sıvının nanoyapıların yönlü büyümesini benzersiz şekilde etkilediğini göstermektedir.

Sonuç olarak, XRD analizi, faz saf ZnO ve Bi_2O_3 nanomalzemelerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini, iyi tanımlanmış kristal yapılar ve kontrol edilebilir kristalit boyutlarına sahip olduklarını doğrulamıştır. Sentez sırasında iyonik sıvıların dahil edilmesi, gerilme, kusurlar veya termal genleşme gibi faktörlerle kristal kafesinde değişikliklere neden olmuştur. Bu bulgular, ZnO ve Bi_2O_3 nanomalzemelerin yapısal özelliklerini belirli uygulamalar için uyarlamak amacıyla iyonik sıvıların kullanım potansiyelini vurgulamaktadır.



Şekil 4.5: Sentezlenen malzemelerin XRD analizi: (a) Saf Bi_2O_3 nanoparçacıkları ve Bi_2O_3 nanoparçacıkları (b) [BMIM]Cl (%1), (c) [BMIM]BF₄ (%1) ve (d) [BMIM]PF₆ (%1) ortamlarında.]



Şekil 4.6: Farklı iyonik sıvılar kullanılarak hazırlanan Bi_2O_3 örneklerinin XRD desenlerinden elde edilen (120) pik kaymasının analizi.]

4.1.2. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analizi

Katalizörlerin 200 °C’de ısıtılma sonrasında özgül yüzey alanları, Brunauer–Emmett–Teller (BET) yöntemi kullanılarak N₂ adsorpsiyonu ile ölçülmüştür. Tablo 4.1’de detaylandırıldığı gibi, özgül yüzey alanı (SBET) değerleri, metal oksit modifikasyonuna bağlı olarak değişiklik göstermiştir. ZnO, ZnO-[BMIM]-BF₄(%1), ZnO-BMIM-Cl(%1), ZnO-BMIM-PF₆(%1), ZnO-BMIM-BF₄(%0.5) ve ZnO-BMIM-BF₄(%2) için SBET değerleri sırasıyla 29, 20, 19, 21, 19 ve 15 m²/g olarak ölçülmüştür. Modifiye edilmiş katalizörler için gözlemlenen genelde daha düşük özgül yüzey alanı, iyonik sıvı (IL) moleküllerinin ZnO yüzeyine adsorpsiyonuna bağlanabilir. Bu etkileşim, yüzey gözeneklerini kısmen bloke ederek BET analizi sırasında gaz adsorpsiyonu için mevcut etkili yüzey alanını azaltabilir [185]. Ancak, fotokatalitik aktivitenin yalnızca yüksek bir BET yüzey alanına bağlı olmadığını belirtmek önemlidir. Katalitik reaksiyonlarda, aktif bölgelerin miktarı ve dağılımı, geniş yüzey alanından daha önemli bir rol oynamaktadır.

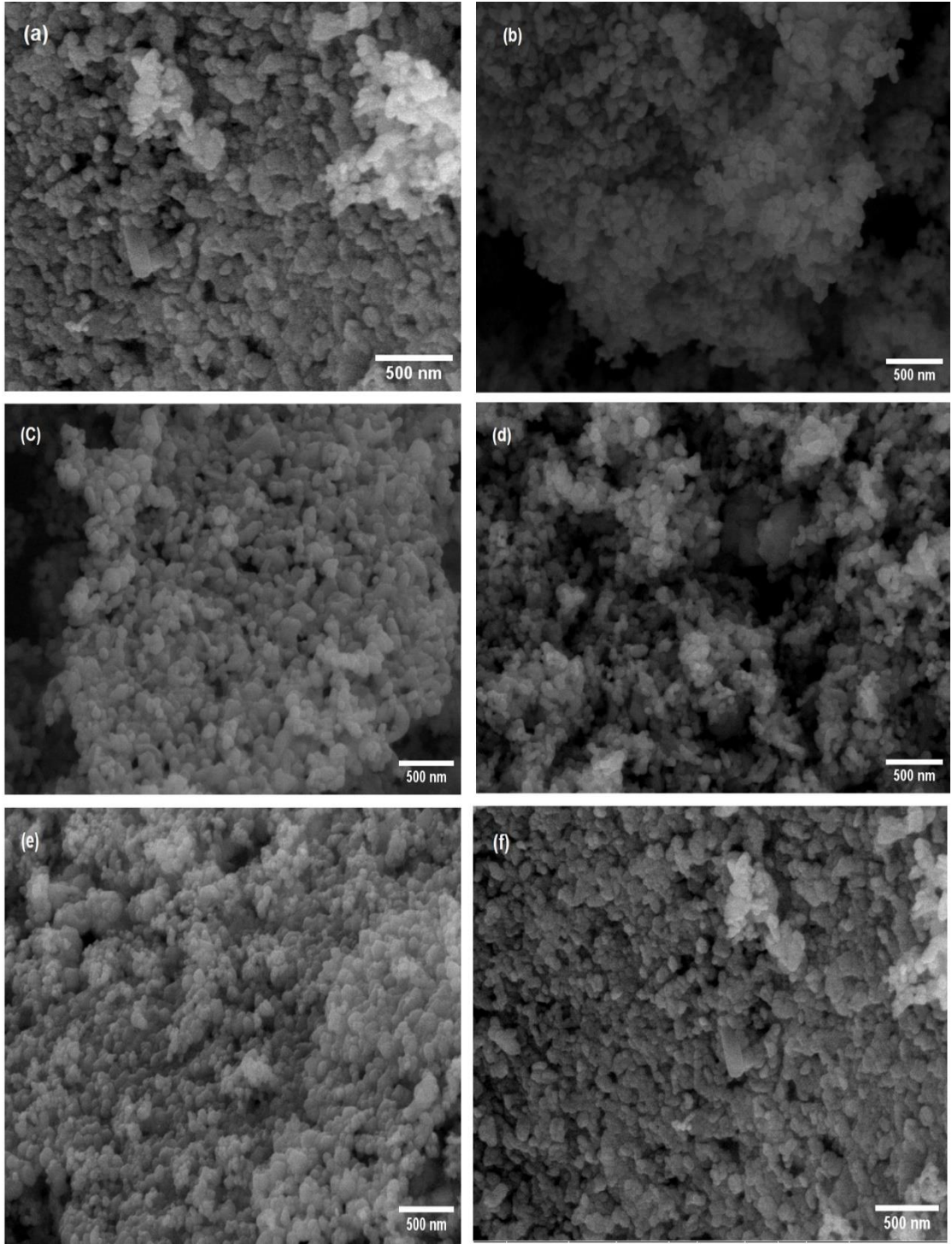
Bi₂O₃ ve varyantları olan Bi₂O₃-BMIM-Cl(%1), Bi₂O₃-[BMIM]-BF₄(%1) ve Bi₂O₃-BMIM-PF₆(%1) için SBET değerleri sırasıyla 12, 14, 25 ve 13 m²/g olarak ölçülmüştür. Modifiye edilmiş katalizörler, genelde modifiye edilmemiş ZnO’ya kıyasla daha düşük özgül yüzey alanları sergilemiştir. Bu azalma, literatürde belirtildiği üzere [185], iyonik sıvı (IL) moleküllerinin metal oksit yüzeylerine adsorpsiyonu ile açıklanabilir. Bu adsorpsiyon, yüzey gözeneklerini bloke ederek BET analizi sırasında gaz adsorpsiyonu için etkili yüzey alanını azaltabilir.

Dikkate değer şekilde, Bi₂O₃-[BMIM]-BF₄(%1), bizmut katalizör grubu içinde en yüksek yüzey alanını sergilemiştir. Bu olgu, iyonik sıvıların parçacık yüzey özelliklerini değiştirme yeteneğiyle, potansiyel olarak daha gözenekli bir yapı oluşturarak yüzey alanını artırmasıyla açıklanabilir [186]. Ancak, fotokatalitik aktivitenin yalnızca yüksek bir BET yüzey alanına bağlı olmadığını tekrar vurgulamak önemlidir. Katalitik reaksiyonlarda, aktif bölgelerin miktarı ve dağılımı, geniş yüzey alanından daha önemli bir rol oynamaktadır.

Azalmış özgül yüzey alanına rağmen, IL ile modifiye edilmiş ZnO ve Bi₂O₃’ün artırılmış fotokatalitik performansı, IL moleküllerinin boya adsorpsiyonunu önemli ölçüde engellemediğini göstermektedir. Bu durum, IL modifikasyonunun yararlı etkilerinin (örneğin, iyileştirilmiş yük ayrımı ve reaktif türlerin artan üretimi) adsorpsiyon bölgelerinin bloke edilmesinden kaynaklanabilecek potansiyel olumsuz etkilerden daha ağır bastığını göstermektedir.

4.1.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi

Şekil 4.7, (a-f)'deki SEM görüntüleri, nanoyapılı saf ZnO nanoparçacıkların ve üç farklı iyonik sıvıda sentezlenen ZnO fotokatalizörlerinin morfolojilerini ve dağılıma durumlarını göstermektedir. Bu görüntüler, iyi tanımlanmış ZnO nanoyapılarını, düzenli ve tek biçimli şekle sahip nanosize parçacıklardan oluştuğunu ortaya koymaktadır. Şekil 4.7(a)'da, saf ZnO'nun SEM görüntüsü, ortalama yaklaşık 105 nm boyutunda kapsül şeklindeki parçacıkları göstermektedir. Şekil 4.7(b), kapsül yapılar sergileyen ve yaklaşık 35 nm ortalama parçacık boyutuna sahip ZnO-[BMIM]-BF₄'ü sunmaktadır. Şekil 4.7(c), [BMIM]-Cl'den hazırlanmış ve ortalama çapı yaklaşık 65 nm olan ZnO'yu göstermektedir. Bu ZnO parçacıkları, herhangi bir aglomerasyon olmaksızın kapsül şekilli bir morfoloji sergilemektedir. Şekil 4.7(d)'de gösterilen ZnO-[BMIM]-PF₆'nın morfolojisi ve boyutu, ortalama yaklaşık 78 nm büyüklüğe sahip kapsül benzeri parçacıklar olduğunu ortaya koymaktadır [187]. Bu boyut, ZnO-[BMIM]-BF₄'ten daha büyüktür; muhtemelen, BF₄ ve Cl yerine yüksek koordinasyonlu anyon PF₆ kullanıldığında karşı katyonun daha kısa alkil grubu nedeniyle oluşmaktadır. Şekil 4.7(e) ve 4.7(f), farklı konsantrasyonlarda (%0.5 ve %2) sentezlenen ZnO-[BMIM]-BF₄'ün SEM görüntülerini göstermektedir. Her ikisi de sırasıyla yaklaşık 48 nm ve 60 nm ortalama parçacık boyutlarına sahip kapsül şekilli morfolojiler sergilemektedir. Farklı anyonların muhtemelen [BMIM] katyonu veya çözücü ile farklı şekillerde etkileşime girmesi, agregasyonda ve dolayısıyla parçacık boyutunda farklılıklara yol açmaktadır. SEM analizi, iyi tanımlanmış ve tek biçimli şekilli ZnO nanoyapılarını görsel olarak doğrulamakta ve farklı iyonik sıvıların parçacık morfolojisini kontrol etmedeki rolünü vurgulamaktadır. Aglomerasyon ve birikimin olmaması, iyonik sıvıların metal oksit yarı iletkenlerin fotokatalitik performansını artırmada etkili modifiye ediciler olarak potansiyelini daha da öne çıkarmaktadır.

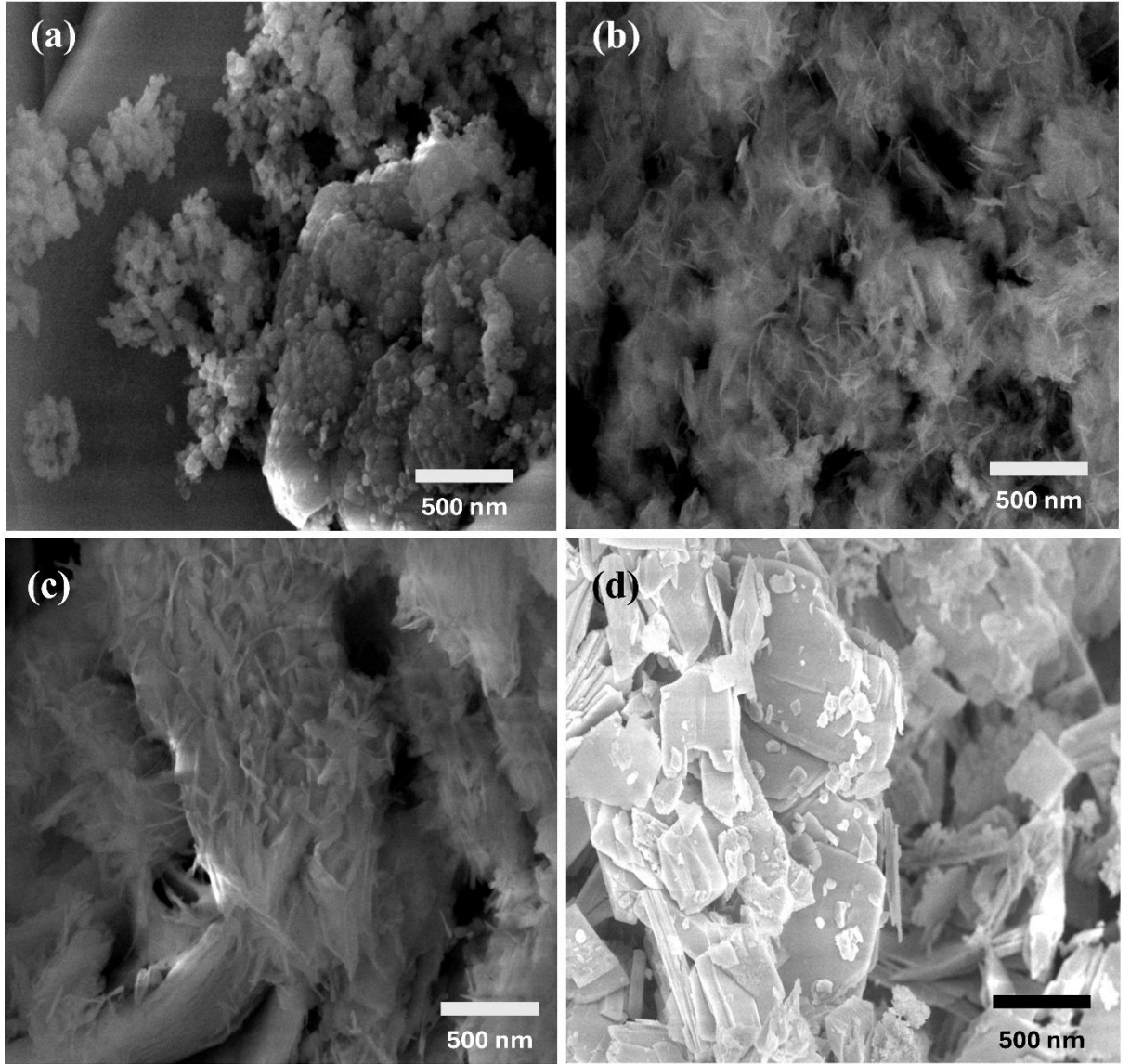


[Şekil 4.7: Sentezlenen SEM görüntüleri: (a) Saf ZnO nanoparçacıkları ve ZnO nanoparçacıkları (b) [BMIm]BF₄ (%1), (c) [BMIm]Cl (%1), (d) [BMIm]PF₆ (%1), (e) [BMIM]-BF₄ (%0,5), (f) [BMIM]-BF₄ (%2).]

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), sentezlenen Bi_2O_3 nanomalzemelerin morfolojisini ve dağılımını görselleştirmek için kullanılmıştır. Şekil 4.8, (a-d), nanoyapılı saf Bi_2O_3 nanoparçacıklarının ve üç farklı iyonik sıvıda sentezlenen Bi_2O_3 fotokatalizörlerinin morfolojilerini ve dağılımını göstermektedir. Şekil 4.8(a)'da, saf Bi_2O_3 'ün SEM görüntüsü, ortalama boyutu yaklaşık 70 nm olan kapsül şeklindeki parçacıkları göstermektedir. Şekil 4.8(b) ve 4.8(c), sırasıyla yaklaşık 22 nm ve 35 nm ortalama parçacık boyutlarına sahip ince çubuk yapılar sergileyen Bi_2O_3 -[BMIM]- BF_4 ve Bi_2O_3 -[BMIM]-Cl'i sunmaktadır. Şekil 4.8(d)'de gösterilen Bi_2O_3 -[BMIM]- PF_6 'nın morfolojisi ve boyutu, ortalama yaklaşık 60 nm büyüklüğe sahip pul şeklinde parçacıklar olduğunu ortaya koymaktadır.

İyonik sıvıların (IL'ler) yüzey aktif maddelere benzer şekilde her bir parçacığın üzerinde bireysel kapaklar olarak bulunması, aglomerasyonu etkili bir şekilde önlemektedir. Yüksek viskoziteli IL'ler, nanoparçacıkların yüzeyini kaplayarak onlarla etkileşime girmekte ve anizotropik büyümeyi engellemektedir. Bu durum, parçacıkların çoğunluğunun aynı şekil ve morfolojiye sahip olmasını sağlamaktadır [188].

SEM analizi, iyi tanımlanmış ve tek biçimli şekilli ZnO ve Bi_2O_3 nanoyapılarını görsel olarak doğrulamakta ve farklı iyonik sıvıların parçacık morfolojisini kontrol etmedeki önemli rolünü vurgulamaktadır. Aglomerasyon ve birikimin olmaması, iyonik sıvıların metal oksit yarı iletkenlerin fotokatalitik performansını artırmada etkili modifiye ediciler olarak potansiyelini daha da öne çıkarmaktadır.



Şekil 4.8: Sentezlenen SEM görüntüleri: (a) Saf Bi_2O_3 nanoparçacıkları ve Bi_2O_3 nanoparçacıkları (b) $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ (%1), (c) $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ (%1), (d) $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$ (%1).]

4.1.4. Fourier Infrared Dönüşümü (FT-IR) Spektroskopisi Analizi

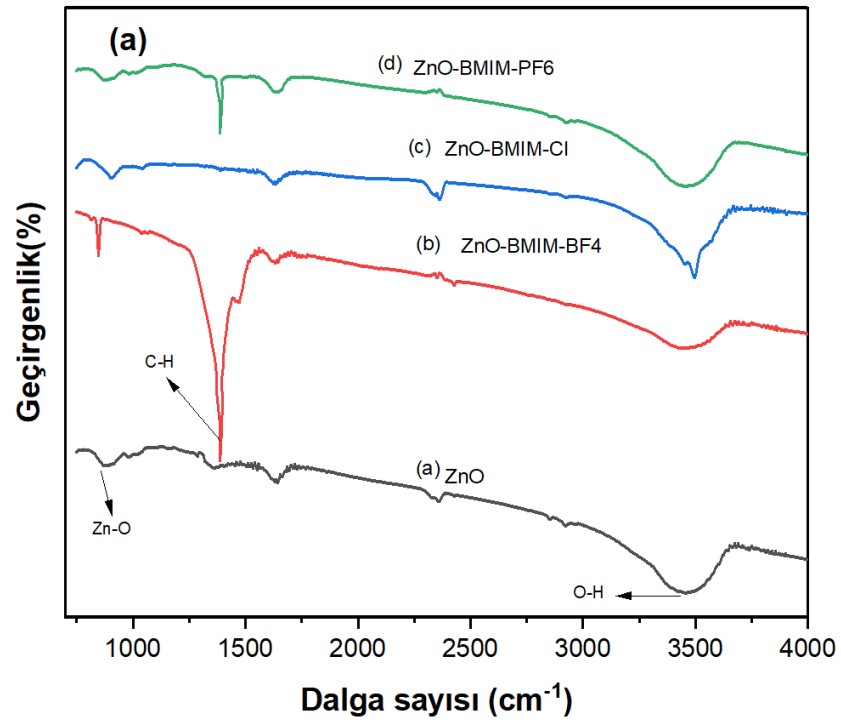
Fourier Infrared (FT-IR) spektroskopisi, sentezlenen fotokatalizör örneklerinin yapısal bileşimini karakterize etmek için kullanılmıştır. Şekil 4.9, saf ZnO-NP ve ZnO-IL fotokatalizörlerinin FT-IR spektrumlarını sunmaktadır. Şekil 4.10 ise farklı konsantrasyonlarda $[\text{BMIM}]\text{-BF}_4$ kullanılarak sentezlenen ZnO fotokatalizörlerinin FT-IR spektrumlarına odaklanmaktadır. Şekil 4.9 ve 4.10'daki spektrumlar, tüm ZnO örnekleri için 519 cm^{-1} ve 1423 cm^{-1} 'de belirgin zirveler göstermektedir. Bu zirveler sırasıyla Zn-O bağının ve C-H bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir [189, 190]. Ayrıca, ZnO nanoparçacıkları

(ZnONPs) ile ilişkili hidroksil gruplarına (O–Hstr.) atfedilen 3424 cm^{-1} 'deki bir yayvan pik, bu nanoparçacıkların başarılı bir şekilde oluşumunu doğrulamaktadır.

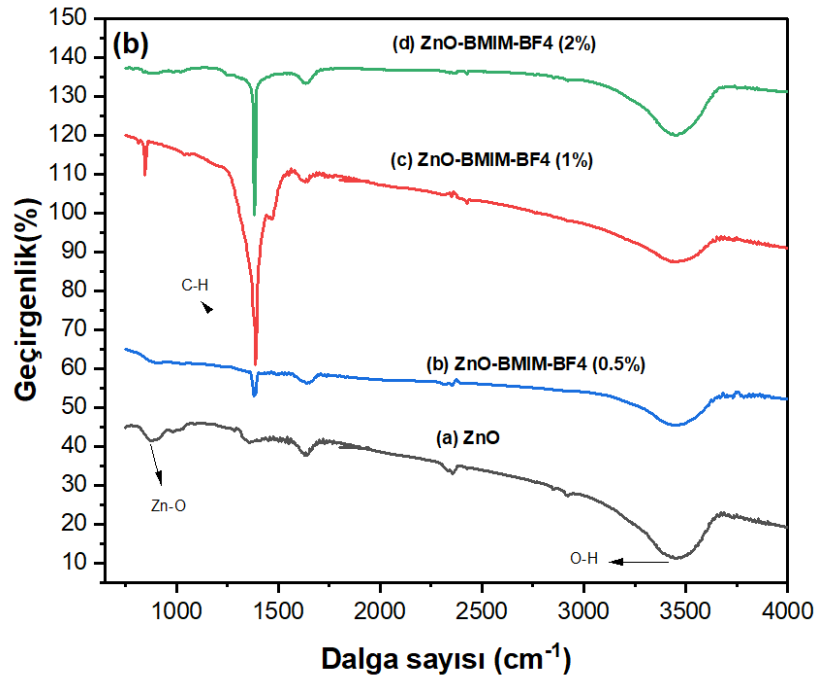
Şekil 6(a), aynı zamanda iyonik sıvı ile ZnO arasındaki etkileşimden kaynaklanan azot varlığına atfedilen 1055 cm^{-1} 'deki C–N gerilme titreşimini sunmaktadır [191, 192]. [BMIM]-BF₄ (%1) ile modifiye edilen ZnO örneği, diğer iyonik sıvılarla modifiye edilen örneklerle karşılaştırıldığında C–H gerilme titreşim zirvesi için en yüksek yoğunluğu sergilemektedir. Bu durum, [BMIM]-BF₄ (%1) ile ZnO arasındaki daha güçlü bir etkileşimi, muhtemelen bu iyonik sıvının içinde daha yüksek bir C-H bağ konsantrasyonu veya ZnO yüzeyiyle daha elverişli bir etkileşimden kaynaklanabileceğini göstermektedir [185, 193].

Şekil 4.10 incelediğinde, eğri (a) saf ZnO'yu temsil ederken, Zn-O ve O-H bağları ile ilişkili karakteristik zirveleri gözlemlemekteyiz. Eğriler (b), (c) ve (d), artan konsantrasyonlarda (sırasıyla %0.5, %1 ve %2) ZnO-[BMIM]-BF₄'ü temsil etmektedir. [BMIM]-BF₄'ün her bir eklenmesi, pik yoğunluklarında ve pozisyonlarında belirgin değişimlere yol açarak iyonik sıvının ZnO'nun titreşimsel özellikleri üzerindeki etkisini göstermektedir. Bu durum, [BMIM]-BF₄ iyonik sıvısının sentezlenen ZnO'nun kimyasal yapısını değiştirmede önemli bir rol oynadığını düşündürmektedir.

Gözlemlenen FT-IR imzaları, kullanılan iyonik sıvıların, sentez sırasında metal oksit ağının oluşumuna aktif olarak katıldığını önermektedir. Bu katılım, literatürde bildirildiği gibi, potansiyel olarak yeni organometalik komplekslerin oluşumunu kolaylaştırabilir [193].



Şekil 4.9: Sentezlenen FT-IR: (a) Saf ZnO nanoparçacıkları, (b) [BMIM]-BF₄ (%1) içindeki ZnO nanoparçacıkları, (c) [BMIM]-Cl (%1), ve (d) [BMIM]-PF₆ (%1).]

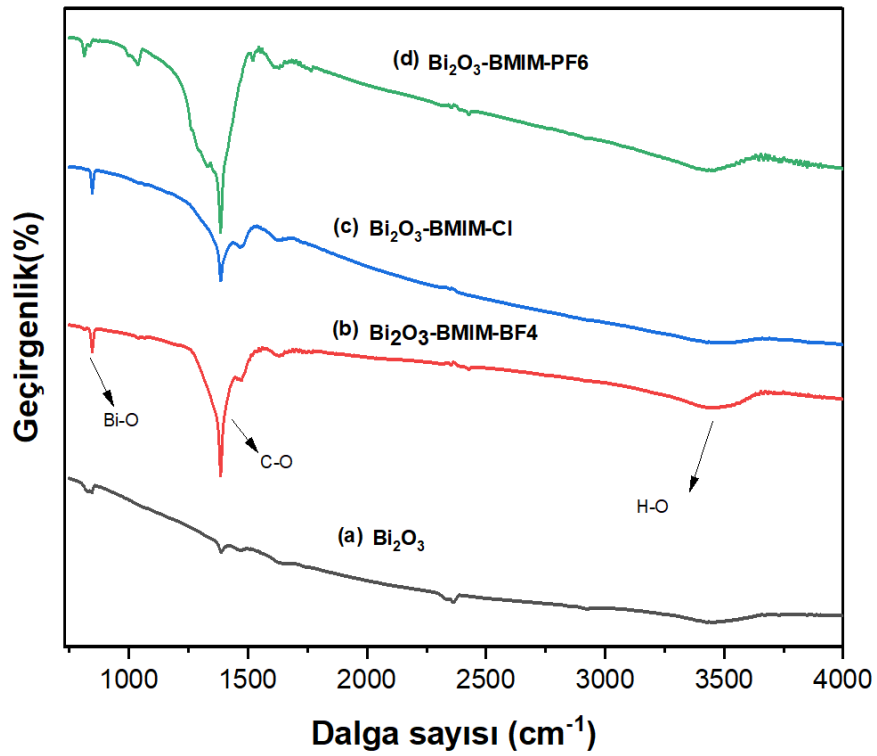


Şekil 4.10: Sentezlenen FT-IR: (a) Saf ZnO nanoparçacıkları, (b) [BMIM]-BF₄ (%0.5) içindeki ZnO nanoparçacıkları, (c) [BMIM]-BF₄ (%1), ve (d) [BMIM]-BF₄ (%2).]

Benzer şekilde, Fourier Infrared (FT-IR) spektroskopisi, sentezlenen Bi_2O_3 fotokatalizör örneklerinin yapısal bileşimini karakterize etmek için kullanılmıştır. Şekil 4.11, saf Bi_2O_3 nanoparçacıkları ve $[\text{BMIM}]\text{-BF}_4$ (%1), $[\text{BMIM}]\text{-Cl}$ (%1) ve $[\text{BMIM}]\text{-PF}_6$ (%1) varlığında sentezlenen Bi_2O_3 nanoparçacıklarının FT-IR spektrumlarına odaklanmaktadır.

Şekil 4.11 incelendiğinde, tüm Bi_2O_3 örnekleri için $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ aralığında, BiO_6 oktahedrondaki Bi-O bağının teleskopik titreşimine atfedilen belirgin pikler gözlemlenmiştir. 840 cm^{-1} 'deki teleskopik titreşim zirvesi, Bi-O-Bi etkileşimlerine karşılık gelmektedir. 3450 cm^{-1} 'de adsorbe edilmiş suyun O-H gerilme titreşimi ve 1408 cm^{-1} 'deki C-O-H içinde O-H gerilme titreşim piki, katalizörlerin karakterizasyonunu tamamlamaktadır [194].

Ayrıca, Şekil 4.9, 4.10, ve 4.11, $[\text{BMIM}]\text{-BF}_4$ (%1) ile modifiye edilen ZnO ve Bi_2O_3 örneklerinin, diğer iyonik sıvılarla modifiye edilen örneklere kıyasla C-H ve C-O gerilme titreşim pikleri için en yüksek yoğunluğu sergilediğini göstermektedir. Bu durum, $[\text{BMIM}]\text{-BF}_4$ (%1) ile ZnO ve Bi_2O_3 katalizörleri arasındaki daha güçlü bir etkileşimi, muhtemelen bu iyonik sıvının içinde daha yüksek bir C-H ve C-O bağ konsantrasyonu veya ZnO yüzeyi ile daha elverişli bir etkileşimden kaynaklandığını düşündürmektedir [185, 193]. $[\text{BMIM}]\text{-BF}_4$ 'ün her bir eklenmesi, zirve yoğunluklarında ve pozisyonlarında belirgin değişimlere yol açmakta, iyonik sıvının ZnO ve Bi_2O_3 'ün titreşimsel özellikleri üzerindeki etkisini göstermektedir. Bu gözlemler, iyonik sıvıların sentezlenen ZnO ve Bi_2O_3 'ün kimyasal yapısını değiştirmede önemli bir rol oynadığını düşündürmektedir. Gözlemlenen FT-IR imzaları, kullanılan iyonik sıvıların sentez sırasında metal oksit ağının oluşumuna aktif olarak katıldığını önermektedir. Bu katılım, literatürde bildirildiği gibi, potansiyel olarak yeni organometalik komplekslerin oluşumunu kolaylaştırabilir [193].



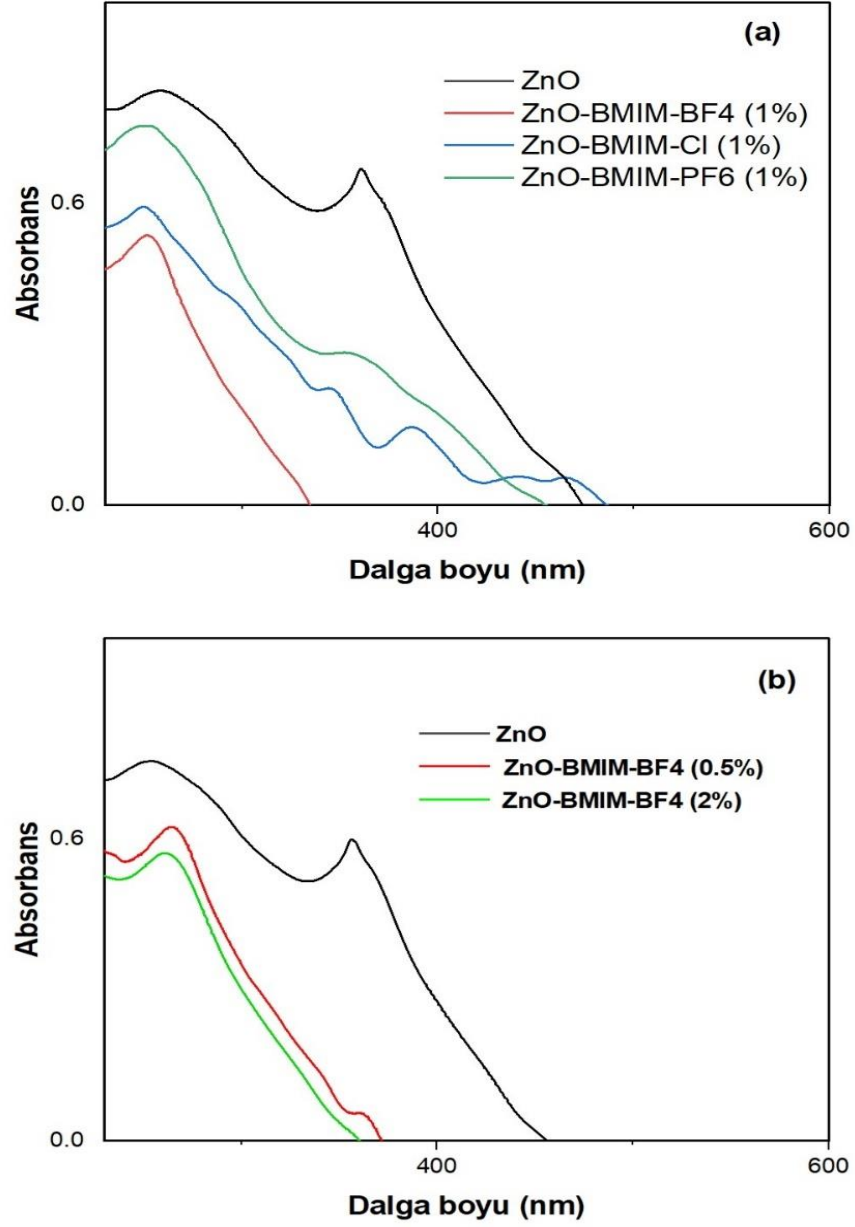
Şekil 4.11: Sentezlenen FT-IR: (a) Saf Bi_2O_3 nanoparçacıkları, (b) $[\text{BMIM}]\text{-BF}_4$ (%1) içindeki Bi_2O_3 nanoparçacıkları, (c) $[\text{BMIM}]\text{-Cl}$ (%1), ve (d) $[\text{BMIM}]\text{-PF}_6$ (%1).

4.1.5. UV-Vis Işık Absorpsiyonunun Analizi

Fotokatalizörlerin ışık emilim özellikleri, UV-Vis Ocean Optics model DH-2000-BAL spektrofotometresi ile incelenmiştir. Fotokatalizör örneklerinin emilim kenarları, iyonik sıvıların eklenmesiyle birlikte kademeli bir kırmızıya kayma göstermektedir; bu durum Şekil 4.12(a) ve (b)'de gösterilmiştir. Saf ZnO için 365 nm olan emilim kenarı, $\text{ZnO-}[\text{BMIM}]\text{-BF}_4$ (%1) için 250 nm'ye kayarak iyonik sıvıların elektronik yapı üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır. Özellikle, emilim kenarları ZnO-BMIM-BF_4 (%2), ZnO-BMIM-BF_4 (%0,5), ZnO-BMIM-PF_6 (%1) ve ZnO-BMIM-Cl (%1) için sırasıyla 260 nm, 265 nm, 258 nm ve 257 nm olarak belirlenmiştir. Bu kırmızıya kayma, iyonik sıvıların varlığı nedeniyle ZnO'nun elektronik geçişlerinde veya bant yapılarında meydana gelen değişiklikleri işaret etmektedir. Bu durum, Şekil 4.12(a-b) ve Şekil 4.13'teki UV-Vis spektrumlarıyla doğrulanmaktadır. Özellikle $[\text{BMIM}]\text{-BF}_4$ (%1), en küçük dalga boyuna neden olarak emilim kenarı üzerinde en belirgin etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Ayrıca, $[\text{BMIM}]\text{-BF}_4$ 'ün hacim yüzdesinin %0,5'ten %2'ye artırılması, dalga boyunda bir azalmaya yol açmakta ve %1'in çalışılan aralıkta en uygun konsantrasyon olduğunu göstermektedir. Bu gözlemler, özellikle $[\text{BMIM}]\text{-BF}_4$ olmak üzere iyonik sıvıların, metal oksit

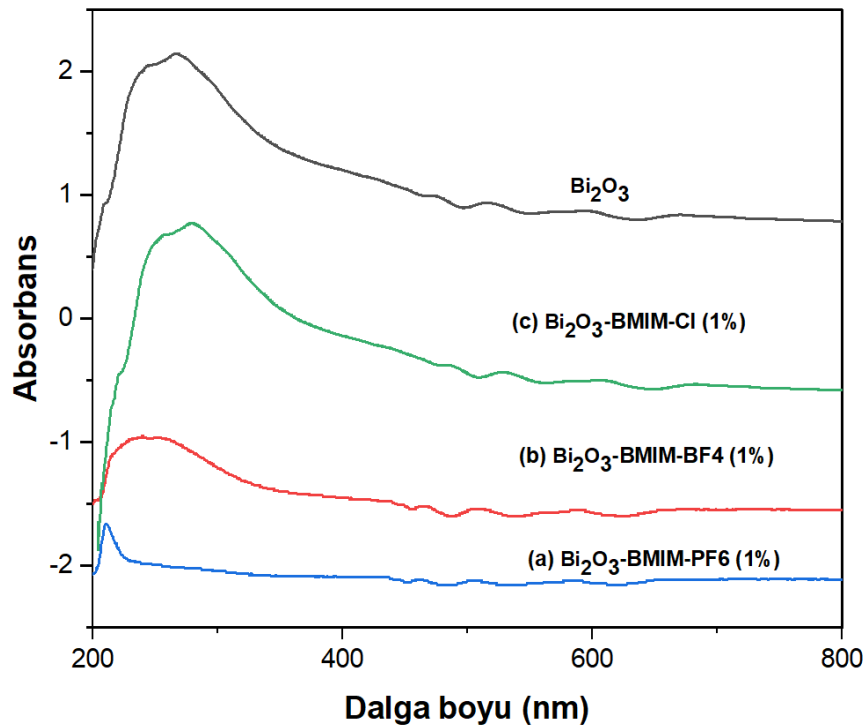
yarı iletkenlerin fotokatalitik performansını artırmada umut vadeden modifiye ediciler olarak potansiyelini vurgulamaktadır. Kırmızıya kaymış emilim kenarları, katı çözelti içindeki çinko kristal yapısına atfedilerek bu sonucu daha da desteklemektedir.



Şekil 4.12: (a) ve (b). Saf ZnO nanoparçacıkları ve çeşitli iyonik sıvılarda sentezlenen ZnO fotokatalizörlerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları.]

Benzer şekilde, Şekil 4.13, Bi_2O_3 için iyonik sıvıların eklenmesiyle fotokatalizör örneklerinin emilim kenarlarında kademeli bir mavi kaymayı göstermektedir. Saf Bi_2O_3 için 300 nm olan emilim kenarı, Bi_2O_3 -BMIM- PF_6 (%1) için 210 nm'ye ve Bi_2O_3 -[BMIM]- BF_4 (%1) için 218 nm'ye kaymıştır.

Bi_2O_3 -BMIM-Cl (%1) için emilim kenarı 298 nm'de bulunmuştur. Bu mavi kayma, iyonik sıvıların varlığı nedeniyle ZnO ve Bi_2O_3 'ün elektronik geçişlerinde veya bant yapılarında meydana gelen değişiklikleri işaret etmektedir; bu fenomen daha önce literatürde de gözlemlenmiştir [193, 195, 196]. Özellikle, [BMIM]- BF_4 (%1) ve BMIM- PF_6 (%1), en küçük dalga boyuna neden olarak emilim kenarı üzerinde en belirgin etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Bu gözlemler, iyonik sıvıların, metal oksit yarı iletkenlerin fotokatalitik performansını artırmada umut vadeden modifiye ediciler olarak potansiyelini vurgulamaktadır. Katı çözelti içindeki çinko ve bizmut kristal yapısına atfedilen kırmızıya kaymış emilim kenarları da bu sonucu daha fazla desteklemektedir.



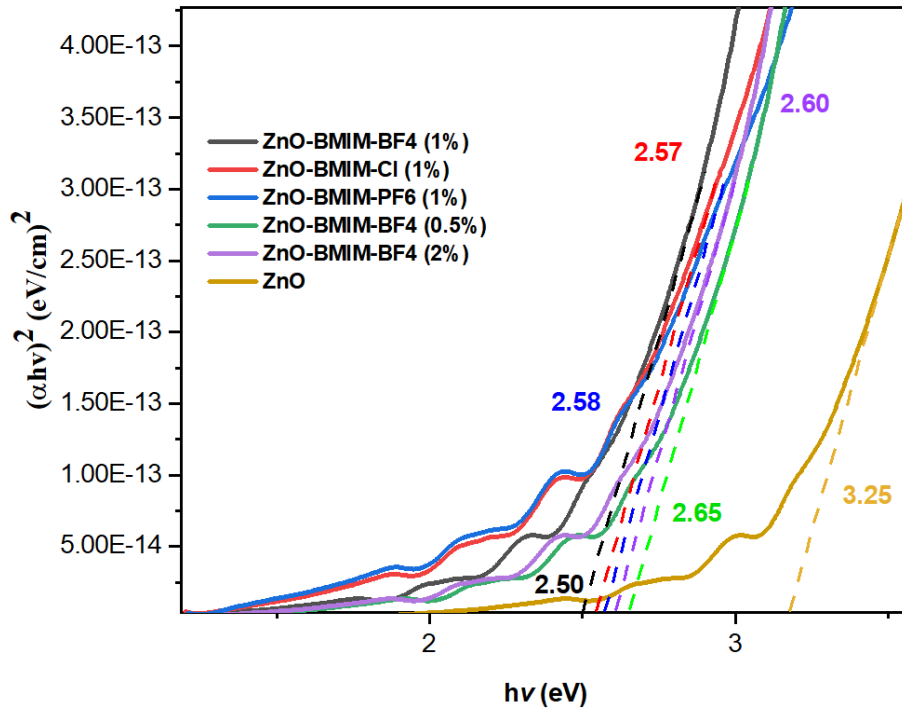
Şekil 4.13: Saf Bi_2O_3 nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen Bi_2O_3 fotokatalizörlerinin UV-Vis emilim spektrumları.]

Sentezlenen fotokatalizörlerin bant aralıkları, Tauc çizgi grafikleri kullanılarak belirlenmiştir; burada $(\alpha h\nu)^2$, soğurulan ışığın enerjisine karşı grafiğe dökülmüştür (Şekil 4.14). Bu bağlamda, α absorpsiyon katsayısını ve $h\nu$ ayırık foton enerjisini temsil etmektedir. Bant kenarı enerjileri, Tauc grafiklerinin doğrusal kısmının $\alpha = 0$ noktasına ekstrapolasyonu ile Kubelka-Munk denklemi dönüşümü kullanılarak elde edilmiştir.

ZnO fotokatalizörleri için hesaplanan bant aralığı enerjileri Tablo 4.1’de sunulmuştur. Özellikle, ZnO-[BMIM]-BF₄ (%1), 2.50 eV ile en düşük bant aralığı enerjisini sergileyerek [BMIM]-BF₄ ile modifiye edilen ZnO fotokatalizör grubu içinde en uygun konsantrasyonu göstermektedir. [BMIM]-BF₄ hacim yüzdesinin %0.5’ten %2’ye artırılması, bant aralığı enerjisinin 2.65 eV’den 2.50 eV’ye düşmesine neden olmuştur. Diğer ZnO fotokatalizörleri için gözlemlenen 3.25 eV’lik daha yüksek değere kıyasla bu bant aralığı enerjisi azalması, iyonik sıvı destekli sentezin fotokatalitik malzeme üzerindeki önemli etkisini vurgulamaktadır; bu fenomen önceki çalışmalarda da bildirilmiştir [195–197].

ZnO-[BMIM]-X nanoyapıları için belirlenen bant aralığı değerleri, 2.50 eV ile 3.25 eV arasında değişmektedir ve bu değerler, organik boyaların fotodegradasyonunu etkili bir şekilde sürdürmek için yeterince büyüktür. Bu özellik, görünür bölge dahil olmak üzere daha geniş bir güneş ışığı ışınım aralığından yararlanmalarını avantajlı hale getirmektedir.

Emilim kenarı, saf ZnO için yaklaşık 365 nm’den kompozitler için yaklaşık 380 nm’ye kayarak görünür bölgede artırılmış Emilimi göstermektedir. Buna bağlı olarak, bant aralığı enerjisi, saf ZnO için 3.25 eV’den ZnO-[BMIM]-BF₄ (%1) için 2.50 eV’ye düşmüştür. Bu azalma, [BMIM]-BF₄’ün sentez sırasında ZnO nanoparçacıkları üzerindeki etkisine atfedilmektedir. İyonik sıvı, bant aralığında yeni enerji seviyeleri yaratan oksijen boşlukları veya arayer çinko gibi kusurları tetikleyebilir. Bu değişiklikler, daha düşük enerjili fotonların Emilimini kolaylaştırarak bant aralığını azaltmakta ve görünür ışık altında fotokatalitik verimliliği artırmaktadır [198–200].

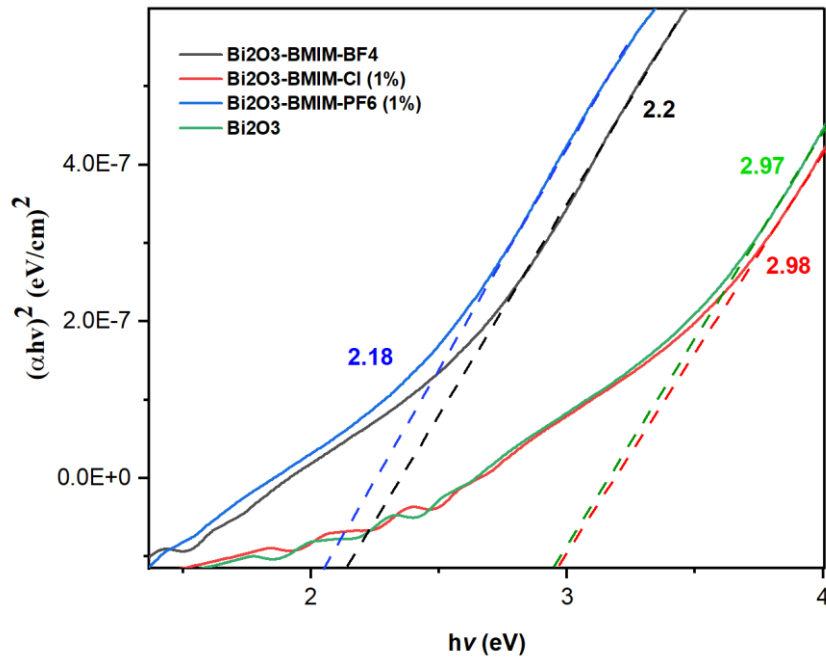


Şekil 4.14: Saf ZnO nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen ZnO fotokatalizörlerinin Tauc grafikleri.]

Sentezlenen fotokatalizörlerin bant aralıkları, Tauc grafikleri kullanılarak belirlenmiştir; burada $(\alpha h\nu)^2$, soğurulan ışığın enerjisine karşı grafiğe dökülmüştür (Şekil 4.15). Bu bağlamda, α soğurma katsayısını, $h\nu$ ise ayırık foton enerjisini temsil etmektedir. Bant kenarı enerjileri, Tauc grafiklerinin doğrusal kısmının $\alpha = 0$ noktasına ekstrapolasyonu ile Kubelka-Munk denklemi dönüşümü kullanılarak elde edilmiştir.

Bi_2O_3 fotokatalizörleri için hesaplanan bant aralığı enerjileri Tablo 4.1’de sunulmuştur. Benzer şekilde, Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BMIM-Cl}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-[BMIM]-BF}_4$ ve $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BMIM-PF}_6$ (%1) için hesaplanan bant aralıkları sırasıyla 2.97 eV, 2.98 eV, 2.20 eV ve 2.18 eV olarak bulunmuştur. Diğer ZnO ve Bi_2O_3 fotokatalizörleri için daha yüksek değerlere kıyasla bant aralığı enerjisindeki bu azalma, iyonik sıvı destekli sentezin fotokatalitik malzeme üzerindeki önemli etkisini vurgulamaktadır; bu fenomen daha önceki çalışmalarda da bildirilmiştir [195–197].

Tüm ZnO-[BMIM]-X ve $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-[BMIM]-X}$ nanoyapıları için belirlenen bant aralığı değerleri 2.18 eV ile 3.25 eV arasında değişmektedir ve bu değerler, organik boyaların fotodegradasyonunu etkili bir şekilde sürdürmek için yeterince büyüktür. Bu özellik, görünür bölge dahil olmak üzere daha geniş bir güneş ışığı ışınlam aralığından yararlanmalarını avantajlı hale getirmektedir.



Şekil 4.15: Saf Bi₂O₃ nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen Bi₂O₃ fotokatalizörlerinin Tauc grafikleri.]

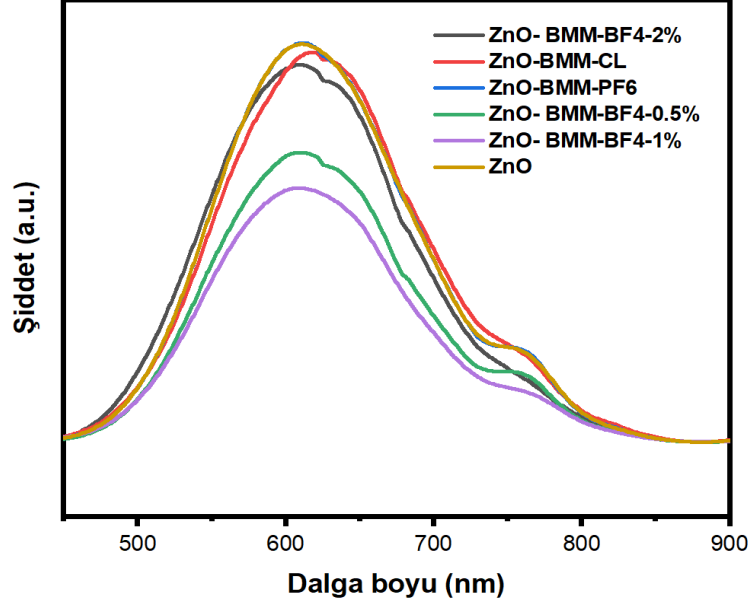
4.1.6. Fotolüminesans (PL) Analizi

PL emisyon spektrumları, yarı iletken partiküller içinde yük taşıyıcıların tuzaklanma, göç ve transfer süreçlerinin verimliliği hakkında bilgi sağlar. PL sinyali genellikle uyarılmış elektronların ve deliklerin yeniden birleşiminden kaynaklandığından, daha düşük PL yoğunluğu genellikle ışık altında daha düşük bir elektron-delik birleşim oranını ifade eder [176].

Şekil 4.16, hazırlanan fotokatalizörlerin 600 nm uyarma dalga boyu altındaki PL spektrumlarını göstermektedir. Tüm fotokatalizörler, benzer konumlarda ana emisyon zirveleri sergilemekte, ancak farklı yoğunluklarla gözlemlenmektedir. Özellikle ZnO-BMIM-BF₄ (%0.5) ve ZnO-BMIM-PF₆ (%1), en düşük göreceli PL yoğunluklarını sergileyerek, elektron-delik birleşim oranının azaldığını göstermektedir. Buna karşılık, ZnO-BMIM-BF₄ (%2), ZnO-BMIM-PF₆ (%1) ve ZnO-BMIM-Cl (%1) ise saf ZnO'ya benzer yoğunluklar sergileyerek bu örneklerde daha yüksek bir elektron-delik birleşim olasılığına işaret etmektedir.

ZnO-BMIM-BF₄ (%0.5 ve %1) için gözlemlenen baskılanmış PL yoğunluğu, bu konsantrasyonlarda BMMB-F₄ eklenmesinin elektron-delik birleşimini etkili bir şekilde engellediğini ve potansiyel olarak fotokatalitik aktiviteyi artırabileceğini göstermektedir; bu bulgu, [176] çalışması ile uyumludur. Özellikle, ZnO-BMIM-PF₆ (%1) katalizörü, tüm sentezlenen malzemeler arasında en düşük PL yoğunluğunu sergileyerek, elektron-delik

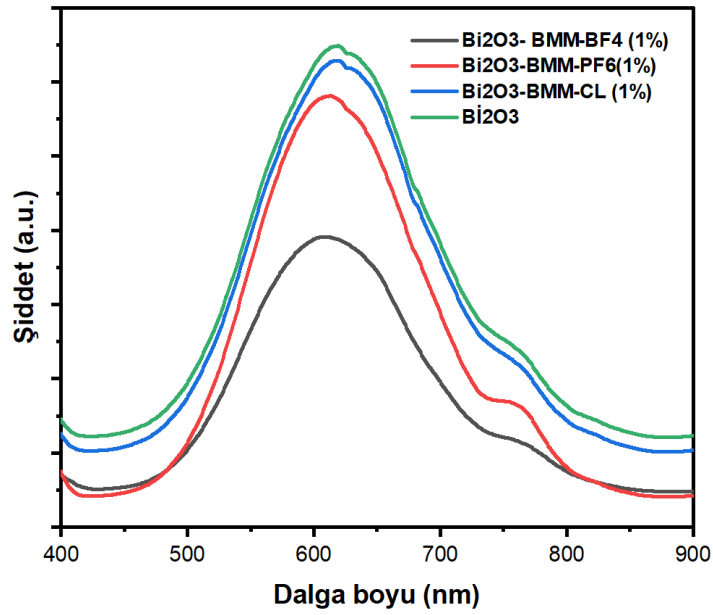
birleşiminin en etkili şekilde baskılandığını ve bu durumun fotokatalitik aktivite sonuçları ile iyi bir şekilde örtüştüğünü göstermektedir.



Şekil 4.16: Saf ZnO nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen ZnO fotokatalizörlerinin PL spektrumları.]

Benzer şekilde, Şekil 4.17, hazırlanan fotokatalizörlerin 600 nm uyarma dalga boyu altındaki PL spektrumlarını sunmaktadır. Tüm fotokatalizörler, benzer konumlarda ana emisyon zirveleri sergilemekte, ancak farklı yoğunluklarla gözlemlenmektedir. Özellikle, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BMIM-PF}_6$ (%1), en düşük göreceli PL yoğunluklarını sergileyerek, elektron-delik birleşim oranının azaldığını göstermektedir. Buna karşılık, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BMIM-Cl}$ (%1) ve $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BMIM-PF}_6$ (%1), saf Bi_2O_3 'ye benzer yoğunluklar sergileyerek, bu örneklerde daha yüksek bir elektron-delik birleşim olasılığına işaret etmektedir.

ZnO-BMIM-BF_4 (%1) ve Bi_2O_3 için gözlemlenen baskılanmış PL yoğunluğu, bu konsantrasyonlarda $[\text{BMIM}]\text{-BF}_4$ eklenmesinin elektron-delik birleşimini etkili bir şekilde engellediğini ve potansiyel olarak fotokatalitik aktiviteyi artırabileceğini göstermektedir. Bu bulgu, önceki raporlarla uyumludur [176]. Özellikle, ZnO-BMIM-BF_4 (%1) ve $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BMIM-BF}_4$ katalizörleri, tüm sentezlenen malzemeler arasında en düşük PL yoğunluğunu sergileyerek, elektron-delik birleşiminin en etkili şekilde baskılandığını ve bu durumun fotokatalitik aktivite sonuçları ile iyi bir şekilde örtüştüğünü göstermektedir.



Şekil 4.17: Saf Bi_2O_3 nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen Bi_2O_3 fotokatalizörlerinin PL spektrumları.]

Tablo 4.1: Farklı katalizörlerin kristalit boyutu, yüzey alanı ve bant boşluğu enerjisi sonuçları.

Katalizör	Kristal Boyut (nm)	Bant Boşluk Enerjisi (eV)	BET Yüzey Alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
ZnO	64	3.25	29
ZnO-[BMIM]-BF ₄ (1%)	28	2.50	20
ZnO-BMIM-Cl(1%)	29	2.57	19
ZnO-BMIM-PF ₆ (1%)	31	2.58	21
ZnO-BMIM-BF ₄ (0.5%)	33	2.65	19
ZnO-BMIM-BF ₄ (2%)	32	2.60	15
Bi_2O_3	41	2.97	12
Bi_2O_3 -[BMIM] CL	45	2.98	14
Bi_2O_3 -[BMIM]-BF ₄	8	2.20	25

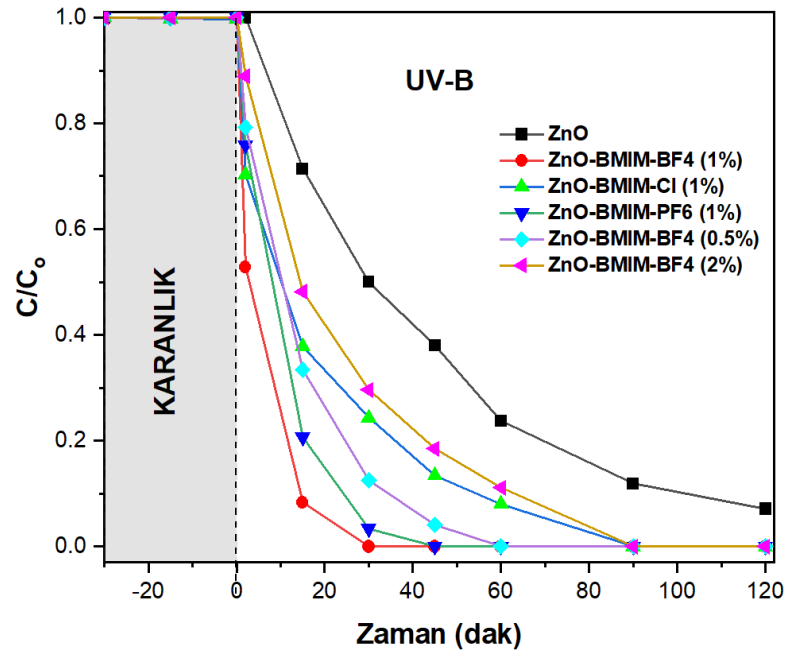
4.2. FOTOKATALİTİK AKTİVİTE SONUÇLARI

Bu çalışmada, sentezlenen katalizörlerle gerçekleştirilen reaksiyonlarda metil oranj ve metil mavisinin dönüşümünü etkileyen parametreler incelenmiştir. Bu incelemeler yapılırken, en yüksek aktiviteye sahip katalizörler dikkate alınarak belirli adımlar izlenmiş ve karşılaştırmalar gerçekleştirilmiştir. Tüm reaksiyonlar aynı koşullar altında yürütülmüştür. Şekil 4.18 ve Şekil 4.19, yürütülen reaksiyonlara örnek olarak, katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda konsantrasyonun zamanla değişimini göstermektedir.

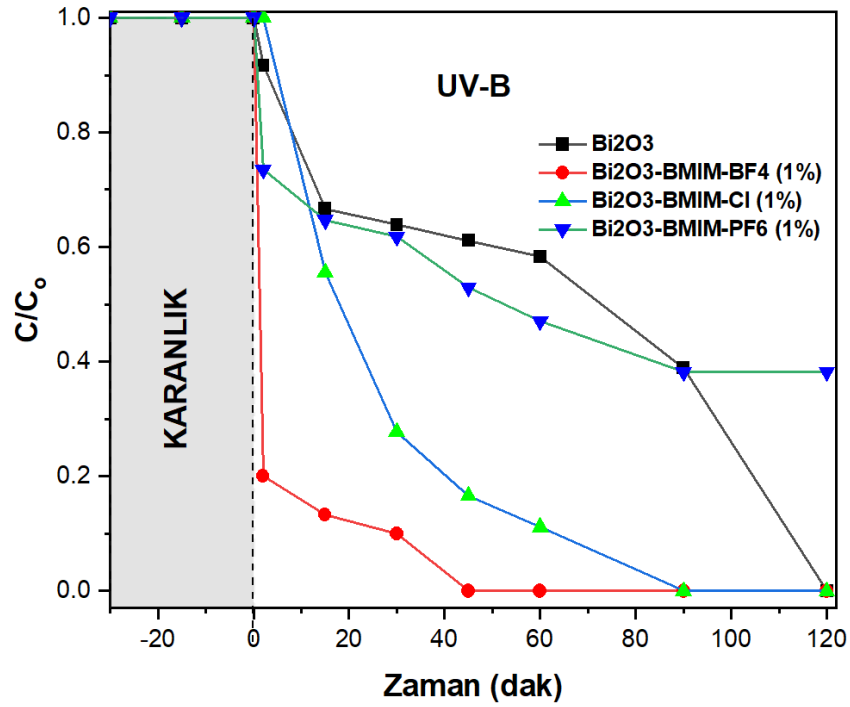
Şekil 4.18'de görüldüğü gibi, 60 dakikalık ışınlama sonrası MO'nun uzaklaştırılmasına dayalı olarak hesaplanan fotokatalitik etkinlikler belirgin bir eğilim izlemektedir. ZnO-[BMIM]-BF₄ (%1 ve %0.5), en yüksek bozunma hızını sergileyerek MO'nun tamamen (%100) giderilmesini sağlamıştır. Özellikle, ZnO-[BMIM]-BF₄ (%1) varlığında, tam bozunma sadece 30 dakika içinde gerçekleşmiştir. Bunu takiben, ZnO-BMIM-PF₆ %96.5 bozunma oranı gösterirken, ZnO-[BMIM]-BF₄'te [BMIM]-BF₄ konsantrasyonunun %2'ye artırılması, bozunma oranının %88'e hafifçe düşmesine neden olmuştur. ZnO-[BMIM]-CL ve saf ZnO ise sırasıyla %90 ve %75 ile karşılaştırmalı olarak daha düşük bozunma oranları sergilemiştir.

Şekil 4.19, UV-B ışınlamı altında MB'nin fotokatalitik bozunmasını, saf Bi₂O₃ nanoparçacıklarının çeşitli iyonik sıvılar ([BMIM]-BF₄, [BMIM]-Cl ve [BMIM]-PF₆) kullanılarak modifiye edilmiş eşdeğerleriyle karşılaştırmalı olarak göstermektedir. 60 dakikalık ışınlama sonrası MB giderimine dayalı olarak hesaplanan fotokatalitik etkinlikler belirgin bir eğilim izlemektedir.

Bi₂O₃-[BMIM]-BF₄ (%1) en yüksek bozunma verimliliğini sergileyerek 45 dakika içinde tam bozunmayı sağlamıştır. Bi₂O₃-BMIM-PF₆ %52 bozunma verimliliği gösterirken, saf Bi₂O₃-[BMIM]-Cl ve saf Bi₂O₃ sırasıyla %80 ve %41 ile karşılaştırmalı olarak daha düşük bozunma verimlilikleri sergilemiştir.



Şekil 4.18: Saf ZnO nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen ZnO fotokatalizörlerinin UV-B ışınımı altında MO bozunması.]



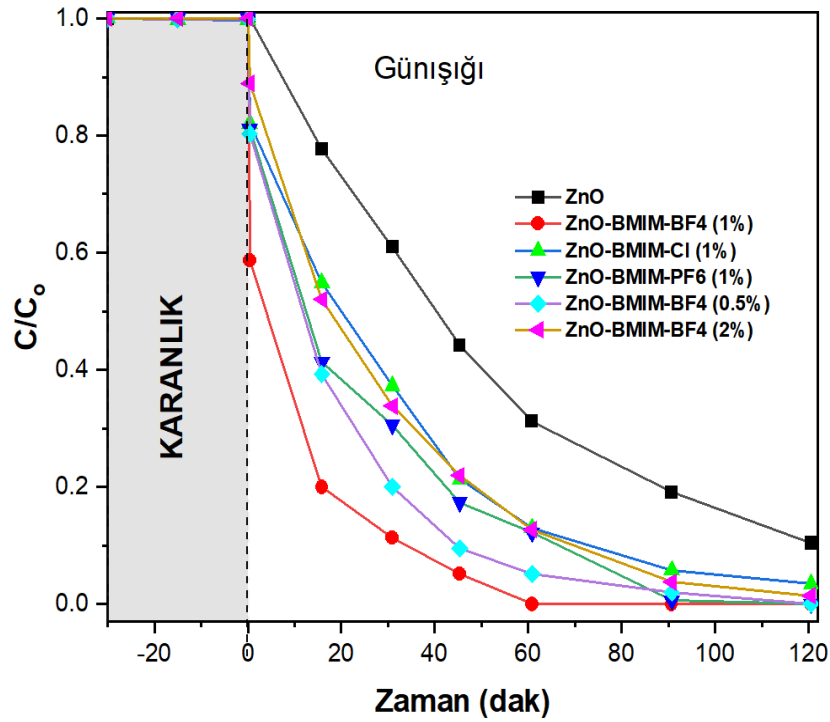
Şekil 4.19: Saf Bi₂O₃ nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen Bi₂O₃ fotokatalizörlerinin UV-B ışınımı altında MB bozunması.]

Benzer eğilimler, Şekil 4.20'de gösterildiği gibi güneş ışığı altında yapılan ışınlama deneylerinde de gözlemlenmiştir. ZnO-[BMIM]-BF₄ (%1 ve %0.5), 60 dakika içinde MO'nun %100 giderimini sağlayarak yine en yüksek bozunma oranlarını sergilemiştir. ZnO-BMIM-PF₆ %87.5 bozunma oranı gösterirken, ZnO-[BMIM]-BF₄-2%, ZnO-[BMIM]-CL ve saf ZnO sırasıyla %86, %70 ve %40 oranlarında daha düşük performans sergilemiştir.

Önemli olarak, karanlık koşullarda (ışınlama olmadan) MO'nun fotobozunması tüm fotokatalizörler için ihmal edilebilir seviyelerde kalmış ve %0.01 ile %0.05 arasında değişmiştir. Bu durum, fotokatalitik bozunma sürecinin sürdürülmesinde ışık ışınlamının kritik rolünü vurgulamaktadır.

Ayrıca, üç farklı koşul altında (karanlıkta, güneş ışığı altında ve UV-VIS ışınlamı altında) fotokatalizör kullanılmadan gerçekleştirilen bir bozunma deneyinin sonuçları, MO'nun fotokatalizör olmaksızın ihmal edilebilir düzeyde bozunduğunu göstermiştir. Özellikle, karanlık veya güneş ışığı koşullarında herhangi bir bozunma gözlemlenmezken, UV-B ışınlamı altında sadece yaklaşık %0.01 oranında ihmal edilebilir bir bozunma gözlemlenmiştir. Bu bulgular, MO'nun bozunma sürecini başlatmak ve hızlandırmak için bir fotokatalizörün vazgeçilmez rolünü vurgulamaktadır.

Bu veriler, ZnO'nun [BMIM]-BF₄ ile modifiye edilmesinin fotokatalitik aktivitesini önemli ölçüde artırdığını ve diğer test edilen iyonik sıvıların performansını aştığını göstermektedir. ZnO-[BMIM]-BF₄'ün üstün performansı, iyonik sıvıların (IL'ler) reaktif türler üretme ve foto-üretilmiş elektron ve deliklerin katalizör yüzeyine etkin bir şekilde transferini sağlama yeteneğine bağlanabilir. Bu mekanizma, bozunma sürecini hızlandırmada kritik bir rol oynamaktadır [196, 197].



Şekil 4.20: Saf ZnO nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen ZnO fotokatalizörlerinin güneş ışığı altında MO bozunması.]

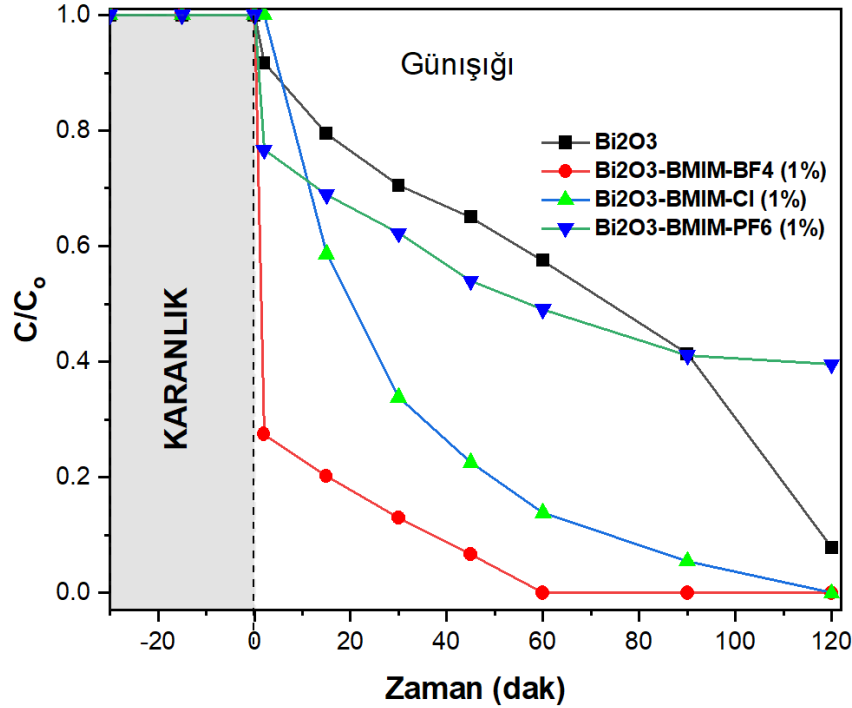
Benzer eğilimler, Şekil 4.21'de görüldüğü gibi güneş ışığı altında yapılan ışınlama deneylerinde de gözlemlenmiştir. Bi₂O₃-[BMIM]-BF₄ (%1), yine en yüksek bozunma etkinliğini sergileyerek, 60 dakika içinde MB'nin %100 giderimini sağlamıştır. Bi₂O₃-BMIM-PF₆, Bi₂O₃-[BMIM]-Cl ve saf Bi₂O₃ sırasıyla %60, %80 ve %50 bozunma verimlilikleri göstermiştir. Önemli olarak, karanlık koşullarda (ışınlama olmadan) MB'nin fotobozunması tüm fotokatalizörler için ihmal edilebilir düzeyde kalmış ve %0.01 ile %0.05 arasında değişmiştir. Bu durum, fotokatalitik bozunma sürecinin sürdürülmesinde ışık ışınlamının kritik rolünü vurgulamaktadır.

Ayrıca, üç farklı koşul altında (karanlıkta, güneş ışığı altında ve UV-VIS ışınlamı altında) fotokatalizör kullanılmadan gerçekleştirilen bir bozunma deneyinin sonuçları, MB'nin fotokatalizör olmaksızın ihmal edilebilir düzeyde bozunduğunu göstermiştir. Özellikle, karanlık veya güneş ışığı koşullarında herhangi bir bozunma gözlemlenmezken, UV-B ışınlamı altında sadece yaklaşık %0.01 oranında ihmal edilebilir bir bozunma gözlemlenmiştir. Bu bulgular, MB'nin bozunma sürecini başlatmak ve hızlandırmak için bir fotokatalizörün vazgeçilmez rolünü vurgulamaktadır.

Bu veriler, ZnO ve Bi₂O₃'ün [BMIM]-BF₄ ile modifiye edilmesinin fotokatalitik aktivitelerini önemli ölçüde artırdığını ve diğer test edilen iyonik sıvıların performansını

aştığını göstermektedir. ZnO -[BMIM]- BF_4 ve Bi_2O_3 -[BMIM]- BF_4 'ün üstün performansı, iyonik sıvıların (IL'ler) reaktif türler üretme ve foto-üretmiş elektron ve deliklerin katalizör yüzeyine etkin bir şekilde transferini sağlama yeteneğine bağlanabilir. Bu mekanizma, bozunma sürecini hızlandırmada kritik bir rol oynamaktadır [196, 197].

Sonuç olarak, Şekil 4.18-4.21'de sunulan sonuçlar, ZnO ve Bi_2O_3 'ün iyonik sıvılarınla modifiye edilmesinin, organik boyaların UV-B ışınımı altında bozunmasına yönelik fotokatalitik aktivitelerini önemli ölçüde artırabileceğini göstermektedir. İyonik sıvı seçimi, fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde etkilemekte olup, [BMIM]- BF_4 (%1) genellikle ZnO ve Bi_2O_3 fotokatalizörleri için en yüksek verimlilikleri sağlamıştır. Bu bulgular, metal oksit yarı iletkenlerin fotokatalitik uygulamalarda performansını artırmak için iyonik sıvıların potansiyel birer modifikasyon aracı olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.21: Saf Bi_2O_3 nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen Bi_2O_3 fotokatalizörlerinin güneş ışığı altında MB bozunması.]

4.2.1. Farklı Kalsinasyon Sıcaklıklarında İyonik Sıvı ile Hazırlanan Katalizörlerin Sentez Verileri

Öncelikle, [BMIM]- BF_4 iyonik sıvısı kullanılarak sentezlenen farklı fotokatalizörler ile farklı kalsinasyon sıcaklıklarında fotokatalitik reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda pH yaklaşık olarak 7 düzeyindedir. Reaksiyonlar UV-B ışık kaynağı altında gerçekleştirilmiştir. Bu verilerin özeti Tablo 4.2'de sunulmaktadır.

Tablo 4.2: Farklı Kalsinasyon Sıcaklıklarında İyonik Sıvı ile Hazırlanan Katalizörlerin Sentez Verileri.

Katalizör	Kalsinasyon Sıcaklığı	Dönüşüm, %
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄	600 °C	71
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄	500 °C	85
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄	300 °C	100
ZnO-BMIM-PF ₄	600 °C	60
ZnO-BMIM-PF ₄	500 °C	73
ZnO-BMIM-PF ₄	300 °C	100

Tablo 4.2'de sunulan veriler doğrultusunda, en uygun katalizörler belirlenmiştir. Veriler, 300 °C'lik bir kalsinasyon sıcaklığının en uygun sonuçları verdiğini göstermiştir. Özellikle, BMIM-PF₄ iyonik sıvısı kullanılarak sentezlenen çinko oksit ve bizmut oksit katalizörlerinin MO ve MB'nin fotobozunmasında yüksek etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle, bu sıcaklık referans standart olarak seçilmiş ve sonraki sentez çalışmalarında kullanılmıştır. Devamında, MO ve MB'nin fotobozunma etkinliklerini daha fazla incelemek amacıyla, farklı iyonik sıvılar kullanılarak çinko oksit ve bizmut oksit katalizörleri aynı kalsinasyon sıcaklığında hazırlanmıştır.

4.2.2. Farklı İyonik Sıvılar Kullanılarak Hazırlanan Katalizörlerin Fotokatalitik Aktivitesi

Tablo 4.3: UV-B Işınlaması Altında 60 Dakika Sonra MO Bozunmasının Etkinliği.

Katalizörler	Dönüşüm, (%)
ZnO	75
ZnO-[BMIM]-BF ₄ (1%)	100
ZnO-BMIM-Cl(1%)	90
ZnO-BMIM-PF ₆ (1%)	97
ZnO-BMIM-BF ₄ (0.5%)	100
ZnO-BMIM-BF ₄ (2%)	88

Tüm fotokatalizörler, farklı iyonik sıvılar kullanılarak sentezlenmiş ve 300 °C kalsinasyon sıcaklığına tabi tutulmuştur. Fotokatalitik deneyler, nötr bir pH (7) ve ışık kaynağı olarak UV-B ışını altında gerçekleştirilmiştir. MO dönüşümüne yönelik fotokatalitik performans sonuçları Tablo 4.3'te sunulmaktadır.

Tablo 4.3'te, saf ZnO-NP ve üç farklı iyonik sıvıda ([BMIM]-BF₄, [BMIM]-PF₆ ve [BMIM]-Cl) sentezlenen ZnO-IL fotokatalizörlerine dayalı fotokatalizörler sunulmakta ve bu katalizörlerin modifiye edilmemiş muadilleriyle karşılaştırılması yapılmaktadır. Tablo ayrıca, farklı katalizörler için UV-görünür ışık ışınımı altında MO boyasının bozunma verimliliklerini göstermektedir. Tüm modifiye edilmiş ZnO katalizörleri, modifiye edilmemiş ZnO'ya kıyasla daha yüksek bozunma verimlilikleri sergilemiş ve ZnO-[BMIM]-PF₆, 60 dakika içinde %100 verimlilikle en yüksek bozunma oranını sağlamıştır.

Tablo 4.3'te görüldüğü üzere, 60 dakikalık ışınlama sonrası MO'nun uzaklaştırılmasına dayalı olarak hesaplanan fotokatalitik verimlilikler belirgin bir eğilim izlemektedir. ZnO-[BMIM]-BF₄ (%1 ve %0.5) en yüksek bozunma oranını sergileyerek MO'nun tamamen (%100) giderilmesini sağlamıştır. Özellikle, ZnO-[BMIM]-BF₄ (%1) varlığında, tam bozunma yalnızca 30 dakika içinde gerçekleşmiştir. Bunu takiben, ZnO-BMIM-PF₆ %96.5 bozunma oranı göstermiştir. Ancak, ZnO-[BMIM]-BF₄-2%'de [BMIM]-BF₄ konsantrasyonunun %2'ye artırılması, bozunma oranının hafifçe düşerek %88 olmasına neden olmuştur. ZnO-[BMIM]-Cl ve saf ZnO ise sırasıyla %90 ve %75 oranlarında daha düşük bozunma oranları sergilemiştir.

Tüm fotokatalizörler, farklı iyonik sıvılar kullanılarak sentezlenmiş ve 300 °C kalsinasyon sıcaklığına tabi tutulmuştur. Fotokatalitik deneyler, nötr bir pH (7) ve ışık kaynağı olarak UV-B ışını altında gerçekleştirilmiştir. MB dönüşümüne yönelik fotokatalitik performans sonuçları Tablo 4.4'te sunulmaktadır.

Tablo 4.4, saf ZnO ve Bi₂O₃ fotokatalizörlerinin, üç farklı iyonik sıvı ([BMIM]-BF₄, [BMIM]-PF₆ ve [BMIM]-Cl) kullanılarak modifiye edilmiş eşdeğerleriyle karşılaştırmalı bir analizini sunmaktadır.

Tüm modifiye edilmiş ZnO ve Bi₂O₃ katalizörleri, modifiye edilmemiş ZnO ve Bi₂O₃'ye kıyasla daha yüksek bozunma verimlilikleri sergilemiş olup, [BMIM]-PF₆ ile hazırlanan katalizörler 60 dakika içinde %100 verimlilikle en yüksek performansı göstermiştir.

Tablo 4.4, UV-B ışınımı altında MB'nin fotokatalitik bozunmasını, saf ZnO ve Bi₂O₃ nanoparçacıklarının [BMIM]-BF₄, [BMIM]-Cl ve [BMIM]-PF₆ iyonik sıvıları kullanılarak modifiye edilmiş eşdeğerleriyle karşılaştırmalı olarak göstermektedir. MB'nin 60 dakikalık

ışınlama sonrası uzaklaştırılmasına dayalı olarak hesaplanan fotokatalitik verimlilikler belirgin bir eğilim izlemektedir.

ZnO-[BMIM]-BF₄ (%1) ve Bi₂O₃-[BMIM]-BF₄ (%1), en yüksek bozunma verimliliğini sergileyerek 45 dakika içinde tam bozunmayı sağlamıştır. ZnO-BMIM-PF₆ ve Bi₂O₃-BMIM-PF₆ ise sırasıyla %94 ve %52 bozunma verimliliği göstermiştir. ZnO-[BMIM]-Cl, saf ZnO, Bi₂O₃-[BMIM]-Cl ve saf Bi₂O₃ ise sırasıyla %89, %74, %80 ve %41 ile karşılaştırmalı olarak daha düşük bozunma verimlilikleri sergilemiştir.

Tablo 4.4: Metilen Mavisinin 60 dakikalık UV-B ışınlamasından sonra Bozunma Etkinliği.

Katalizörler	Dönüşüm, (%)
ZnO	74
ZnO-[BMIM]-BF ₄	100
ZnO-BMIM-Cl	89
ZnO-BMIM-PF ₆	94
Bi ₂ O ₃	41
Bi ₂ O ₃ -[BMIM] CL	80
Bi ₂ O ₃ -[BMIM]-BF ₄	100
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₆	52

4.2.3. Bi₂O₃-BMIM-PF₄ ve ZnO-BMIM-PF₄ Katalizörleri Kullanılarak MO Dönüşümü Üzerine pH Etkisinin İncelenmesi

Aşağıdaki tabloda (4.5) Bi₂O₃-BMIM-PF₄ ve ZnO-BMIM-PF₄ katalizörleri kullanılarak metil oranj (MO) boyar maddesinin fotokatalitik dönüşümünde pH değerinin etkisi incelenmiştir. Tablo incelendiğinde, her iki katalizörde de pH 7 koşullarında tam (%100) dönüşüm sağlandığı görülmektedir. Bu sonuç, nötr veya nötre yakın pH'da söz konusu katalizörlerin yüzey özelliklerinin MO moleküllerinin adsorpsiyonuna ve dolayısıyla fotokatalitik tepkimenin verimliliğine son derece elverişli olduğunu göstermektedir. Ayrıca, nötr ortamda hem Bi₂O₃-BMIM-PF₄ hem de ZnO-BMIM-PF₄ için benzer bir performans elde edilmesi, BMIM-PF₄ ile sentezlenen her iki metal oksitin de bu pH aralığında kararlı ve yüksek düzeyde aktif olduğunu göstermektedir.

Diğer yandan, asidik koşullar (pH 3) değerlendirildiğinde Bi₂O₃-BMIM-PF₄ için yüzde 85, ZnO-BMIM-PF₄ için ise yüzde 90 gibi yüksek dönüşüm seviyeleri elde edilmiştir. Bu durum, her ne kadar nötr pH'taki kadar yüksek bir verime ulaşmasa da asidik ortamda da katalitik aktivitenin önemli ölçüde korunabildiğini göstermektedir. Bunun olası nedeni, düşük pH'da katalizör yüzeyinde artan pozitif yüklenme sayesinde, deprotonasyon düzeyine bağlı olarak MO moleküllerinin yüzeye adsorbe olmasının kolaylaşmasıdır. Ancak çok düşük pH

değerlerinde metal oksitlerin çözeltiye kısmen çözünmesi veya yüzeyde meydana gelen değişimler, fotokatalitik performansa zaman içinde olumsuz yansiyabilir.

Bazik koşullar (pH 12) incelendiğinde ise Bi_2O_3 -BMIM- PF_4 ile yüzde 55, ZnO -BMIM- PF_4 ile yüzde 66 oranında dönüşüm oranlarına ulaşıldığı görülmektedir. Bazik ortamda oluşan yüksek OH^- konsantrasyonu, hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) gibi aktif türlerin miktarını artırabilmekte, ancak aynı zamanda metal oksit yüzeylerinin daha negatif yüklenmesi sonucunda anyonik halde bulunan MO molekülleriyle yüzey arasında itme kuvvetleri oluşabilmektedir. Dolayısıyla, bazik ortamda radikal üretimi artarken, boyar maddenin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu sınırlanabilmekte ve sonuç olarak verim, nötr pH'daki seviyeye nazaran düşük kalabilmektedir.

Sonuç olarak, her iki katalizör için de pH 7 koşulunun fotokatalitik dönüşüm verimini maksimize ettiği gözlenmiştir. Bu bulgu, metil oranj gibi suda çözünen organik boyar maddelerin ayrışmasında, hem Bi_2O_3 -BMIM- PF_4 hem de ZnO -BMIM- PF_4 katalizörlerinin özellikle nötr pH'a yakın aralıklarda etkili olduğunu göstermektedir. pH'ın asidik tarafa kayması, verimin kabul edilebilir düzeyde kalmasını sağlamakla birlikte, uzun süreli kararlılık açısından dezavantaj yaratabilir. Benzer şekilde bazik ortama geçildiğinde, radikal oluşumu artsa da boyar maddenin adsorpsiyonu ve katalizör yüzey stabilitesi faktörlerinin devreye girmesi nedeniyle verimde düşüş gözlenmektedir.

Tablo 4.5: Bi_2O_3 -BMIM- PF_4 ve ZnO -BMIM- PF_4 Katalizörleri Kullanılarak MO Dönüşümü Üzerine pH Etkisinin İncelenmesi.

Katalizör	pH	Dönüşüm,%
Bi_2O_3 -BMIM- PF_4	12	55
Bi_2O_3 -BMIM- PF_4	7	100
Bi_2O_3 -BMIM- PF_4	3	85
ZnO -BMIM- PF_4	12	66
ZnO -BMIM- PF_4	7	100
ZnO -BMIM- PF_4	3	90

4.2.4. Bi_2O_3 -BMIM- PF_4 ve ZnO -BMIM- PF_4 Katalizörleri Kullanılarak, Farklı Işık Kaynaklarının MO Dönüşümüne Etkisi.

Çalışmada ele alınan bir diğer önemli değişken ışık kaynakları olmuştur. Deneylerin büyük bir kısmı ultraviyole bölgedeki UV-B ışığı kullanılarak yürütülmüştür. Ancak, ışık kaynağının dönüşüm üzerindeki etkisini detaylı biçimde inceleyebilmek adına, Bi_2O_3 -BMIM- PF_4 ve ZnO -BMIM- PF_4 katalizörleri yalnızca UV-B değil, aynı zamanda UV-A ve halojen lamba ışığı altında da reaksiyona sokulmuştur.

Tablo 4.6’da, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BMIM-PF}_4$ ve ZnO-BMIM-PF_4 katalizörleri kullanılarak metil oranj (MO) boyar maddesinin fotokatalitik dönüşümüne farklı ışık kaynaklarının etkisi incelenmiştir. Tablo incelendiğinde, hem $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BMIM-PF}_4$ hem de ZnO-BMIM-PF_4 katalizörleriyle UV-C ve güneş ışığı altında %100 dönüşüm elde edildiği görülmektedir. Bu bulgu, UV-C gibi yüksek enerjili ışığın fotokatalitik süreçte son derece güçlü bir etkiye sahip olduğunu ve güneş ışığındaki belirli dalga boyu bileşenlerinin de verimli bir fotokatalitik reaksiyonu destekleyebileceğini göstermektedir. Dolayısıyla, özellikle güneş ışığı kullanımı hem ekonomik hem de çevresel sürdürülebilirlik bağlamında önemli bir alternatif oluşturmaktadır.

Diğer yandan, UV-A ışığı altında elde edilen sonuçlara bakıldığında, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BMIM-PF}_4$ için %85, ZnO-BMIM-PF_4 için ise %70 dönüşüm oranları kaydedilmiştir. Bu durum, UV-A’nın dalga boyu aralığındaki foton enerjisinin UV-C’ye kıyasla daha düşük olması nedeniyle katalizörlerin aktivasyon seviyesinin kısmen sınırlanmasıyla ilişkilidir. Yine de her iki katalizörün de UV-A ışığı altında önemli fotokatalitik aktivite sergilediği, özellikle $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BMIM-PF}_4$ ’ün daha yüksek verimlilik gösterdiği gözlenmektedir. Benzer şekilde, halojen lamba altında yürütülen deneylerde de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BMIM-PF}_4$ için %66, ZnO-BMIM-PF_4 için %55 oranında dönüşüm elde edilmiş olup, bu değerler halojen lambanın spektrumunun UV-C ve güneş ışığına göre daha düşük verim sağladığını ortaya koymaktadır.

Her iki katalizör için de karanlık (ışık kaynağı olmaksızın) ortamda yapılan deneylerde hiçbir dönüşümün gerçekleşmemesi (%0) son derece dikkat çekicidir. Bu sonuç, fotokatalitik mekanizmanın tetiklenebilmesi için ışığın mutlaka gerekli olduğunu ve dolayısıyla sürecin “fotokimyasal” niteliğini açıkça göstermektedir. Işık kaynağının dalga boyu spektrumu ile şiddeti, katalizör tarafından foton enerjisinin soğurulmasını ve buna bağlı olarak elektron-delik (e^- - h^+) çiftlerinin oluşumunu doğrudan etkileyerek reaksiyon verimini belirlemektedir.

Sonuç olarak, Tablo 4.6’daki veriler ışığında, yüksek enerjili UV-C ve güneş ışığı koşullarında her iki katalizör için de tam (%100) dönüşüm sağlanabilmektedir. Daha düşük enerjiye veya farklı spektral dağılıma sahip UV-A ve halojen lambalar altında ise katalizör performansı bir miktar düşmekle birlikte hâlâ kayda değer düzeyde dönüşüm elde edilebilmektedir. Bu bulgular, (BMIM-PF₄) varlığında sentezlenen metal oksit katalizörlerin geniş bir ışık aralığında belirgin düzeyde iyileşmiş fotokatalitik performans sergilediğini ortaya koymaktadır.

Tablo 4.6: Bi₂O₃-BMIM-PF₄ ve ZnO-BMIM-PF₄ Katalizörleri Kullanılarak, Farklı Işık Kaynaklarının MO Dönüşümüne Etkisi.

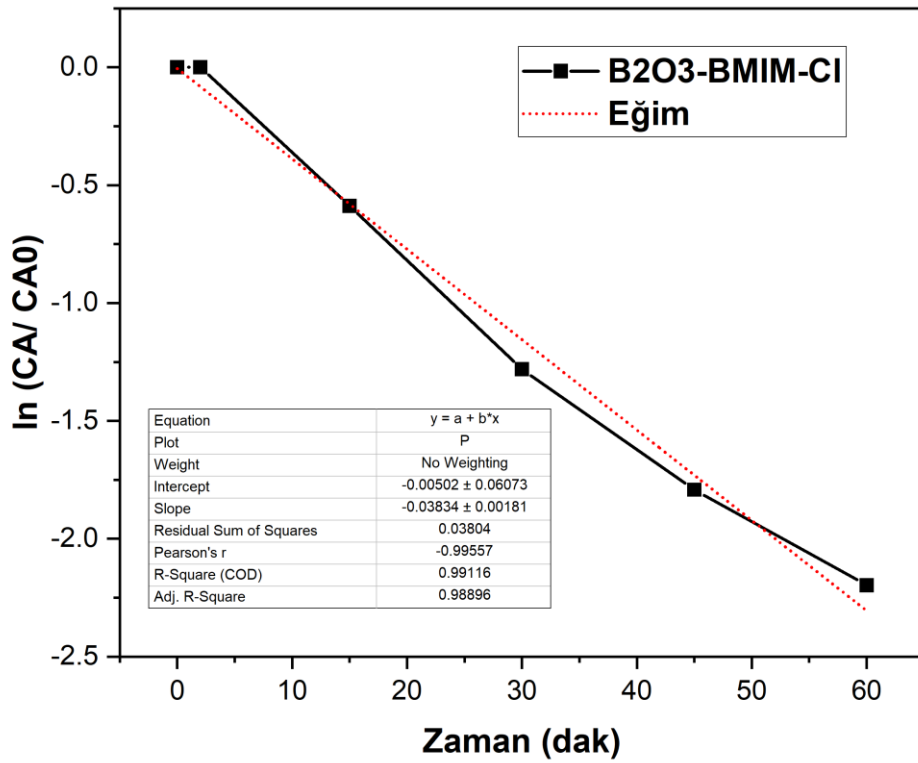
Katalizör	Işık Kaynağı	Dönüşüm, %
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄	UV-C	100
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄	Güneş	100
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄	UV-A	85
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄	Halojen	66
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄	Karanlık	0
ZnO-BMIM-PF ₄	UV-C	100
ZnO-BMIM-PF ₄	Güneş	100
ZnO-BMIM-PF ₄	UV-A	70
ZnO-BMIM-PF ₄	Halojen	55
ZnO-BMIM-PF ₄	Karanlık	0

4.3. FOTOKATALİTİK REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Bu araştırmada, sentezlenen katalizörler için kinetik analizler, aktivite ve reaksiyonu etkileyen parametreler dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler, MO ve MB giderimindeki etkinliklerini değerlendirmek amacıyla, hem saf metal oksitler hem de farklı iyonik sıvılarda sentezlenmiş metal oksitler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kinetik analiz, reaksiyon hızının belirlenmesine odaklanmış ve bu hız, literatürde yaygın olarak kullanılan yalancı birinci dereceden kinetik modelleme ile hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabiti k (dak^{-1}) olarak ifade edilmiştir ve hesaplamalar, Bölüm 3'te verilen denklemler (Denklemler 3.5, 3.6 ve 3.7) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hız belirleme için $\ln(\text{CA}/\text{CA}_0) = -k$ formülü uygulanmıştır.

Hesaplanan $\ln(\text{CA}/\text{CA}_0)$ değerlerinin zamana karşı grafiği, Şekil 4.22'de gösterildiği şekilde çizilmiştir. Elde edilen grafikten eğim belirlemek için uygun bir yöntem kullanılmış ve bu eğim ($-k$) değerine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.22: Bi_2O_3 -MIM-Cl katalizörü için bir eğim grafiği örneği.]

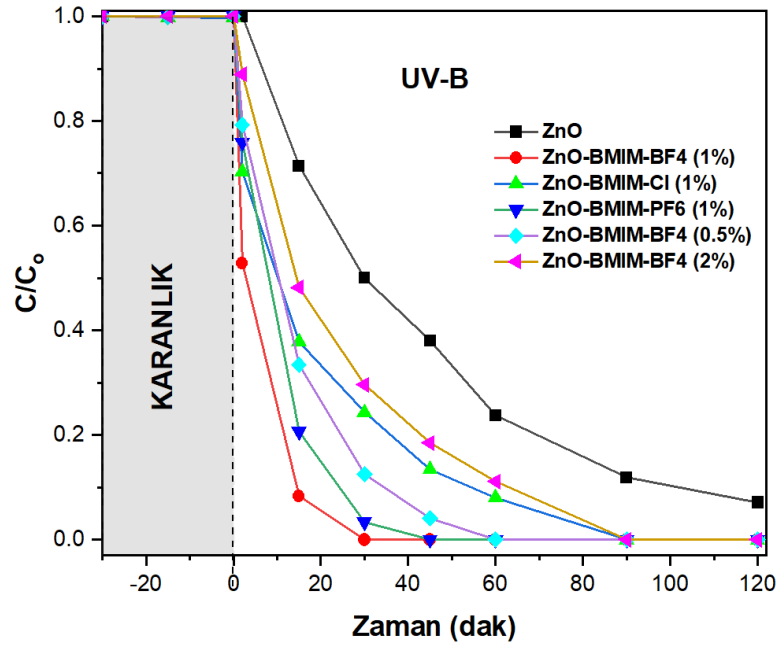
4.3.1. Farklı İyonik Sıvılar Kullanılarak Sentezlenen Katalizörlerle MO Bozunmasında Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Tablo 4.7: Farklı iyonik sıvılar kullanılarak sentezlenen katalizörlerin UV-B ışını altında 60 dakika sonunda MO giderimi için reaksiyon hızları.

Katalizör	Dönüşüm, %	k_r (dak ⁻¹)	R^2
ZnO	75	0.02	0.99
ZnO-[BMIM]-BF ₄ (1%)	100	0.16	0.98
ZnO-BMIM-Cl(1%)	90	0.036	0.99
ZnO-BMIM-PF ₆ (1%)	97	0.111	0.998
ZnO-BMIM-BF ₄ (0.5%)	100	0.067	0.999
ZnO-BMIM-BF ₄ (2%)	88	0.036	0.993

Tablo 4.7 ve Şekil 4.23'te, farklı iyonik sıvılar kullanılarak sentezlenen ZnO tabanlı katalizörlerin, 60 dakikalık sürede MO giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tablo 4.7'deki veriler, her bir katalizör için elde edilen dönüşüm yüzdelerini, reaksiyon hız sabiti (k) değerlerini ve model uyumunu gösteren R^2 katsayısını özetlemektedir. Öncelikle yalnızca ZnO kullanılan deneyde, 60 dakikalık süreç sonunda %75'lik bir dönüşüm elde edildiği ve reaksiyon hız sabitinin 0,02 dak⁻¹ olduğu görülmektedir. Buna karşılık, iyonik sıvı ilavesiyle sentezlenen katalizörlerde hem dönüşüm yüzdesi hem de reaksiyon hız sabiti belirgin biçimde artış göstermiştir. Örneğin, [BMIM]-BF₄(1%) katkılı ZnO ile %100 dönüşüm ve 0,16 dak⁻¹ hız sabiti elde edilmesi, iyonik sıvının ZnO yüzey özelliklerini iyileştirerek reaksiyon kinetiğini

hızlandırıldığını göstermektedir. Benzer şekilde, BMIM-PF₆(1%) ile sentezlenen katalizör de %97 dönüşüm ve 0,111 dak⁻¹ hız sabiti ile yüksek bir performans sergilemiştir.



Şekil 4.23: Saf ZnO nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen ZnO fotokatalizörlerinin UV-B ışınımı altında MO bozunması.]

Diğer taraftan, BMIM-Cl(1%) içeren katalizör %90'lık dönüşüm ve 0,036 dak⁻¹'lik bir hız sabitiyle, diğer katkılı katalizörlerin gerisinde kalmakla birlikte, çıplak ZnO'dan daha iyi bir sonuç vermektedir. İyonik sıvının derişim etkisinin de önemli olduğu görülmektedir; BMIM-BF₄(0,5%) katkılı katalizörle %100 dönüşüm ve 0,067 dak⁻¹ hız sabiti yakalanırken, BMIM-BF₄(2%) katalizörü %88'lik dönüşüm ve 0,036 dak⁻¹ hız sabitiyle nispeten daha düşük bir etki göstermektedir. Bu durum, sentezde kullanılan iyonik sıvı derişiminin, katalizör performansını doğrudan etkilediğinin altını çizmektedir.

Ayrıca tabloda yer alan R² değerlerinin genellikle 0,98'in üzerinde olması, deneysel verilerin seçilen kinetik modele yüksek oranda uyduğunu göstermektedir. Elde edilen bulgular, farklı iyonik sıvıların ZnO tabanlı katalizörlere kazandırdığı yüzey özellikleri ve reaktivitenin, fotokatalitik reaksiyon hızını ve verimini kayda değer biçimde artırabileceğini ortaya koymaktadır.

4.3.2. Farklı İyonik Sıvılar Kullanılarak Sentezlenen Katalizörlerle MB Bozunmasında Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi

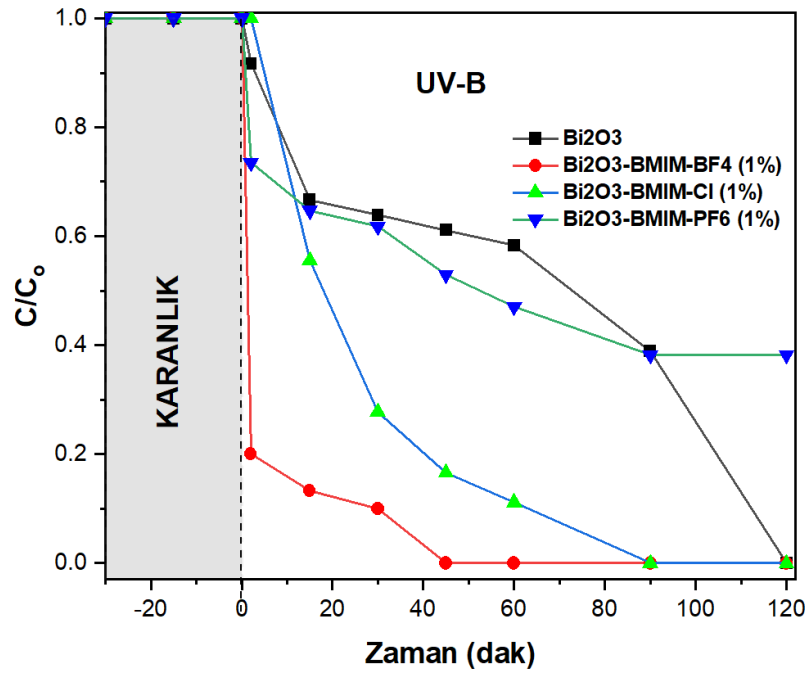
Tablo 4.8: Farklı iyonik sıvılar kullanılarak sentezlenen katalizörlerin UV-B ışını altında 60 dakika sonunda MB giderimi için reaksiyon hızları.

Katalizör	Dönüşüm, %	k_r (dak ⁻¹)	R ²
ZnO	74	0.023	0.990
ZnO-[BMIM]-BF ₄	100	0.114	0.980
ZnO-BMIM-Cl	89	0.051	0.990
ZnO-BMIM-PF ₆	94	0.059	0.998
Bi ₂ O ₃	41	0.010	0.990
Bi ₂ O ₃ -[BMIM] CL	80	0.041	0.999
Bi ₂ O ₃ -[BMIM]-BF ₄	100	0.392	1
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₆	52	0.012	0.989

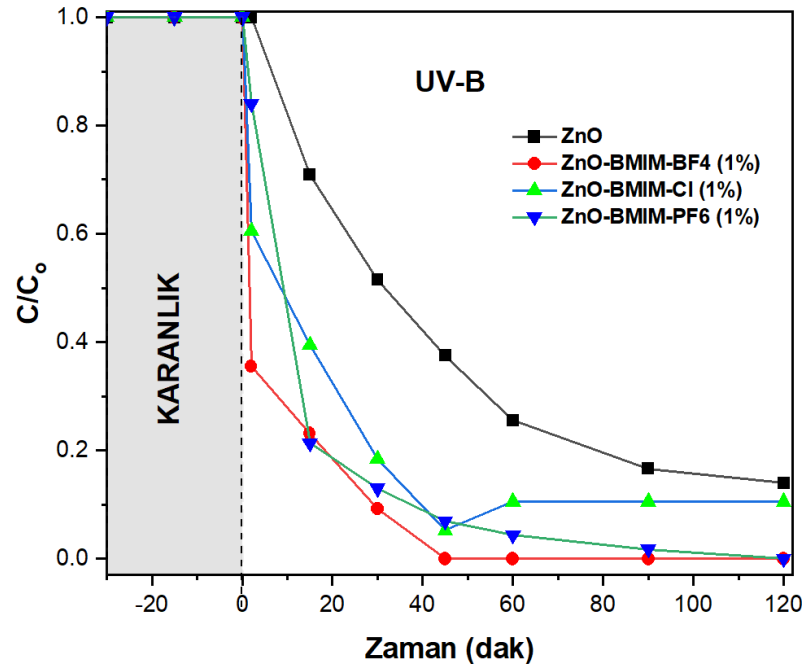
Tablo 4.8, Şekil 4.24 ve 4.25'te, UV-B ışını altında 60 dakikalık bir süre sonunda metilen mavisi (MB) giderimi amacıyla farklı iyonik sıvılar kullanılarak sentezlenen ZnO ve Bi₂O₃ tabanlı katalizörlerin reaksiyon hızlarını karşılaştırmaktadır. Tablo 4.8'de, her bir katalizör için elde edilen dönüşüm oranı, reaksiyon hız sabiti (k_r) ve deneysel verilerin kinetik modele uygunluğunu gösteren R² değeri yer almaktadır. Veriler incelendiğinde, iyonik sıvı katkılı katalizörlerin hem dönüşüm yüzdesi hem de reaksiyon hızında belirgin bir artış sağladığı göze çarpmaktadır.

Örneğin, ZnO-[BMIM]-BF₄ ile %100 dönüşüm ve 0,114 dak⁻¹ reaksiyon hız sabiti elde edilirken, saf ZnO'da bu değerler %74 dönüşüm ve 0,023 dak⁻¹ olarak kaydedilmiştir. Benzer şekilde, Bi₂O₃-[BMIM]-BF₄ katalizörü, %100 dönüşüm ve 0,392 dak⁻¹ gibi son derece yüksek bir hız sabiti sunarak diğer katalizörlerden ayrılmaktadır. Bu durum, kullanılan iyonik sıvının hem katalizörün yüzey özelliklerini hem de fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermektedir.

Bunun yanında, farklı iyonik sıvı-tabanlı katkıları, Bi₂O₃ ve ZnO arasındaki etkileşimlere göre değişen performans farklılıklarına yol açmıştır. Örneğin, Bi₂O₃-BMIM-PF₆ katalizörüyle yalnızca %52 dönüşüm elde edilmiş olmasına rağmen R² değerinin 0,989 gibi yüksek bir seviyede çıkması, kinetik model uyumunun yine başarılı olduğunu göstermektedir. Elde edilen tüm sonuçlar, iyonik sıvı katkılı sentez yaklaşımlarının hem ZnO hem de Bi₂O₃ esaslı katalizörlerin fotokatalitik performansını iyileştirmede etkili bir yöntem olduğunu, ancak kullanılan iyonik sıvı türü ve derişiminin kritik bir rol oynadığını vurgulamaktadır.



Şekil 4.24: Saf Bi₂O₃ nanoparçacıkları ve farklı iyonik sıvılarda sentezlenen Bi₂O₃ fotokatalizörlerinin UV-B ışınımı altında MB bozunması.]



Şekil 4.25: Farklı iyonik sıvılar kullanılarak sentezlenen ZnO fotokatalizörleri ve saf ZnO nanoparçacıkları ile UV-B ışını altında MB bozunması.]

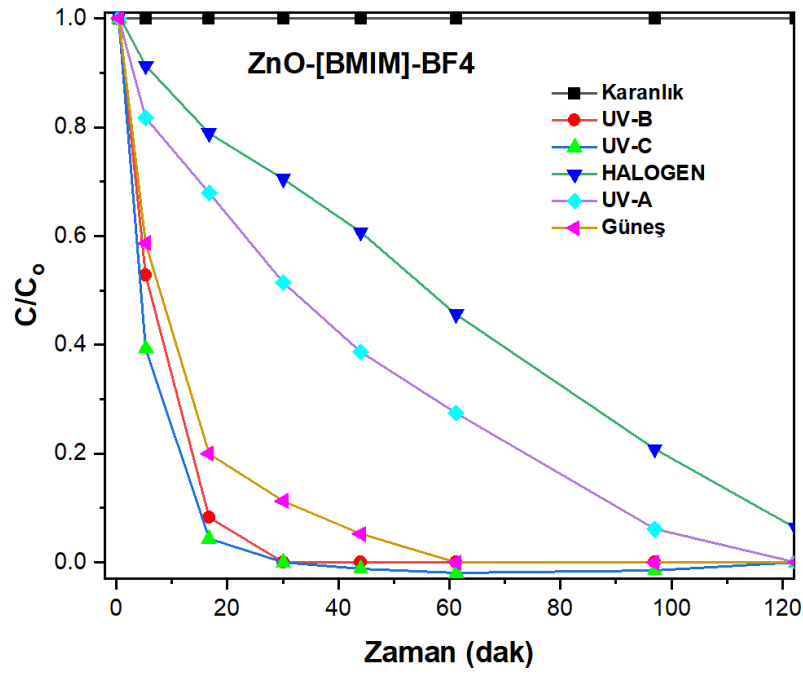
4.3.3. Bi₂O₃-BMIM-PF₄ ve ZnO-BMIM-PF₄ Katalizörlerinin Reaksiyon Kinetiğinin Farklı Işık Kaynaklarında İncelenmesi

Tablo 4.9 ve Şekil 4.26, 4.27'de, Bi₂O₃-BMIM-PF₄ ve ZnO-BMIM-PF₄ katalizörlerinin farklı ışık kaynakları altında gösterdikleri reaksiyon kinetik parametrelerini özetlemektedir. Tablo 4.9'da hem elde edilen dönüşüm oranları hem de hesaplanan reaksiyon hız sabitleri (k_r) ile kinetik model uyumunu ifade eden R² değerleri bulunmaktadır. Veriler, her iki katalizörün de UV-C ve güneş ışığı altında yüzde 100 düzeyinde dönüşüm sağladığını, ancak reaksiyon hız sabitlerinin birbirinden farklı olduğunu göstermektedir.

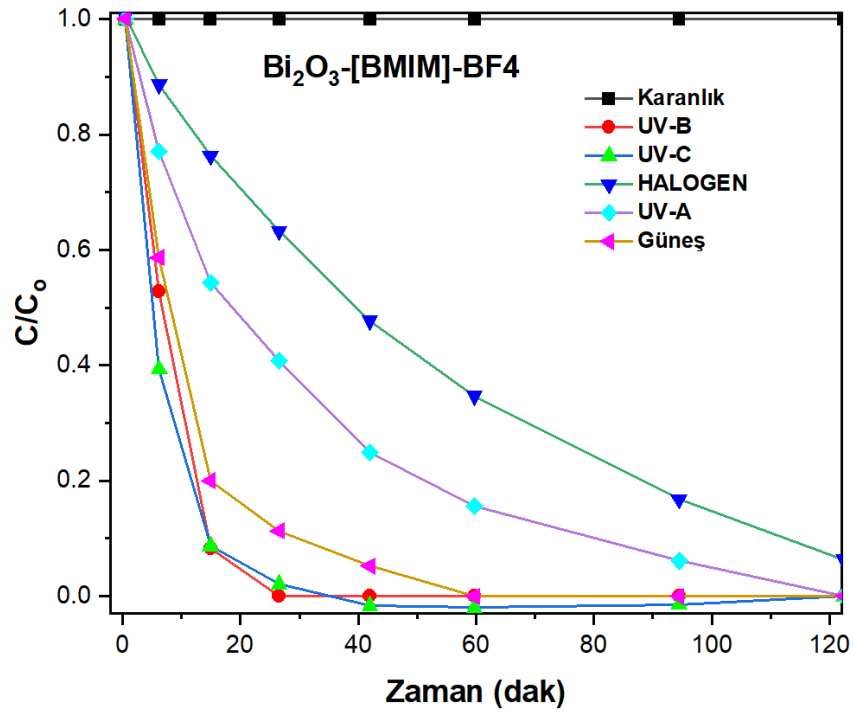
Örneğin, Bi₂O₃-BMIM-PF₄ katalizörü UV-C ışığı altında 0,138 dak⁻¹ hız sabitiyle çalışırken, güneş ışığında bu değer 0,065 dak⁻¹'e düşmektedir. Benzer şekilde, ZnO-BMIM-PF₄'nin UV-C ışığı altında 0,21 dak⁻¹ olan hız sabiti, güneş ışığında 0,072 dak⁻¹ olarak kaydedilmiştir. Bu durum, UV-C'nin daha yüksek enerjili olması nedeniyle fotokatalizörleri daha hızlı aktifleştirebildiğini ortaya koyarken, güneş ışığının ekonomik ve çevresel avantajları göz önünde bulundurulduğunda yine de önemli bir seçenek olduğunu göstermektedir.

Diğer yandan, UV-A ve halojen gibi daha düşük enerjili veya farklı spektral içerikli ışık kaynaklarında, dönüşüm ve reaksiyon hızları bir miktar gerilemektedir. Örneğin Bi₂O₃-BMIM-PF₄ ile UV-A altında elde edilen dönüşüm oranı %85 düzeyinde kalırken, ZnO-BMIM-PF₄ için %70 olarak gözlenmiştir. Halojen lambada ise her iki katalizörün de verimliliklerinin azaldığı, ancak yine de kayda değer bir aktivitenin korunduğu görülmektedir. Karanlık koşullarda (ışık kaynağı olmaksızın) ise her iki katalizörde de reaksiyonun ilerlemediği (dönüşüm %0) açıkça ortaya konmaktadır.

Elde edilen tüm bu sonuçlar, Bi₂O₃-BMIM-PF₄ ve ZnO-BMIM-PF₄ gibi BMIM-PF₄ iyonik sıvısıyla sentezlenen fotokatalizörlerin, ışık kaynağının spektrumu ve enerjisine bağlı olarak değişen, ancak genel olarak yüksek düzeydeki fotokatalitik performansını vurgulamaktadır. Özellikle UV-C ve güneş ışığı kullanımının, tam dönüşüm ve tatminkâr kinetik hız sabitleri sağladığı görülmektedir. Bu veriler, hem endüstriyel uygulamalar hem de çevresel arıtma süreçleri açısından ışık kaynağı seçiminin ve katalizör sentez yönteminin ne denli kritik olduğunu bir kez daha gözler önüne sermektedir.



Şekil 4.26: Farklı Işık Kaynaklarında ZnO-BMIM-PF₄ Katalizörü ile MO fotodegradasyon Reaksiyonunun İncelenmesi.]



Şekil 4.27: Farklı Işık Kaynaklarında Bi₂O₃-BMIM-PF₄ Katalizörü ile MO fotodegradasyon Reaksiyonunun İncelenmesi.]

Tablo 4.9: Bi₂O₃-BMIM-PF₄ ve ZnO-BMIM-PF₄ Katalizörlerinin MO için Farklı Işık Kaynaklarında 60 dakika sonra Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi.

Katalizör	Işık Kaynağı	Dönüşüm, %	k _r (dak ⁻¹)	R ²
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄	UV-C	100	0.138	0.998
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄	Güneş	100	0.065	0.985
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄	UV-A	85	0.029	0.991
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄	Halojen	66	0.0170	0.997
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄	Karanlık	0	-	-
ZnO-BMIM-PF ₄	UV-C	100	0.21	0.999
ZnO-BMIM-PF ₄	Güneş	100	0.072	0.994
ZnO-BMIM-PF ₄	UV-A	70	0.020	0.989
ZnO-BMIM-PF ₄	Halojen	55	0.012	0.990
ZnO-BMIM-PF ₄	Karanlık	0	-	-

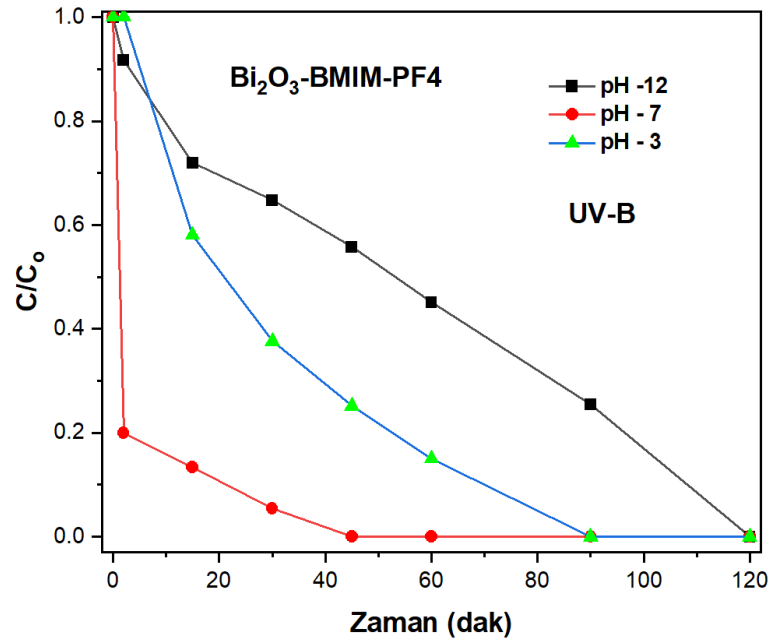
4.3.4. Farklı pH Ortamlarında Bi₂O₃-BMIM-PF₄ ve ZnO-BMIM-PF₄ Katalizörleri Varlığında Degradasyonun Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Tablo 4.10 ve Şekil 4.28, 4.29'da, Bi₂O₃-BMIM-PF₄ ve ZnO-BMIM-PF₄ katalizörlerinin metil oranj (MO) giderimi üzerinde farklı pH koşullarında gösterdikleri fotokatalitik performansı ve buna ilişkin kinetik parametreleri (reaksiyon hız sabiti, k_r ve korelasyon katsayısı, R²) özetlemektedir. Tabloda görüldüğü üzere, her iki katalizörün de pH 7 koşullarında tam (%100) dönüşüm sağladığı dikkat çekicidir. Bu sonuç, nötr ortamın söz konusu katalizörlerin hem yüzey kimyası hem de molekül adsorpsiyonu açısından en uygun koşulları sunduğunu göstermektedir. Özellikle, ZnO-BMIM-PF₄ katalizörü pH 7'de 0,160 dak⁻¹ gibi yüksek bir hız sabiti ile diğer koşullara göre kayda değer bir üstünlük sergilemiştir.

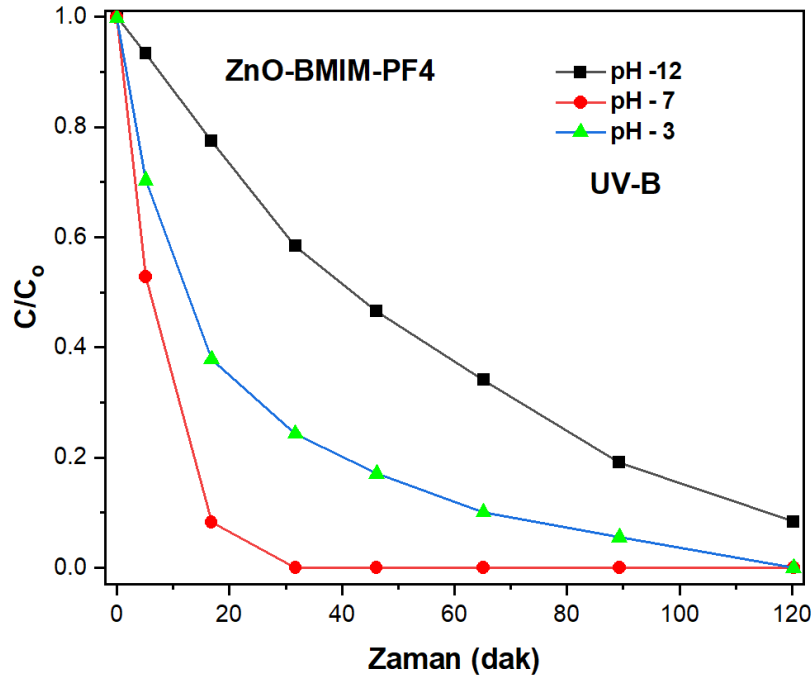
Asidik pH (3) değerinde ise Bi₂O₃-BMIM-PF₄ katalizörü %85, ZnO-BMIM-PF₄ katalizörü %90 dönüşüm oranlarıyla yine oldukça iyi sonuçlar vermiştir. Düşük pH ortamında katalizör yüzeyinin pozitif yüklenmesi metil oranjın adsorpsiyonunu kolaylaştırırsa da, aşırı asitlik katalizör stabilitesini zamanla olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Dolayısıyla pH 3 koşulunda verimin yüksek olmakla birlikte, uzun vadede katalizör bütünlüğünü korumak için daha dikkatli bir proses kontrolü gerektirebilir.

Bazik ortam (pH 12) altında Bi₂O₃-BMIM-PF₄ ve ZnO-BMIM-PF₄ katalizörleri sırasıyla %55 ve %66 dönüşüm elde etmiş olup, bu sonuçlar nötr pH koşullarına kıyasla daha düşük bir performansa işaret etmektedir. Bunun temel nedeni, güçlü bazik ortamlarda hem MO moleküllerinin hem de katalizör yüzeyinin negatif yüke sahip olması sonucunda oluşan itme kuvvetidir. Diğer yandan, bazik ortamda yükselen OH⁻ derişimi, hidroksil radikallerinin miktarını artırarak fotokatalitik reaksiyonu belli ölçüde desteklese de adsorpsiyon kısıtı nedeniyle verim, nötr pH seviyesine ulaşamamaktadır.

Son olarak, tabloda (4.11) yer alan R^2 değerlerinin oldukça yüksek olması, elde edilen dönüşüm ve hız sabiti sonuçlarının seçilen kinetik modele son derece iyi uyum sağladığını göstermektedir. Farklı pH değerlerinde elde edilen bu veriler, BMIM-PF₄ iyonik sıvısı ile sentezlenen Bi₂O₃ ve ZnO tabanlı katalizörlerin fotokatalitik performansının, ortama bağlı pH değişiminden önemli ölçüde etkilendiğini ve pH 7'nin genel olarak en ideal koşulları sunduğunu açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 4.28: Farklı pH Ortamlarında Bi₂O₃-BMIM-PF₄ Katalizör Varlığında MO Degradasyonunun Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi.]



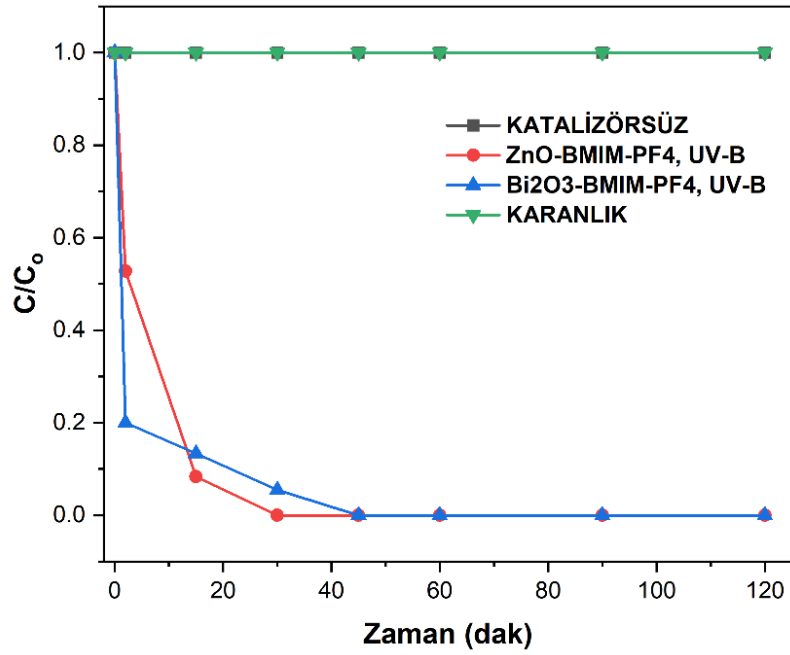
Şekil 4.29: Farklı pH Ortamlarında ZnO-BMIM-PF₄ Katalizör Varlığında MO Degradasyonunun Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi.]

Tablo 4.10: Bi₂O₃-BMIM-PF₄ ve ZnO-BMIM-PF₄ Katalizörlerinin Farklı pH Ortamlarında 60 dakika sonra MO için Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi.

Katalizör	pH	Dönüşüm,%	k _r (dak ⁻¹)	R ²
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄	12	55	0.0132	0.999
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄	7	100	0.111	0.996
Bi ₂ O ₃ -BMIM-PF ₄	3	85	0.0325	0.995
ZnO-BMIM-PF ₄	12	66	0.0191	0.997
ZnO-BMIM-PF ₄	7	100	0.160	0.9996
ZnO-BMIM-PF ₄	3	90	0.0371	0.998

4.3.5. Adsorpsiyon ve Fotoliz Deneyleri

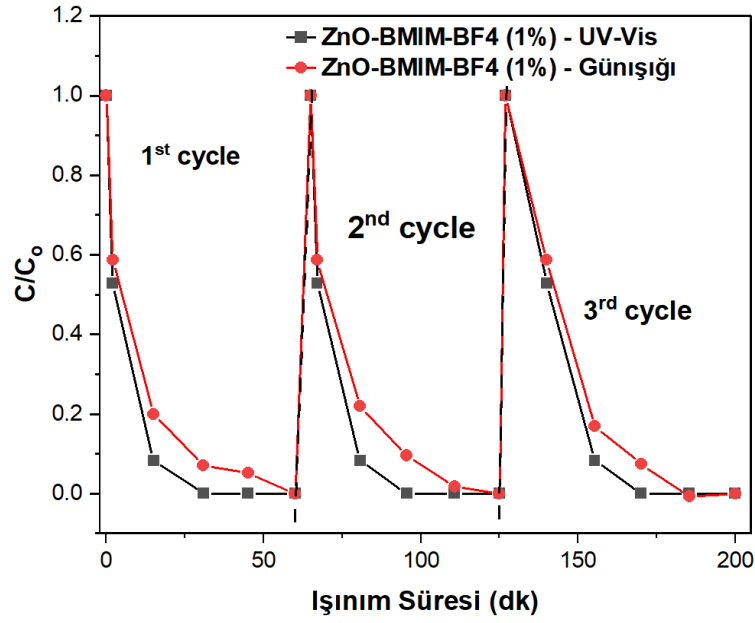
Bu tez çalışmasında, Bi₂O₃-BMIM-PF₄ ve ZnO-BMIM-PF₄ katalizörlerinin, fotokatalitik reaksiyonlar yoluyla MO giderimi için etkili olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.30'da gösterildiği gibi, katalizör olmadığı durumlarda MO'nun bozunmadığı görülmektedir. Benzer şekilde, ışık olmaksızın karanlık bir ortamda da herhangi bir bozunma gerçekleşmemektedir. Bu bulgular, MO'nun fotokatalitik bozunma gösteren bir boyar madde kirletici olduğunu ortaya koymaktadır. Bozunma sürecinin gerçekleşebilmesi için uygun bir katalizörün ve bir ışık kaynağının ortamda bulunması gerekmektedir.



Şekil 4.30: UV-B ışığı altında, karanlık ortamda ve katalizör olmadan MO bozunma aktivitesi. Fotokatalitik, fotoliz ve adsorpsiyon analizi.]

4.3.6. Kararlılık Testi

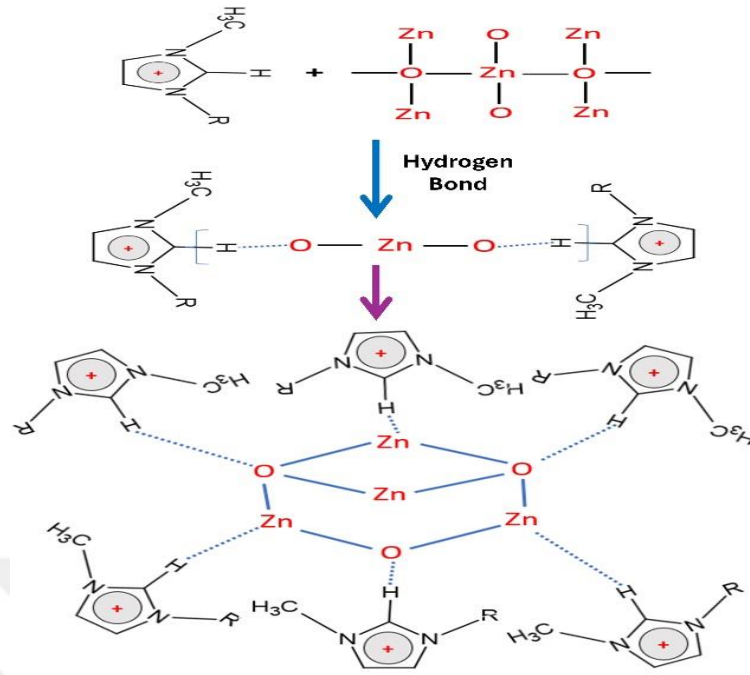
Şekil 4.31, ZnO-BMIM-PF6 (%1) fotokatalizörünün MO'nun fotokatalitik bozunumu sırasında gösterdiği dikkat çekici kararlılığı göstermektedir. Deney, hem güneş ışığı hem de UV-B ışınımı altında birden fazla bozunma döngüsünü kapsamaktadır. Önemli bir şekilde, katalizör tüm üç döngü boyunca yüksek performansını koruyarak, UV-B ışığı altında 30 dakika ve güneş ışığı altında 60 dakika içinde MO'nun tamamen bozunmasını sağlamıştır. Bu çoklu döngüler boyunca gözlenen tutarlı ve hızlı bozunma, ZnO-BMIM-PF6 (%1)'in çevresel arıtım uygulamaları için sağlam ve yeniden kullanılabilir bir fotokatalizör olarak potansiyelini vurgulamaktadır.



Şekil 4.31: Güneş Işığı ve UV-B Işınımı Altında ZnO-BMIM-PF₆ (%1) Fotokatalizörü Kullanılarak MO'nun Fotokatalitik Bozunumu için Kararlılık Testleri.

4.4. İYONİK SIVILAR VARLIĞINDA FOTOKATALİZÖR OLUŞUMUNUN ÖNERİLEN MEKANİZMASI

Şekil 4.32, iyonik sıvıların (IL'ler) varlığında ZnO oluşumu için önerilen mekanizmayı göstermektedir. IL'lerin benzersiz özellikleri, özellikle büyük katyon ve anyon yapıları, onların kendi kendine düzenlenen şablonlar olarak işlev görmelerine olanak tanır. Yüzey aktif maddeler gibi davranarak, bu iyonlar partikül yığılmasını azaltır ve ZnO nanokristallerinin kontrollü büyümesini kolaylaştırır. IL'lerin kendi kendine organize olma doğası, "hidrojen bağlanma ve π - π yığılması" mekanizması aracılığıyla iyi tanımlanmış nanoyapıların gelişimini teşvik eder. Bu mekanizmada, IL'lerin imidazol katyonu, hidrojen bağlanması veya elektrostatik kuvvetler yoluyla ZnO öncülü ile etkileşime girerek anizotropik kristal büyümesini yönlendirir. Özellikle, daha uzun alkil zincirlerine sahip hidrofilik iyonik sıvılar, sterik engel nedeniyle partikül büyümesini sınırlandırarak daha küçük, kapsül şeklinde ZnO nanoyapılarının oluşmasına neden olur.



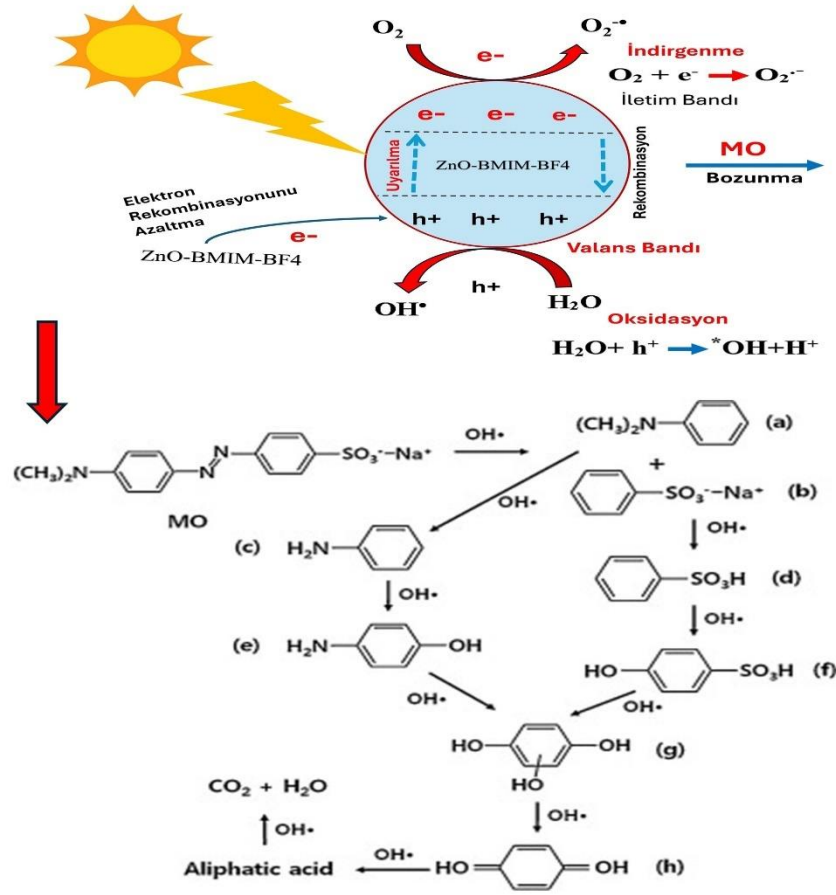
Şekil 4.32: İyonik Sıvı Kaplama ile ZnO Oluşumunun Şematik Gösterimi.]

4.4.1. Metil Turuncu Fotodegradasyon Mekanizması

Şekil 4.33, UV-vis ışınımı altında ZnO-BMIM-BF₄ sistemi ile işlenen metil turuncunun (MO) renk giderim yolunu özetlemektedir. MO'nun azo grubu içeren kromoforu, bu reaksiyonda kritik bir rol oynar. ZnO-BMIM-BF₄ fotokatalitik sistemi varlığında, •O₂⁻, •OH ve elektron-delik çiftleri (e⁻, h⁺) gibi reaktif türler oluşur ve bu da özellikle azo azotu gibi elektron açısından zengin bölgelerin kopmasına yol açar. Bu süreç, dimetilanilin (a) ve sodyum benzensülfonat (b) gibi ara bileşiklerin oluşumuna neden olur. Ardışık reaksiyonlar yoluyla, dimetil grubu protonlarla yer değiştirerek anilin (c) ve benzensülfonik asit (d) üretir. Daha sonraki dönüşümler, hidroksianilin (e) ve 4-hidroksibenzensülfonik asit (f) oluşumuna yol açar ve bu ara bileşikler hidrokinon (g) ve p-benzokinon (h) gibi bileşiklere ayrışır. Bu ara ürünler daha sonra oksalik asit ve karboksilik asit gibi daha küçük moleküllere ayrılarak nihayetinde CO₂ ve H₂O'ya parçalanır [201, 202].

Fotokatalitik süreçlerde, iyonik sıvıların (IL'ler) C–H bağları etkili delik tutucular olarak işlev görerek reaksiyonların verimliliğini artırabilir. Bir yarı iletken ışık absorbe ettiğinde, elektron-delik çiftleri oluşur. C–H bağlarındaki hidrojen atomları, fotojenere deliklere elektron bağışlayarak bunların elektronlarla yeniden birleşme olasılığını azaltır. Bu birleşme oranlarındaki azalma, daha fazla serbest elektronun fotokatalitik reaksiyonlara katılmasına olanak tanır ve böylece genel aktiviteyi artırır. Sonuç olarak, aktif C–H bağlarına sahip IL'ler

enerji kaybını önleyerek ve reaksiyon verimliliğini artırarak fotokatalitik performansı önemli ölçüde iyileştirebilir [203, 204].



Şekil 4.33: Metil Turuncu Bozunma Reaksiyonunun Önerilen Mekanizması.]

5. TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında, ZnO ve Bi₂O₃ tabanlı fotokatalizörlerin farklı iyonik sıvıların ([BMIM]-BF₄, [BMIM]-PF₆ ve [BMIM]-Cl) varlığında sentezlenerek organik boya gideriminde (MO ve MB) gösterdikleri fotokatalitik aktiviteler kapsamlı biçimde incelenmiştir. Sentez aşamasında ve sonrasında gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri (XRD, BET, SEM, FT-IR, UV-Vis ve PL), katalizörlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerinin, sentez sırasında kullanılan iyonik sıvının türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak önemli ölçüde değiştiğini ortaya koymuştur. Elde edilen sonuçların geniş bir perspektiften değerlendirilmesi ise, çalışma boyunca elde edilen bulguların literatürle tutarlı olmasının yanı sıra belirli noktalarda yenilikçi çıktılarının da olduğunu göstermektedir. Aşağıda, sonuçların ayrıntılı bir tartışması sunulmuştur.

XRD analiz sonuçları, ZnO ve Bi₂O₃'ün kristal fazlarında önemli bir değişim olmadan sentezlendiğini, ancak iyonik sıvı eklenmesiyle kristal kafes parametrelerinde gözlemlenen kaymaların ortaya çıktığını göstermiştir. Saf ZnO; altıgen wurtzit (JCPDS No. 36-1451) fazında, saf Bi₂O₃ ise monoklinik α -Bi₂O₃ (JCPDS 41-1449) fazında elde edilmiştir. İyonik sıvıların, özellikle [BMIM]-BF₄ (%1) örneğinde gözlemlendiği gibi, kristalit boyutunu ciddi biçimde düşürebilmesi dikkat çekicidir. Bu durum, iyonik sıvıların sentez sırasında kısmen şelasyon veya “yüzey aktif madde” benzeri bir davranış gösterip kristal büyümesini sınırlamasıyla ilişkilendirilebilir. Boyut küçülmesiyle birlikte yüzey/hacim oranı artmakta ve katalizördeki “aktif yüzey” bölgelerinin sayısı çoğalmaktadır.

Öte yandan, [BMIM]-BF₄ (%1) konsantrasyonu aşırıya kaçtığında veya [BMIM]-PF₆ yerine [BMIM]-Cl gibi farklı anyonlar kullanıldığında, kristalit boyutundaki küçülme optimum seviyenin dışında kalabilmektedir. Bu gözlemler, iyonik sıvının hem türüne hem de miktarına bağlı olarak kristal büyüme ve kusur oluşum mekanizmalarının farklı seyredebileceğini göstermektedir. Literatürde de benzer şekilde, iyonik sıvıların metal oksitlerin sentezinde “şablon” veya “yüzey modifikasyon etkeni” gibi davranarak kristal yapı ve büyüme kinetiğini önemli ölçüde değiştirdiği rapor edilmektedir [180–184].

Sonuç olarak, XRD analizi, faz saf ZnO ve Bi₂O₃ nanomalzemelerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini, iyi tanımlanmış kristal yapılar ve kontrol edilebilir kristalit boyutlarına sahip olduklarını doğrulamıştır. Sentez sırasında iyonik sıvıların dahil edilmesi, gerilme, kusurlar

veya termal genleşme gibi faktörlerle kristal kafesinde değişikliklere neden olmuştur. Bu bulgular, ZnO ve Bi₂O₃ nanomalzemelerin yapısal özelliklerini belirli uygulamalar için uyarlamak amacıyla iyonik sıvıların kullanım potansiyelini vurgulamaktadır.

ZnO, ZnO-[BMIM]-BF₄ (%1), ZnO-BMIM-Cl (%1), ZnO-BMIM-PF₆ (%1), ZnO-BMIM-BF₄ (%0.5) ve ZnO-BMIM-BF₄ (%2) için SBET değerleri sırasıyla 29, 20, 19, 21, 19 ve 15 m²/g olarak ölçülmüştür. Modifiye edilmiş katalizörler için genelde daha düşük özgül yüzey alanı değerlerinin gözlemlenmesi, iyonik sıvı (IL) moleküllerinin ZnO yüzeyine adsorpsiyonuna bağlanabilir. Bu adsorpsiyon, yüzey gözeneklerini kısmen bloke ederek BET analizi sırasında gaz adsorpsiyonu için mevcut etkili yüzey alanını azaltmaktadır [185]. Bununla birlikte, fotokatalitik aktivitenin yalnızca yüksek bir BET yüzey alanına bağlı olmadığını belirtmek önem arz etmektedir. Katalitik reaksiyonlarda aktif bölgelerin miktarı ve dağılımı, geniş yüzey alanından daha belirleyici bir rol oynamaktadır. Bi₂O₃ ve varyantları olan Bi₂O₃-BMIM-Cl (%1), Bi₂O₃-[BMIM]-BF₄ (%1) ve Bi₂O₃-BMIM-PF₆ (%1) için SBET değerleri sırasıyla 12, 14, 25 ve 13 m²/g olarak belirlenmiştir. Modifiye edilmiş katalizörler, genelde modifiye edilmemiş ZnO'ya kıyasla daha düşük özgül yüzey alanlarına sahiptir. Bu azalma, literatürde de belirtildiği üzere [185], iyonik sıvı (IL) moleküllerinin metal oksit yüzeylerine adsorpsiyonu ile açıklanabilir. Bu durum, yüzey gözeneklerini bloke ederek BET analizi sırasında gaz adsorpsiyonu için mevcut etkili yüzey alanını azaltmaktadır. Dikkat çekici bir şekilde, Bi₂O₃-[BMIM]-BF₄ (%1), bizmut katalizör grubu içinde en yüksek yüzey alanına sahiptir. Bu olgu, iyonik sıvıların parçacık yüzey özelliklerini değiştirme kabiliyetiyle, potansiyel olarak daha gözenekli bir yapı oluşturarak yüzey alanını artırmasıyla açıklanabilir [186]. Ancak, fotokatalitik aktivitenin yalnızca yüksek bir BET yüzey alanına bağlı olmadığını tekrar vurgulamak önemlidir. Katalitik reaksiyonlarda, aktif bölgelerin miktarı ve dağılımı, geniş yüzey alanından daha belirleyici bir rol oynamaktadır.

BET analizleri, iyonik sıvı ilavesinin genel olarak özgül yüzey alanını azaltabildiğini gösterse de, bu durumun her zaman fotokatalitik performansa olumsuz yansıdığı söylenemez. Örneğin, [BMIM]-BF₄ varlığında sentezlenen ZnO veya Bi₂O₃ fotokatalizörlerinde, BET yüzey alanında bir miktar düşüş kaydedilmesine rağmen fotokatalitik aktivite en yüksek seviyelere ulaşmıştır. İyonik sıvıların yüzeyde oluşturduğu “koruyucu tabaka” veya kısmi gözenek blokajı, BET analizi esnasında gaz adsorpsiyonunu kısmen engellese bile, iyonik sıvıların sağladığı kristal kusurlar veya daha etkin yük taşıyıcı transfer mekanizmaları neticesinde fotokataliz süreci hızlanabilmektedir.

SEM analizleri de bu durumu teyit etmektedir: Kapsül, çubuk veya pul benzeri morfolojilerin yanında, iyi tanımlanmış ve düşük aglomerasyona sahip parçacık dağılımı, özellikle [BMIM]-BF₄ kullanıldığında daha belirginleşmiştir. ZnO ve Bi₂O₃ yapılarına eklenen iyonik sıvılar, parçacıkların birbirine kenetlenmesini azaltarak homojen dağılma sağlamış; bu da ışığın katalizör yüzeyindeki Emilimini kolaylaştırmıştır. Literatüre uygun biçimde, iyonik sıvıların “yüzey aktif madde” fonksiyonu görerek parçacıklar arasındaki köprüleri veya yığılmaları önlediği anlaşılmaktadır [188].

SEM analizi, iyi tanımlanmış ve tek biçimli şekilli ZnO ve Bi₂O₃ nanoyapılarını görsel olarak doğrulamakta ve farklı iyonik sıvıların parçacık morfolojisini kontrol etmedeki önemli rolünü vurgulamaktadır. Aglomerasyon ve birikimin olmaması, iyonik sıvıların metal oksit yarı iletkenlerin fotokatalitik performansını artırmada etkili modifiye ediciler olarak potansiyelini daha da öne çıkarmaktadır.

FT-IR analizleri, sentezlenen fotokatalizörlerde gerek Zn–O / Bi–O gerekse iyonik sıvıya özgü C–H, C–N, vb. bantların varlığını ortaya koymuştur. Bu bantların yoğunluk ve konumlarındaki değişimler, metal oksit yapının sentez esnasında iyonik sıvılarla kimyasal etkileşimde olduğunu göstermektedir. Özellikle [BMIM]-BF₄ (%1) katkısında C–H gerilme titreşimlerinin yoğunluğu ve konumlarındaki belirgin artış, katalizör ile iyonik sıvı arasındaki güçlü etkileşimin kanıtı olarak değerlendirilebilir. Gözlemlenen FT-IR imzaları, kullanılan iyonik sıvıların, sentez sırasında metal oksit ağının oluşumuna aktif olarak katıldığını önermektedir. Bu katılım, literatürde bildirildiği gibi, potansiyel olarak yeni organometalik komplekslerin oluşumunu kolaylaştırabilir [194].

UV-Vis soğurma sonuçları, ZnO ve Bi₂O₃’ün bant aralığının, iyonik sıvı katkısı sayesinde 3,25 eV’den 2,50 eV (ZnO için) ve 2,97 eV’den 2,20 eV (Bi₂O₃ için) gibi daha düşük değerlere inebildiğini göstermiştir. Bu değerler, fotokatalizörlerin artık daha geniş dalga boyu (görünür bölge) aralığında ışık soğurabileceği anlamına gelmektedir. Diğer bir ifadeyle, iyonik sıvı kaynaklı kusurlar veya gerilmeler, arayer enerji seviyeleri yaratarak band aralığını daraltmış ve katalizördeki fotogenerasyon verimini yükseltmiştir. Literatürde de düşük bant aralığına sahip metal oksitlerin görünür ışık altında daha etkili olduğu sıkça rapor edilmektedir [198–200].

PL (fotoluminesans) ölçümleri, elektron-delik çiftlerinin rekombinasyon şiddetine dair önemli bilgiler sunmaktadır. Çalışmada iyonik sıvı ilavesiyle sentezlenen örneklerin PL emisyon yoğunluğunda belirgin azalma gözlenmesi, reaktif tür oluşumunu hızlandıran bir etmen olarak yorumlanmıştır. Zira PL yoğunluğu ne kadar düşükse, ışık soğurma sonrası oluşan

elektron ve deliklerin tekrar birleşmeden kataliz tepkimesine katılma olasılığı o kadar yükselmektedir. [BMIM]-BF₄ (%1) ve [BMIM]-PF₆ (%1) katkısı, özellikle ZnO ve Bi₂O₃ örneklerinde PL'yi en fazla baskılayan faktör olmuştur. Bu durumun; iyonik sıvının yüzeyde oluşturduğu kusurlar, kısmen doplama etkisi veya yük taşıyıcılar için alternatif geçiş yolları (ara seviyeler) yaratması gibi mekanizmalarla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla, fotokatalizde kritik olan “düşük rekombinasyon–yüksek radikal üretimi” ilkesi, bu çalışmada iyonik sıvı kullanımıyla hayli başarılı şekilde sağlanabilmektedir.

Deneyler, farklı iyonik sıvılarda sentezlenmiş ZnO ve Bi₂O₃ fotokatalizörlerinin, hem UV-B hem de güneş ışığı altında Metil Oranj (MO) ve Metilen Mavisi (MB) gideriminde belirgin şekilde daha yüksek performans gösterdiğini ortaya koymuştur. Özellikle iki bulgu dikkat çekicidir:

- [BMIM]-BF₄ (%1) modifikasyonu: Hem ZnO hem de Bi₂O₃ için genellikle en yüksek bozunma oranlarının bu katkıda elde edildiği görülmüştür. MO ve MB gideriminde 45 dakika gibi kısa sürelerde %100'e varan bozunma seviyesine ulaşılabilmiştir.
- Optimal iyonik sıvı derişimi: [BMIM]-BF₄ oranı %2'ye çıktığında, reaksiyon veriminde hafif bir düşüş gözlenmiştir. Bu, çok yüksek oranda iyonik sıvı varlığının belki de yüzey blokajını artırarak radikal üretimini veya boyanın katalizöre erişimini sınırlandırdığını göstermektedir. Dolayısıyla literatürde de sıkça vurgulanan “belirli bir optimum iyonik sıvı derişimi” gerçeği bu çalışma bulgularıyla uyumludur.

Benzer şekilde [BMIM]-PF₆ ve [BMIM]-Cl ile hazırlanan katalizörler de saf ZnO/Bi₂O₃'ye göre daha iyi sonuç vermiştir; ancak en iyi performans sıklıkla BF₄ anyonuna sahip iyonik sıvılardan elde edilmiştir. BF₄ anyonunun, PF₆ veya Cl gibi anyonlara göre metal oksit yüzeyine farklı şekilde bağlanarak hem kristal gelişimi hem de ara yüzey etkileşimleri üzerinde daha olumlu etkiye sahip olduğu düşünülebilir.

Kalsinasyon Sıcaklığı; Yapılan deneyler, 300 °C sıcaklıkta kalsine edilen katalizörlerin, 500 °C ve 600 °C'ye kıyasla çok daha iyi fotokatalitik performans sergilediğini göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda, parçacık boyutunda artış veya yüzeydeki aktif bölgelerin azalması sonucu ortaya çıkan olumsuzluklar, 300 °C'nin tercih edilmesinde etkili olmuştur. Bu sıcaklıkta kalsine edilen katalizörlerin, hem daha kararlı bir yapı sergilediği hem de daha küçük kristalit boyutlarına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

pH Etkisi; Nötr pH (7) değerinde hem ZnO-BMIM-PF₄ hem de Bi₂O₃-BMIM-PF₄ katalizörlerinin MO bozunmasında tam dönüşüm (%100) sağlaması, bu pH değerinin katalizörün optimum yüzey yükü ile MO molekülü arasındaki etkileşim açısından en uygun

koşul olduğunu göstermektedir. Daha asidik ortamlarda (pH 3) bozunma veriminin yüksek olduğu (%85–90) gözlemlense de, uzun vadede katalizör stabilitesinin zarar görebileceği belirtilmiştir. Buna karşılık, bazik pH (12) koşullarında, boyanın anyonik formu ile katalizör yüzeyindeki negatif yük arasındaki elektrostatik itme kuvveti nedeniyle performansta düşüş gözlenmiştir.

Işık Kaynağı Etkisi; UV-C ve güneş ışığı kullanıldığında, hem ZnO hem de Bi₂O₃ bazlı katalizörlerin 60 dakika içinde tam (%100) bozunmaya ulaştığı tespit edilmiştir. UV-C ışığı, yüksek enerjisi ile elektron-delik çiftlerini hızla oluşturduğu için reaksiyon hız sabitini artırarak daha etkili bir performans sergilemiştir. Güneş ışığı altında elde edilen %100 bozunma ise bu katalizörlerin çevresel uygulamalar açısından avantajlı olduğunu göstermektedir. Güneş ışığının maliyet etkinliği ve sürekliliği, pratik uygulamalarda öne çıkan bir avantajdır. UV-A veya halojen gibi daha düşük enerjili ışık kaynakları ile çalışıldığında bozunma veriminin %55–85 seviyelerine düştüğü gözlemlenmiştir; ancak bu değerler yine de kabul edilebilir düzeydedir. Karanlıkta gerçekleştirilen deneylerde, reaksiyonun ilerlemediği tespit edilerek sistemin ışık kaynaklı fotokimyasal bir mekanizmaya dayandığı net bir şekilde ortaya konmuştur.

Kinetik Modeller ve Reaksiyon Hız Sabiti; Yalancı birinci dereceden kinetik modelin verilerle elde ettiği yüksek uyum ($R^2 \approx 0,98–0,99$), MO ve MB bozunma süreçlerinin bu modele iyi yaklaştığını göstermektedir. Özellikle iyonik sıvı katkılı ZnO ve Bi₂O₃ örneklerinde reaksiyon hız sabiti (k) değerinin kayda değer biçimde yükseldiği görülmektedir. Bi₂O₃-[BMIM]-BF₄ örneğinde MB giderimi sırasında k değerinin 0,392 dak⁻¹ gibi literatürde oldukça yüksek sayılabilecek bir seviyede oluşu, iyonik sıvı desteğinin radikal oluşumunu ve elektron-delik taşınmasını ne kadar etkili kıldığını açıkça göstermektedir. Benzer şekilde ZnO-[BMIM]-BF₄ (%1) de MO gideriminde 0,16 dak⁻¹'lik bir hız sabitiyle dikkat çekmektedir. Bu kinetik bulgular, iyonik sıvının varlığında parçacık yüzeyinde oluşan modifikasyonun sadece kristal kusur sayısını artırmayıp, aynı zamanda reaktif ara tür (hidroksil radikali, süperoksit radikali vb.) oluşumunu da teşvik ettiğini desteklemektedir. Dolayısıyla, yüzey kimyasındaki iyileşmeler ile bant aralığındaki daralma, fotokimyasal reaksiyonları hızlandıran iki kritik faktör olarak öne çıkmıştır.

Adsorpsiyon ve Fotoliz İncelemesi; Katalizör olmaksızın ya da karanlık şartlarda yapılan kontrol deneylerinde MO veya MB'nin önemli bir bozunma göstermemesi, reaksiyonun temel olarak fotokataliz sürecine dayandığını net şekilde doğrulamaktadır. Boyanın karanlıkta katalizör yüzeyine basit adsorpsiyonu veya fotoliz ile kendiliğinden parçalanması, bu sistemde kayda değer bir katkı sunmamıştır. Böylece, iyonik sıvı katkılı metal oksit fotokatalizörlerin

hem elektron-delik üretimini etkinleştirmeleri hem de reaktif tür oluşumunu tetiklemeleri, kirletici giderimindeki en baskın mekanizma olarak ön plana çıkmıştır.

Son yıllarda metilen mavisi (MB) fotobozunumu üzerine yapılan araştırmalar, bozunma sürecini iyileştirmek için yenilikçi yöntemler ve malzemelerin keşfiyle önemli ilerlemeler kaydetmiştir. Bir çalışmada, hidrojen peroksit (H_2O_2) oksidan olarak kullanılarak ve UV ışığı eşliğinde oldukça reaktif hidroksil radikallerinin ($OH\bullet$) oluşturulmasıyla, MB'nin 30 dakika içinde etkin bir şekilde bozunduğu gösterilmiştir [205]. Bir diğer araştırmada, gümüş bazlı bir nanokompozit ($Ag-Ag_2SeO_3/Ppy$), görünür ışık altında fotokatalizör olarak kullanılmış ve 60 dakika içinde %90'ın üzerinde bozunma verimliliği elde edilmiştir [206]. Lazerle indüklenen plazma (LIP) kullanılarak UV ışık kaynağı elde edilen yenilikçi bir yaklaşımda, plazmanın yüksek enerjisinden faydalanılarak MB'nin 10 dakika içinde hızla bozunduğu gözlemlenmiştir [207]. Heteroeklem fotokatalizörler üzerine yapılan çalışmalarda, $Mg-Al\ LDH@g-C_3N_4@Ag_3PO_4$ kullanılarak, hem deliklerin hem de hidroksil radikallerinin katkısıyla görünür ışık altında 45 dakika içinde etkin bir MB bozunumu gerçekleştirilmiştir [208]. Çinko oksit (ZnO) nanoparçacıkları üzerinde yapılan bir başka çalışmada, üre-formaldehit reçinesiyle pasive edilmiş nanoparçacıklar, H_2O_2 ile Fenton benzeri bir reaksiyona girerek UV ışığı altında 50 dakika içinde etkili bir bozunma sağlamıştır [209]. Son olarak, katmanlı MoS_2 nanomalzemesinin görünür ışık altında fotokatalizör olarak kullanıldığı bir çalışmada, boya molekülleriyle etkileşim sonucunda MB'nin 40 dakika içinde etkin bir şekilde bozunduğu gözlemlenmiştir [210].

MO fotokatalitik bozunumu alanında da son yıllarda kayda değer gelişmeler yaşanmıştır. Boutaina ve ekibi, $NiSO_4/TiO_2$ nanoparçacıklarını kullanarak MO'nun fotokatalitik bozunumu için %0,1'lik bir verim artışıyla yüksek performans elde etmiştir [211]. Bir başka çalışmada, sol-jel yöntemiyle sentezlenen yeni bir organik kompozit fotokatalizör, UV ışığı ile tetiklenen bozunma sürecinde 120 dakika içinde %100 MO giderimi sağlamıştır [212]. Fatemeh ve diğ. (2024) Fe_3O_4-CuS/SiO_2 fotokatalizörünün görünür ışık yardımıyla MO'nun bozunumu üzerindeki etkisini incelemiş ve 20 dakika içinde %78'lik bir bozunma elde etmiştir [213]. Bu arada, Kader ve diğ. (2024), UV ışınımı altında MO'nun fotobozunumunu iyileştirmek için MoO_3 ve Ag ile katkılanmış TiO_2 fotokatalizörlerinin potansiyelini araştırmıştır [214]. Bulgular, $Ag/MoO_3/TiO_2$ fotokatalizörlerinin 5,5 saatlik UV ışınımı sonunda %75,8'lik bir bozunma oranı sağladığını göstermiştir. 2024 yılında yapılan daha güncel bir araştırmada, iyon değişim teknikleriyle sentezlenen $Ag/AgI/Ag_3VO_4$ hibrit fotokatalizörleri, yalnızca 15 dakika içinde %94,4'lük etkileyici bir MO bozunumu

gerçekleştirmiştir [215]. Ayrıca, Makota ve diğ. (2024), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ kompozitini modifiye ederek fotokatalitik aktiviteyi artırmış ve UV ışıını altında 240 dakika içinde %96'lık MO giderimi sağlamıştır [216]. Bu fotobozunma alanındaki gelişmeler, MB ve MO gibi organik kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılması için verimli ve çevre dostu çözümlerin geliştirilmesini vurgulamaktadır. Kimyasal oksidanların kullanımından yenilikçi fotokatalitik malzemelere ve enerji kaynaklarına kadar uzanan geniş bir yaklaşım yelpazesi, bu alanda önemli ilerleme potansiyelini göstermektedir.

Tablo 5.1, literatürde MB ve MO'nun fotokatalitik bozunması için Reaksiyon sonuçlarını göstermektedir. Literatür incelendiğinde, farklı yapılarla oluşturulan katalizörlerin fotokatalitik aktivitelerinin oldukça düşük olduğu ve uzun bir süre gerektirmesine rağmen tam bozunmanın sağlanamadığı görülmektedir. Literatürde ZnO ve Bi_2O_3 gibi metal oksitlerin fotokatalitik performansını artırmak amacıyla farklı doplar, kompozitler ve yüzey modifikasyon stratejileri uygulanmaktadır. İyonik sıvı modifikasyonu ise daha az yaygın fakat son yıllarda artan bir ilgiye sahiptir. Bu tez bulguları, iyonik sıvıların metal oksit sentezlerinde oldukça etkin “şablon ve modifiye edici” rol oynayabileceğini teyit etmektedir. İyonik sıvıların kullanımının, kristalit boyutu küçültmesi ve band aralığı daraltması sayesinde görünür ışııkta çalışma potansiyeli sağladığı görülmüştür. Ayrıca, UV-B ve güneş ışığının yaygın ve nispeten ekonomik olması, bu sistemin atıksu arıtımı gibi gerçek endüstriyel uygulamalara dönük kullanımında avantaj sunar.

Tablo 5.1: Literatürde MB ve MO'nun fotokatalitik bozunmasına ilişkin reaksiyon sonuçları.

Katalizör	kirletici	Işık Kaynağı	Bozunma Yüzdesi (%)	Süresi (dk)	Referans
Mn/ZnO	Metilen mavisi (MB)	UV-B	99	120	[137]
Bi/TiO ₂	Metilen mavisi (MB)	UV-B	80	120	[140]
ZnO	Metilen mavisi (MB)	UV-B	50	540	[142]
ZrO ₂	Metilen mavisi (MB)	güneş	89	300	[154]

Tablo 5.1 (devam):

TiO ₂	Metil turuncu (MO)	UV-B	43	72	[168]
ZnO-[BMIM]-BF ₄ (%1)	Metil turuncu (MO)	UV-B	100	30	-
Bi ₂ O ₃ -[BMIM]-BF ₄ (%1)	Metilen mavisi (MB)	UV-B	100	45	-

Tez amacı doğrultusunda gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları değerlendirildiğinde, özellikle [BMIM]-BF₄ (%1) katkılı farklı iyonik sıvılarla sentezlenen katalizörlerin kısa sürede (30 dk) yüksek bozunma etkinliği (MO ve MB için %100) ile en başarılı sonuçları verdiği açıkça gözlemlenmiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, ZnO ve Bi₂O₃ tabanlı fotokatalizörlerin farklı iyonik sıvılar ([BMIM]-BF₄, [BMIM]-PF₆ ve [BMIM]-Cl) eşliğinde sentezlenerek Metil Oranj (MO) ve Metilen Mavisi (MB) gibi organik boyaların fotokatalitik bozunumuyla atık sulardan giderilme potansiyelleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Tez süresince gerçekleştirilen karakterizasyon (XRD, BET, SEM, FT-IR, UV-Vis, PL) ve fotokatalitik aktivite deneylerinin bütüncül değerlendirmesi, aşağıdaki sonuçları ve gelecek araştırmalar için önerileri ortaya koymaktadır:

6.1. SONUÇLAR

1. İyonik Sıvıların Yapısal ve Morfolojik Etkileri

- XRD sonuçları, ZnO ve Bi₂O₃'ün saf ve yüksek kristallik düzeyinde sentezlendiğini, ancak iyonik sıvıların eklenmesiyle kristal yapıda (örneğin 2θ değerinde kayma) ve kristalit boyutunda önemli değişiklikler yaşandığını göstermiştir.
- Özellikle [BMIM]-BF₄ (%1) katkısında hem ZnO hem de Bi₂O₃'de kristalit boyutunun kayda değer biçimde küçüldüğü (ZnO'da 64 nm'den 28 nm'ye, Bi₂O₃'de 41 nm'den 8 nm'ye) belirlenmiştir. Bu da iyonik sıvıların sentez aşamasında kristal büyümesini sınırlayıcı bir rol oynadığını göstermektedir.

2. Özgül Yüzey Alanı ve Yüzey Morfolojisi

- BET ölçümleri, iyonik sıvıların (özellikle [BMIM]-BF₄) eklenmesiyle katalizörlerin özgül yüzey alanlarının kısmen azaldığı hâlde (örneğin ZnO için 29 m²/g'den 15–20 m²/g aralığına), fotokatalitik performansın arttığını ortaya koymuştur.
- SEM analizleri, [BMIM]-BF₄ ile modifiye edilen örneklerde daha homojen ve daha düşük aglomerasyona sahip kapsül veya çubuk benzeri morfolojiler elde edildiğini göstermiştir. Bu morfolojik iyileşmenin, ışığın katalizör yüzeyine etkin ulaşımı ve reaktif tür üretimi üzerinde olumlu etkiler yarattığı anlaşılmaktadır.

3. FT-IR ve UV-Vis Bulguları

- FT-IR sonuçları, ZnO ile Bi₂O₃ yapılarında iyonik sıvıların C–H ve C–N titreşim bantlarını ortaya çıkararak katalizör yüzeyiyle güçlü bir etkileşim kurduklarını göstermektedir. Özellikle [BMIM]-BF₄ katkılı örnekler, en yüksek C–H gerilme yoğunluğuyla dikkat çekmiştir.
- UV-Vis analizleri, iyonik sıvı varlığında bant aralığının daraldığını (ZnO için 3,25 eV’den 2,50 eV düzeyine, Bi₂O₃ için 2,97 eV’den 2,20 eV’ye) doğrulamaktadır. Bu daralma, fotonların daha düşük enerjili (örneğin güneş veya görünür ışık) dalga boylarında da etkin bir şekilde soğurulmasına imkân tanımaktadır.

4. PL Analizi ve Recombination Baskılanması

- PL (fotoluminesans) ölçümleri, elektron-delik rekombinasyonunun [BMIM]-BF₄, [BMIM]-PF₆ veya [BMIM]-Cl modifikasyonu ile baskılandığını göstermiştir. Özellikle [BMIM]-BF₄ eklenen örneklerde PL yoğunluğu en düşük seviyelere inmiş, bu da etkin radikal oluşumunu artırarak fotokatalitik tepkimeleri hızlandırmıştır.

5. Fotokatalitik Performans: MO ve MB Bozunumu

- Gerek UV-B gerekse güneş ışığı altında, iyonik sıvı katkısıyla sentezlenen ZnO ve Bi₂O₃ örnekleri saf halleriyle karşılaştırıldığında önemli ölçüde daha yüksek bozunma hızları sergilemiştir.
- [BMIM]-BF₄ (%1) katkılı ZnO ve Bi₂O₃ örnekleri, 30-45 dakika gibi sürelerde %100’e varan MO ve MB bozunma oranlarına ulaşmış, böylece “en etkin” katalizörler olarak öne çıkmıştır.
- İyonik sıvı derişimi arttıkça (%2 ve üzeri) performansta hafif bir düşüş gözlenmiş, bu da “optimum iyonik sıvı konsantrasyonu” kavramının önemini vurgulamaktadır.

6. Reaksiyon Kinetiği ve Kinetik Model Uygulaması

- Fotokatalitik reaksiyonların (MO ve MB bozunumu), yalancı birinci dereceden kinetiğe yüksek derecede uyum sağladığı saptanmıştır ($R^2 \sim 0,98-1,0$).
- Katalizörlerin reaksiyon hız sabiti (k) değerleri, saf ZnO/Bi₂O₃’ye kıyasla iyonik sıvı varlığında bariz biçimde artmıştır (örneğin, Bi₂O₃-[BMIM]-BF₄ için $k \approx 0,392 \text{ dk}^{-1}$).

7. Proses Parametreleri: Kalsinasyon Sıcaklığı, pH ve Işık Kaynağı

- Kalsinasyon deneyleri, 300 °C'nin katalizör sentezi için en uygun sıcaklık olduğunu göstermiştir. 500 °C ve 600 °C'de kristal boyutunun artması ve yüzey özelliklerinin bozulması nedeniyle bozunma verimlerinde düşüş gözlenmiştir.
- pH 7 koşulunda, hem ZnO-[BMIM]-BF₄ hem de Bi₂O₃-[BMIM]-BF₄ katalizörleriyle MO ve MB bozunumunda %100'e varan etkinlik elde edilmiştir. Asidik veya bazik pH'da da yüksek performans yakalanmakla birlikte, özellikle çok asidik veya çok bazik ortamlarda katalizör stabilitesinin düşebileceği belirlenmiştir.
- UV-C ve güneş ışığı, tüm örnekler içinde en iyi performansın gözlemlendiği ışık kaynakları olmuş, karanlıkta veya daha düşük enerjili (UV-A, halojen) ışıklarda ise bozunma hızı bir miktar azalmakla birlikte yine de göz ardı edilemeyecek düzeyde fotokatalitik aktivite gözlemlenmiştir.

8. Karşılaştırmalı Değerlendirme ve Literatüre Katkı

- Literatürde, MB ve MO bozunumunda farklı yaklaşımlar (H₂O₂, plazma teknolojisi, çoklu doplama vb.) ile hız ve verim artışları rapor edilmiş olsa da, bu tezdeki iyonik sıvı modifikasyonu özellikle kısa sürelerde tam bozunmaya ulaşma ve geniş bant aralığında (UV, görünür) çalışabilme açısından dikkat çekici sonuçlar sunmuştur.
- Endüstriyel atık sularda, düşük maliyetli ve çevre dostu fotokatalitik süreçlerin önemi her geçen gün artarken, ZnO ve Bi₂O₃ fotokatalizörlerin iyonik sıvı katkısıyla performanslarının artırılabilmesi, sahada uygulanabilirliği güçlendiren bir yenilik olarak değerlendirilebilir.

6.2. ÖNERİLER

1. Katalizör Geri Kazanım ve Stabilité Testleri

- Bu tezde temel reaktivite testleri sunulmuştur; gelecekte katalizör geri kazanımı (örneğin manyetik destek veya membran sistemleri ile ayırma), tekrar kullanımı (reusability) ve uzun vadeli stabilité ölçümlerine odaklanılmalıdır. Yüksek sıcaklık, aşırı pH gibi ekstrem koşullarda katalizör dayanıklılığı test edilerek endüstriyel uygulamalara daha sağlam bir temel oluşturulabilir.

2. Farklı İyonik Sıvı Tür ve Konsantrasyonlarının İncelenmesi

- Bu tezde [BMIM]-BF₄, [BMIM]-PF₆ ve [BMIM]-Cl gibi sınırlı sayıdaki iyonik sıvı test edilmiştir. İyonik sıvı ailesi oldukça geniş olduğundan, farklı katyon (ör.

imidazol, piperidinyum, fosfonyum) ve anyon (ör. triflat, asetat vb.) kombinasyonlarının denenmesi yeni ve daha etkili fotokatalizörlerin tasarlanmasını sağlayabilir.

3. Gerçek Atıksu Matrislerinde Uygulama

- Laboratuvar ortamında MO ve MB gibi model boyaların temiz suda bozunması incelenmiştir. Ancak gerçek endüstriyel atıksularda, boyaların yanı sıra çeşitli kirleticiler (metaller, yağlar, diğer organikler) bulunur. Bu karmaşık matrislerde de iyonik sıvı modifiye katalizörlerin performans ve kararlılığı test edilerek uygulanabilirliği belirlenmelidir.

4. Teknoloji Transferi ve Pilot Ölçek Uygulamaları

- Fotoreaktör tasarımı, ölçek büyütme (scale-up) ve ekonomik fizibilite analizleri, araştırmadan endüstriyel uygulamaya geçişte kritik adımlardır. Özellikle güneş enerjisinin daha verimli kullanımı, geri kazanılabilir katalizör sistemlerinin geliştirilmesi ve sürekli akışlı reaktörlerde testler, bu alanda gelecek projelerde değerlendirilebilir.

5. Mekanistik Analiz ve Ara Ürün Takibi

- Boyaların bozunma mekanizmasını daha ayrıntılı anlamak için ara ürün (intermediyat) analizleri yapılmalıdır. GC-MS, HPLC veya LC-MS gibi ileri analitik tekniklerle reaksiyon sırasında oluşan kısmi parçalanma ürünleri izlenerek hangi radikallerin ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2\bullet^-$ vb.) sürece egemen olduğu saptanabilir. Böylece fotokatalitik reaksiyonun detaylı bir mekanik resmi ortaya konabilir.

6. Çoklu Fotokatalizör ve Hibrit Sistemlerin Araştırılması

- İyonik sıvı katkısına ek olarak, grafen türevleri ($\text{g-C}_3\text{N}_4$, GO vb.), metal nano- (Ag, Au) ya da iki boyutlu malzemelerle (MoS_2 , WS_2 vb.) hibrit sistemler geliştirilerek hız ve verim arttırılabilir. Bu hibrit yapıların iyonik sıvı destekli sentezinde, literatüre yenilikçi katkılar sağlanabileceği düşünülmektedir.

7. Farklı Kirleticiler Üzerinde Uygulama

- Mevcut tezde MO ve MB gibi organik boyalar test edilmiş olup, gelecek çalışmalar ağır metaller, ilaç etken maddeleri, pestisitler veya fenolik bileşikler gibi farklı kirleticiler için de fotokatalitik aktiviteyi inceleyebilir. Böylece oluşturulan katalizörlerin geniş spektrumlu bir çevre arıtma yaklaşımı için geçerliliği gösterilebilir.

8. Yeşil Sentez Yaklaşımları ve Döngüsel Ekonomi

- İyonik sıvıların geri dönüştürülmesi ve tekrar kullanılması, “yeşil kimya” ilkeleriyle uyumludur. Fotokatalizör sentezinde de mümkün olduğunca atık miktarını azaltıcı prosedürlerin (ör. biyo-uyumlu çözücüler, düşük sıcaklıkta sentez vb.) benimsenmesi, döngüsel ekonominin teşvik edilmesinde yardımcı olabilir. Gelecek araştırmalarda bu alanda yenilikçi yöntemlere odaklanılabilir.

6.3. GENEL DEĞERLENDİRME

Bu çalışma, ZnO ve Bi₂O₃ gibi yaygın kullanıma sahip metal oksitlerin, iyonik sıvılarla modifiye edilerek fotokatalitik performanslarının kayda değer şekilde yükseltilebileceğini kanıtlamaktadır. Elde edilen bulgular, band aralığı daralmasından parçacık boyutunun küçülmesine ve yüzeydeki rekombinasyon süreçlerinin baskılanmasına uzanan çok yönlü değişimlerin gerçekleştiğini göstermektedir. Özellikle [BMIM]-BF₄ (%1) katkısının, kısa sürede yüksek bozunma verimleriyle (MO ve MB için %100) en başarılı sonuçları verdiği gözlemlenmiştir.

Gelecekte, farklı kirleticiler, reaktör tasarımları ve proses koşulları üzerinde yapılacak ilave çalışmalarla, bu fotokatalizörlerin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliği daha net biçimde ortaya çıkabilir. Yeşil kimya ve sürdürülebilirlik ilkeleri çerçevesinde, iyonik sıvıların geri kazanımına ve katalizör stabilitesine odaklanan araştırmalar, atık su arıtımında ekonomik ve ekolojik faydalar sağlayabilir.

Sonuç olarak, tez kapsamında geliştirilen ve test edilen iyonik sıvı modifiye ZnO ve Bi₂O₃ fotokatalizörleri, ileri çevre teknolojilerinde ve endüstriyel atıksu arıtımında etkili bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Hem akademik araştırmalarda hem de uygulamada yeni ufuklar açabilecek nitelikteki bu çalışmanın, fotokatalitik süreçlerin geliştirilmesi ve yaygınlaştırılmasında önemli katkılar sağlaması beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. Shah, V. and Madamwar, D., 2013, Community genomics: Isolation, characterization and expression of gene coding for azoreductase, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 79, 1–8.
- [2]. Sleiman, M., Vildoza, D., Ferronato, C. and Chovelon, J.-M., 2007, Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77, 1–11.
- [3]. Pandey, A., Singh, P. and Iyengar, L., 2007, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 59, 73–84.
- [4]. Mahmoodi, N.M. and Arami, M., 2009, Numerical finite volume modeling of dye decolorization using immobilized titania nanophotocatalysis, *Chemical Engineering Journal*, 146, 189–193.
- [5]. Pirkarami, A. and Olya, M.E., 2017, Removal of dye from industrial wastewater with an emphasis on improving economic efficiency and degradation mechanism, *Journal of Saudi Chemical Society*, 21, S179–S186.
- [6]. Dwivedi, Y.D., Manoj Kumar, P., Gupta, A. and Singh, R.K., 2023, Experimental study on the treatment of urban garment industry wastewater to mitigate groundwater contamination using a solar evaporative still, *Urban Climate*, 49, doi: 10.1016/j.uclim.2023.101435.
- [7]. Kumar, V., Pallavi, P., Sen, S.K. and Rathour, R., 2024, Harnessing the potential of white rot fungi and ligninolytic enzymes for efficient textile dye degradation: A comprehensive review, *Water Environment Research*, 96, doi: 10.1002/wer.10959.
- [8]. Islam, T., Repon, M.R., Islam, T. and Mamun, M.A., 2023, Impact of textile dyes on health and ecosystem: A review of structure, causes, and potential solutions, *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 9207–9242.
- [9]. Xu, W., Jia, F. (Jeff), Chen, L. and Wang, J., 2024, Editorial: Sustainable transition in textile and apparel industry, *Journal of Cleaner Production*, 141081.
- [10]. Khan, W.U., Ahmed, S., Dhoble, Y. and Patil, P.R., 2023, A critical review of hazardous waste generation from textile industries and associated ecological impacts, *Journal of the Indian Chemical Society*, 100, doi: 10.1016/j.jics.2022.100829.
- [11]. Inam, H., Fatima, U., Shahid, S. and Hassan, S., 2023, Nanotheranostic fabrication of iron oxide for rapid photocatalytic degradation of organic dyes and antifungal potential, *Journal of Saudi Chemical Society*, 27, doi: 10.1016/j.jscs.2023.101689.

- [12]. Lanjwani, M.F., Tuzen, M., Khuhawar, M.Y. and Bakar, S.A., 2024, Trends in photocatalytic degradation of organic dye pollutants using nanoparticles: A review, *Inorganic Chemistry Communications*, 159, 111613.
- [13]. Zhu, H., Jiang, R., Fu, Y. and Guan, X., 2012, Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation, *Desalination*, 286, 41–48.
- [14]. Crini, G., 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technology*, 97, 1061–1085.
- [15]. Nenavathu, B.P., Kandula, S. and Verma, S., 2018, Visible-light-driven photocatalytic degradation of safranin-T dye using functionalized graphene oxide nanosheet (FGS)/ZnO nanocomposites, *RSC Advances*, 8, 19659–19667.
- [16]. Benkhaya, S., M'rabet, S. and El Harfi, A., 2020, A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes, *Inorganic Chemistry Communications*, 115, doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891.
- [17]. Jamil, A., Bokhari, T.H., Javed, T. and Shahid, M., 2020, Photocatalytic degradation of disperse dye Violet-26 using TiO₂ and ZnO nanomaterials and process variable optimization, *Journal of Materials Research and Technology*, 9, 1119–1128.
- [18]. Mahmoodi, N.M., Hayati, B., Arami, M. and Mazaheri, F., 2010, Single and binary system dye removal from colored textile wastewater by a dendrimer as a polymeric nanoarchitecture: Equilibrium and kinetics, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55, 4660–4668.
- [19]. Khatri, A., Peerzada, M.H., Mohsin, M. and White, M., 2015, A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution, *Journal of Cleaner Production*, 87, 50–57.
- [20]. Khatri, M., Ahmed, F., Shaikh, I. and Kumar, V., 2017, Dyeing and characterization of regenerated cellulose nanofibers with vat dyes, *Carbohydrate Polymers*, 174, 443–449.
- [21]. Sirianuntapiboon, S., Chairattanawan, K. and Jungphungsukpanich, S., 2006, Some properties of a sequencing batch reactor system for removal of vat dyes, *Bioresource Technology*, 97, 1243–1252.
- [22]. Broadbent, A.D., 2001, Basic principles of textile coloration, Society of Dyers and Colorists.
- [23]. de Souza, T.N.V., de Carvalho, S.M.L., Vieira, M.G.A. and Gimenes, M.L., 2018, Adsorption of basic dyes onto activated carbon: Experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors, *Applied Surface Science*, 448, 662–670.
- [24]. Lewis, D.M., 1999, Coloration in the next century, *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 29, 23–28.

- [25]. Silkstone, K., 1982, The influence of polymer morphology on the dyeing properties of synthetic fibres, *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 12, 22–30.
- [26]. Chattopadhyay, D.P., 2011, 4-Chemistry of dyeing, In: *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes*, Volume 1 in Woodhead Publishing Series in Textiles, The Maharaja Sayajirao University of Baroda, India, 150–183, doi: 10.1533/9780857093974.1.150.
- [27]. Sarkar, S., Banerjee, A., Chakraborty, N. and Datta, S., 2020, Structural-functional analyses of textile dye degrading azoreductase, laccase, and peroxidase: A comparative in silico study, *Electronic Journal of Biotechnology*, 43, 48–54.
- [28]. Sinha, A., Lulu, S., Vino, S. and Rani, R.A., 2018, Degradation of reactive green dye and textile effluent by *Candida* sp. VITJASS isolated from wetland paddy rhizosphere soil, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 5150–5159.
- [29]. Berradi, M., Hsissou, R., Khudhair, M. and Assouag, M., 2019, Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs, *Heliyon*, 5, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02711.
- [30]. Demirçali, A., Karci, F., Avinc, O. and Güven, E., 2019, The synthesis, characterization, and investigation of absorption properties of disperse disazo dyes containing pyrazole and isoxazole, *Journal of Molecular Structure*, 1181, 8–13.
- [31]. Brüscheiler, B.J., Küng, S., Bürgi, D. and Christen, P., 2014, Identification of non-regulated aromatic amines of toxicological concern which can be cleaved from azo dyes used in clothing textiles, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 69, 263–272.
- [32]. Chen, X., Deng, Q., Lin, S. and Wang, C., 2017, A new approach for risk assessment of aggregate dermal exposure to banned azo dyes in textiles, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 91, 173–178.
- [33]. Semião, M.A., Haminiuk, C.W.I. and Maciel, G.M., 2020, Residual diatomaceous earth as a potential and cost-effective biosorbent of the azo textile dye Reactive Blue 160, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, doi: 10.1016/j.jece.2019.103617.
- [34]. Semeraro, P., Rizzi, V., Fini, P. and Cosma, P., 2015, Interaction between industrial textile dyes and cyclodextrins, *Dyes and Pigments*, 119, 84–94.
- [35]. Lellis, B., Fávaro-Polonio, C.Z., Pamphile, J.A. and Polonio, J.C., 2019, Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms, *Biotechnology Research and Innovation*, 3, 275–290.
- [36]. El Jabbar, Y., ElHafdi, M., Benchikhi, M. and Ahmamou, A., 2019, Photocatalytic degradation of navy blue textile dye by nanoscale cobalt aluminate prepared by polymeric precursor method, *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 12, doi: 10.1016/j.enmm.2019.100259.
- [37]. Oktem, Y.A., Yuzer, B., Aydin, M.I. and Demir, C., 2019, Chloride or sulfate? Consequences for ozonation of textile wastewater, *Journal of Environmental Management*, 247, 749–755.

- [38]. Liang, Z., Wang, J., Zhang, Y. and Liu, W., 2020, Removal of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a textile dyeing wastewater treatment plant and the attenuation of respiratory health risks using a pilot-scale biofilter, *Journal of Cleaner Production*, 253, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120019.
- [39]. Ito, T., Adachi, Y., Yamanashi, Y. and Saito, S., 2016, Long-term natural remediation process in textile dye-polluted river sediment driven by bacterial community changes, *Water Research*, 100, 458–465.
- [40]. Wang, H., Zhong, Y., Yu, H. and Yang, W., 2019, High-efficiency adsorption for acid dyes over $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ synthesized by a facile method, *Journal of Alloys and Compounds*, 776, 96–104.
- [41]. Zhou, X., Zhou, Y., Liu, J. and Zhang, H., 2019, Study on the pollution characteristics and emission factors of PCDD/Fs from disperse dye production in China, *Chemosphere*, 228, 328–334.
- [42]. Fritzke, W., Salla, E.G., Bagatini, M.D. and Pimentel, T.C., 2020, Peroxidase of *Cedrela fissilis* leaves: Biochemical characterization and toxicity of enzymatically decolored solution of textile dye Brilliant Sky-Blue G, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 24, doi: 10.1016/j.bcab.2020.101553.
- [43]. Benkhaya, S., Achiou, B., Ouammou, M. and Naceur, A., 2019, Preparation of low-cost composite membrane made of polysulfone/polyetherimide ultrafiltration layer and ceramic pozzolan support for dyes removal, *Materials Today Communications*, 19, 212–219.
- [44]. Nenavathu, B.P., Kandula, S. and Verma, S., 2018, Visible-light-driven photocatalytic degradation of safranin-T dye using functionalized graphene oxide nanosheet (FGS)/ZnO nanocomposites, *RSC Advances*, 8, 19659–19667.
- [45]. Saeed, M., Muneer, M., Ul Haq, A. and Arif, H., 2021, Photocatalysis: an effective tool for photodegradation of dyes—a review, *Environmental Science and Pollution Research*, doi: 10.1007/s11356-021-16389-7.
- [46]. Garcia, B.B., Lourinho, G., Romano, P. and Santos, S.G., 2020, Photocatalytic degradation of swine wastewater on aqueous TiO_2 suspensions: Optimization and modeling via Box-Behnken design, *Heliyon*, 6, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03293.
- [47]. Molavi, H., Mirzaei, K., Jafarpour, E. and Mirhosseini, H., 2024, Wastewater treatment using nanodiamond and related materials, *Journal of Environmental Management*, 349, doi: 10.1016/j.jenvman.2023.119349.
- [48]. Solayman, H.M., Hossen, M.A., Abd Aziz, A. and Sarker, M.R., 2023, Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, doi: 10.1016/j.jece.2023.109610.
- [49]. Al-Tohamy, R., Ali, S.S., Li, F. and Zhang, X., 2022, A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.113160.

- [50]. Ma, D., Yi, H., Lai, C. and Wu, X., 2021, Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment, *Chemosphere*, 275, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130104.
- [51]. Kurian, M., 2021, Advanced oxidation processes and nanomaterials a review, *Cleaner Engineering and Technology*, 2, doi: 10.1016/j.clet.2021.100090.
- [52]. Ejraei, A., Aroon, M.A. and Ziarati Saravani, A., 2019, Wastewater treatment using a hybrid system combining adsorption, photocatalytic degradation, and membrane filtration processes, *Journal of Water Process Engineering*, 28, 45–53.
- [53]. Tomar, R., Abdala, A.A., Chaudhary, R.G. and Patel, T.S., 2020, Photocatalytic degradation of dyes by nanomaterials, *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 967–973.
- [54]. Yu, T., Chen, H., Hu, T. and Wang, Y., 2024, Recent advances in the applications of encapsulated transition-metal nanoparticles in advanced oxidation processes for degradation of organic pollutants: A critical review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 342, doi: 10.1016/j.apcatb.2023.123401.
- [55]. Deng, J., Zeng, Y., Almatrafi, E. and Yuan, J., 2024, Advances of carbon nitride-based atomically dispersed catalysts from single-atom to dual-atom in advanced oxidation process applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 505, doi: 10.1016/j.ccr.2024.215693.
- [56]. Liu, S., Long, Z., Liu, H. and Xu, C., 2024, Recent advances in ultrasound-Fenton/Fenton-like technology for degradation of aqueous organic pollutants, *Chemosphere*, 352, 141286.
- [57]. Yu, S.Y., Xie, Z.H., Wu, X. and Huang, Q., 2024, Review of advanced oxidation processes for treating hospital sewage to achieve decontamination and disinfection, *Chinese Chemical Letters*, 35, doi: 10.1016/j.ccl.2023.108714.
- [58]. de Jesus, R.A., de Assis, G.C., Oliveira, R.J. de and Silva, L.A., 2024, Metal/metal oxide nanoparticles: A revolution in the biosynthesis and medical applications, *Nano-Structures and Nano-Objects*, 37, doi: 10.1016/j.nanoso.2023.101071.
- [59]. Mohd Salleh, N.K., Aziz, F., Mohtar, S.S. and Jalaludin, M.Y., 2024, Strategies to improve the antimicrobial properties of metal-oxide-based photocatalytic coating: A review, *Progress in Organic Coatings*, 187, 108183.
- [60]. Shineh, G., Mobaraki, M., Afzali, E. and Shakeri, M., 2024, Antimicrobial metal and metal oxide nanoparticles in bone tissue repair, *Biomedical Materials & Devices*, doi: 10.1007/s44174-024-00159-3.
- [61]. Joshi, N.C., Negi, P.B., Gururani, P. and Sharma, S., 2023, A review on metal/metal oxide nanoparticles in food processing and packaging, *Food Science and Biotechnology*, doi: 10.1007/s10068-023-01500-0.

- [62]. Molavi, H., Mirzaei, K., Jafarpour, E. and Rashidi, H., 2024, Wastewater treatment using nanodiamond and related materials, *Journal of Environmental Management*, 349, doi: 10.1016/j.jenvman.2023.119349.
- [63]. Villa, K., Galán-Mascarós, J.R., López, N. and Ohtani, B., 2021, Photocatalytic water splitting: Advantages and challenges, *Sustainable Energy and Fuels*, 5, 4560–4569.
- [64]. Liu, Q., Qian, K., Qi, J. and Zhang, T., 2018, Improving the efficiency of Fenton reactions and their application in the degradation of benzimidazole in wastewater, *RSC Advances*, 8, 9741–9748.
- [65]. Tekle-Röttering, A., Lim, S., Reisz, E. and Schmeling, L., 2020, Reactions of pyrrole, imidazole, and pyrazole with ozone: Kinetics and mechanisms, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 6, 976–992.
- [66]. Mukherjee, J., Lodh, B.K., Sharma, R. and Ray, R., 2023, Advanced oxidation process for the treatment of industrial wastewater: A review on strategies, mechanisms, bottlenecks, and prospects, *Chemosphere*, 345, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.140473.
- [67]. Kularkar, A., Khedekar, V.V., Chaudhari, S.D. and Mehta, C., 2024, Harnessing reactive hydrogen species via H₂O₂ photolysis for reduction of CO₂ to CH₃OH using CaIn₂S₄@ZnMOF photocatalyst, *Applied Catalysis A: General*, 669, doi: 10.1016/j.apcata.2023.119496.
- [68]. Wu, E., Chen, H., Tang, L. and Zheng, W., 2024, Molecular understanding on ultraviolet photolytic degradation of cyano liquid crystal monomers, *Journal of Hazardous Materials*, 465, doi: 10.1016/j.jhazmat.2023.133033.
- [69]. Cheng, C.W., Lee, S.Y., Zhan, S.Q. and Fan, W., 2024, The effect of photolysis of sodium citrate treated with gold chloride using colored light on the generation of gold nanoparticles and the repression of WiDr colon cancer cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 251, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2024.112844.
- [70]. Ghasemi, I., Haghighi, M., Talati, A. and Farajpour, M., 2024, Enhanced photodegradation of organic dyes using plasma-modified magnetic CuAl₂O₄/rGO nanocomposite under simulated sunlight irradiation, *Solar Energy*, 269, doi: 10.1016/j.solener.2024.112340.
- [71]. Anozie, R.C., Louis, H., Alshdoukhi, I.F. and Ahmed, W., 2024, Adsorption, excitation analysis, and the mechanism of tetracycline photodegradation by Ca₁₂O₁₂-PEDOT, Mg₁₂O₁₂-PEDOT, and Zn₁₂O₁₂-PEDOT hybrid materials: Perspective from first-principles study, *Materials Chemistry and Physics*, 312, doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.128632.
- [72]. Asghar, G., Fiaz, M., Farid, M.A. and Khan, S., 2023, Synthesis of the highly efficient catalysts CdZnS@MIL-53(Fe) and ZnS@MIL-53(Fe) and their thermally decomposed derivative for electrochemical OER activity and photodegradation of Rhodamine B dye, *International Journal of Hydrogen Energy*, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.09.208.

- [73]. Liang, Q., Liu, X., Zeng, G. and Li, W., 2019, Surfactant-assisted synthesis of photocatalysts: Mechanism, synthesis, recent advances, and environmental application, *Chemical Engineering Journal*, 372, 429–451.
- [74]. Wang, H., Chen, H., Wang, Y. and Zhang, J., 2019, Performance and mechanism comparison of manganese oxides at different valence states for catalytic oxidation of NO, *Chemical Engineering Journal*, 361, 1161–1172.
- [75]. Tang, L., Feng, C., Deng, Y. and Li, J., 2018, Enhanced photocatalytic activity of ternary Ag/g-C₃N₄/NaTaO₃ photocatalysts under wide spectrum light radiation: The high potential band protection mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental*, 230, 102–114.
- [76]. Gordon, T.R., Cargnello, M., Paik, T. and Murray, C.B., 2012, Nonaqueous synthesis of TiO₂ nanocrystals using TiF₄ to engineer morphology, oxygen vacancy concentration, and photocatalytic activity, *Journal of the American Chemical Society*, 134, 6751–6761.
- [77]. Singh, S.K. and Savoy, A.W., 2020, Ionic liquids synthesis and applications: An overview, *Journal of Molecular Liquids*, 297, doi: 10.1016/j.molliq.2019.112038.
- [78]. Lei, Z., Chen, B., Koo, Y.M. and MacFarlane, D.R., 2017, Introduction: Ionic Liquids, *Chemical Reviews*, 117, 6633–6635.
- [79]. Jessop, P.G., 2018, Fundamental properties and practical applications of ionic liquids: Concluding remarks, *Faraday Discussions*, 206, 587–601.
- [80]. Deetlefs, M. and Seddon, K.R., 2010, Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations, *Green Chemistry*, 12, 17–30.
- [81]. Deetlefs, M. and Seddon, K.R., 2010, Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations, *Green Chemistry*, 12, 17–30.
- [82]. Martínez-Palou, R., 2010, Microwave-assisted synthesis using ionic liquids, *Molecular Diversity*, 14, 3–25.
- [83]. Ameta, G., Pathak, A.K., Ameta, C. and Dubey, M., 2015, Sonochemical synthesis and characterization of imidazolium-based ionic liquids: A green pathway, *Journal of Molecular Liquids*, 211, 934–937.
- [84]. Jordan, A., Haiß, A., Spulak, M. and Slugovc, C., 2016, Synthesis of a series of amino acid-derived ionic liquids and tertiary amines: Green chemistry metrics including microbial toxicity and preliminary biodegradation data analysis, *Green Chemistry*, 18, 4374–4392.
- [85]. Azizi, N., Dezfooli, S. and Mahmoudi Hashemi, M., 2014, Greener synthesis of spirooxindole in deep eutectic solvent, *Journal of Molecular Liquids*, 194, 62–67.
- [86]. Amado Alviz, P.L. and Alvarez, A.J., 2017, Comparative life cycle assessment of the use of an ionic liquid ([Bmim]Br) versus a volatile organic solvent in the production of acetylsalicylic acid, *Journal of Cleaner Production*, 168, 1614–1624.

- [87]. Hajipour, A.R. and Rafiee, F., 2015, Recent progress in ionic liquids and their applications in organic synthesis, *Organic Preparations and Procedures International*, 47, 249–308.
- [88]. Vekariya, R.L., 2017, A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations, *Journal of Molecular Liquids*, 227, 44.
- [89]. Sawant, A.D., Raut, D.G., Darvatkar, N.B. and Sathe, P.S., 2011, Recent developments of task-specific ionic liquids in organic synthesis, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 4, 41–54.
- [90]. Suzuki, Y., Wakatsuki, J., Tsubaki, M. and Okazaki, K., 2013, Imidazolium-based chiral ionic liquids: Synthesis and application, *Tetrahedron*, 69, 9690–9700.
- [91]. Rodríguez-Cárdenas, E., Cardoso-Martínez, J., Nieto-Camacho, A. and Barba-Villacorta, M.P., 2017, Physical-chemical properties of chiral ionic liquids derived from the phenylethylamine enantiomers, *Journal of Molecular Liquids*, 236, 435–444.
- [92]. Memon, Z.M., Yilmaz, E. and Soylak, M., 2017, Switchable solvent-based green liquid-phase microextraction method for cobalt in tobacco and food samples prior to flame atomic absorption spectrometric determination, *Journal of Molecular Liquids*, 229, 459–464.
- [93]. Aathira, M.S., Khatri, P.K. and Jain, S.L., 2018, Synthesis and evaluation of bio-compatible cholinium amino acid ionic liquids for lubrication applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 64, 420–429.
- [94]. Shaplov, A.S., Ponkratov, D.O. and Vygodskii, Y.S., 2016, Poly(ionic liquid)s: Synthesis, properties, and application, *Polymer Science - Series B*, 58, 73–142.
- [95]. Yuan, J. and Antonietti, M., 2011, Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles, *Polymer*, 52, 1469–1482.
- [96]. Zhang, X., Pan, L., Wang, L. and He, Y., 2018, Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: Hydrocarbons, nanofluids, and energetic ionic liquids, *Chemical Engineering Science*, 180, 95–125.
- [97]. Hajipour, A.R. and Rafiee, F., 2009, Iranian Chemical Society basic ionic liquids: A short review, *Iranian Chemical Society Journal*, 6, 647–678.
- [98]. Singh, S.K. and Dhepe, P.L., 2018, Effect of structural properties of organosolv lignins isolated from different rice husks on their liquefaction using acidic ionic liquids, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20, 739–750.
- [99]. Lin, I.J.B. and Vasam, C.S., 2005, Metal-containing ionic liquids and ionic liquid crystals based on imidazolium moiety, *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 3498–3512.
- [100]. Joseph, T., Sahoo, S., Halligudi, S.B. and Brönsted, P.S., 2005, Acidic ionic liquids: A green, efficient, and reusable catalyst system and reaction medium for Fischer esterification, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 234, 107–110.

- [101]. Xu, J.M., Qian, C., Liu, B.K. and Zhang, G.L., 2007, A fast and highly efficient protocol for Michael addition of N-heterocycles to α,β -unsaturated compounds using basic ionic liquid [bmIm]OH as catalyst and green solvent, *Tetrahedron*, 63, 986–990.
- [102]. Ventura, S.P.M., E Silva, F.A., Quental, M.V. and Mondal, D., 2017, Ionic-liquid-mediated extraction and separation processes for bioactive compounds: Past, present, and future trends, *Chemical Reviews*, 117, 6984–7052.
- [103]. Greaves, T.L. and Drummond, C.J., 2008, Protic ionic liquids: Properties and applications, *Chemical Reviews*, 108, 206–237.
- [104]. [No author listed], n.d., Ionic liquid properties from molten salts to RTILs, (No further details provided).
- [105]. Ma, C., Laaksonen, A., Liu, C. and Lu, X., 2018, The peculiar effect of water on ionic liquids and deep eutectic solvents, *Chemical Society Reviews*, 47, 8685–8720.
- [106]. Yang, Z. and Pan, W., 2005, Ionic liquids: Green solvents for nonaqueous biocatalysis, *Enzyme and Microbial Technology*, 37, 19–28.
- [107]. Ma, C., Laaksonen, A., Liu, C. and Lu, X., 2018, The peculiar effect of water on ionic liquids and deep eutectic solvents, *Chemical Society Reviews*, 47, 8685–8720.
- [108]. Rivera-Rubero, S. and Baldelli, S., 2004, Influence of water on the surface of hydrophilic and hydrophobic room-temperature ionic liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 11788–11789.
- [109]. Widegren, J.A., Laesecke, A. and Magee, J.W., 2005, The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids, *Chemical Communications*, 1610–1612.
- [110]. Huddleston, J.G., Visser, A.E., Reichert, W.M. and Rogers, R.D., 2001, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chemistry*, 3, 156–164.
- [111]. Zhao, D., Wu, M., Kou, Y. and Min, E., 2002, Ionic liquids: Applications in catalysis, (No further publication details provided).
- [112]. Schulz, P.S., Müller, N., Bösmann, A. and Wasserscheid, P., 2007, Effective chirality transfer in ionic liquids through ion-pairing effects, *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 1293–1295.
- [113]. Chen, Q.L., Wu, K.J. and He, C.H., 2014, Thermal conductivity of ionic liquids at atmospheric pressure: Database, analysis, and prediction using a topological index method, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, 7224–7232.
- [114]. Paduszyński, K. and Domańska, U., 2014, Viscosity of ionic liquids: An extensive database and a new group contribution model based on a feed-forward artificial neural network, *Journal of Chemical Information and Modeling*, 54, 1311–1324.

- [115]. Hultgren, V.M., Mariotti, A.W.A., Bond, A.M. and Oldham, K.B., 2002, Reference potential calibration and voltammetry at macrodisk electrodes of metallocene derivatives in the ionic liquid [bmim][PF₆], *Analytical Chemistry*, 74, 3151–3156.
- [116]. Hallett, J.P. and Welton, T., 2011, Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2, *Chemical Reviews*, 111, 3508–3576.
- [117]. Noshadi, I., Walker, B.W., Portillo-Lara, R. and Annabi, N., 2017, Engineering biodegradable and biocompatible bio-ionic liquid conjugated hydrogels with tunable conductivity and mechanical properties, *Scientific Reports*, 7, doi: 10.1038/s41598-017-04280-w.
- [118]. Cai, D.N., Huang, K., Chen, Y.L. and Zhang, Z.C., 2014, Systematic study on the general preparation of ionic liquids with high purity via hydroxide intermediates, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, 6871–6880.
- [119]. Wishart, J.F. and Castner, E.W., 2007, The physical chemistry of ionic liquids, *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 4639–4640.
- [120]. Opallo, M. and Lesniewski, A., 2011, A review on electrodes modified with ionic liquids, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 656, 2–16.
- [121]. Crank, J.A. and Armstrong, D.W., 2009, Towards a second generation of ionic liquid matrices (ILMs) for MALDI-MS of peptides, proteins, and carbohydrates, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 20, 1790–1800.
- [122]. Egorova, K.S., Gordeev, E.G. and Ananikov, V.P., 2017, Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceuticals and medicine, *Chemical Reviews*, 117, 7132–7189.
- [123]. Zhang, Y., Chen, X., Lan, J. and Li, C., 2009, Synthesis and biological applications of imidazolium-based polymerized ionic liquid as a gene delivery vector, *Chemistry and Biology Drug Design*, 74, 282–288.
- [124]. Macedo, N.G., Gouveia, A.F., Roca, R.A. and Andres, J., 2018, Surfactant-mediated morphology and photocatalytic activity of α -Ag₂WO₄ material, *Journal of Physical Chemistry C*, 122, 8667–8679.
- [125]. Prasad, P.S., Marupalli, B.C.G., Das, S. and Singh, J., 2023, Surfactant-assisted synthesis of hydroxyapatite particles: A comprehensive review, *Journal of Materials Science*, 58, 6076–6105.
- [126]. Ahmed, S. and Kumar, A., 2023, Research progress in synthesis strategies of magnesium oxide nanoparticles for water treatment applications, *Environmental Science: Water Research & Technology*, doi: 10.1039/d3ew00528c.
- [127]. Maan, S., Bulla, M., Mondal, S. and Patel, S., n.d., An overview of synthesis techniques for functional photocatalysts, In: *Advanced Functional Materials and Methods for Photodegradation of Toxic Pollutants*, Elsevier, 37–61.

- [128]. Pal, S., Mushtaq, M., Banat, F. and Qureshi, A., 2018, Review of surfactant-assisted chemical enhanced oil recovery for carbonate reservoirs: Challenges and future perspectives, *Petroleum Science*, 15, 77–102.
- [129]. Li, Z., Dong, J., Zhang, H. and Liu, Z., 2021, Sonochemical catalysis as a unique strategy for the fabrication of nano-/micro-structured inorganics, *Nanoscale Advances*, 3, 41–72.
- [130]. Groeneveld, I., Kanelli, M., Ariese, F. and Zuilhof, H., 2023, Parameters that affect the photodegradation of dyes and pigments in solution and on substrate – An overview, *Dyes and Pigments*, 210, doi: 10.1016/j.dyepig.2022.110999.
- [131]. Adeel, M., Saeed, M., Khan, I. and Ansari, A., 2021, Synthesis and characterization of Co-ZnO and evaluation of its photocatalytic activity for photodegradation of methyl orange, *ACS Omega*, 6, 1426–1435.
- [132]. Saggioro, E.M., Oliveira, A.S., Pavesi, T. and Leite, M., 2011, Use of titanium dioxide photocatalysis on the remediation of model textile wastewaters containing azo dyes, *Molecules*, 16, 10370–10386.
- [133]. Saeed, M., Usman, M. and Haq, A. ul, 2018, Catalytic degradation of organic dyes in aqueous medium, In: *Photochemistry and Photophysics - Fundamentals to Applications*, InTech, doi: 10.5772/intechopen.75008.
- [134]. Saeed, M., Muneer, M., Ul Haq, A. and Ansari, A., 2021, Photocatalysis: An effective tool for photodegradation of dyes—a review, *Environmental Science and Pollution Research*, doi: 10.1007/s11356-021-16389-7.
- [135]. Adeel, M., Saeed, M., Khan, I. and Ansari, A., 2021, Synthesis and characterization of Co-ZnO and evaluation of its photocatalytic activity for photodegradation of methyl orange, *ACS Omega*, 6, 1426–1435.
- [136]. Mena, E., Rey, A., Rodríguez, E.M. and Domínguez, J., 2017, Reaction mechanism and kinetics of DEET visible light-assisted photocatalytic ozonation with WO₃ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 460–472.
- [137]. Waghchaure, R.H., Adole, V.A. and Jagdale, B.S., 2022, Photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine B, methyl orange, and Eriochrome Black T dyes by modified ZnO nanocatalysts: A concise review, *Inorganic Chemistry Communications*, 143, doi: 10.1016/j.inoche.2022.109764.
- [138]. Gharbani, P., Mehrizad, A. and Mosavi, S.A., 2022, Optimization, kinetics, and thermodynamics studies for photocatalytic degradation of methylene blue using cadmium selenide nanoparticles, *NPJ Clean Water*, 5, doi: 10.1038/s41545-022-00178-x.
- [139]. Ahmad, I., Aslam, M., Jabeen, U. and Farooq, A., 2022, ZnO and Ni-doped ZnO photocatalysts: Synthesis, characterization, and improved visible light-driven photocatalytic degradation of methylene blue, *Inorganica Chimica Acta*, 543, doi: 10.1016/j.ica.2022.121167.

- [140]. Mishra, S., Chakinala, N., Chakinala, A.G. and Singh, P., 2022, Photocatalytic degradation of methylene blue using monometallic and bimetallic Bi-Fe doped TiO₂, *Catalysis Communications*, 171, doi: 10.1016/j.catcom.2022.106518.
- [141]. Chahar, D., Kumar, D., Thakur, P. and Sharma, S., 2023, Visible light-induced photocatalytic degradation of methylene blue dye by using Mg-doped Co-Zn nanoferrites, *Materials Research Bulletin*, 162, doi: 10.1016/j.materresbull.2023.112205.
- [142]. Kulis-Kapuscinska, A., Kwoka, M., Borysiewicz, M.A. and Staszak-Jirkovsky, J., 2023, Photocatalytic degradation of methylene blue at nanostructured ZnO thin films, *Nanotechnology*, 34, doi: 10.1088/1361-6528/aca910.
- [143]. Negash, A., Mohammed, S., Weldekirstos, H.D. and Mekonnen, N., 2023, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye using eco-friendly synthesized rGO@ZnO nanocomposites, *Scientific Reports*, 13, doi: 10.1038/s41598-023-48826-7.
- [144]. Modi, S., Yadav, V.K., Amari, A. and Srivastava, P., 2023, Photocatalytic degradation of methylene blue dye from wastewater by using doped zinc oxide nanoparticles, *Water (Switzerland)*, 15, doi: 10.3390/w15122275.
- [145]. Kalaycıoğlu, Z., Özüğür Uysal, B., Pekcan, Ö. and Bozkurt, A., 2023, Efficient photocatalytic degradation of methylene blue dye from aqueous solution with cerium oxide nanoparticles and graphene oxide-doped polyacrylamide, *ACS Omega*, 8, 13004–13015.
- [146]. Alahmadi, M., Alsaedi, W.H., Mohamed, W.S. and Almutairi, M., 2023, Development of Bi₂O₃/MoSe₂ mixed nanostructures for photocatalytic degradation of methylene blue dye, *Journal of Taibah University for Science*, 17, doi: 10.1080/16583655.2022.2161333.
- [147]. Malekkiani, M., Heshmati Jannat Magham, A., Ravari, F. and Pourmirzaie, A., 2022, Facile fabrication of ternary MWCNTs/ZnO/chitosan nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and antibacterial activity, *Scientific Reports*, 12, doi: 10.1038/s41598-022-09571-5.
- [148]. Kumar, S.A., Jarvin, M., Inbanathan, S.S.R. and Mohan, R., 2022, Facile green synthesis of magnesium oxide nanoparticles using tea (*Camellia sinensis*) extract for efficient photocatalytic degradation of methylene blue dye, *Environmental Technology and Innovation*, 28, doi: 10.1016/j.eti.2022.102746.
- [149]. Yang, F., Yu, X., Wang, K. and Zhang, J., 2023, Photocatalytic degradation of methylene blue over BiVO₄/BiPO₄/rGO heterojunctions and their artificial neural network model, *Journal of Alloys and Compounds*, 960, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.170716.
- [150]. Nasri, M.S.I., Samsudin, M.F.R., Tahir, A.A. and Kamarudin, N.H., 2022, Effect of MXene loaded on g-C₃N₄ photocatalyst for the photocatalytic degradation of methylene blue, *Energies (Basel)*, 15, doi: 10.3390/en15030955.

- [151]. Rong, P., Jiang, Y.F., Wang, Q. and Zhang, W., 2022, Photocatalytic degradation of methylene blue (MB) with Cu₁-ZnO single-atom catalysts on graphene-coated flexible substrates, *Journal of Materials Chemistry A*, 10, 6231–6241.
- [152]. Pal, V.K., Kumar, D., Gupta, A. and Verma, N., 2024, Nanocarbons decorated TiO₂ as advanced nanocomposite fabric for photocatalytic degradation of methylene blue dye and ciprofloxacin, *Diamond and Related Materials*, 148, doi: 10.1016/j.diamond.2024.111435.
- [153]. Krobthong, S., Rungsawang, T. and Wongrerkdee, S., 2023, Comparison of ZnO nanoparticles prepared by precipitation and combustion for UV- and sunlight-driven photocatalytic degradation of methylene blue, *Toxics*, 11, doi: 10.3390/toxics11030266.
- [154]. Vinayagam, R., Singhanian, B., Murugesan, G. and Subramaniam, R., 2022, Photocatalytic degradation of methylene blue dye using newly synthesized zirconia nanoparticles, *Environmental Research*, 214, doi: 10.1016/j.envres.2022.113785.
- [155]. Abdullah, M., John, P., Ashiq, M.N. and Iqbal, A., 2023, Development of CuO/CuS/MnO₂ ternary nanocomposite for visible light-induced photocatalytic degradation of methylene blue, *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 8, 63–73.
- [156]. Hamed, N.K.A., Ahmad, M.K., Hairom, N.H.H. and Hassan, Z., 2022, Photocatalytic degradation of methylene blue by flowerlike rutile-phase TiO₂ film grown via hydrothermal method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 102, 637–648.
- [157]. Waghchaure, R.H., Adole, V.A. and Jagdale, B.S., 2022, Photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine B, methyl orange, and Eriochrome Black T dyes by modified ZnO nanocatalysts: A concise review, *Inorganic Chemistry Communications*, 143, doi: 10.1016/j.inoche.2022.109764.
- [158]. Al-Hamoud, K., Shaik, M.R., Khan, M. and Iqbal, A., 2022, Pulicaria undulata extract-mediated eco-friendly preparation of TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange, *ACS Omega*, 7, 4812–4820.
- [159]. Ranjbari, A., Kim, J., Yu, J. and Song, M., 2024, Effect of oxygen vacancy modification of ZnO on photocatalytic degradation of methyl orange: A kinetic study, *Catalysis Today*, 427, doi: 10.1016/j.cattod.2023.114413.
- [160]. Kotp, Y.H., 2022, Fabrication of cerium titanate cellulose fiber nanocomposite materials for the removal of methyl orange and methylene blue from polluted water by photocatalytic degradation, *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 81583–81608.
- [161]. Liu, D., Song, J., Chung, J.S. and Kim, J.H., 2022, ZnO/Boron nitride quantum dots nanocomposites for the enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange, *Molecules*, 27, doi: 10.3390/molecules27206833.
- [162]. Luque, P.A., Garrafa-Gálvez, H.E., Nava, O. and Castro-Rosas, J., 2021, Efficient sunlight and UV photocatalytic degradation of methyl orange, methylene blue, and

- rhodamine B, using *Citrus × paradisi*-synthesized SnO₂ semiconductor nanoparticles, *Ceramics International*, 47, 23861–23874.
- [163]. Sithole, R.K., Machogo, L.F.E., Moloto, M.J. and Moloto, N., 2020, One-step synthesis of Cu₃N, Cu₂S, and Cu₉S₅ and photocatalytic degradation of methyl orange and methylene blue, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 397, doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112577.
- [164]. Bian, Y., Zheng, G., Ding, W. and Wei, W., 2021, Magnetic field effect on the photocatalytic degradation of methyl orange by commercial TiO₂ powder, *RSC Advances*, 11, 6284–6291.
- [165]. Peerakiathajohn, P., Butburee, T., Sul, J.H. and Tsang, D.C.W., 2021, Efficient and rapid photocatalytic degradation of methyl orange dye using Al/ZnO nanoparticles, *Nanomaterials*, 11, doi: 10.3390/nano11041059.
- [166]. S., Jebasingh, J.A., MV, S. and Rajakumar, S., 2021, Excellent photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine B, and methyl orange dyes by Ag-ZnO nanocomposite under natural sunlight irradiation, *Optik*, 231, doi: 10.1016/j.ijleo.2021.166518.
- [167]. Khalifa, Z.S., Shaban, M., Ahmed, I.A. and Mahmoud, A.M., 2023, Photocatalytic degradation of methyl orange and methylene blue dyes by engineering the surface nano-textures of TiO₂ thin films deposited at different temperatures via MOCVD, *Molecules*, 28, doi: 10.3390/molecules28031160.
- [168]. You, J., Zhang, L., He, L. and Wang, X., 2022, Photocatalytic degradation of methyl orange on ZnO–TiO₂/SO₄²⁻ heterojunction composites, *Optical Materials*, 131, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112737.
- [169]. Lu, Q., Wei, Z., Li, C. and Zheng, X., 2022, Photocatalytic degradation of methyl orange by noble metal Ag-modified semiconductor Zn₂SnO₄, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 138, doi: 10.1016/j.mssp.2021.106290.
- [170]. Li, J., He, M., Yan, J. and Wang, Y., 2022, Room temperature engineering crystal facet of Cu₂O for photocatalytic degradation of methyl orange, *Nanomaterials*, 12, doi: 10.3390/nano12101697.
- [171]. Regraguy, B., Rahmani, M., Mabrouki, J. and Elidrissi, B., 2022, Photocatalytic degradation of methyl orange in the presence of nanoparticles NiSO₄/TiO₂, *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 7, 157–171.
- [172]. Alkorbi, A.S., Muhammad Asif Javed, H., Hussain, S. and Awan, S., 2022, Solar light-driven photocatalytic degradation of methyl blue by carbon-doped TiO₂ nanoparticles, *Optical Materials*, 127, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112259.
- [173]. Shah, R.K., 2023, Efficient photocatalytic degradation of methyl orange dye using facilely synthesized α -Fe₂O₃ nanoparticles, *Arabian Journal of Chemistry*, 16, doi: 10.1016/j.arabjc.2022.104444.

- [174]. Zhang, Y., Li, X.J., Chen, J. and Wang, X., 2023, Porous spherical Cu₂O supported by wood-based biochar skeleton for the adsorption-photocatalytic degradation of methyl orange, *Applied Surface Science*, 611, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.155744.
- [175]. Stanley, R., Balu, S.K., Alphas Jebasingh, J. and Rajakumar, S., 2023, Super-efficient photocatalytic degradation of methylene blue, methyl orange, and rhodamine B dyes using low-cost ZnO–MgO nanocomposite under natural sunlight and its bactericidal activity, *Research on Chemical Intermediates*, 49, 2583–2602.
- [176]. Ozturk, B. and Soylu, G.S.P., 2016, Promoting role of transition metal oxide on ZnTiO₃–TiO₂ nanocomposites for the photocatalytic activity under solar light irradiation, *Ceramics International*, 42, 11184–11192.
- [177]. Akşit, D. and Pozan Soylu, G.S., 2022, Photocatalytic degradation of paracetamol by semiconductor oxides under UV and sunlight illumination, *Turkish Journal of Chemistry*, 46, 1866–1874.
- [178]. Sedefoglu, N., 2024, Green synthesis of ZnO nanoparticles by *Myrtus communis* plant extract with investigation of effect of precursor, calcination temperature, and study of photocatalytic performance, *Ceramics International*, 50, 9884–9895.
- [179]. Singh, A., Wan, F., Yadav, K. and Kumar, R., 2023, Synergistic effect of ZnO nanoparticles with Cu²⁺ doping on antibacterial and photocatalytic activity, *Inorganic Chemistry Communications*, 157, doi: 10.1016/j.inoche.2023.111425.
- [180]. Louis, J., Padmanabhan, N.T., Jayaraj, M.K. and Varghese, S., 2022, Crystal lattice engineering in a screw-dislocated ZnO nanocone photocatalyst by carbon doping, *Materials Advances*, doi: 10.1039/d2ma00098a.
- [181]. Huang, F., Lin, Z., Lin, W. and Chen, C., 2014, Research progress in ZnO single-crystal: Growth, scientific understanding, and device applications, *Chinese Science Bulletin*, 59, 1235–1250.
- [182]. Xing, M., Kong, L. Bin, Liu, M.C. and Wang, J., 2014, Cobalt vanadate as highly active, stable, noble metal-free oxygen evolution electrocatalyst, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 18435–18443.
- [183]. Yao, G., Zhang, N., Zhang, Y. and Huang, J., 2021, Nanostructured transition metal vanadates as electrodes for pseudo-supercapacitors: A review, *Journal of Nanoparticle Research*, 23, doi: 10.1007/s11051-021-05158-9.
- [184]. Rajiv Gandhi, R., Gowri, S., Suresh, J. and Bhuvaneswari, M., 2013, Ionic liquids assisted synthesis of ZnO nanostructures: Controlled size, morphology, and antibacterial properties, *Journal of Materials Science and Technology*, 29, 533–538.
- [185]. Mallikarjunaswamy, C., Parameswara, P., Pramila, S. and Raghu, K.S., 2022, Green and facile synthesis of zinc oxide nanoparticles for enhanced photocatalytic organic pollutant degradation, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33, 20361–20372.

- [186]. Zahid, A.H. and Han, Q., 2021, A review on the preparation, microstructure, and photocatalytic performance of Bi₂O₃ in polymorphs, *Nanoscale*, 13, 17687–17724.
- [187]. Li, M., Leenaers, P.J., Wienk, M.M. and Janssen, R.A.J., 2020, The effect of alkyl side chain length on the formation of two semi-crystalline phases in low band gap conjugated polymers, *Journal of Materials Chemistry C*, 8, 5856–5867.
- [188]. Sundrarajan, M., Gandhi, R.G.R., Suresh, J. and Bhuvaneswari, M., 2012, Sol-gel synthesis of MgO nanoparticles using ionic liquid [BMIM]BF₄ as a capping agent, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 4, 100–104.
- [189]. Kunduz, S. and Pozan Soylu, G.S., 2015, Highly active BiVO₄ nanoparticles: The enhanced photocatalytic properties under natural sunlight for removal of phenol from wastewater, *Separation and Purification Technology*, 141, 221–228.
- [190]. Kader, D.A., Rashid, S.O. and Omer, K.M., 2023, Green nanocomposite: Fabrication, characterization, and photocatalytic application of vitamin C adduct-conjugated ZnO nanoparticles, *RSC Advances*, 13, 9963–9977.
- [191]. Sadat, A. and Joye, I.J., 2020, Peak fitting applied to Fourier transform infrared and Raman spectroscopic analysis of proteins, *Applied Sciences*, 10, doi: 10.3390/app10175918.
- [192]. Sharma, D.K., Verma, D.S., Khan, L.U. and Khan, S.B., n.d., *Handbook of materials characterization*. (No further publication details provided.)
- [193]. Wegner, S. and Janiak, C., 2017, Metal nanoparticles in ionic liquids, *Topics in Current Chemistry*, 375, doi: 10.1007/s41061-017-0148-1.
- [194]. Yang, J., Xie, T., Liu, C. and Zhang, X., 2018, Facile fabrication of dumbbell-like β-Bi₂O₃/graphene nanocomposites and their highly efficient photocatalytic activity, *Materials*, 11, doi: 10.3390/ma11081359.
- [195]. Zhang, Y., Liu, W., Chen, S. and Liu, H., 2020, Ionic liquids for the controllable preparation of functional TiO₂ nanostructures: A review, (No journal name provided in reference, but presumably), doi: 10.1007/s11581-020-03719-x.
- [196]. Koguchi, S., Fujita, H., Shibuya, Y. and (no additional name listed), 2023, Ionic liquid-supported photocatalysts: A reusable environmentally friendly oxidation reaction system that uses air and light, *International Journal of Molecular Sciences*, 24, doi: 10.3390/ijms24087141.
- [197]. Yin, S., Di, J., Li, M. and Liu, Z., 2016, Ionic liquid-assisted synthesis and improved photocatalytic activity of p-n junction g-C₃N₄/BiOCl, *Journal of Materials Science*, 51, 4769–4777.
- [198]. Hu, Y., Xing, Y., Yue, H. and Wang, L., 2023, Ionic liquids revolutionizing biomedicine: Recent advances and emerging opportunities, *Chemical Society Reviews*, 52, 7262–7293.

- [199]. Dharanya, C. and Dharmalingam, G., 2022, Oxygen vacancies in nanostructured hetero-interfacial oxides: A review, *Journal of Nanoparticle Research*, 24, doi: 10.1007/s11051-022-05440-4.
- [200]. Kalhori, H., Coey, M., Abdolhosseini Sarsari, I. and Ghobadi, R., 2017, Oxygen vacancy in WO₃ film-based FET with ionic liquid gating, *Scientific Reports*, 7, doi: 10.1038/s41598-017-12516-y.
- [201]. Lee, H., Park, Y.K., Kim, S.J. and Jeong, J., 2016, Rapid degradation of methyl orange using hybrid advanced oxidation process and its synergistic effect, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 35, 205–210.
- [202]. Galindo, C., Jacques, P. and Kalt, A., 2000, Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂, and VIS/TiO₂. Comparative mechanistic and kinetic investigations, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 130 (1), 35–47, doi: 10.1016/S1010-6030(99)00199-9.
- [203]. Ashtaputrey, S.D. and Agrawal, P.S., 2023, Fenton and photo-assisted advanced oxidative degradation of ionic liquids: A review, *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 103576–103601.
- [204]. Sei, H., Kanasaki, Y.N., Oka, K. and Suzuki, T., 2023, Accelerated oxidative degradation of phosphonium-type ionic liquid with l-proline anion: Degradation mechanism and CO₂ separation performance, *ACS Omega*, 8, 21154–21161.
- [205]. Ali, M.A., Maafa, I.M. and Qudsieh, I.Y., 2024, Photodegradation of methylene blue using a UV/H₂O₂ irradiation system, *Water (Switzerland)*, 16, doi: 10.3390/w16030453.
- [206]. Moosaviyan, S.A., Baezzat, M.R., Ghaedi, M. and Dashtestani, B., 2023, Photocatalytic decomposition of methylene blue and rhodamine B using Ag–Ag₂SeO₃/Ppy nanophotocatalyst from aqueous solutions: Experimental design optimization, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, doi: 10.1007/s40097-023-00531-7.
- [207]. Jiang, J., Xie, N., Jiang, Y. and Zhao, X., 2022, Rapid photodegradation of methylene blue by laser-induced plasma, *RSC Advances*, 12, 21056–21065.
- [208]. Salehi, G., Bagherzadeh, M., Abazari, R. and Ghadiri, S., 2024, Visible light-driven photocatalytic degradation of methylene blue dye using a highly efficient Mg-Al LDH@g-C₃N₄@Ag₃PO₄ nanocomposite, *ACS Omega*, 9, 4581–4593.
- [209]. Sharma, P., Ganguly, M., Sahu, M. and Pathak, A., 2024, Photocatalytic degradation of methyl blue dye with H₂O₂ sensing, *RSC Advances*, 14, 14606–14615.
- [210]. Ali, M.A., Maafa, I.M. and Qudsieh, I.Y., 2024, Photodegradation of methylene blue using a UV/H₂O₂ irradiation system, *Water (Switzerland)*, 16, doi: 10.3390/w16030453.
- [211]. Regraguy, B., Rahmani, M., Mabrouki, J. and Elidrissi, B., 2022, Photocatalytic degradation of methyl orange in the presence of nanoparticles NiSO₄/TiO₂, *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 7, 157–171.

- [212]. Gao, X., Yin, H., Li, M. and Zhu, Y., 2023, Photocatalytic degradation of methyl orange by a diethylenetriamine-modified chitosan/bentonite composite, *Reaction Chemistry and Engineering*, 8, 2505–2521.
- [213]. Sadegh, F., Wongniramaikul, W., Apiratikul, R. and Chaiwong, S., 2024, Magnetically recyclable $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--CuS@SiO}_2$ catalyst for synergistic adsorption and photodegradation of methyl orange in wastewater under visible light, *Environmental Technology and Innovation*, 33, doi: 10.1016/j.eti.2024.103545.
- [214]. Kader, S., Al-Mamun, M.R., Suhan, M.B.K. and Rahman, M.S., 2022, Enhanced photodegradation of methyl orange dye under UV irradiation using MoO_3 and Ag-doped TiO_2 photocatalysts, *Environmental Technology and Innovation*, 27, doi: 10.1016/j.eti.2022.102476.
- [215]. Bai, L., Cai, Z., Xu, Q. and Liu, J., 2024, Surface plasmon resonance and heterojunction formation in $\text{Ag/AgI/Ag}_3\text{VO}_4$ photocatalyst for efficient photodegradation of methyl orange, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 176, doi: 10.1016/j.mssp.2024.108312.
- [216]. Makota, O., Dutková, E., Briančin, J. and Vajdová, J., 2024, Advanced photodegradation of azo dye methyl orange using H_2O_2 -activated $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@ZnO}$ composite under UV treatment, *Molecules*, 29, 1190.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

Muhammed

ORJİNALLİK RAPORU

%**5**

BENZERLİK ENDEKSİ

%**4**

İNTERNET KAYNAKLARI

%**3**

YAYINLAR

%**1**

ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1

acikbilim.yok.gov.tr

İnternet Kaynağı

%**1**

2

acikerisim.balikesir.edu.tr

İnternet Kaynağı

<%**1**

3

nek.istanbul.edu.tr:4444

İnternet Kaynağı

<%**1**

4

Submitted to The Scientific & Technological
Research Council of Turkey (TUBITAK)

Öğrenci Ödevi

<%**1**

5

acikerisim.pau.edu.tr:8080

İnternet Kaynağı

<%**1**

6

pdffox.com

İnternet Kaynağı

<%**1**

7

acikerisim.akdeniz.edu.tr:8080

İnternet Kaynağı

<%**1**

8

acikerisim.btu.edu.tr

İnternet Kaynağı

<%**1**

9

dergipark.org.tr

İnternet Kaynağı

<%**1**