



**T.C.**  
**KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**POLİ(1,5-DİAMİNOANTRAKİNON)/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**  
**NANOKOMPOZİTİNİN ÜRETİMİ VE**  
**FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI**  
**Ahmet HANCI**

**DOKTORA TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Temmuz- 2023**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Ahmet HANCI tarafından hazırlanan “Poli(1,5-diaminoantrakinon)/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanokompozitinin Üretimi ve Fotokatalitik Uygulamaları” adlı tez çalışması 14/07/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Prof. Dr. Handan KAMIŞ  
Konya Teknik Üniversitesi

#### Üye

Prof. Dr. Salih Zeki Baş  
Selçuk Üniversitesi

#### Üye

Doç. Dr. Serpil Edebalı  
Konya Teknik Üniversitesi

#### Üye

Doç. Dr. Volkan Eskizeybek  
Çanakkale 18 Mart Üniversitesi

#### Üye

Doç. Dr. Çisem Kırbıyık Kurukavak  
Konya Teknik Üniversitesi

### İmza

.....

.....

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN  
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 201116020 nolu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Ahmet HANCI

Tarih:14.07.2023

## ÖZET

### DOKTORA TEZİ

## POLİ(1,5-DİAMİNOANTRAKİNON)/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ NANOKOMPOZİTİNİN ÜRETİMİ VE FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI

**Ahmet HANCI**

**Konya Teknik Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Handan KAMIŞ**

**2023, 98 Sayfa**

**Jüri**

**Prof. Dr. Handan KAMIŞ**

**Prof. Dr. Salih Zeki Baş**

**Assoc. Dr. Serpil Edebalı**

**Assoc. Dr. Volkan Eskizeybek**

**Assoc. Dr. Çisem Kırbıyık Kurukava**

Boya atıkları nedeniyle oluşan çevre kirliliği hem doğal ekosistemleri hem de insan sağlığını tehdit eden bir sorundur. Boya atıkları, su kaynaklarını, toprağı ve havayı kirletirken, aynı zamanda kanserojen, alerjen ve toksik maddeler içerir. Bu atık boyalar, yüksek toksisite, kararlılık ve biyo-yaşam sistemleri üzerinde olumsuz etkileri nedeniyle çevresel bir tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle, tekstil endüstrisi boya atıklarının bertaraf edilmesi için çeşitli yöntemler geliştirmektedir. Bu yöntemler arasında fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma teknikleri bulunmaktadır. Bu tekniklerin amacı, boyaların zararlı etkilerini azaltmak veya ortadan kaldırmak ve suyun yeniden kullanılabilir hale getirilmesini sağlamaktır.

Fotokataliz yöntemi, bu atık boyaların ortadan kaldırılmasında umut vadeden bir teknolojidir. Bu yöntemde, fotokatalizör malzemeleri kullanılarak, güneş veya yapay ışık kaynaklarından alınan enerji yardımıyla reaktif oksijen türleri oluşturulur ve atık boyalar fotokimyasal olarak parçalanır. Fotokataliz yöntemi kullanılarak, sadece boyalı atıkların değil, atık suda bulunan zararlı mantarlar, virüsler ve bakteriler gibi biyolojik türlerin bozunması da sağlanabilir. Bu nedenle fotokataliz yöntemi, çevre kirliliğinin önlenmesinde ve sürdürülebilir bir gelecek için önemli bir araçtır.

Bu çalışmanın birinci aşamasında, 1,5-diaminoantrakinon (DAAQ) monomerinin kimyasal polimerizasyonu ile poli(1,5-diaminoantrakinon) (PDAAQ) polimeri ve ilk kez ayçekirdeği ekstraktı kullanılarak yeşil sentez yöntemi ile manyetik kobalt oksit nanopartikülleri üretilmiş ve fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise üretilen manyetik  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri polimerizasyon sırasında ortama eklenerek PDAAQ- $\text{Co}_3\text{O}_4$  manyetik polimer nanokompoziti sentezlenmiş ve fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Fotokatalitik aktivite incelemelerinde model bileşik olarak metilen mavisi boyası kullanılmıştır. Üretilen tüm malzemelerinin karakterizasyonu için FT-IR, XRD, SEM, SEM\_EDX ve UV-Vis Absorpsiyon spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır.

Ayrıca üretilen tüm malzemelerin fotokatalitik aktiviteleri sentetik olarak oluşturulan atık suyun ve tekstil boyama ünitelerinden salıverilen boyalı atık suların giderilmesinde fotokatalizör olarak kullanılmıştır.

Bu tez kapsamında, fotokatalitik aktivitesi yüksek, manyetik özelliğe sahip ve doğal güneş ışığında etkili olan yeni fotokatalizörler sentezlenmiştir. Fotokatalitik aktivitenin artırılması ile boyaların parçalanması ve renk giderimi işlemlerinde gerekli sürenin kısaltılması, manyetik olması ile ilave ayırma prosedürlerinin ortadan kaldırılması, fotokatalitik aktivitenin görünür bölgede yüksek olması nedeniyle doğal güneş ışınları ile prosesin gerçekleştirilmesine olanak sağlaması ile de enerji maliyetinin azaltılması özelliklerine sahip olan yeni fotokatalizörler üretilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** fotokataliz, kimyasal polimerizasyon, PDAAQ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikül

## **ABSTRACT**

### **PhD THESIS**

## **PRODUCTION AND PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS OF POLY(1,5-DIAMINOANTHRAQUINONE) NANOCOMPOSITE**

**Ahmet HANCI**

**Konya Technical University**

**Institute of Graduate Studies**

**Department of Chemical Engineering**

**Advisor: Prof. Dr. Handan KAMIŞ**

**2023, 98 Pages**

**Jury**

**Prof. Dr. Handan KAMIŞ**

**Prof. Dr. Salih Zeki Başı**

**Assoc. Dr. Serpil Edebali**

**Assoc. Dr. Volkan Eskizeybek**

**Assoc. Dr. Çisem Kırbıyık Kurukava**

Environmental pollution caused by paint waste is a problem that threatens both natural ecosystems and human health. While paint waste pollutes water resources, soil and air, it also contains carcinogens, allergens and toxic substances. These waste dyes pose an environmental threat due to their high toxicity, stability and adverse effects on bio-living systems. Therefore, the textile industry should develop various methods for the disposal of dye waste. These methods include physical, chemical and biological treatment techniques. The purpose of these techniques is to reduce or eliminate the harmful effects of dyes and to make water reusable.

The photocatalysis method is a promising technology for the elimination of this waste. In this method, photocatalyst materials are used to create reactive oxygen species using energy from sunlight or artificial light sources, and waste paints are photolytically decomposed. The photocatalysis method can also degrade biological species such as harmful fungi, viruses, and bacteria found in wastewater. Therefore, the photocatalysis method is an important tool for preventing environmental pollution and ensuring a sustainable future.

In the first stage of this study, poly(1,5-diaminoanthraquinone) (PDAAQ) polymer was produced by chemical polymerization of 1,5-diaminoanthraquinone (DAAQ) monomer and magnetic cobalt oxide nanoparticles were produced by green synthesis method using sunflower seed extract for the first time and photocatalytic activities have been studied. In the second stage of the study, the magnetic  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles produced were added to the medium during polymerization and the PDAAQ- $\text{Co}_3\text{O}_4$  magnetic polymer nanocomposite was synthesized and its photocatalytic activity was studied. Methylene blue dye was used as the model compound in photocatalytic activity thinning. FT-IR, XRD, SEM, SEM\_EDX and UV-Vis Absorption spectroscopy methods were used for the characterization of all materials produced. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy), UV-Vis (Ultraviolet-Visible Spectroscopy) methods were used for the characterization of all materials produced

Additionally, the use of the newly synthesized PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocomposite as a photocatalyst for removing paints from wastewater released from textile dyeing units was also targeted.

Within the scope of this thesis, new photocatalyst with high photocatalytic activity, magnetic properties and effective in natural sunlight have been synthesized. By increasing the photocatalytic activity, new photocatalysts have been produced that have the characteristics of reducing the time required for dye degradation and decolorization processes, eliminating additional separation procedures by being magnetic, enabling the process to be performed with natural sunlight due to the high photocatalytic activity in the visible light, and reducing the energy cost.

**Keywords:** advanced oxidation processes, photocatalysis, chemical polymerization, PDAAQ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticle.

## ÖNSÖZ

Endüstriyel ve evsel kaynaklı atık suların çevremizi giderek daha da fazla kirlettiği günümüzde, ortama kirlilik vermeyen fotokataliz yöntemi son zamanlarda atık su giderme yöntemleri arasında ilgi görmektedir. Ancak, yapılan birçok çalışmada fotokatalizör toz halinde sentezlenip atık suyun içine doğrudan atılarak fotokatalitik arıtma gerçekleştirildiği için arıtılan su içerisinde ikinci bir kirlilik meydana gelmekte ve fotokatalizör kaynaklı bu kirliliği ortadan kaldırmak için ikinci bir arıtım gerekmektedir. Bu tez çalışmasında, bu problemi önlemek amacıyla doğaya zarar vermeyen, toksik olmayan yeşil sentez yöntemi ile manyetik olan ve aynı zamanda görünür bölge ışınları ile aktifleşebilen fotokatalizörlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Böylece fotokatalitik arıtma sağlandıktan sonra fotokatalizör manyetik alan uygulaması ile ortamdaki kolaylıkla ayrıştırılacak ve ikinci bir arıtma için gerekli maliyete gerek kalmayacaktır.

Fotokatalitik aktivitenin artırılmasıyla boyaların parçalanması ve renk giderimi işlemlerinde gereken sürenin kısaltılması hedeflenmektedir. Ayrıca, manyetik özelliği sayesinde ayırma prosedürlerinin hızlı ve kolay olması sağlanırken, fotokatalitik aktivitenin görünür bölge ışınlarıyla gerçekleştirilebilmesi, doğal güneş ışınlarıyla etkinleştirilebilme imkânı sunarak enerji maliyetinin azaltılmasını amaçlamaktadır.

Bu doktora tez çalışmasının yürütülmesi esnasında; bana her zaman güvenen, inanan ve bu yolda cesaretlendiren, sınırsız bilgi, birikim ve tecrübelerinden her zaman yararlandığım, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum kıymetli tez danışmanım Prof. Dr. Handan Kamış'a,

Fikirlerinden, bilgi ve becerilerinden her daim yararlandığım sevgili çalışma arkadaşlarım Dr. Öğr. Üyesi Bircan Haspulat Taymaz'a, Ayşenur ÖZLER, Aleya AKILLI ve Halime AK'A,

Ayrıca proje desteği için konya teknik üniversitesi bilimsel araştırma projeleri koordinatörlüğüne (Proje No: 201116020)

Ve son olarak, hayatım boyunca attığım her adımda beni sonsuz destekleyen, her daim bana inanan ve güvenen, nice fedakârlıklarla beni bu günlere getiren aileme ve yol arkadaşım,

En içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Ahmet HANCI  
KONYA-2023

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                                                                                                            |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>ÖZET .....</b>                                                                                                                                                                          | <b>iv</b>  |
| <b>ABSTRACT.....</b>                                                                                                                                                                       | <b>v</b>   |
| <b>İÇİNDEKİLER .....</b>                                                                                                                                                                   | <b>vii</b> |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR .....</b>                                                                                                                                                       | <b>x</b>   |
| Şekiller Listesi .....                                                                                                                                                                     | xi         |
| Tablolar Listesi .....                                                                                                                                                                     | xiv        |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>                                                                                                                                                                       | <b>15</b>  |
| 1.1. Tekstil Endüstrisi .....                                                                                                                                                              | 17         |
| 1.1.1. Tekstil Endüstrisi Atık Suları .....                                                                                                                                                | 17         |
| 1.1.2. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Özellikleri .....                                                                                                                                 | 18         |
| 1.1.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boya Türleri.....                                                                                                                                  | 19         |
| 1.2. Metilen Mavisi.....                                                                                                                                                                   | 21         |
| 1.3. Fotokataliz .....                                                                                                                                                                     | 21         |
| <b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>                                                                                                                                                          | <b>35</b>  |
| <b>3. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>                                                                                                                                                         | <b>45</b>  |
| 3.1. Kimyasal Maddeler.....                                                                                                                                                                | 45         |
| 3.2. Kullanılan Cihazlar .....                                                                                                                                                             | 45         |
| 3.2.1. UV ve görünür ışınlama kabinleri .....                                                                                                                                              | 46         |
| 3.2.2. UV-görünür bölge Absorpsiyon (UV-vis) spektrofotometresi.....                                                                                                                       | 46         |
| 3.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi.....                                                                                                                             | 47         |
| 3.2.4. X-Işını Difraktometresi (XRD).....                                                                                                                                                  | 47         |
| 3.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....                                                                                                                                            | 48         |
| 3.2.6. Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) .....                                                                                                                                         | 48         |
| 3.3. Kullanılan Yöntemler .....                                                                                                                                                            | 48         |
| 3.3.1. FTIR spektroskopisi.....                                                                                                                                                            | 48         |
| 3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....                                                                                                                                            | 49         |
| 3.3.3. UV-vis absorpsiyon spektroskopisi .....                                                                                                                                             | 51         |
| 3.3.4. XRD spektroskopisi .....                                                                                                                                                            | 52         |
| 3.3.5. Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) .....                                                                                                                                         | 54         |
| 3.4. Fotokatalizörlerin Sentezi .....                                                                                                                                                      | 55         |
| 3.4.1. PDAAQ sentezi .....                                                                                                                                                                 | 55         |
| 3.4.2. Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanopartikül Sentezi .....                                                                                                                           | 55         |
| 3.4.3. PDAAQ/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanokompozitinin sentezi .....                                                                                                                 | 57         |
| 3.5. Sentezlenen PDAAQ Polimeri, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanopartikülleri ve<br>PDAAQ/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanokompozitinin Karakterizasyonları.....                      | 58         |
| 3.6. İşletme Parametrelerinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi .....                                                                                                                        | 58         |
| 3.7. Üretilen PDAAQ Polimeri, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanopartikülleri ve PDAAQ/<br>Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanokompozitinin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi ..... | 59         |
| 3.8. Absorpsiyon İzotermi .....                                                                                                                                                            | 60         |

|       |                                       |    |
|-------|---------------------------------------|----|
| 3.9.  | Adsorbsiyon Kinetiği.....             | 61 |
| 3.10. | Fotokatalitik Reaksiyon Kinetiği..... | 62 |

#### 4. DENEYSEL BULGULAR..... 64

|        |                                                                                                                                                               |     |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1.   | PDAAQ Sentez Parametrelerinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi...                                                                                              | 64  |
| 4.1.1. | Polimerizasyonda Kullanılan Çözücü Türünün Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi .....                                                                              | 64  |
| 4.1.2. | Polimerizasyonda Kullanılan Yükseltgen Türünün Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi .....                                                                          | 67  |
| 4.1.3. | Reaksiyon Süresinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi.....                                                                                                      | 70  |
| 4.1.4. | Monomer/Yükseltgen Oranının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi .....                                                                                             | 71  |
| 4.2.   | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanopartiküllerinin Sentez Parametrelerinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi .....                                              | 72  |
| 4.2.1. | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Sentezinde Kullanılan Bitki Türünün Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi .....                                                      | 72  |
| 4.2.2. | Ekstraksiyonda Kullanılan Çözücü Türünün Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi .....                                                                                | 73  |
| 4.2.3. | Kobalt Asetat Miktarının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi .....                                                                                                | 75  |
| 4.2.4. | Kalsinasyon Sıcaklığının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi.....                                                                                                 | 76  |
| 4.2.5. | Kalsinasyon Süresinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi.....                                                                                                    | 78  |
| 4.2.6. | Ekstraksiyonda Kullanılan Ayçekirdeği Miktarının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi .....                                                                        | 79  |
| 4.2.7. | Ekstraksiyonda Kullanılan Sonikasyon Süresinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi .....                                                                          | 80  |
| 4.3.   | PDAAQ/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanokompozitinin Sentez Parametrelerinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi.....                                            | 81  |
| 4.3.1. | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanopartikülü Miktarının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi ...                                                                   | 81  |
| 4.4.   | Sentezlenen PDAAQ Polimeri, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanopartikülleri Ve PDAAQ/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanokompozitinin Karakterizasyonları..... | 83  |
| 4.4.1. | Üretilen PDAAQ Polimerinin Karakterizasyonu .....                                                                                                             | 83  |
| 4.4.2. | Üretilen Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu .....                                                                            | 88  |
| 4.4.3. | Üretilen PDAAQ/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanokompozitinin Karakterizasyonu.....                                                                          | 95  |
| 4.5.   | İşletme Parametrelerinin Üretilen Fotokatalizörlerin Fotokatalitik Aktivitelerine Etkisi .....                                                                | 100 |
| 4.5.1. | PDAAQ'un Fotokatalitik Aktivitesine İşletme Parametrelerinin Etkisi .....                                                                                     | 100 |
| 4.5.2. | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanopartikülünün İşletme Parametrelerinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi .....                                                | 104 |
| 4.5.3. | PDAAQ/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> İşletme Parametrelerinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi .....                                                           | 108 |
| 4.6.   | Kinetik Çalışmalar .....                                                                                                                                      | 112 |
| 4.6.1. | Adsorpsiyon İzotermi .....                                                                                                                                    | 113 |
| 4.6.2. | Adsorpsiyon Kinetiği.....                                                                                                                                     | 114 |
| 4.6.3. | Fotokatalitik Reaksiyon Kinetiği .....                                                                                                                        | 116 |
| 4.7.   | Üretilen PDAAQ, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , PDAAQ/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Fotokatalizörlerinin Gerçek Atık Su'da Fotokatalitik Aktiviteleri.....  | 117 |

|                        |                                                                  |            |
|------------------------|------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.7.1.                 | Gerçek Atık Su pH'ının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi .....     | 117        |
| 4.7.2.                 | Üretilen Fotokatalizörlerin Gerçek Atık Suda Tekrar Kullanımı .. | 120        |
| 4.7.3.                 | Gerçek Atık Suda Fotokatalitik Reaksiyon Kinetiği .....          | 121        |
| <b>5.</b>              | <b>ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....</b>                     | <b>123</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b> |                                                                  | <b>137</b> |



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

|                 |                                                      |
|-----------------|------------------------------------------------------|
| $C_0$           | : Boyaların başlangıç derişimi                       |
| $C_t$           | : Boyaların t anındaki derişimi                      |
| $D$             | : Difüzyon katsayısı                                 |
| $E_g$           | : Optik bant boşluğu                                 |
| $e^-h^+$        | : Elektron boşluk çifti                              |
| $E_{p,a}$       | : Anodik pik potansiyeli                             |
| $E_{p,k}$       | : Katodik pik potansiyeli                            |
| $F$             | : Faraday sabiti                                     |
| $h\nu$          | : Uyarılan foton enerjisi                            |
| $k$             | : Reaksiyon hız sabiti                               |
| $t$             | : Reaksiyon süresi                                   |
| $\alpha$        | : absorpsiyon katsayısı                              |
| $\lambda$       | : X-ışınlarının dalga boyu                           |
| $\lambda_{max}$ | : Maksimum dalga boyu                                |
| $\Gamma$        | : Yüzeye bağlanmış elektroaktif merkezlerin derişimi |

### Kısaltmalar

|                                      |                                                             |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| EDX                                  | : Elemental analiz                                          |
| FTIR                                 | : Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi                 |
| MM                                   | : Metilen Mavisi                                            |
| PDAAQ                                | : Poli(1,5-diaminoantrakinon)                               |
| PDAAQ/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | : Co varlığında sentezlenmiş<br>Poli(1,5-diaminoantrakinon) |
| SEM                                  | : Taramalı elektron mikroskobu                              |
| SKKY                                 | : Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği                         |
| UV-vis                               | : UV-görünür bölge                                          |
| XRD                                  | : X-Işını kırınım metodu                                    |
| VSM                                  | : Titreşimli örnek manyetometre                             |

## Şekiller Listesi

|                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. MM boyasının kimyasal yapısı (Hegyesi vd., 2017).....                                                                                                                                                                                                      | 20 |
| Şekil 1.2. 10 µM MM boyasının UV-vis absorpsiyon spektrumu ve kimyasal yapısı...                                                                                                                                                                                      | 21 |
| Şekil 1.3. Fotokataliz işleminin şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                                               | 24 |
| Şekil 1.4. Polimerde ışının enerji transferinin şematik gösterimi, Polimer/nanopartikül hibrit fotokatalizöründe fotokataliz mekanizması .....                                                                                                                        | 33 |
| Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan saf su cihazı.....                                                                                                                                                                                                                   | 46 |
| Şekil 3.2. Fotokatalitik aktivite çalışmalarında kullanılan (a) UV, (b) Görünür ışınlama kabini. ....                                                                                                                                                                 | 46 |
| Şekil 3.3. Spektrokimyasal çalışmalarda kullanılan (a) spektrofotometre, (b) fotokatalitik bozunmaölçümünde kullanılan kuvars küvet.....                                                                                                                              | 47 |
| Şekil 3.4. Deney sonuçlarını analiz etmede kullanılan FTIR spektrofotometresi. ....                                                                                                                                                                                   | 47 |
| Şekil 3.5. Bragg Yasası $2d \sin\theta = n\lambda$ (Skoog, 2013). ....                                                                                                                                                                                                | 53 |
| Şekil 4.1. Farklı çözücü ortamlarında elde edilen polimerlerin 30 000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri. (a) EtOH asitsiz, (b) EtOH asitli, (c) ACN asitsiz, (d) ACN asitli, (e) DKM asitsiz, (f) DKM asitli .....                                                       | 65 |
| Şekil 4.2. (a) EtOH, (b) ACN ve (c) DKM çözücü ortamlarında sentezlenen PDAAQ polimeri varlığında MM boyasının % renk giderimi (PDAAQ: 0,4 g/l, MM: 10 µM, pH: 5,76) .....                                                                                            | 66 |
| Şekil 4.3. Asitli ACN ortamında farklı yükseltgenlerin kullanılması ile elde edilen polimerlerin 30 000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri. (a) APS, (b) K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , (c) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (d) FeCl <sub>3</sub> .....  | 68 |
| Şekil 4.4. (a) APS, (b) FeCl <sub>3</sub> , (c) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve (d) K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> varlığında sentezlenen PDAAQ polimeri varlığında MM boyasının fotokatalitik giderimi (PDAAQ: 0,4 g/l, MM: 10 µM, pH: 5,76). ....   | 69 |
| Şekil 4.5. (a) 1 saat, (b) 24 saat ve (c) 48 saat sürelerinde sentezlenen PDAAQ polimeri varlığında MM boyasının fotokatalitik giderimi (PDAAQ: 0,4 g/l, MM: 10 µM, pH: 5,76). ....                                                                                   | 70 |
| Şekil 4.6. (a) 1:1, (b) 1:3 ve (c) 1:6 monomer-yükseltgen miktarı ile sentezlenen PDAAQ polimeri varlığında MM boyasının fotokatalitik giderimi (PDAAQ: 0,4 g/l, MM: 10 µM, pH: 5,76). ....                                                                           | 71 |
| Şekil 4.7. Kırmızı lahana, çam, kekik, maydanoz, kırmızı adaçayı ve ayçekirdeği ekstraktı ile sentezlenen nanopartikülün MM boyasının 30 dk sonunda %renk giderimi performanslarının kıyaslanması (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :0,4 g/l, MM: 10 µM, pH: 5,76)..... | 73 |
| Şekil 4.8. (a) %50 EtOH, (b) Tampon çözelti (c) %100 su ve (d) %100 EtOH çözücüsü ile sentezlenen Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanopartikülünün MM boyasının fotokatalitik giderimi (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :0,4 g/l, MM: 10 µM, pH: 5,76). ....            | 74 |
| Şekil 4.9. (a) 0,5 (b) 1 g, (c) 1,5g (d) 2 g kobalt tuzu ile sentezlenen Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanopartikülünün MM boyasının fotokatalitik giderimi (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :0,4 g/l, MM: 10 µM, pH: 5,76). ....                                     | 76 |
| Şekil 4.10 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanopartiküllerinin nedoyum mıknatısı ile manyetik özelliklerinin kontrolü. ....                                                                                                                                            | 77 |
| Şekil 4.11. Farklı kalsinasyon sıcaklıkları ile sentezlenen Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanopartikülünün MM boyasının 30 dk sonunda fotokatalitik giderimi performanslarının kıyaslanması (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :0,4 g/l, MM: 10 µM, pH: 5,76). ....     | 78 |
| Şekil 4.12. Farklı kalsinasyon süreleri ile sentezlenen Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanopartikülünün MM boyasının fotokatalitik giderimi performanslarının kıyaslanması (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> :0,4 g/l, MM: 10 µM, pH: 5,76). ....                       | 79 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 4.13.</b> Ekstraksiyon kullanılan ayçekirdeği miktarları ile sentezlenen $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülünün MM boyasının 30 dk sonunda fotokatalitik giderimi performanslarının kıyaslanması ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ :0,4 g/l, MM: 10 $\mu\text{M}$ , pH: 5,76).....                       | 80  |
| <b>Şekil 4.14.</b> Farklı sonikasyon süreleri ile hazırlanan ekstrakt ile sentezlenen $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülünün MM boyasının 30 dk sonunda fotokatalitik giderimi performanslarının kıyaslanması ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ :0,4 g/l, MM: 10 $\mu\text{M}$ , pH: 5,76).....                   | 81  |
| <b>Şekil 4.15.</b> PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ kompozitinin görünür ışıktaki MM boyasının fotokatalitik giderimine (a) ve karanlıkta adsorpsiyonu ile renk giderimine (b) $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülleri miktarlarının etkisi.....                                                             | 82  |
| <b>Şekil 4.16.</b> PDAAQ polimerlerine ait XRD spektrumları .....                                                                                                                                                                                                                                           | 83  |
| <b>Şekil 4.17.</b> DAAQ monomeri ve PDAAQ polimerlerine ait FTIR spektrumları .....                                                                                                                                                                                                                         | 84  |
| <b>Şekil 4.18.</b> PDAAQ polimerine ait SEM (a) ve EDX haritalama fotoğrafları (b) ve EDX elementel analiz sonuçları (c) .....                                                                                                                                                                              | 85  |
| <b>Şekil 4.19.</b> PDAAQ polimerine ait a) $\text{N}_2$ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi b)BJH gözenek boyut dağılımı.....                                                                                                                                                                               | 86  |
| <b>Şekil 4.20.</b> PDAAQ polimeri pH pzc grafiği.....                                                                                                                                                                                                                                                       | 87  |
| <b>Şekil 4.21.</b> PDAAQ polimerinin UV-vis absorpsiyon spektrumu.....                                                                                                                                                                                                                                      | 88  |
| <b>Şekil 5.22.</b> $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartiküllerine ait XRD spektrumları.....                                                                                                                                                                                                                     | 89  |
| <b>Şekil 4.23.</b> $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülüne ait FTIR spektrumları .....                                                                                                                                                                                                                      | 90  |
| <b>Şekil 4.24.</b> (a)Ekstraksız, (b) 350 °C kalsinasyon yapılarak sentezlenen $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülüne ait SEM fotoğrafları, 350 °C kalsinasyon yapılarak sentezlenen $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülüne ait (c) EDX haritalama fotoğrafları ve (d)EDX elementel analiz sonuçları..... | 91  |
| <b>Şekil 4.25.</b> Üretilen $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartiküllerine ait manyetik histeresis eğrileri.....                                                                                                                                                                                                | 92  |
| <b>Şekil 4.26.</b> $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülüne ait $\text{N}_2$ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi (a) BJH gözenek boyut dağılımı (b).....                                                                                                                                                     | 93  |
| <b>Şekil 4.27.</b> $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülü pH pzc grafiği .....                                                                                                                                                                                                                               | 94  |
| <b>Şekil 4.28.</b> $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülünün UV-vis absorpsiyon spektrumu.....                                                                                                                                                                                                               | 94  |
| <b>Şekil 4.29.</b> PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanokompozitine ait XRD spektrumu.....                                                                                                                                                                                                                    | 95  |
| <b>Şekil 4.30.</b> PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanokompozitine ait FTIR spektrumları .....                                                                                                                                                                                                               | 96  |
| <b>Şekil 4.31.</b> PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ kompozitine ait SEM (a) ve EDX haritalama fotoğrafları (b) ve EDX elementel analiz sonuçları (c).....                                                                                                                                                     | 97  |
| <b>Şekil 4.32.</b> PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülüne ait $\text{N}_2$ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi (a) BJH gözenek boyut dağılımı (b).....                                                                                                                                              | 98  |
| <b>Şekil 4.33.</b> $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülü pH pzc grafiği .....                                                                                                                                                                                                                               | 99  |
| <b>Şekil 4.34.</b> PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanokompozitinin UV-vis absorpsiyon spektrumu.....                                                                                                                                                                                                        | 99  |
| <b>Şekil 4.35.</b> (a) görünür ışıktaki PDAAQ varlığında MM boyasının fotokatalitik %renk giderimi (b) PDAAQ'nun MM boyasında karanlıkta adsorpsiyon ile %renk giderimi (PDAAQ: 0,4 g/l, MM: 10 $\mu\text{M}$ ).....                                                                                        | 100 |
| <b>Şekil 4.36.</b> (a) Görünür ışıktaki PDAAQ varlığında MM boyasının fotokatalitik %renk giderimi (b) PDAAQ'nun MM boyasında karanlıkta adsorpsiyon ile %renk giderimi (MM: 10 $\mu\text{M}$ , pH: 10,5).....                                                                                              | 102 |
| <b>Şekil 4.37.</b> (a) Görünür ışıktaki PDAAQ varlığında MM boyasının fotokatalitik %renk giderimi (b) PDAAQ'nun MM boyasında karanlıkta adsorpsiyon ile %renk giderimi (PDAAQ: 0,4 g/l, pH: 10,5).....                                                                                                     | 103 |
| <b>Şekil 4.38.</b> (a) PDAAQ polimerinin görünür ışıktaki MM boyasının fotokatalitik giderimi .....                                                                                                                                                                                                         | 104 |
| <b>Şekil 4.39.</b> (a) görünür ışıktaki $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülünün varlığında MM boyasının fotokatalitik giderimi (b) $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülünün MM boyasında karanlıkta adsorpsiyonu ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ : 0,4 g/l, MM: 10 $\mu\text{M}$ ).....                          | 105 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 4.40.</b> (a) Görünür ışıktta $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopatikülünün varlığında MM boyasının fotokatalitik %renk giderimi (b) $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopatikülünün MM boyasında karanlıkta adsorpsiyon ile %renk giderimi (MM: 10 $\mu\text{M}$ , pH: 10,5). ....                 | 106 |
| <b>Şekil 4.41.</b> (a) görünür ışıktta $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülü varlığında MM boyasının fotokatalitik giderimi (b) $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülünün MM boyasında karanlıkta adsorpsiyonu ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ : 1,33 g/l, pH: 10,5). ....                            | 107 |
| <b>Şekil 4.42.</b> (a) $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülünün varlığında görünür ışıktta MM boyasının fotokatalitik giderimi ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ : 1,33 g/l, MM: 10 $\mu\text{M}$ pH: 10,5). ....                                                                                      | 108 |
| <b>Şekil 4.43.</b> (a) görünür ışıktta PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ kompozitinin varlığında MM boyasının fotokatalitik giderimi (b) PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ kompozitinin MM boyasında karanlıkta adsorpsiyonu (PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ : 0,4 g/l, MM: 10 $\mu\text{M}$ ). .... | 109 |
| <b>Şekil 4.44.</b> (a) görünür ışıktta PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ kompozitinin varlığında MM boyasının fotokatalitik giderimi (b) PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ kompozitinin MM boyasında karanlıkta adsorpsiyonu (MM: 10 $\mu\text{M}$ , pH: 10,5). ....                                 | 110 |
| <b>Şekil 4.45.</b> (a) görünür ışıktta PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ kompozitinin varlığında MM boyasının fotokatalitik giderimi (b) PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ kompozitinin MM boyasında karanlıkta adsorpsiyonu (PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ : 0,8 g/l, pH: 10,5). ....              | 111 |
| <b>Şekil 4.46.</b> (a) PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanokompozit varlığında görünür ışıktta MM boyasının fotokatalitik giderimi (PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ : 0,8 g/l, MM: 10 $\mu\text{M}$ pH: 10,5). ....                                                                              | 112 |
| <b>Şekil 4.47.</b> PDAAQ polimeri (a), $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülleri (b) ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanokompozitinin(c) MM boyasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinin grafikleri. ....                                                                | 114 |
| <b>Şekil 4.48.</b> PDAAQ polimeri, $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülleri ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanokompozitinin MM boyasında yalancı birinci dereceden (a) ve Yalancı ikinci dereceden (b) adsorpsiyon kinetik modellerinin grafikleri. ....                                    | 115 |
| <b>Şekil 4.49.</b> PDAAQ, $\text{Co}_3\text{O}_4$ ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ fotokatalizörlerine ait 1. Derece (a) 2. Derece (b) reaksiyon hız grafikleri ....                                                                                                                          | 116 |
| <b>Şekil 4.50.</b> (a) PDAAQ, (b) $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (c) PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ fotokatalizörleri varlığında gerçek atık suyun fotokatalitik bozunması (katalizör: 0,4 g/l) ....                                                                                                | 118 |
| <b>Şekil 4.51.</b> (a) PDAAQ, (b) $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (c) PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ fotokatalizörleri varlığında gerçek atık suyun karanlıkta adsorpsiyon ile bozunması (katalizör: 0,4 g/l). ....                                                                                  | 119 |
| <b>Şekil 4.52.</b> (a) PDAAQ, (b) $\text{Co}_3\text{O}_4$ fotokatalizörlerinin varlığında görünür ışıktta MM boyasının fotokatalitik giderimi (fotokatalizör: 0,4 g/l, pH: 1). ....                                                                                                            | 120 |
| <b>Şekil 4.53.</b> PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ fotokatalizörlerinin varlığında görünür ışıktta MM boyasının fotokatalitik giderimi (fotokatalizör: 0,4 g/l, pH: 3). ....                                                                                                                    | 120 |
| <b>Şekil 4.54.</b> PDAAQ, $\text{Co}_3\text{O}_4$ ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ fotokatalizörlerine ait 1. Derece (a) 2. Derece (b) reaksiyon hız grafikleri. ....                                                                                                                         | 121 |
| <b>Şekil 5.1.</b> PDAAQ polimerlerine, $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartükülüne ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanokompozitine ait FTIR spektrumları. ....                                                                                                                                   | 124 |
| <b>Şekil 5.2.</b> PDAAQ polimerlerine, $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartükülüne ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanokompozitine ait XRD spektrumları. ....                                                                                                                                    | 125 |
| <b>Şekil 5.3.</b> PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanokompozitine ve $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartiküllerine ait manyetik histerisis eğrileri. ....                                                                                                                                          | 126 |
| <b>Şekil 5.4.</b> (a) $\text{Co}_3\text{O}_4$ ve (b)PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ fotokatalizörlerinin neodyum mıknatısı ile manyetik özelliklerinin kontrolü. ....                                                                                                                           | 126 |
| <b>Şekil 5.5.</b> PDAAQ polimerine, PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanokompozitine ve $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartiküllerine ait UV-vis absorpsiyon spektrumları. ....                                                                                                                     | 127 |
| <b>Şekil 5.6.</b> (a) PDAAQ, (b) $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (c) PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ fotokatalizörlerine ait SEM görüntüleri. ....                                                                                                                                                    | 128 |

|                                                                                                                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 5.7.</b> (a) PDAAQ, (b) $\text{Co}_3\text{O}_4$ ve (c) PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ fotokatalizörlerinin fotokatalitik reaksiyon sonrası ve öncesi FTIR spektrumları..... | 131 |
| <b>Şekil 5.8.</b> (a) PDAAQ, (b) $\text{Co}_3\text{O}_4$ ve (c) PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ fotokatalizörlerinin fotokatalitik reaksiyon sonrası ve öncesi XRD spektrumları.....  | 132 |

### Tablolar Listesi

|                                                                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 4.1.</b> Ekstraksız, kalsinasyonsuz ve farklı ısılarda kalsinasyonla üretilen $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülleri kristal boyutu tablosu .....                                           | 89  |
| <b>Tablo 4.2.</b> Adsorpsiyon deneyleri sonucunda hesaplanan Langmuir, Freundlich izoterm katsayıları ve korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) değerleri .....                                              | 114 |
| <b>Tablo 4.3.</b> PDAAQ polimeri, $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülleri ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanokompozitinin adsorpsiyon kinetik katsayıları ve korelasyon katsayıları ( $R^2$ )..... | 116 |
| <b>Tablo 4.4.</b> PDAAQ, $\text{Co}_3\text{O}_4$ ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ fotokatalizörlerine ait reaksiyon hız sabitleri ve $R^2$ değerleri (boya derişimi: 10 $\mu\text{M}$ ). .....        | 117 |
| <b>Tablo 4.5.</b> PDAAQ, $\text{Co}_3\text{O}_4$ ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ fotokatalizörlerine ait reaksiyon hız sabitleri ve $R^2$ değerleri. ....                                            | 121 |
| <b>Tablo 5.1.</b> Doktora tezi kapsamında sentezlenen bütün fotokatalizörlerin Eg değerleri .....                                                                                                      | 127 |
| <b>Tablo 5.2.</b> Üretilen fotokatalizörlere ait BET ((Yüzey Alanı Ölçümü) analizi. ....                                                                                                               | 129 |
| <b>Tablo 5.3.</b> Adsorpsiyon deneyleri sonucunda hesaplanan Langmuir, Freundlich izoterm katsayıları ve korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) değerleri .....                                              | 129 |
| <b>Tablo 5.4.</b> Adsorpsiyon deneyleri sonucunda hesaplanan adsorpsiyon kinetiğı katsayıları ve korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) değerleri .....                                                      | 129 |
| <b>Tablo 5.5.</b> PDAAQ, $\text{Co}_3\text{O}_4$ ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ fotokatalizörlerinin fotokatalitik aktivitesine ait reaksiyon hız sabitleri ve $R^2$ değerleri.....                 | 130 |

## 1. GİRİŞ

Günümüzde insan nüfusunun hızla artması ve endüstrileşmenin yaygınlaşması, küresel iklim değişikliği ile su kaynaklarının kirlenmesi ve azalması gibi ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Endüstriyel kaynaklı atık suların arıtım proseslerine yeterli özen gösterilmeden doğaya verilmesi, arıtım proseslerinin yetersizliği ve yoğun nüfuslu ve sanayi odaklı bölgelerin kontrolsüz büyümesi, su kaynaklarının giderek kirlenmesine sebep olmaktadır. Bu sebeple, su kaynaklarının sürdürülebilir bir şekilde yönetilmesi ve korunması günümüzde büyük bir önem arz etmektedir (Teker ve Ayvaz, 2023). Boyama ve baskı işlemlerinde kullanılan organik boyar maddelerin biyolojik bozunmaya karşı dirençli olması, deşarj edildiği suda yaşayan canlılar ve insanlar için yüksek oranda zehirli etkiye sahip olmasından dolayı en önemli çevresel kirliliklerden bir tanesidir. Tekstil endüstrisi kaynaklı boyar maddelerin arıtılmadan deşarj edildiği su ortamında zamanla çözünmüş oksijen derişimi azalmaktadır. Bu etkilerinin yanı sıra, suya renkli bir maddenin karışmış olması insanlar üzerinde sosyo-psikolojik olarak kötü bir etki yaratmaktadır. Ayrıca, bu renkli boyar maddelerin herhangi bir arıtmaya tabi olmadan direkt olarak alıcı ortama deşarj edilmesi, atık suyun boşaltıldığı su kütlesindeki ışık geçirgenliğinin azalmasına sebep olmaktadır. Işık geçirgenliğinin azalmasından kaynaklı olarak su ortamında fotosentetik aktiviteler olumsuz bir şekilde etkilenmektedir (Berradi vd. 2019).

Tekstil endüstrisinde kullanılan organik boyalar, atık sulara karışarak çevresel sorunlara neden olmaktadır. Bu sorunu çözmek için farklı arıtım yöntemleri geliştirilmiştir. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri, atık sulardaki kirliliklerin bir kısmını temizleyebilmektedir.

Tekstil atık sularının arıtımı için fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotların çeşitli bileşimlerinden meydana gelen geleneksel metotlar mevcuttur. Yaygın olarak kullanılan arıtma proseslerinin çoğu, KOI ve bulanıklık gideriminde etkili olmalarına rağmen renk gidermede etkisiz kalmaktadırlar.

Kimyasal yöntemler arasında oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıtım gibi yöntemler yer almaktadır.

Biyolojik yöntemler ise aerobik-anaerobik proseslerle gerçekleştirilebilir. Ancak çoğu tekstil atık suyunun mikro organizmalarda zehirli etki yapmasından dolayı bu atık suların arıtımı oldukça güç ve maliyetlidir.

Atık suların ileri arıtım yöntemleri şu şekilde sıralanabilir: kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, elütrasyon, ters ozmoz, ultrafiltrasyon, elektrodializ, fosfor giderimi ve fotokataliz.

Bu yöntemlerin seçimi, atık su karakterine, çıkış suyu kalitesine, mevcut yer ve maliyete bağlıdır. Herhangi bir atık su arıtma problemi için mevcut yer ve maliyet, istenen arıtma verimine çoğu zaman bir veya daha fazla arıtım kombinasyonu ile ulaşılabilir. Bu nedenle proses tasarımına geçmeden önce detaylı bir fizibilite analizi yapılmalıdır.

Fotokataliz alanında ilk çalışmalar Japon araştırmacılar Akira Fujishima ve Kenichi Honda tarafından yürütülmüştür. 1972 yılında  $\text{TiO}_2$  yarıiletkeninin güneş ışığı altında su elektrolizini sağlayan fotokatalitik özelliklerinin keşfedildiği bildirilmiştir. Bu çalışmalar, fotokataliz alanında yapılan ilk çalışmalar olarak kabul edilir ve günümüzde fotokataliz alanındaki araştırmaların önemli bir temelini oluşturmuştur. Fotokataliz alanında yapılan ilk çalışmaların ardından, malzeme bilimi ve kimyası gibi disiplinlerdeki gelişmeler, fotokataliz materyallerinin özelliklerinin daha iyi anlaşılmasına ve bu özelliklerin optimize edilmesine olanak sağlamıştır. Bu gelişmeler sayesinde, fotokatalitik sistemlerin farklı uygulama alanları keşfedilmiştir. Örneğin, fotokataliz kullanarak su kirliliğinin giderilmesi, hava temizliği, enerji üretimi gibi pek çok alanda çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca, farklı fotokatalitik materyallerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu üzerine de çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) gibi fotokatalitik materyallerin yanı sıra, metal oksitler, polimerler, grafen ve karbon nanotüpler gibi malzemeler de fotokatalitik uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır (Liu vd. 2014).

Fotokataliz yöntemi, son zamanlarda ilgi çeken bir atık su giderme yöntemi haline gelmiştir. Görünür ışık altında aktive olan fotokatalizörlerin sentezi üzerine yapılan çalışmalar, bu alanda ilerleme kaydedilmesini sağlamaktadır. Ancak, mevcut yöntemlerde fotokatalizör toz halinde sentezlenip atık suyun içine doğrudan eklenerek fotokatalitik arıtma gerçekleştirilmektedir. Bu da arıtılan su içinde ikincil bir kirlilik kaynağı yaratmakta ve fotokatalizörlere bağlı bu kirlilik ortadan kaldırılmak için ikinci bir arıtma gerektirmektedir.

Fotokatalizör olarak en yaygın kullanılan yarı iletken  $\text{TiO}_2$ 'dir. Bununla birlikte,  $\text{TiO}_2$ 'nin ışıkla uyarılması sonucu elde edilen  $e^-/h^+$  çiftlerinin hızlı rekombinasyonu, yüksek enerjili bir ışıkla uyarılması ve görünür ışıktaki çok düşük verimi kullanımını

sınırlayan faktörlerdir. Bu nedenle, son çalışmalar bu dezavantajlara sahip olmayan yeni fotokatalizör malzemeler üretmeye odaklanmıştır.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  metal oksit nanopartikülleri manyetik özelliklere sahip yarı iletken malzemelerdir. Dar bant boşluğu nedeniyle güneş ışığını geniş ölçüde absorplamaktadırlar. Bu nedenle sentezlenen manyetik  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri, tekstil kaynaklı atık suların güneş ışığı altında uzaklaştırılmasında fotokatalizör olarak kullanım imkânı sunabilmektedir. Bu tez kapsamında tekstil atık sularının arıtılması hem düşük maliyet hem de yüksek verimlilikle gerçekleştirilmiştir

Bu çalışmada poli(1,5-diaminoantrakinon) polimerinin (PDAAQ) 1,5-diaminoantrakinon (DAAQ) monomerinden kimyasal olarak sentezlenmesi, haricen oluşturulan manyetik  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin polimerleşme sırasında ortamda dağıtılarak manyetik PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitin sentezlenmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca oluşturulan manyetik PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitin, özellikle tekstil boyama ünitelerinden salıverilen boyalı atık sulardan boyaların giderilmesinde fotokatalizör olarak kullanımları da amaçlanmaktadır. Üretilen fotokatalizörlerin doğal gün ışığında aktifleşebilmesi de çalışmanın hedefleri arasındadır. Bu tez çalışmasında fotokatalitik aktivitesi yüksek, manyetik özelliğe sahip ve görünür ışıktaki etkili olan yeni fotokatalizörler sentezlenmiştir. Fotokatalitik aktivitenin artırılması ile boyaların parçalanması ve renk giderimi işlemlerinde gerekli sürenin kısaltılması, manyetik olması ile ilave ayırma prosedürlerinin hızlı ve kolay olması ayrıca fotokatalitik aktivitenin görünür bölge ışık ile gerçekleştirilmesi ile de enerji maliyetinin azaltılması amaçlanmaktadır.

## **1.1. Tekstil Endüstrisi**

### **1.1.1. Tekstil Endüstrisi Atık Suları**

Tekstil endüstrisi, kumaş ve giysi üretimi ile ilgili birçok alt sektörü kapsamaktadır. Bu alt sektörler arasında iplik, dokuma, örme, boya, baskı, terbiye, konfeksiyon ve aksesuarlar bulunmaktadır. Her bir alt sektör, tekstil ürünlerinin kalitesi ve çeşitliliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Tekstil endüstrisi hem yerel hem de küresel pazarlarda rekabet edebilmek için bu alt sektörlerin gelişimine ve yenilikçiliğine yatırım yapmalıdır.

Tekstil endüstrisinde üretim, tekstil malzemelerinin performansını ve kullanılabilirliğini artırmak için hayati önem taşıyan ıslak ve kuru proseslerden oluşur. Islak prosesler, terbiye, boyama ve baskı gibi işlemleri içerirken, kuru prosesler

dokuma, örme gibi işlemleri içerir. Bu işlemler sırasında çok miktarda su, enerji ve kimyasal madde kullanılır. Kullanılan suyun sertliği, boyama tekniği ve boyar madde türü, işlenecek lif türüne ve müşteri taleplerine göre değişebilir. Tekstil ıslak prosesleri, çevre kirliliğine neden olan önemli endüstrilerden biridir. Bu nedenle, tekstil üretiminde daha sürdürülebilir ve çevre dostu yöntemler geliştirilmesi gerekmektedir.

### 1.1.2. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Özellikleri

Tekstil endüstrisi, Türkiye'de hızla gelişen sanayi kollarından biridir. Büyümesiyle birlikte, yüksek hacimli ve yüksek konsantrasyonlu organik ve inorganik kirlilik içeren atık suların doğaya salınmadan önce arıtılması kaçınılmaz hale gelmiştir. Bu endüstride yıllık olarak yaklaşık 210 milyon ton pamuk renklendirilirken, yaklaşık 120.000 ton reaktif boya pigmenti kullanılmakta ve bu boyaların %10-15'lik kısmı atık sulara karışmaktadır (Robinson vd., 2001).

Tekstil boyaları atık suları, suyun saydamlığını ve estetik özelliklerini düşük konsantrasyonlarda bile etkileyebilmektedir. Ayrıca güneş ışığının suya girmesini önleyerek, sudaki organizmaların büyümesini engellerler ve fotosentezi önleyebilirler. Boya atık suları ayrıca insanlarda solunum problemleri, merkezi sinir sistemi bozuklukları, davranışsal problemler ve alerjik reaksiyonlara neden olabilirler.

Bu nedenle, boyaların atık sularından tamamen giderimi için alternatif arıtım yöntemlerine ihtiyaç vardır. Tekstil boyası atık sularının arıtılması için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Biyolojik arıtma ekolojik bir yöntem olmakla birlikte, boyaların karmaşık kimyasal yapıları nedeniyle genellikle tatmin edici sonuçlar vermezler. Fiziksel ve kimyasal yöntemler etkili olsa da arıtma işlemi sırasında oluşan çamur ilave maliyet getirir ve kullanılan kimyasallar ikincil kirlenmeye neden olabilir.

Son yıllarda, tekstil boyalarının atık sularının arıtılması için fotokatalitik reaksiyonlar kullanılmaktadır. Fotokatalitik sistem, bir katalizör ve bir ultraviyole ışık kaynağından oluşur. Bu yöntem, hidroksil radikallerinin üretimine dayanan hızlı, seçici olmayan ve etkili bir yöntemdir. Bu süreçte, organik maddeler  $H_2O$ ,  $CO_2$  ve diğer zehirli olmayan inorganik bileşiklere dönüştürülür ve ikincil kirlilik yaratmaz (Sarıoğlu Cebeci ve Selçuk, 2020).

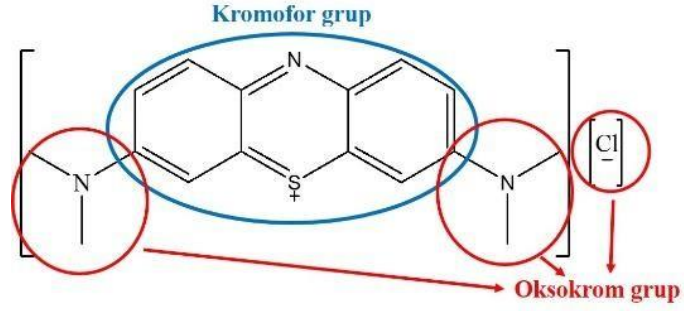
### 1.1.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boya Türleri

Boyar madde, cisimlerin (kumaş, elyaf, deri vb.) kendilerini renkli hale getirmede kullanılan maddelerdir. Bu maddeler, genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanır. Boyama işlemi, boyar maddenin cisimle birleşmesiyle gerçekleşir ve sonuçta cismin yüzeyi yapı bakımından değiştirilir.

Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyar madde olarak sınıflandırılmaz. Boyar maddeler, sadece renk vermekle kalmaz, aynı zamanda dayanıklılık, ışık haslığı, yıkama ve terlemeye karşı direnç gibi özellikler de sağlayabilirler. Bütün boyar maddeler organik bileşiklerdir ve bu bileşiklerin yapısında farklı elementler ve gruplar yer alır.

Boyama işlemi sırasında, boyanacak cisimler öncelikle boyayı iyi absorbe etmeleri için bir temizleme ön işlemine tabi tutulur. Ardından cisimler, boyarmadde ile bir tank içinde sürekli olarak temas ettirilerek boyama gerçekleştirilir. Bu süreçte, boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşir. Boyama işlemi tersinir değildir, bu nedenle yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz duruma geri dönülemez.

Boyar maddeler, uygulandığı yüzeye tutunabilen ve ışığı soğurup belli dalga boyları aralığını yansıtabilen, farklı kimyasal yapıya sahip maddelerdir. Boyar maddeler yapısında hem kromofor hem de oksokrom grubu bulunan çift bağ içeren maddelerdir. Kromofor gruplar, boya molekülü içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlara denir. Azo ( $-N=N-$ ), karbonil ( $-C=O$ ), metil ( $-CH=$ ) ve nitro ( $-NO_2$ ) grupları kromofor gruplar olarak adlandırılırlar. Bu kromofor grupları içeren aromatik halkalı bileşiklere ise kromojen adı verilir. Genellikle bu grupların renkleri soluk olduğundan dolayı boyarmaddelerin yapısına kromofor grubun çevresinde bulunan ve boyarmaddenin rengini ve bazı özelliklerinin etkileyen ikincil gruplar eklenir. Amin ( $-NH_3$ ), karboksil ( $-COOH$ ), sülfonat ( $-SO_3H$ ) ve hidroksil ( $-OH$ ) grupları en önemli oksokromlar olarak bilinmektedir. Şekil 2.1’de metilen mavisi (MM) boyasının kromofor ve oksokrom grupları gösterilmiştir.



Şekil 1.1. MM boyasının kimyasal yapısı (Hegyesi vd., 2017).

Endüstriyel boyar maddelerin birçok şekilde sınıflandırılması mümkündür. Genellikle boyar maddeler karakteristik özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır (Başer ve İnancı 1990).

Boyama özelliklerine göre:

- Direkt boyar maddeler: Suda çözünen ve sulu çözeltisi kumaş ile doğrudan temas ettirilen boyar maddelerdir
- Küp boyar maddeler: Küp boyar maddeleri ile selülozik liflerin boyanması suda direkt çözünmediklerinden dört basamakta gerçekleşmektedir. Bunlar, Küpleme, Yükseltgenme, Boyama ve Oksidasyon.
- Kükürt boyar maddeler: Yapılarında kükürt atomları bulunan ve sodyum sülfürlü çözeltide boyama yapan boyar madde sınıfıdır. Koyu renklerde tercih edilirler.
- Azoik boyar maddeler: Moleküler yapısında (-N=N-) azo grubu bulunan sentetik boyar madde sınıfıdır.
- Reaktif boyar maddeler: Uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyarmadde sınıfıdır.
- Asit boyar maddeler: Poliamid lifleri asidik ortamda boyadığı için bu adı almış boyar maddelerdir. Suda çözünen anyonik boyar maddelerdir.
- Bazik boyar maddeler: Yapılarında çözünür grubu bulunmayan organik bazlardır. Bu hâllerile ancak gıda boyasında kullanılabilir. Tekstilde kullanılabilmesi için baz tuzu formunda olmaları gerekir. Baz tuzları suda çözünebilir maddelerdir.

Çözünürlüklerine göre:

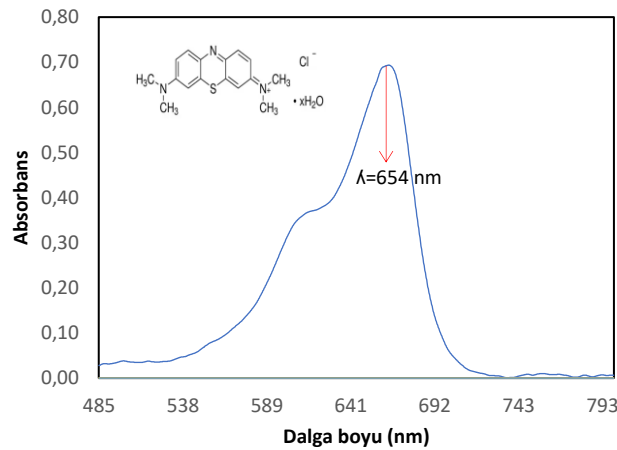
- Suda çözünen boyarmaddeler (Anyonik, katyonik ve noniyonik)
- Suda çözünmeyen boyarmaddeler

## 1.2. Metilen Mavisi

Boyar maddeler, renklerini 400-700 nm arasındaki görünür ışığı absorbe edebilmelerinden dolayı alırlar. Bu absorbe edilen enerjinin miktarı, dalga boyu ile ters orantılıdır. Moleküldeki bağ tipine bağlı olarak, enerjisi en düşük olan  $\pi$  bağlarının sayısı arttıkça, molekülün enerjisi azalır ve absorpsiyon sinyali görünür alana daha çok kayma gösterir. Bu özellikler, boyar maddelerin spektrofotometrik yöntemlerle tayin edilebilmesini ve sensör olarak kullanılabilmesini sağlar.

MM, tiyazin boyar madde sınıfındaki açık yeşil-parlak mavi renkli, kromofor ve oksokrom özellikli fenotiyazinden türeyen organik bir moleküldür. (Yenil ve Yemiş, 2018).

MM, sulu çözeltiden organik kirleticilerin giderilmesinde birçok araştırmada model bileşik olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında özellikle mikrobiyolojik testlerde, sitoloji ve histoloji çalışmalarında kullanılmaktadır.



Şekil 1.2. 10  $\mu$ M MM boyasının UV-vis absorpsiyon spektrumu ve kimyasal yapısı

## 1.3. Fotokataliz

Fotokatalizör, bir ışık enerjisi ile uyarıldığında kimyasal reaksiyonları hızlandıran ve bu reaksiyonlarda kendisi tükenmeyen bir madde veya malzemedir. Fotokatalizörler, ışığın etkisiyle aktif hale geçerek yüzeylerinde kuvvetli oksidasyon veya indirgenme reaksiyonları oluştururlar. Bu reaksiyonlar sonucunda, fotokatalizör ortamda bulunan organik kirlilikleri karbondioksit, su ve mineral tuzlarına parçalayarak zararsız hale getirirler (Chen vd. 2010). Fotokatalizörler genellikle yarıiletken malzemelerden oluşur ve çoğunlukla metal oksitler veya sülfürler kullanılır. Bu

malzemeler, güneş ışığı veya ultraviyole ışınlar gibi uygun dalga boylarında enerji olarak elektron ve boşluk çiftleri oluştururlar. Oluşan bu yüksek enerjili elektronlar ve boşluklar, fotokatalizör yüzeyinde kimyasal reaksiyonlara yol açar (Carp, Huisman, ve Reller 2004).

Bir yarı iletkenin iyi bir fotokatalizör olabilmesi için aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekmektedir (Chen vd. 2010);

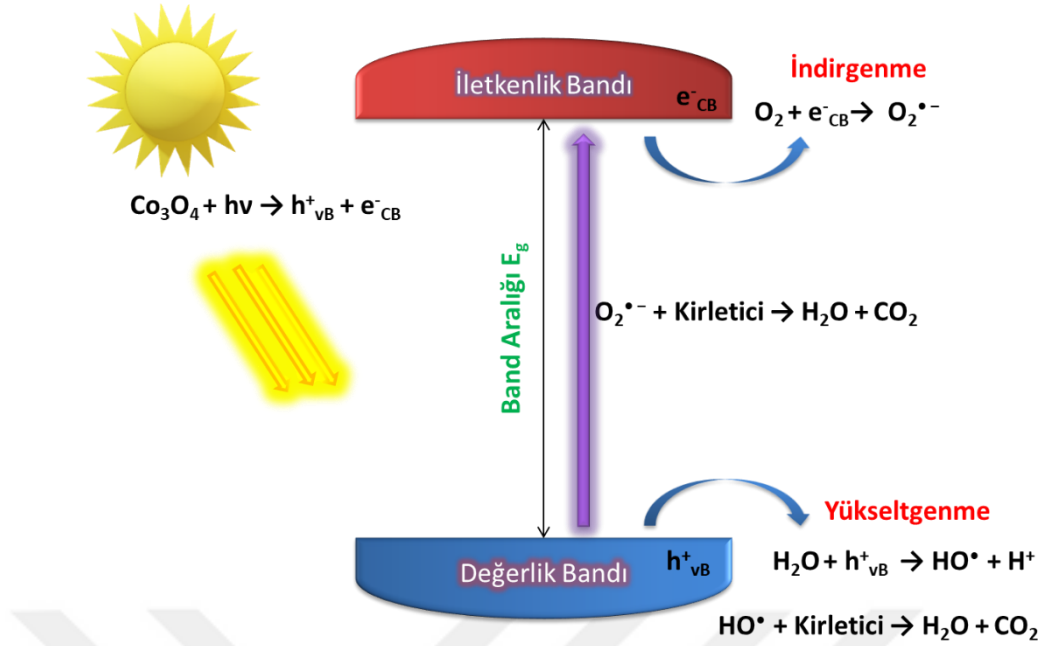
- Uygun enerji seviyeleri: Fotokataliz için kullanılan yarı iletken malzemenin, güneş ışığı veya diğer uygun dalga boylarında enerjiyi absorbe edebilmesi için uygun enerji seviyelerine sahip olması önemlidir. Bu enerji seviyeleri, malzemenin elektronları ve boşlukları uygun dalga boylarında uyandırabilmesini sağlar.
- Geniş absorpsiyon aralığı: İyi bir fotokatalizör, geniş bir enerji aralığına sahip olmalıdır. Bu, yarı iletkenin daha fazla dalga boyunu absorbe edebilmesi ve daha geniş bir ışık spektrumunda etkin olabilmesi anlamına gelir. Genellikle, absorpsiyon aralığına sahip yarı iletken malzemeler daha iyi fotokatalitik aktivite gösterir.
- Yüksek yüzey alanı: Fotokatalizör malzemesinin yüksek bir yüzey alanına sahip olması, daha fazla aktif yüzeyin oluşmasına ve reaksiyonlara daha fazla katılım sağlamasına yardımcı olur. Yüksek yüzey alanı, fotokatalizörün reaksiyonlara daha etkin bir şekilde katılabilmesini ve daha yüksek verimlilikle çalışabilmesini sağlar.
- Kimyasal ve termal stabilite: Fotokatalizör malzemesi, uzun süreli kullanım ve çeşitli koşullar altında kimyasal ve termal stabiliteye sahip olmalıdır. Bu, fotokatalizörün etkinliğini ve dayanıklılığını korumasını sağlar.
- Uygun maliyet: Fotokatalizör malzemesi, uzun süreli kullanım, bulunabilirlik kolaylığı, uygulanması ve sentezlenmesi kolay ve düşük maliyet özelliklerine sahip olmalıdır.

Işıklı uyarım sonucu oluşan elektronların yarıiletken üzerinden adsorplanan taneciğe geçmesi, yarıiletkenin bant enerji potansiyeline ve adsorplanan taneciğin redoks potansiyeline bağlıdır. Adsorplanan taneciğin indirgenebilmesi için yarıiletkenin iletkenlik bandının, bu taneciğin indirgenme potansiyeline göre daha negatif olması gerekmektedir. Diğer taraftan ise yarıiletkenin değerlik bant potansiyelinin adsorplanan

taneciğın yükseltgenme potansiyeline göre daha pozitif olması gerekir (Tanigawa, Takashima, ve Irie 2017).

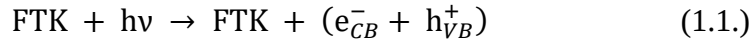
Fotokatalitik reaksiyonlar homojen ve heterojen olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Homojen fotokataliz, fotokatalizörün aynı fazda bulunduğu ve reaksiyona katıldığı bir süreçtir. Bu reaksiyonlarda, fotokatalizör ışıqla uyarılır ve reaksiyona giren moleküllerle birleşerek ara ürünler oluşturur. Homojen fotokataliz de reaksiyon hızı fotokatalizörün konsantrasyonuna bağlıdır. Bu nedenle, fotokatalizör konsantrasyonunun artırılması, reaksiyon hızını artırır. Bununla birlikte, homojen fotokataliz, yüksek katalizör konsantrasyonları gerektirdiği için, reaksiyon ortamının kimyasal doğasını değiştirme eğilimindedir. Heterojen fotokataliz, fotokatalizörün bir yarıiletken yüzeyinde adsorbe olduğu bir süreçtir. Bu reaksiyonlarda, ışıqla uyarılan fotokatalizör yarıiletken yüzeyine bağlanır ve elektronların ve boşlukların üretilmesine neden olur. Bu elektronlar, yarıiletken yüzeyindeki adsorbe edilmiş moleküllerle reaksiyona girer ve ara ürünler oluşturur. Heterojen fotokatalizde fotokatalizör konsantrasyonu reaksiyon hızını etkilemez, ancak fotokatalizörün yüzey alanı, reaksiyon hızını artırmak için optimize edilebilir.

Heterojen fotokataliz, yüksek reaksiyon verimliliği ve seçiciliği sağlayan avantajlara sahiptir. Ayrıca, heterojen fotokataliz, fotokatalizör konsantrasyonunun düşük olması ve tekrar kullanıma olanak sağlaması nedeniyle, homojen fotokatalize göre daha çevre dostu ve ekonomiktir. Bununla birlikte, heterojen fotokataliz, fotokatalizörün yüzeyine adsorbe olan moleküllerin spesifik seçiciliği ile sınırlıdır (Xiong & Tang, 2021).



**Şekil 1.3.** Fotokataliz işleminin şematik gösterimi

Fotokatalizör (FTK) kendisinin bant boşluğu enerji değerinden daha yüksek veya ona eşit enerjideki bir ışık ile etkileştiğinde valans bandındaki bir elektron arkasında pozitif bir boşluk ( $h^+$ ) bırakarak iletkenlik bandına geçmektedir. Bu uyarılma ile FTK taneciğinde çok kısa bir sürede  $e^-/h^+$  çiftinin oluşmasına neden olmaktadır.



$e^-_{CB}$ : iletkenlik bandındaki elektron

$h^+_{VB}$ : valans bandındaki pozitif boşluk

Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletkenlik bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedir.

Işınlama altında fotokatalizörde meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir.  $HO^-$  iyonları ve  $H_2O$  molekülleri, FTK yüzeyine en çok adsorplanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda  $HO^-$  ve  $H_2O$  gruplarının FTK valans bandı boşlukları ile  $HO^{\bullet}$  radikali oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür.

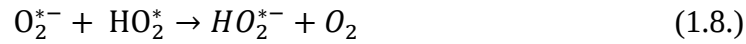
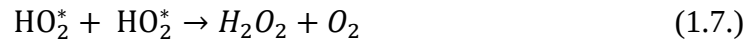
FTK de  $HO^{\bullet}$  radikali oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

1. Valans bandı boşluklarının adsorplanan  $H_2O$  ya da  $HO^-$  grupları ile reaksiyonu yoluyla;

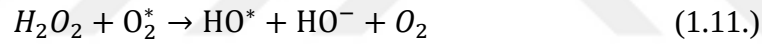




2.  $O_2^{\bullet -}$  'den  $H_2O_2$  oluşumu yoluyla; yüzeye adsorplanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süper oksit iyonu ( $O_2^{\bullet -}$ ) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda  $O_2^{\bullet -}$  ile  $H^+$  reaksiyondan perhidroksil radikali ( $HO_2^{\bullet}$ ) oluşur.  $HO_2^{\bullet}$  radikali sonra  $H_2O_2$  oluşturur.



$H_2O_2$ 'in herhangi bir reaksiyon ile parçalanması  $HO^{\bullet}$  meydana getirmektedir.  $H_2O_2$ ,  $e^-/h^+$  çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve  $HO^{\bullet}$  meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. FTK partikül yüzeyinde meydana gelen heterojen  $H_2O_2$  fotolizi daha verimlidir ve homojen  $H_2O_2$  fotolizinin gözlenmediği farklı dalga boylarında meydana gelir.



Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda  $e^-/h^+$  çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir.  $e^-/h^+$  çiftlerinin birleşmesi sonunda fotokatalitik verim azalmaktadır.

### Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler

Fotokatalitik aktivite, fotokatalitik reaksiyonun bağıl veya kesin hızı olarak tanımlanmaktadır. Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi şu faktörlere bağlıdır.

- **Yüzey alanının ve partikül boyutunun etkisi:** Fotokatalitik olarak herhangi bir kirliliğin katalizör yüzeyinde parçalanarak uzaklaştırılması katalizör yüzeyinde gerçekleştiği için, katalitik aktivite doğrudan adsorpsiyonun gerçekleştiği toplam yüzey alanına ve buna bağlı olarak tanecik boyutuna önemli ölçüde bağlı olacaktır.

- **Işık şiddetinin etkisi:** Fotokataliz tepkimesinde kullanılan yarı iletkenin türüne göre, ışığın şiddeti, fotokataliz tepkime hızlarını farklı şekillerde etkileyebilmektedir.
- **Başlangıç kirlilik türü ve derişiminin etkisi:** Genellikle belli bir seviyeye kadar, kirlilik (örneğin boya) derişimindeki artışın, kirliliğin parçalanma hızını artırdığını, ancak derişimde belirli bir seviyeden sonra görülen artışın, kirliliğin parçalanma hızında önemli bir azalmaya sebep olduğu belirlenmiştir.
- **Su moleküllerinin etkisi:** Fotokataliz ortamında bulunan su molekülleri, yarı iletkenin ultraviyole ışınları ile etkileşmesinin hemen ardından, yüzeyden oksijen atomlarının ayrılması ile oluşan boşluklara, yükseltgen olarak etki yapacak olan hidroksil radikallerini oluşturmak üzere yüzeyden ayrılır. Hemen ardından yarı iletken yüzeyine adsorplanan kirlilik moleküllerinin tam bir mineralizasyona uğrayacağı parçalanma tepkimesi gerçekleşir.
- **Fotokatalizör miktarının etkisi:** Katalizör miktarının etkisini, fotokataliz tepkimesinin gerçekleştirildiği ortamlar göz önüne alınarak iki farklı şekilde değerlendirmek gerekir. Eğer fotokatalitik parçalama tepkimesi, katalizör ve kirlilik moleküllerinin bir arada bulunduğu bir süspansiyonda gerçekleştiriliyorsa, katalizör miktarı değıştikçe fotokatalitik aktivitesi de değışmektedir.
- **Adsorpsiyon etkisi:** Bir substratın bozunma hızının adsorbe edilen substrat konsantrasyonuna bağlıdır. Bu da fotokatalizin adsorpsiyonla ilgisini açıklamaktadır.
- **pH etkisi:** Farklı atık suların pH değeri farklıdır ve kirleticilerin uzaklaştırılması için fotokatalitik reaksiyonları etkilerler. Gözlemlenen eğilimler, süspansiyonun pH'ına bağlı olarak, substrat ve fotokatalizör yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimlerle açıkça ilişkilidir.
- **Anyon etkisi:** Endüstriyel atıklar, kirleticilerin yanı sıra farklı tuzlar içermektedir. Bu tuzlar genellikle fotokatalitik koşullar altında iyonize olurlar. Hem anyonlar hem de katyonlar, fotokatalitik reaksiyonlara etki edebilir. Endüstriyel atıklarda sıklıkla klorür, sülfat, karbonat ve bikarbonat gibi anyonlar bulunmaktadır. Bu anyonlar, fotokataliz süreçlerinde bozunma ürünlerinin adsorpsiyonunu etkileyebilir, hidroksil iyonlarıyla etkileşime

girerek reaksiyon hızını değiştirebilir ve aynı zamanda ışığı da absorbe edebilirler.

- **Kasyon etkisi:** Endüstriyel atıklarda çeşitli kasyonların varlığı yaygındır. Fotokatalitik reaksiyon hızı oranı üzerinde olumlu veya olumsuz bir etkiye sahip olabilirler.
- **Sıcaklık etkisi:** Genel olarak, sıcaklıktaki artış, yük taşıyıcıların rekombinasyonunu ve adsorbe edilen reaktant türlerinin desorpsiyon sürecini artırır, bu da fotokatalitik aktivitenin azalmasına neden olur. Bu, görünen birinci derece hız sabiti  $K_{app}$ 'nin  $\exp(-1/T)$  ile doğrusal olarak artması gereken Arrhenius denklemi ile uyumludur.
- **Yüzey alanı ve tanecik boyutu etkisi:** Fotokatalitik çalışmalarda, kirlilik maddelerinin parçalanması ve uzaklaştırılması katalizör yüzeyinde gerçekleşir. Bu nedenle, katalitik aktivite, adsorpsiyonun gerçekleştiği toplam yüzey alanı ve buna bağlı olarak tanecik boyutuna önemli ölçüde bağlı olacaktır.
- **Katalizörün tekrar kullanımı etkisi:** Fotokatalizörün tekrar kullanımı sırasında aktivitede bir azalma gözlenebilir. Bu azalma, fotokatalizör yüzeyindeki aktif sitelerin kaybı, kirlilik birikimi veya fotokatalizörün kimyasal ve fiziksel özelliklerinde değişiklikler gibi faktörlere bağlı olabilir.

Yarı iletken malzemelerin fotokatalitik etkinliklerinde kristal yapısı, tanecik büyüklüğü, gibi yapısal özelliklerin yanı sıra diğer metaller veya metal iyonları gibi safsızlıklar ve katkılayıcıların da etkisi çok önemlidir. Metal oksit yarı iletken malzemeler üzerinde çok ince tanecikler halinde yayılmış  $Au^{3+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Nb^{3+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Pt^{4+}$ , ve  $Pd^{2+}$  vb. gibi metal iyonları, elektron-boşluk kapanları olarak davranır ve yük çiftlerinin tekrar birleşme olasılığını azaltarak fotokatalitik aktivitenin artırılmasında önemli rol oynarlar. Ancak metal dopantların yarı iletken malzeme üzerinde yeterince küçük tanecikler halinde yayılmaması durumunda ise mükemmel tutuklanma merkezleri haline gelerek fotokatalitik etkinliğin tamamen ortadan kalkmasına neden olabilirler. Bu nedenle, kullanılacak metal ve metal iyonlarının yarı iletken üzerinde çok iyi yayılması gerekmektedir.

Elektron-hol çiftlerinin yeniden birleşmelerinin fotokataliz açısından dezavantajı olsa da fotokataliz tepkimesi yeniden birleşmeyen elektron-hol çiftleri ile su, oksijen ve organik maddeler arasında olmaktadır. Bu nedenle son yıllarda elektron/hol çiftlerinin

yeniden birleşmesini engelleyecek nanokompozitlerin üretilmesi konusundaki çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Böylece elektron/hol çiftlerinin yaşam süresi uzatılarak reaktif oksitleyici türlerin oluşumu ve fotokatalitik etkinliğin artırılması sağlanabilmektedir.

Herhangi bir fotokatalitik tepkimenin meydana gelmesi için dış yüzeye ulaşan elektron ve boşluk ( $e^-/h^+$ ) çiftlerinin tekrar birleşme tepkimesi ile etkisiz hale gelmemesi için tanecik yüzeyine yeterli miktarda su ( $H_2O$ ) ve oksijen ( $O_2$ ) molekülünün transferi ve böylece tanecik tarafından soğurulan foton miktarına yakın bir yüzey derişimine sahip olması beklenmelidir. Çünkü yük taşıyıcıların tanecik dış yüzeyinde soğurulmuş halde bulunan  $OH^-$ ,  $H_2O$  ve  $O_2$  tarafından tutuklanması ve serbest radikallere çevrilmesi tamamen tanecik dış yüzeyinde bulunan su ve oksijen derişimine bağlıdır.

Bu derişimin artırılabilmesi ya da daha fazla yüzey derişimine ulaşılabilmesi için aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

- Daha yüksek yüzey alanına sahip, dolayısı ile gözenekli katalizör taneciklerinin sentezlenmesi.
- Yüzeydeki kristal düzensizliklerinin artırılması, yüzeyde daha asidik merkezlerin yaratılması ve daha yüksek  $OH^-$  derişimi sağlanması: Bu amaçla yüksek yüzey enerjisine sahip nanopartiküller ya da mikro/mezo gözenekli yapıya sahip yarı iletkenler sentezlenebilir.
- Pd, Pt, Au, Ag, Fe gibi metalik katalizörlerle katkılanmış yüzeylerde ( $H_2O$ ) ve  $O_2$  için soğurma ve yayılma merkezleri oluşturmak.
- İletken polimerler ve bu polimerlerin çeşitli yarı iletken veya sülfürlerle oluşturdukları kompozitlerinin kullanılması: Polianilin, politiyofen, polipirol gibi polimerler fotokataliz çalışmalarında sıkça kullanılmıştır. Aynı zamanda bu polimerlerin  $TiO_2$ ,  $ZnO$  ve  $NiO$  gibi metal oksitlerle kompozitleri oluşturulup fotokatalitik performansları arttırılmak istenmiştir.

Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır. Bunlardan anataz formdaki  $TiO_2$  organik boyaların bozunması için fotokatalizör olarak en fazla kullanılan yarı iletkendir. Ancak bir katalizör olarak  $TiO_2$  kullanımının önemli sorunlarından biri ışık etkisiyle oluşan elektron-hol çiftlerinin hızlı yeniden birleşmesinden kaynaklanan düşük foto-kuantum verimliliğidir. Ayrıca,  $TiO_2$ , geniş bant aralığı (anataz formu için 3,20 eV, rutil formu için 3,00 eV) nedeniyle görünür ışık

altında etkin olmadığı için, büyük bir potansiyel olan doğal güneş ışığının kullanılması mümkün olmamaktadır.  $\text{TiO}_2$ 'in bu dezavantajını bertaraf etmek için çeşitli teknikler denenmiş ve denenmektedir.

Bu teknikler organik maddeler ve yarıiletken kaplamadan geçerek metal katkılama ve metal olmayanlarla karşı katkılama yüzey modifikasyonlarını içermektedir. Geçiş metali iyonlarının (Cr, Cu, Fe, Mn, Zn, V, Ag, W iyonları) katkılanması elektron-hol çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltır. Ayrıca görünür ışığın kullanımına imkân sağlar. Böylece modifiye  $\text{TiO}_2$  üzerinde fotokataliz görünür ışık kullanılarak sağlanabilir.

Kuantum mekaniği prensiplerine göre bir atomda elektronların bulunabileceği belirli enerji düzeyleri vardır. Bir kristali oluşturmak üzere aynı cins pek çok sayıda atom bir araya geldiğinde ise, elektronik açıdan birbirlerine etki ederek katı maddenin elektronik enerji düzeylerinin atomdakinden farklı olmasına neden olurlar. Katıların bu farklı elektronik yapısını aydınlatmak üzere geliştirilen teorilerden birisi, fotokatalizörlerin etki mekanizmalarını başarılı bir şekilde açıklayan bant teorisidir.

Kuantum kuramına göre atomlar ancak belirli potansiyel enerji düzeylerinde bulunabilirler. Bir atomun potansiyel enerjisi, elektron konfigürasyonuna ve dış elektronlarının belirli enerji düzeyleri arasındaki geçişlerine bağlıdır. Bu geçişler sırasında absorplanan veya yayılan ışımının enerjisi, atomun potansiyel enerjisindeki değişim ile orantılıdır.  $\Delta E = h\nu$  eşitliği ile verilir ( $h$  Plank sabiti ( $6,63 \times 10^{-34}$ ),  $\nu$  frekans)

Atomik spektrum sadece elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişlerini içerir. En düşük enerji düzeyindeki, yani temel düzeydeki bir atomun ışık absorplayarak yüksek enerjili uyarılmış düzeylere ulaşmasına ait geçişler, söz konusu atomun absorpsiyon spektrumunu oluşturur.

Moleküller de atomlarda olduğu gibi, uygun enerjideki fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları absorplayarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış moleküller, bu kararsız durumdan fazla enerjilerini yayarak kurtulurlar ve böylece moleküler emisyon olayı gözlenir. Bir molekülün elektronlarının yüksek enerjili düzeylere uyarılması sırasında absorplanan veya uyarılmış bir molekülün temel düzeye dönüşünde yayılan ışımaya enerjileri 200-600 kJ/mol civarındadır. Bu nedenle, moleküllerin elektronik spektrumları, atomlarıinki gibi, elektromanyetik spektrumun ultraviyole veya görünür bölgelerinde gözlenir. Moleküler spektrum, elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki

geçişleri de içerir. Bu nedenle moleküllerin spektrumları atom spektrumlarına oranla daha karmaşıktır.

Moleküllerin ışıma ile etkileşmesini incelerken moleküllerdeki elektronların çeşitli enerji düzeylerindeki hareketlerine ek olarak moleküllerdeki atomların titreşim hareketlerini ve molekülün çeşitli eksenler etrafındaki dönme hareketlerini de düşünmek gereklidir. Moleküllerdeki elektronik enerji düzeyleri gibi, titreşim ve dönme enerji düzeyleri de ancak belirli değerlerde olabilir, yani kuantlaşmıştır ve her bir enerji türü, değişik kuantum sayıları ile belirlenir. Molekülün toplam enerjisi,

$$E_T = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönme}} \text{ eşitliği ile belirlenir.}$$

Foto-kuantum verimini arttırmak için farklı yöntemler geliştirilmiştir.

**Boya duyarlılaştırma:** Fotokatalitik ve fotovoltaik sistemlerde görünür ışığın kullanımı için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Görünür ışık altında, uyarılmış elektronlar boyalardan yarı iletkenlerin iletken bantlarına aktarılır. Bazı boyalar yarı iletkenlerin olmadığı durumlarda görünür ışığı absorplayarak elektron üretme özelliğine de sahiptir. Bununla birlikte, yarı iletken yük ayırıcılarının yokluğunda, bu boyaların fotokatalitik aktiviteleri çok düşüktür. Görünür ışık absorpsiyonu ve  $\text{TiO}_2$  'in iletkenlik bandına elektron transferi genellikle üstün bir fotokatalitik aktivite ile sonuçlanmaktadır. Boyanın kendisinin bozulması, yarı iletkenlerin boya duyarlılaştırılmasındaki önemli sorunlardan biridir. Bu sorunu ortadan kaldırmak için genellikle kurban ajanlar veya EDTA ve  $\text{I}^-/\text{I}_2$  çifti gibi redoks sistemleri kullanılarak boya rejenerasyonun yapılması yöntemi kullanılmaktadır. Daha yüksek fotokatalitik verimlilik elde etmek için optimum koşullar yarı iletkenlere hızlı elektron transferi ve yavaş rekombinasyondur.

**Yarıiletkenler ile Heterobağlantı:** Farklı bant aralığı değerlerine sahip yarı iletkenlerin birleştirilmesi, görünür ışığı etkin bir şekilde kullanmak ve fotokatalitik aktiviteyi arttırmak için uygulanabilen başka bir yöntemdir. Bağlama için gerekli koşul, yarı iletkenlerden en az birinin iletkenlik bant seviyesinin, diğerine kıyasla daha negatif bir değere sahip olması gerektiğidir. Yarı iletken heterobağlantılarda, fotoüretilmiş elektronlar, bir yarı iletkenin iletken bandından diğerinin iletkenlik bandına etkili bir şekilde aktarılabilir. Elektron enjeksiyonu her zaman daha negatif iletim bandından daha az negatif olana doğru gerçekleşir.  $\text{TiO}_2$  'nin başka bir yarı iletkenle heterobağlantı yapılması aynı zamanda elektron/boşluk rekombinasyon hızını düşürmektedir.

**Anyon Doplama:** Bir yarı iletkende görünür ışık fotokatalitik aktivitesini arttırmak için anyon katkısı, son zamanlarda ilgi gören bir yöntemdir. Çeşitli anyonlar

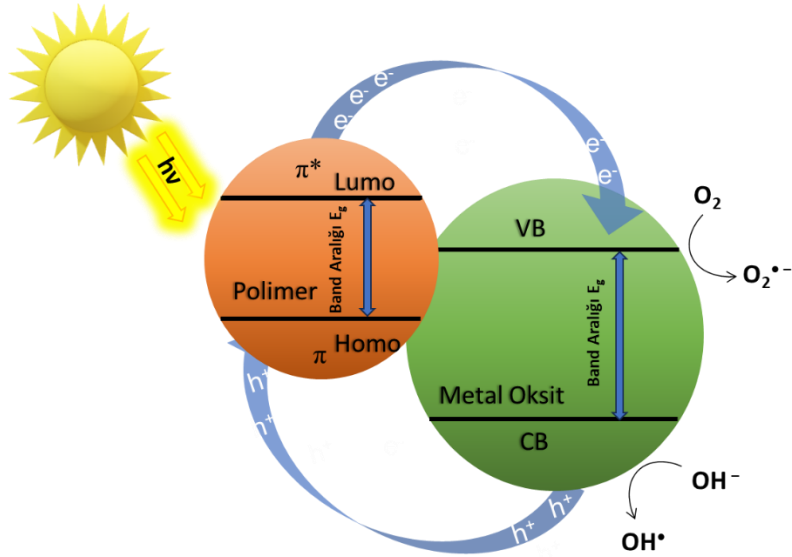
(N, F, C, S, vb.) ile katkılanmış  $\text{TiO}_2$  için görünür ışık absorpsiyonunun arttığı gözlenmiştir. Anyon doplamada  $\text{TiO}_2$  kafes içindeki oksijen atomları katkılama yapılan anyon ile yer değiştirmektedir. Böylece, bir dolu enerji düzeyi  $\text{TiO}_2$  değerlik bandının üzerine yerleşir ve  $\text{TiO}_2$  bant enerjisi azaltılmış olur. Metal olmayan dopantların, rekombinasyon merkezlerinin daha az oluşumu nedeniyle, metal iyonlarının çoğu ile katkılamaya göre daha verimli olduğu bulunmuştur. Ayrıca anyon doplamada fotokararlılık metal doplamaya göre daha iyidir.

**Geçiş Metali İyonları ile Doplama:** Çeşitli geçiş metali doplaması yapılarak  $\text{TiO}_2$  'in görünür ışık fotokatalitik aktivitesinin artırılması ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar dopingin artan görünür ışık absorpsiyonuna yol açtığını kanıtlamıştır. Geçiş metal doplaması ile safsızlık enerji seviyeleri bant boşluğu aralığında oluşur ve görünür ışık absorpsiyonu artırılmış olur. Fotokatalitik aktivitenin  $\text{TiO}_2$  ve geçiş metal iyonları arasındaki elektron transferi ile de artırıldığı belirlenmiştir. Genel olarak, metal iyonlar kristal kafesteki titanyum atomlarının yerini alabilir ve böylece  $\text{TiO}_2$  'in iletken bandının altında boş bir enerji durumu oluşturabilir, böylece bant boşluğu enerjisini düşürerek fotokatalitik aktiviteyi görünür bölgeye kaydırırlar. Her ne kadar  $\text{TiO}_2$  'nin metal katkılamasının fotokatalitik performansını arttırmada etkili olduğu kanıtlanmış olsa da foto korozyon problemlerinden dolayı kararlılığın düşmesine neden olduğu belirlenmiştir ve bu nedenle sınırlı uygulama alanı bulabilmiştir.

**Soy Metaller ile Doplama:**  $\text{TiO}_2$  fotokatalizörünün Au, Ag, Pt, Pd ve Rh soy metaller ile doplanması ile  $\text{TiO}_2$  'in görünür ışık altındaki fotokatalitik performansını önemli miktarda arttırdığı belirlenmiştir (Low vd., 2017). Bu soy metallerin fermi seviyeleri,  $\text{TiO}_2$  'den daha düşüktür; bu durum, fotoüretilmiş elektronların,  $\text{TiO}_2$  iletkenlik bandından metal partiküllere etkin bir şekilde transferini sağlar. Bu metal nanopartiküllerin  $\text{TiO}_2$  'e doplanması ile,  $\text{TiO}_2$  ve metal nanopartikülleri arasındaki arayüzde Schottky bariyeri oluşabilir. Böylece, fotoüretilmiş elektronlar Schottky bariyeri üzerinden hızlı bir şekilde  $\text{TiO}_2$  'den metal nanopartiküllerine fermi seviyeleri eşit olana kadar geçiş yaparlar. Bu arada, fotoüretilmiş edilmiş boşluklar da  $\text{TiO}_2$  üzerinde kalırlar. Böylece hem fotoüretilmiş elektronlar hem de fotoüretilmiş holler fotokatalitik reaksiyonlara etkin bir şekilde katılmış olurlar. Bu elektron yakalama işlemi, aynı zamanda elektron/boşluk çiftinin rekombinasyon hızını önemli ölçüde yavaşlatır ve fotokatalitik etkinliğin artmasına neden olur. Ayrıca, metalin iş fonksiyonu da metal ve  $\text{TiO}_2$  arasındaki arayüz boyunca elektron/boşluk çiftinin ayrılma

etkinliğinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Özellikle, metalin elektronu kabul etme kabiliyeti metalin iş fonksiyonu ile artar bu da elektron/boşluk çifti ayrılmasındaki etkinliği arttırır. Pt bu elementler içerisinde en yüksek iş fonksiyonuna sahip olan metaldir ve  $\text{TiO}_2$ 'in fotokatalitik performansını arttırmak için en çok kullanılanıdır.

**Polimer Kompozitler:** Yarıiletken partiküllerin kullanıldığı fotokatalitik prosesler, iki doğal kaynak olan güneş ve suyun kullanılması ile güneş enerjisinin depolanabilir, temiz ve yenilenebilir  $\text{H}_2$  yakıtlara dönüştürülmesi için fotosentezi taklit etmenin en basit yollarından biridir. Son yıllarda, polimer nanoyapıları doplama kolaylığı ve enerji dönüşümü açısından büyük ilgi çekmektedir. Konjüge polimerlerin kullanılması ile suyun fotokatalitik ayrıştırılması ile ilgili öncülük eden çalışma 1985 yılında Yanagida ve çalışma grubu tarafından yayınlanmıştır. Ancak konjüge polimerler UV ışınları altında aktif olmaları ve görünür bölgedeki kuantum verimlerinin düşük olması nedeniyle çok yaygın kullanılamamıştır. Buna rağmen, Yanagida'nın çalışması kimyasal bileşim, elektronik yapı ve morfolojik özellikleri ayarlanabilen yani iletken konjüge polimerlerin fotokatalizör olarak kullanılmasını inceleyen çalışmaların ilgi çekmesini sağlamıştır ve görünür ışık altında aktifleşebilen fotokatalitik polimerler ile ilgili çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. 2009'dan bu yana, görünür ışık kullanılarak fotokatalitik  $\text{H}_2$  üretimi ve organik kirliliklerin giderimi için birçok yeni konjüge polimer üretilmiştir. Yapıları ve özellikleri moleküler seviyede sistematik olarak ayarlanması zor olan inorganik fotokatalizörler ile karşılaştırıldığında, organik konjüge polimerlerin fizikokimyasal özellikleri kolayca ayarlanabilir. Konjüge polimerler, avantajları (kolay bulunabilme, kimyasal çok işlevlilik, ayarlanabilir özellikler) nedeniyle malzeme bilimindeki araştırmacıların ilgisini çekmiştir ve fotokatalitik uygulamalar için daha verimli organik konjüge fotokatalizörlerin daha da geliştirilmesi öngörülmektedir. Genel olarak, konjüge poröz polimerler, moleküler yapıların güçlü kovalent bağlar ile doğrudan polimerleştirilmesiyle üretilir ve bu nedenle, birçok inorganik malzeme ile karşılaştırıldığında, üretim kolaylığı ve mükemmel kimyasal/termal kararlılık sunar. Ayrıca, bu polimerlerin gözenek boyutları ve morfolojileri, monomer büyüklüğü/şekli ile ve silika/metal oksit nanoparçacıkları gibi çeşitli malzemelerin kullanılması ile kontrol edilebilir. Konjüge poröz polimerlerin geniş yüzey alanları ve ayarlanabilir gözenek özellikleri, ışık enerjisini, delokalize omurga yapıları boyunca absorplama ve aktarma yetenekleri ile (Şekil 1.4.) alıcı bir malzemeye transfer ederek enerji aktarımı yaparlar. Bu da organik polimerlerin heterojen fotokataliz alanında kullanımları için önemli avantajlar sağlar.



**Şekil 1.4.** Polimerde ışının enerji transferinin şematik gösterimi, Polimer/nanopartikül hibrit fotokatalizöründe fotokataliz mekanizması

Özellikle iletken polimerler düşük bant aralığına sahip olmaları, düşük enerji ile aktifleşen alternatif bir fotokatalizör olma fikrini doğurmuştur. İletken polimerlerde en yüksek dolu orbital (HOMO) ile en düşük boş orbital (LUMO) arasındaki bant boşluğu düşük olduğundan görünür ışık ve bazı polimerlerde yakın IR ışınları enerjisiyle HOMO'daki elektron, LUMO'ya taşınır. Böylelikle metal oksitlerde olduğu gibi kuvvetli yükseltgen özellik gösterir. Fakat birçok polimerde LUMO'ya taşınan elektronlar hemen HOMO'ya geri döndüğünden kararsız bir fotokatalitik özellik gösterir. Bu nedenle iletken polimerler çeşitli metal iyon, metal oksit veya sülfürlerle kompoziti oluşturularak daha kararlı fotokatalizörler elde edilmiştir. Yukarıdaki şekilde örnek bir polimer/metal oksit nanokompozitinin mekanizması gözükmemektedir. HOMO'da bulunan elektronlar LUMO'ya buradan da metal oksitin iletim bandına taşınmaktadır. Böylelikle metal oksitlerde değerlik bandından gelecek olan elektron LUMO'dan transfer olmuş olur ve yükseltgenme-indirgenme mekanizması yukarıda anlatıldığı gibi işler. Genellikle polimer nanokompozitlerde fotokatalitik aktivitenin artırılması sinerjik etki ve elektron hol çiftinin yeniden birleşmesinin önlenmesi gibi mekanizmalar ile açıklanmaktadır Polimer nanokompozitlerin üretimi için çeşitli teknikler geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Bunlar, doğrudan birleştirilme ve yerinde sentez olarak iki ana grupta incelenebilir.

**Doğrudan birleştirme yöntemi:** Bu yöntem, kullanım kolaylığı, nispeten düşük maliyet ve seri üretime uygun olması nedeniyle polimer nanokompozitlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmıştır. Nano malzemeler ve polimer yapılar önce ayrı ayrı hazırlanır ve sonra çözelti, emülsiyon, füzyon veya mekanik kuvvetlerle birleştirilirler. Ancak, polimerlerin nanomalzemeler ile doğrudan birleştirilmesi, polimer matrisindeki nanoparçacıkların yığın oluşturmaları, çözelti ya da eriyik içerisinde polimerin bozunması ve nanofazın polimer fazdan ayrılması gibi problemler nedeniyle çoğu sistem için sınırlı başarı sağlamıştır.

**Yerinde üretim yöntemi:** Bu yöntem, polimer nanokompozitleri üretmek için yaygın olarak kullanılır. Farklı başlangıç malzemelerine ve üretim işlemlerine göre, yerinde üretim genel olarak üç tip olarak sınıflandırılabilir.

- Metal iyonları polimer matrisinin içine, ilk olarak nanoparçacık çıkış maddesi olarak kullanılmak üzere önceden yüklenir ve bu iyonlar düzgün bir şekilde dağıtılır. Daha sonra, bu malzeme hedef nanoparçacıkları yerinde sentezlemek için  $S^{2-}$ ,  $OH^-$  veya  $Se^{2-}$  içeren sıvıya veya gaza maruz bırakılır.
- Polimeri oluşturacak monomerler ve nanomalzemeler başlangıç materyali olarak kullanılır. Genellikle, nanoparçacıklar önce monomer içerisinde dağıtılır ve daha sonra uygun katalizör ilavesi dâhil olmak üzere istenen koşullar altında karışım polimerize edilir. Bu yöntem son zamanlarda artan bir ilgi görmektedir, çünkü istenilen fiziksel özelliklere sahip nanokompozitlerin sentezlenmesine izin vermektedir. Nanoparçacıkların sıvı monomerlere doğrudan ve iyi bir şekilde dağılması, polimer matrisinde topaklanmalarını önler ve daha sonra her iki faz arasındaki arayüzey etkileşimlerinin uygun olmasını sağlar.
- Nanopartiküller ve polimerler, nanopartiküllerin çıkış maddelerini ve monomerleri uygun bir çözücü içinde bir başlatıcı ile karıştırmak suretiyle eşzamanlı olarak hazırlanabilir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu tez çalışmasında, PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitinin üretilmesi ve fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla öncelikle PDAAQ polimeri sentezlenmiş daha sonra da kompozit üretilmiştir. PDAAQ polimeri ile ilgili literatürde verilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir;

Günümüzde akıllı ve giyilebilir elektronik ürünlerindeki hızlı gelişmeler kişisel taşınabilir cihazlar için, yüksek performanslı enerji depolama cihazları için esnek elektrot malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Liu ve çalışma arkadaşları karbon bezi modifiye ederek oksitlemişlerdir. Elde edilen yükseltgenmiş karbon bez (OCC) üzerine DAAQ monomerlerini kullanarak kimyasal polimerizasyonla PDAAQ polimeri oluşturup yüksek kapasitans değerine sahip stabil ve esnek OCC@ PDAAQ kompozitini elde etmişlerdir (Liu ve Liu 2019c). Liu ve çalışma arkadaşları kimyasal oksidasyon polimerizasyonu ile DAAQ dan farklı çözelti sistemleri kullanarak PDAAQ elde etmişlerdir. DAAQ nın oligomerlerinin farklı çözünürlükleri nedeniyle farklı nano yapılarda, nano partikül, nano tüp ve nano şerit olarak PDAAQ polimerleri sentezlemişlerdir. Daha sonra bunların elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Çıkan sonuçlarda PDAAQ nın, güçlendirilmiş elektro aktivitesi, döngü kararlılığı ve genişletilmiş potansiyel penceresi ile süper kapasitörler için umut verici bir polimer olduğu anlaşılmıştır (Liu ve Liu 2019a).

Li ve çalışma arkadaşları, Süper kapasitörlerde, özellikle grafen oksit bazlı esnek elektrot malzemelerin elektrokimyasal performansı iyileştirmek için DAAQ'nun solvotermal polimerizasyon yöntemi PDAAQ üretilmişlerdir (Li, Li, ve Liu 2023). Diğer bir çalışmaların da solvotermal polimerizasyon yerine kimyasal oksidasyon polimerizasyonu yoluyla PDAA'yı grafen oksit (GO) üzerine katkılایarak kolay ve verimli bir sentez geliştirmişlerdir (Li ve Liu 2022).

Zhu ve çalışma arkadaşları, LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> – poli(1,5-diaminoantrakinon) kompozitini kimyasal oksidasyon polimerizasyon prosesiyle hazırlamış ve şarj edilebilir lityum pillerde katot olarak kullanmışlardır. Poli(1,5-diaminoantrakinon) ve elektrokimyasal sinerjistik etkinin ortaya çıkması nedeniyle, kompozit, LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> örneğine kıyasla daha iyi hız kabiliyetleri ve döngü performansları göstermiştir (Zhu vd. 2017a).

Shen ve çalışma arkadaşları, poli(1,5-diaminoantrakinon), diaminoantrakinon monomerlerinin kimyasal oksidasyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir ve Li-

depolama reaksiyonu için organik bir katot olarak araştırılmıştır. Sentezlenen PDAAQ tozu karbon fiber ile öğütülerek PDAAQ/C kompoziti elde edilmiştir (Shen vd. 2015).

Sun ve çalışma arkadaşları,  $Ce(SO_4)_2$  kullanarak uygun redoks tepkimesi ile ve kontrollü sıcaklıkla PDAAQ sentezlemişlerdir. Hazırlanan polimerler optimum durumlarda homojen olmuşlar ve mükemmel  $\pi$ -conjugated yapı elde edilmiştir. Benzersiz özellikleri, PDAAQ'nın elektrokimyasal pillerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilceğini göstermiştir (Sun vd. 2014).

Liu ve çalışma arkadaşları grafit tozu kullanarak değiştirilmiş Hummer metodu ile grafen oksit (GO) elde etmişlerdir. Daha sonra DAAQ monomerlerini ve GO ile kimyasal oksidasyon polimerizasyon metodu kullanarak PDAAQ@GO sentezlemişlerdir. Kendinden destekli esnek PDAAQ@rGO içeren film elektrotların süper kapasitörler için sonuçlarını araştırmışlardır (Liu, Wang, Du, vd. 2019).

Wang ve çalışma arkadaşları karbon nanotüplerden karboksilatlı karbon nanotüpler (cMWCNT) sentezlemişlerdir. Sentezlenen cMWCNT ile DAAQ monomerlerini kimyasal oksidasyon polimerizasyon yöntemiyle polimerleştirmişlerdir. Polimerizasyon sonucunda yüksek esnekliğe sahip, ısıya dayanıklı, mükemmel iletkenliğe sahip elektrotlar üretmişlerdir (Wang vd. 2019).

Son yıllarda sentez metotları arasında yeşil sentez yaygınlaşmaya başlamıştır. Bu tekniğin geleneksel fiziksel ve kimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında bazı avantajları vardır. Basit, hızlı, ucuz ve çevre dostudur. Ek olarak, pahalı veya tehlikeli kimyasallar gerektirmez.  $Co_3O_4$  nanopartikülleri ayçekirdeği, agar agar, karnıyarık otu, yeşilim ağacı, ilik ağacı, calotropis ve farklı bitki ekstraktları kullanılarak üretilmiştir. Yeşil sentez yöntemiyle üretilen  $Co_3O_4$  nanopartikülün ile ilgili literatürde verilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir;

Khalid ve çalışma arkadaşlarının yaptığı araştırmada yeşil sentez yöntemleri kullanılarak, özellikle ayçekirdeği ve yeşil biber tohumları kullanılarak  $Co_3O_4$  nanoyapılarının sentezi araştırılmıştır. Sentezlenen  $Co_3O_4$  nanoparçacıkları, fotokatalitik aktiviteleri ve kapasitif özellikleri açısından test edilmiştir. Çalışmaları, sentez süreci ve örneklerin yapısal analizi hakkında ayrıntılı bilgiler sunmaktadır. Yapılan analizler sonucunda, ayçekirdeği tohumları kullanılarak hazırlanan  $Co_3O_4$  nanopartikülünün en iyi fotokatalitik ve kapasitif davranışı sergilediği sonucuna varılmıştır. Bu bulgu, yeşil sentez yöntemleriyle elde edilen  $Co_3O_4$  nanoparçacıklarının su kirliliği sorununun çözümünde potansiyel bir rol oynayabileceğini göstermektedir (Khalid vd. 2022).

Raimundo ve çalışma arkadaşları  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -CoO nanokompozit nanopartiküllerini agar-agar kullanarak iki aşamalı yeşil kimya sentez yöntemiyle başarıyla sentezlemişlerdir. Daha sonra elektrokatalizör olarak elektrokimyasal performansı değerlendirmişlerdir (Raimundo, Silva, vd. 2023).

Dwivedi ve çalışma arkadaşları azadirachta indica (hint leylağı) yapraklarının sulu ekstresini kullanılarak  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  nanokompozitleri sentezlemiş ve (CZNC) biyosentezi için yeni bir yeşil sentez yaklaşımı geliştirmişlerdir. Bu yöntemde, kobalt klorür ve çinko asetat çözeltileri metal iyonları kaynağı olarak ve A. indica yeşil yaprak özü biyolojik indirgeyici ajan olarak kullanılmıştır (Dwivedi, vd., 2023).

Raimundo ve çalışma arkadaşları, spinel benzeri kübik yapıya sahip  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünü, karnıyarık otu kullanarak proteik bir sol-jel sentezi ile hazırlamış ve daha sonra oksijen evrim reaksiyonu (OER) için elektrokatalizör olarak test edilmiştir (Raimundo, Lourenço, vd. 2023).

Batool ve çalışma arkadaşları, organik toksin sorunlarını ele almak için, yüksek oranda biyoyumlu Cordia myxa (yelllim ağacı) ekstraktı kullanarak ZnO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NP'ler hazırlamış ve ultraviyole-görünür spektroskopi (UV-vis), X-ışını kırınımı dahil olmak üzere çeşitli teknikler kullanılarak karakterize etmişlerdir. Fotokatalitik aktivite sonucunda, MB boyasının 80 dakika içinde bozunduğu ve renk gideriminin  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  %98.38, ZnO %98.12 ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$  %93.93 oranlarında gerçekleştiği görülmüştür (Batool vd. 2022).

Ahmed ve çalışma arkadaşları, ilik ağacı ve zakkum yaprak ekstraktlarının toplam indirgeme gücünü ve fenolik bileşiklerini tespit etmişlerdir. İlik ağacının sadece metanol ekstraktını indirgeyici kullanarak kobalt nanopartiküller (CoNP) sentezlenmiştir. Çünkü ilik ağacının yüksek miktarda toplam fenolik bileşik içermektedir. Yeşil sentezlenen CoNP'lerin karakterizasyonu SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve XRD (X-Işını Difraktometre) teknikleriyle yapılmıştır. Co NP'lerin büyüklüğü 20-60 nm aralığında hesaplanmıştır. Co NP'lerin hazırlanması için bitki ekstraktının kullanılması, maliyetin düşmesini, toksik olmayan ve yeşil yöntem yapmaktadır (Ahmed 2016).

Diallo ve çalışma arkadaşları ilk kez P-tipi  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerini rooibos (Aspalathus linearis) bitkisinin doğal ekstraktı ile sentezleyerek biyo-sentezi ve temel fiziksel özelliklerini incelemişlerdir. Yüzey/arayüzey ve optik özellikleri tespit etmişlerdir. X ışını kırınım araştırmalarına ek olarak, Raman ve kızılötesi ile X ışını fotoelektron spektroskopileri ile  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin tek fazını doğrulanmıştır.

Ortalama büyüklükleri  $\sim 3.6$  nm kadar düşük olabileceğinden, retiküler atomik planlar hafif bir sıkıştırma durumundadır (Diallo vd. 2015a).

Sharma ve çalışma arkadaşları, kobalt oksit nanopartikülleri ( $\text{Co}_3\text{O}_4\text{NP}$ ) yeşil calotropis (*calotropis gigantea*) bitkisinin ekstraktını kullanarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen nanopartiküller X-ışını kırınımı (XRD), UV-spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile karakterize edilmiştir. Yeşil sentezlenen  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{NP}$ 'ler, amonyum perkloratın (AP) termal bozunmasın da ve kompozit katı yakıtların (CSP) yanma hızı üzerinde mükemmel katalitik etki göstermiştir. Ayrıca, yeşil sentezlenmiş  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{NP}$  ile boyanmış güneş pillerinin (DSSC) elektrokatalitik performansı da değerlendirilmiştir (Sharma vd. 2019).

Mantinise ve çalışma arkadaşları, yeşil sentez yöntemi ile Moringa Oleifera ekstraktı kullanılarak Kobalt (II, III) oksit ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) nanopartiküllerinin üretimi için daha iyi, ucuz, güvenilir, kolay ve doğru bir yol geliştirmişlerdir. Elektrokimyasal aktivite, kristal yapı, morfoloji, izotermal davranış ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin optik özellikleri çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin Nikel elektrotu üzerindeki pseudo-kapasitör davranışı, 3M KOH çözeltisinde döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile araştırılmıştır. Sentezin basitliği, düşük maliyeti ve mükemmel elektrokimyasal performansı sayesinde, bu yeşil yöntem, yüksek performanslı hibrit süper kapasitörler için diğer nano yapıları elektrot malzemelerinin montajı için umut vadetmektedir (Matinise vd. 2018).

Poonguzhali ve çalışma arkadaşları, kobalt oksit nanoparçacıklarının sentezini limon suyu ile gerçekleştiren yeşil sentez yöntemini açıklamaktadır. Araştırmacılar, limon suyunun ve ısı işlemin nanopartiküllerin özellikleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Nanopartikül yapısı, kristal boyutu ve fonksiyonel gruplarını analiz etmek için XRD ve FT-IR spektroskopisi gibi teknikler kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, ısı işlemin  $350^\circ\text{C}$ 'de nanopartiküllerin kristal boyutunu arttırdığı bulunmuştur. Araştırmacılar ayrıca nanopartiküllerin kolloidal stabilitesini incelemiş ve LPG,  $\text{CO}_2$  ve  $\text{NH}_3$  gibi zehirli gazlara karşı çalışmasını test etmiştir. Elde edilen sonuçlar, bu nanopartiküllerin gelecek vaat eden sensör malzemeleri olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Poonguzhali vd. 2023).

Mohammadi ve çalışma arkadaşları,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerini yeşil sentez yöntemi ile ceviz kabuğu özü kullanılarak sentezini araştırmaktadır. Araştırmacılar,

bitkilerden elde edilen doğal maddelerin kullanımının maliyet düşük, çevre dostu ve toksik reaktiflerin olmadığı bir sentez yöntemi sağladığını belirtmektedir. Çalışma,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin sentezini optimize etmek için bir CCD metodolojisi kullanmaktadır. Kobalt konsantrasyonu, ceviz kabuğu özü hacmi, sıcaklık ve süre gibi bağımsız değişkenler üzerinde çalışılmıştır. Nanoparçacıkların karakterizasyonu için SEM, FTIR, XRD, EDXRF ve VSM gibi teknikler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin yeşil sentez yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlenebileceğini göstermektedir. Ayrıca, RSM kullanarak sentez parametrelerinin optimize edilmesinin önemine vurgu yapılmaktadır (Mohammadi, Lashkari, ve Khosravan 2021a).

Yeşil sentez yönteminde çeşitli bitki ekstraktları kullanılarak metal oksit nanopartiküller üretilmiştir. ayçekirdeği dünya’da ve ülkemizde bol miktarda bulunan bir bitkidir. Bu çalışma da yeşil sentez ile üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerin ayçekirdeği ekstraktı kullanılarak sentezlenmiştir. ayçekirdeği kullanarak yeşil sentez yöntemiyle üretilen nanopartiküller ile ilgili literatürde verilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir;

Goyal ve çalışma arkadaşları,  $\text{ZrO}_2$  nanopartiküllerinin yeşil ve toksik olmayan bir yöntem kullanılarak sentezini araştırmışlardır. Sentez için ayçekirdeği tohumlarının metanolik ekstraktı indirgeyici ajan olarak kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin karakterizasyonu için UV-Vis spektroskopisi, kızılötesi (IR) spektroskopisi, X-ışını difraktometrisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır. Nanopartiküller, UV-Vis spektrumunda 275 nm’de keskin bir tepe noktası göstererek oluşumlarını doğrulamıştır. Monoklinik kristal yapısı belirlenmiş ve  $\text{ZrO}_2$  nanopartikülünün boyutunun 40.59 nm olduğu bulunmuştur. Çalışma, sentezlenen  $\text{ZrO}_2$  nanopartiküllerinin üstün antimikrobiyal aktivite sergileyerek biyomedikal uygulamalarda potansiyel kullanımlarını göstermiştir. Makale,  $\text{ZrO}_2$  nanopartiküllerinin elektronik, kataliz ve sensörler gibi çeşitli uygulamaları olan bir malzeme olarak önemini vurgulamaktadır. ayçekirdeği ekstresi kullanılarak  $\text{ZrO}_2$  nanopartiküllerinin yeşil sentezi, ekstraktın zengin ikincil metabolit bileşimi nedeniyle araştırılmıştır. Bu çalışma, sürdürülebilir ve maliyeti düşük bir yöntem kullanarak  $\text{ZrO}_2$  nanopartiküllerinin sentezini ve karakterizasyonunu ele alarak değerli bilgiler sunmaktadır (Goyal vd. 2021).

Kariyanna ve çalışma arkadaşları, *Helianthus annuus* (ayçekirdeği) ekstraktını yeşil sentez yöntemi kullanılarak kübik yapıya sahip  $\text{ZrO}_2$  nanopartiküllerinin (NP’ler) sentezini ve karakterizasyonunu incelemiştir. NP’ler, toz X-ışını kırınımı (PXRD),

taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve UV-görünür spektroskopi gibi çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir. Ortalama boyutları yaklaşık 25 nm olarak belirlenen NP'lerin optik özellikleri incelenmiş ve enerji bant aralığının 4,5 eV olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, grafit-ZrO<sub>2</sub> NP elektrodunun elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak analiz edilmiştir. Bunun yanı sıra, ZrO<sub>2</sub> NP'lerin fotokatalitik aktivitesi, UV-görünür ışık altında Reaktif Mavi 4 tekstil boyasının %97 renk giderimi sağlamıştır. Genel olarak, çalışmaları ZrO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin sentezi, karakterizasyonu ve potansiyel uygulamaları hakkında bilgi vermektedir (Kariyanna vd. 2023).

Ramesh ve çalışma arkadaşları, yeşil sentez yöntemi kullanılarak manganez oksit nanopartiküllerinin sentezini sağlamışlardır. Araştırmacılar, manganez asetat ve ayçekirdeği çekirdeği kekinden elde edilen bir ekstraktı kullanarak sentez işlemini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen nanopartiküller, XRD, FTIR, UV analizi, SEM, TEM ve VSM gibi çeşitli karakterizasyon teknikleriyle incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda, nanopartiküllerin ortalama boyutlarının 57 nm olduğu ve tetragonal kristal yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca, nanopartiküllerin yumuşak manyetik özellikler sergilediği tespit edilmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerin tarımsal uygulamalardaki etkilerini değerlendirmek amacıyla Vigna Radiata (Yeşil gram) bitkisi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, işlenmiş bitkilerde klorofil içeriğinde artış ve protein içeriğinde azalma olduğunu göstermiştir (Ramesh vd. 2021).

Yeşil sentez yöntemi ile üretilen metal oksit nanopartiküllerin sentezi araştırılmış ve kullanım alanları incelenmiştir. Literatürde verilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir;

Pakzad ve çalışma arkadaşları sütleğen familyasından bir bitki kullanarak yüksek kararlılığa sahip, küçük boyutlu Ni@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve CuO manyetik metal nanopartikülleri sentezlenmiştir. FT-IR, FE-SEM, XRD, UV-Vis, EDS, BET ve TGA analitik teknikleri sentezlenen nanopartiküllerin analizinde kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesi, UV ışınması altında kongo kırmızısı (CR), MM (MB) ve Rhodamine B (RhB) gibi farklı organik boya kirleticilerinin ayrışmasında test edilmiştir. CuO fotokatalitik aktivitesinin Ni@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> den daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. 4 döngü rejenerasyon sonrasında da nanopartiküllerin mükemmel fotokatalitik stabiliteye sahip olduğu gözlenmiştir (Pakzad, Alinezhad, ve Nasrollahzadeh 2019a).

Edison ve çalışma arkadaşları, karahalile (*Terminalia chebula*) meyvesi kullanarak Ag nano partiküllerini (AgNP) sentezlemişlerdir. Nanopartikül oluşumunu anlık olarak görsel takip ve UV spektrofotometresi ile takip etmişlerdir. pH'ın nano partiküllerin oluşumuna etkisini incelemişlerdir. Sentezlenen AgNP'ler, FT-IR, XRD, EDS'li HR-TEM ve zeta potansiyeli olan DLS ile karakterize etmişlerdir. Sentezlenen AgNP'lerin, XRD yöntemiyle araştırıldığı da kübik geometriye sahip kristal bir yapıya sahip olduklarını bulmuşlardır. HR-TEM görüntüleri ve DLS çalışmaları, sentezlenen AgNP'lerin 25 nm civarında bir boyuta sahip olduğunu göstermiştir. Sentezlenen AgNP'ler ile MM'nin myrobalan özütü ile parçalanmasını sağlamışlardır (Edison ve Sethuraman 2012).

Edison ve çalışma arkadaşları *terminalia cuneata* bitkisinin kabuk ekstraktını kullanarak gümüş nanopartiküllerin (AgNP) yeşil sentezi sağlamışlardır. Ekstraktın konsantrasyonunun, reaksiyon süresinin ve pH'ının etkileri UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiştir. ~ 420 nm civarında λmaks ile sarı rengin görünmesi, AgNP'lerin oluşumunu göstermiştir. AgNP'ler ayrıca FT-IR spektroskopisi, XRD, DLS ve HR-TEM ile karakterize edilmiştir. AgNP'lerin NaBH<sub>4</sub> kullanılarak doğrudan sarı-12'nin indirgenmesi üzerindeki katalitik etkinliği UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak analiz edilmiştir. Bu çalışma, biyojenik AgNP'lerin sarı-12'nin indirgenmesini katalize etmedeki etkinliğini göstermiştir (Edison, Lee, ve Sethuraman 2016).

Nagar ve çalışma arkadaşı bakır nanoparçacıkları (CuNP) nim (Hindistan leylağı) yaprak ekstraktı ile sentezlenmiş ve tuz konsantrasyonu, yaprak suyu yüzdesi, sıcaklık ve ortam pH'ı gibi farklı reaksiyon parametrelerinin CuNP'lerin dönüşüm oranı ve morfolojisi üzerindeki etkisi analiz edilmiştir. CuNP'lerin oluşumu, sentez işlemi sırasında farklı aşamalarda UV-görünür spektrofotometrelerin absorbans spektrumları ile izlenmiştir. Biyosentezlenmiş CuNP'ler, farklı enstrümantal tekniklerle karakterize edilmiş ve taneciklerin, ortalama büyüklükleri 48 nm ve oldukça kararlı olan kristalimsi, kübik şeklindedir. Metal iyonlarının nim yaprağı ekstraktında indirgenme oranı daha önce ki çalışmalarda kullanılan mikro organizmalara göre oldukça hızlıdır. Bu nanoparçacık biyolojik sentez metodolojilerinin, kimyasal metotlar kadar uygun olduğu gösterilmiştir (Nagar ve Devra 2018).

Sankar ve çalışma arkadaşları, bakır oksit (CuO) nanoparçacıkları, papaya yaprakları ekstraktı ile 5 mM kuprik sülfatın işlenmesiyle sentezlenmiştir. Reaksiyonun kinetiği UV-görünürspektrofotometri kullanılarak incelenmiştir. Yapılan enstrümantal analizlerde boyutun 140nm olduğu ve zeta potansiyelinin 28.9mV olduğu saptanmıştır.

Koloidal bakır oksit nanopartiküllerin Coomassie parlak mavi R-250 boyasını güneş ışığında parçaladığı gözlemlenmiştir (Sankar vd. 2014).

Bankar ve çalışma arkadaşları gümüş nanopartikülleri, muz kabuğu ekstraktı (BPE) ile toksik olmayan, çevre dostu biyolojik malzemeye sentezlemişlerdir. Gümüş nitratin indirgenmesi için kaynatılmış, ezilmiş, aseton çöktürülmüş, havayla kurutulmuş muz kabuğu tozu kullanılmıştır. Gümüş nanopartiküller farklı pH, BPE miktarı, gümüş nitrat konsantrasyonu ve sıcaklıklarla sentezlenmiştir. Renksiz karışımlar kahverengiye dönmüş ve gümüş nanopartiküllerin UV-görünür spektrumları gösterilmiştir. Bu gümüş nanopartiküller, mantar ve bakteri kültürlerine karşı antimikrobiyal aktivite sergilemiştir (Bankar vd. 2010).

Bar ve çalışma arkadaşları gümüş nanopartiküllerin hızlı sentezi için sütlegan familyasından kürkas bitkisinin sulu tohum ekstraktını kullanmışlardır. Farklı AgNO<sub>3</sub> konsantrasyonların da stabil gümüş nanoparçacıkların oluşumu gerçekleşmiştir. Çapları çoğunlukla 15 ila 50 nm arasında değişen küresel tanecikler elde edilmiştir. Elde edilen gümüş partiküller HRTEM, XRD ve UV-spektroskopik teknikler kullanılarak analiz edilmiştir. Bu işlemde hazırlanan gümüş nanopartiküller ışık geçirmez koşullar altında korunurlarsa yaklaşık iki ay boyunca stabil kalabilmektedirler (Bar vd. 2009).

Begum ve çalışma arkadaşları siyah Çay yaprağı ekstraktlarından elde edilen üç farklı sulu çözeltinin Au ve Ag nanopartiküllerinin sentezindeki uygulamasını araştırmışlardır. Sade çay yaprağı ekstraktının yanı sıra, etil asetat içeren çay yapraklarının, son derece verimli oldukları bulunmuştur ve çeşitli şekillerde stabil nanoparçacıkların hızlı bir şekilde oluşmasına yol açmıştır: küreler, yamuklar, prizmalar ve çubuklar. Diklorometan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) içeren diğer ekstrakt ile benzer reaksiyon koşulları altında herhangi bir nanoparçacık oluşumunu tespit edilememiştir (Begum vd. 2009).

Altın, çinko, bakır gibi metalik nanopartiküller, anti-mikrobiyal aktiviteye sahiptir. Bu nanopartiküller, mikroplarla etkileşim için geniş bir yüzey alanı sağlayan küçük boyutlara sahiptirler. Sharma ve çalışma arkadaşları guduchi (*Tinospora cardifolia*) bitkisinin ekstraktını kullanarak bakır nanopartiküllerini (CuNP) sentezlemiş ve bu nanopartiküllerin anti-mikrobiyal aktivitesini kumaş üzerinde incelemişlerdir. Yardımcı maddelerin ilaçla etkileşimi FTIR, XRD ve Raman kullanılarak incelenmiş ve nanopartiküllerin gram pozitif ve gramnegatif bakteriler üzerindeki aktivitesini belirlemek için anti-mikrobiyal çalışma yapılmıştır. En az 63.3 nm partikül büyüklüğü olan CuNP'ler kullanılmıştır. Bakır nanoparçacık kaplı kumaşın % etkinliği, gram

pozitif ve gram negatif bakteriler için sırasıyla en yüksek konsantrasyonlar da % 101 ve % 74 olmuştur (Sharma vd. 2019).

Günümüzde, su kaynakları, tekstil ve diğer kimya endüstrilerinden gelen tehlikeli ve toksik boyaların boşaltılması kaynaklı işlenmemiş atık maddelerle doludur. Bu çevresel tehlikelerin giderilmesi için çevreci arıtma planları çıkarılması önemli bir konudur. Sharma ve çalışma arkadaşları gümüş nanopartiküllerin, soğanın sulu özütü kullanılarak yeşil bir şekilde sentezlenmiştir ve ayrıca bu gümüş nanoparçacıklar, UV / Görünür spektroskopi ile çeşitli boyaların katalitik bozunması için test edilmiştir. Gümüş nanopartiküllerin belirli bir süre içinde boya yoğunluğunu azalttığı gözlemlenmiştir. Yeşil olarak sentezlenmiş gümüş nanopartiküllerin, partikül büyüklüğü değeri 50 ila 100 nm arasında değişen ve zeta potansiyeli  $-29$  mV olan küresel şeklinde olduğu bulunmuştur (Sharma vd. 2018).

Bibi ve çalışma arkadaşları, bir nar türü olan punica bitkisinin kabuğunu kullanarak kobalt nitrat heksahidrattan düşük sıcaklıkta kobalt oksit nanopartiküllerini sentezlemişlerdir. Kobalt oksit nanopartikülleri oldukça homojen şeklinde ve büyüklüğü 40-80 nm boyutunda olmuştur. Sentezlenen nanopartiküllerin foto-katalitik aktivitesi (PCA), Remazol Brilliant Orange 3R (RBO 3R) boyasının parçalanmasıyla değerlendirilmiştir ve 50 dakika ışıma süresinde 0.5 g kobalt oksit nanopartiküller kullanılarak % 78.45'lik bir bozulma (boya kons. 150 mg/L) elde edilmiştir (Bibi vd. 2017a).

Yukarıda özetlenen çalışmalardan farklı olarak, bu çalışma ilk kez manyetik PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompoziti üretmek ve fotokatalitik aktivitesini incelemek amacıyla yapılmıştır. Daha önceki çalışmalarda fotokatalizör olarak kullanılmamış olan PDAAQ polimeri, manyetik özelliklere sahip Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerle kompozit oluşturulmuştur. Ayrıca, manyetik Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri ayçekirdeği ekstraktı kullanılarak, metal iyonu kaynağı dışında hiçbir yardımcı reaktif kullanılmadan %100 yeşil sentez yöntemi ile ilk kez üretilmiştir.

Bu çalışma, sentez sürecini ve karakterizasyon yöntemlerini detaylı bir şekilde açıklamaktadır. Manyetik PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompoziti, ileri analiz teknikleri kullanılarak yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, fotokatalitik aktivitesi de deneysel olarak değerlendirilmiştir.

Sonuçlar, manyetik PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Bu çalışma, manyetik nanokompozit malzemelerin sentezi ve fotokatalitik özelliklerinin

araştırılması alanında önemli bir katkı sağlamaktadır. Elde edilen sonuçlar, manyetik PDAA/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitin potansiyel uygulamaları hakkında bilgi vermektedir ve gelecekteki araştırmalar için temel teşkil etmektedir.



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışması,

- PDAAQ polimerinin üretilmesi,
- Manyetik  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin tarafımızdan geliştirilen tamamen özgün yeşil sentez yöntemi ile sentezi,
- Manyetik PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitinin üretimi,
- Üretilen tüm katalizörlerin karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi,
- Üretilen tüm fotokatalizörlerin sentetik atık su ve gerçek atık suda fotokatalizör olarak kullanılması

Olarak özetlenebilecek iş paketlerinden oluşmaktadır. Bu süreçte izlenen yöntemler ve incelenen deneysel parametreler aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmaktadır.

#### 3.1. Kimyasal Maddeler

Poli(1,5-diaminoantrakinon ve kompozitlerinin sentezinde 1,5-diaminoantrakinon [ $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ , Merck, min %99], Kobalt asetat [ $\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ , Merck], Perklorik asit [ $\text{HClO}_4$ , Merck], Asetonitril [ $\text{CH}_3\text{CN}$ , Merck, min %99,9], Hidroklorik asit [ $\text{HCl}$ , Merck, min %95], Sodyum Hidroksit [ $\text{NaOH}$ , Merck, min %50], Etil alkol [ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Merck, min %99.] kullanılmıştır. Fotokatalitik aktivite çalışmalarında ise model bileşik olarak MM [MM, Merck] boyasının çözeltileri kullanılmıştır. Kimyasal maddeler, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezler sırasında kullanılan saf su, Şekil 3.1'de gösterilen Direct Q Milipore marka cihazdan temin edilmiştir.



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan saf su cihazı.

### 3.2.1. UV ve görünür ışınlama kabinleri

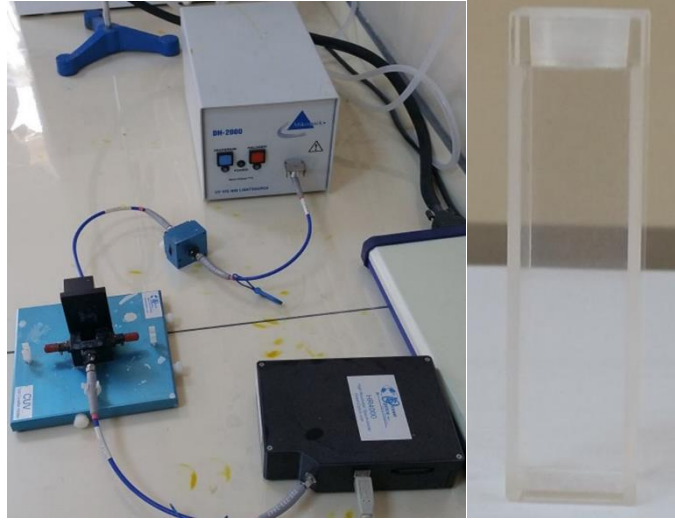
Bu çalışmalarda, Luzchem marka 8 adet UV-C lamba donanımlı fotoreaktör (Şekil 3.2a) kullanılmıştır. Görünür bölge ışınlama kabini ise Şekil 3.2b'de görüldüğü gibi aynı geometriye sahip olup, özel olarak tasarlanmıştır. Kabinde 6 adet halojen lamba kullanılarak görünür ışık sağlanmıştır. Bu özel tasarlanmış kabin, bu tez çalışması için kullanılmak üzere hazırlanmıştır.



Şekil 3.2. Fotokatalitik aktivite çalışmalarında kullanılan (a) UV, (b) Görünür ışınlama kabini.

### 3.2.2. UV-görünür bölge Absorpsiyon (UV-vis) spektrofotometresi

Kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen polimerler ve polimer kompozitler ile  $\text{Co}_3\text{O}_4$  metal oksitlerin fotokatalitik aktivitelerini araştırmak amacıyla spektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Boyaların fotokatalitik olarak giderilmesiyle ilgili ölçümler, 1 cm geçiş yoluna sahip kuvars küvet (Şekil 3.3b) aracılığıyla Ocean Optics HR 4000 spektrofotometresi (Şekil 3.3a) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Spektrokimyasal çalışmalarda kullanılan (a) spektrofotometre, (b) fotokatalitik bozunma ölçümünde kullanılan kuvars küvet.

### 3.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

Bu tez çalışmasının da üretilen tüm malzemelerin kimyasal ve yapısal karakterizasyonunu için Şekil 3.7’de görülen Perkin Elmer marka Spectrum 100 model spektrofotometre kullanılmıştır. Toz halinde üretilen polimer ve polimer kompozitlerin FTIR spektrumları ve metal oksitlerin FTIR spektrumları ATR modülü aracılığıyla kaydedilmiştir.



Şekil 3.4. Deney sonuçlarını analiz etmede kullanılan FTIR spektrofotometresi.

### 3.2.4. X-Işını Difraktometresi (XRD)

Kimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak üretilen polimer ve polimerkompozit ve metal oksitlerin kristal yapısının incelenmesi için Rigaku

Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı kullanılmıştır ve Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji ve Arge Merkezi'nden hizmet alımı yolu ile yapılmıştır.

### 3.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Kimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak üretilen polimer ve polimer kompozit ve metal oksitlerin kristal yapısının incelenmesi için ZEISS EVO LS10 marka Taramalı Elektron Mikroskobu cihazı kullanılmıştır ve Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji ve Arge Merkezi'nden hizmet alımı yolu ile yapılmıştır.

### 3.2.6. Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM)

Polimer kompozitlerin, metal oksitlerin manyetik özelliklerinin incelenmesi için Cryogenic Limited PPMS marka Titreşimli Örnek Manyetometresi cihazı kullanılmıştır. Bu cihazın kullanımı, ODTÜ Merkezi Laboratuvar'ından hizmet alımı yoluyla yapılmıştır.

## 3.3. Kullanılan Yöntemler

### 3.3.1. FTIR spektroskopisi

Çeşitli organik moleküllerin fonksiyonel grup analizleri ve iki bileşiğin aynı olup olmadığını anlamak için FTIR spektroskopisi kullanılır. Bir molekülün kızılötesi ışımasını absorplayabilmesi için dipol momentinde değişim olması gerekmektedir. Molekülün üzerine gönderilen kızılötesi ışığının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon söz konusu olabilir. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve Cl<sub>2</sub> gibi moleküller kızılötesi ışığını absorplayamazlar çünkü bu moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi söz konusu değildir.

FTIR (Fourier Transform Infrared) spektroskopisi, bir madde veya örneğin moleküler yapısını analiz etmek için kullanılan bir analitik tekniktir. Bu spektroskopi tekniği, maddenin IR (infrared) bölgesindeki emilim ve saçılma özelliklerini kullanarak moleküler yapı hakkında bilgi sağlar.

FTIR spektroskopisinin temel prensibi, IR ışığının örneğin kristal, polimer, sıvı veya gaz gibi maddeler tarafından emilmesi veya saçılmasıyla ortaya çıkar. Örnekteki atomlar ve moleküller, IR ışığının belirli dalga boylarında absorbe ederler ve bu absorpsiyon, örneğin moleküler titreşim modları veya kimyasal bağların özelliklerine bağlı olarak değişir. Bu absorpsiyonlar, FTIR spektrometresi tarafından algılanır ve spektrum olarak kaydedilir (Smith 2018).

### 3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek ve numunenin yüzeyi hakkında detaylı bilgi edinmek için kullanılan bir görüntüleme tekniğidir. Elektron demeti kullanarak numunenin yüzeyine tarama yapar ve bu süreçte ortaya çıkan sinyalleri algılar. SEM, çeşitli disiplinlerde, malzeme biliminden biyolojiye, nanoteknolojiden jeolojiye kadar birçok alanda geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir.

SEM'in çalışma prensibi, elektron demetinin numunenin yüzeyine odaklanması ve numune ile etkileşim sonucu ortaya çıkan sinyallerin algılanması üzerine dayanır. Elektron demeti, elektron kaynağından oluşturulur ve elektromanyetik bobinler tarafından odaklanır. Odaklanmış elektron demeti numunenin yüzeyine taranırken, elektronlar numune ile etkileşir. Bu etkileşim sonucunda farklı tipte sinyaller oluşur ve bu sinyaller detektörler tarafından algılanır.

SEM'in en yaygın olarak kullanılan detektörleri şunlardır:

- Sekonder Elektron Detektörü (SE): Numune ile elektron demeti etkileşimi sonucu ortaya çıkan ikincil elektronlar algılanır. SE sinyalleri yüzey topografisini ve numunenin yapısını görselleştirmek için kullanılır.
- Geri Saçılan Elektron (BSE): Numune ile etkileşen elektron demeti tarafından geri saçılan elektronlar algılanır. BSE sinyalleri, numunenin bileşimi ve yoğunluğu hakkında bilgi verir. Ayrıca BSE sinyalleri, numunenin kristal yapısını analiz etmek için kullanılan kristalografi bilgilerini sağlar.

SEM'in çalışma prensibi, bir numuneye yoğun bir elektron demeti göndererek ve numune ile etkileşen geri saçılan veya yansıyan elektronları algılayarak temellendirilir.

İşleyiş şu adımları içerir:

- **Elektron Kaynağı:** SEM'de kullanılan elektron kaynağı, genellikle termal emisyon veya alan emisyon prensiplerine dayanır. Tungsten filament veya labirent yapılı bir katot gibi termal emisyon kaynakları, elektronları ısı enerjisiyle serbest bırakır. Alan emisyon kaynakları ise yüksek elektrik alanlarda bulunan bir katottan elektron emisyonu sağlar.
- **Elektron Demeti Oluşturma:** Elektron kaynağından çıkan elektronlar, hızlandırma elektrotları ve odaklama bobinleri yardımıyla odaklanır ve hızlandırılır. Odaklama bobinleri, elektron demetinin yoğunluğunu ve konumunu kontrol eder.
- **Numune Hazırlığı:** Numune, genellikle vakum altında çalışan SEM'e yerleştirilmeden önce uygun bir hazırlık sürecinden geçer. Bu süreç, numunenin yüzeyine düzgün bir şekilde yerleştirilmesini, temizlenmesini ve gerektiğinde kaplanmasını içerebilir.
- **Elektron-Numune Etkileşimi:** Odaklanmış elektron demeti, numune yüzeyine yönlendirilir. Elektronlar, numunenin atomlarıyla etkileşime girer. Bu etkileşim sonucunda çeşitli sinyaller üretilir, örneğin ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, karakteristik X-ışınları ve buna benzer sinyaller.
- **Sinyal Algılama:** Numune ile etkileşim sonucu ortaya çıkan sinyaller, uygun detektörler aracılığıyla algılanır. İkincil elektron detektörleri (SED), numunenin yüzeyinden saçılan ikincil elektronları algılar. Geri saçılan elektron detektörleri (BSD), numune ile etkileşim sonucu geriye saçılan elektronları tespit eder. Ayrıca enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılarak numunenin elementel bileşimi de belirlenebilir.
- **Görüntü Oluşturma:** Algılanan sinyaller, bilgisayar sistemleri tarafından işlenir ve görüntü oluşturulur. SEM görüntüleri, numunenin yüzey morfolojisini yüksek çözünürlükte görselleştirmek için kullanılır. Elektron demetinin tarama hareketiyle, numune üzerinde noktadan noktaya taranır ve her bir noktada geri saçılan veya yansıyan elektron

sinyali toplanır. Bu sinyallerin intensiteleri, piksel tabanlı bir görüntüye dönüştürülerek numunenin detaylı bir görüntüsü oluşturulur.

SEM'in avantajları arasında yüksek çözünürlük, büyük bir görüntüleme alanı, derin odaklama yeteneği ve geniş bir numune yelpazesiyle uyumluluk bulunur. Bu, çeşitli materyallerin ve yüzeylerin detaylı bir şekilde incelenmesini sağlar. Bununla birlikte, SEM'in dezavantajları arasında numune hazırlığı gerekliliği, vakum altında çalışma ihtiyacı, elektron demeti ile numune arasındaki etkileşimden kaynaklanan hasar riski ve yüksek maliyetli ekipmanlar yer alır (Burany 2003).

### 3.3.3. UV-vis absorpsiyon spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-vis) absorpsiyon spektroskopisi 175 nm'den 900 nm'e kadar ışık kaynağı dalga boyunu fotoçoğaltıcı dedektörle algılayabilmek için tasarlanmıştır ve bu yöntemde ışık kaynağı olarak halojen ve döteryum lambalar kullanılmaktadır. Bu yöntemde, kuvars küvetin içerisinde bulunan ve derişimi bilinmeyen numune üzerine ışık kaynağı tarafından ışın düşürülür ve numunenin absorbands değeri belirlenir. Bu şekilde belirli aralıklarla absorbands şiddetleri okunarak derişimdeki değışme oranları belirlenebilmektedir (Tranter, 2010).

UV veya görünür ışının absorpsiyonu, çoğunlukla bağı elektronların uyarılmasıyla sonuçlanır. Absorpsiyon spektroskopisi bu nedenle bir moleküldeki fonksiyonel grupların teşhisinde ve ayrıca, tipik absorpsiyon bantları veren bileşiklerin nicel analizlerinde de uygulanabilir. Elektronik geçişleri absorplayıcı maddenin durumuna göre üç grupta incelemek mümkündür:

- $\pi$ ,  $\sigma$ , ve n elektronları,
- d ve f elektronları, ve
- yük-transfer elektronları olarak sınıflandırılabilir.

$\pi$  (pi) elektronlar: Bu elektronlar çift bağlarda veya üçlü bağlarda bulunur.  $\sigma$  (sigma) bağlarından daha zayıftır

$\sigma$  (sigma) elektronlar: Sigma elektronlar tek veya  $\sigma$  bağlarda ve çoklu bağlarda (çift veya üçlü bağlar) bulunur; çoklu bağın en kuvvetli elemanıdır.

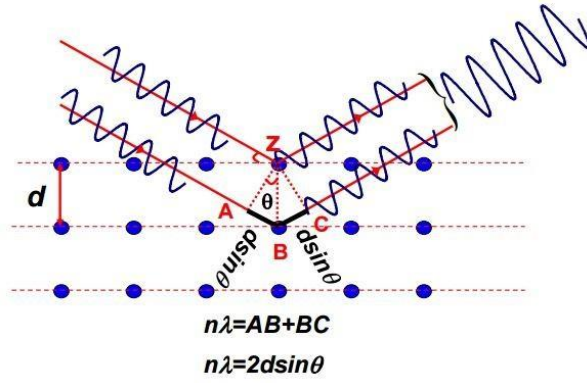
n (non-bonding, bağlanmamış) elektronlar: Bu ip elektronlar bağ oluşturmaya yatkın değildir; bunlara serbest elektronlar denir. Organik moleküller ve iyonlar ile bazı inorganik anyonlar bu tür absorplayicilerdir. Burada organik moleküller ve iyonlar üzerinde durulmuş, bazı inorganik sistemlerden de kısaca söz edilmiştir. Daha yüksek

enerji seviyesine uyarılabilen valens (değerlik) elektronlar içeren tüm organik bileşikler elektromagnetik ışın absorblarlar. Tek bağ yapan elektronların uyarılma enerjileri oldukça yüksektir ve elektronların ışını absorblaması, atmosferdeki bileşiklerin de kuvvetli absorpsiyon yaptıkları  $\lambda < 185$  nm'nin altındaki vakum ultraviyole bölgede gerçekleşir. Vakum ultraviyole bölgede çalışmalar ise çok zordur; bu nedenle, organik bileşiklerin spektrofotometrik incelemelerinin pek çoğu 185 nm'den yüksek dalga boylarında yapılır. Kromoforların bulunduğu organik moleküllerin elektronik spektrumları çoğunlukla karmaşıktır. Böyle hallerde titreşim geçişleri elektronik geçişlere göre daha baskındır ve bazı bandların üst üste düşmesine neden olurlar; sonuçta, geniş ve sürekli absorpsiyon bandları elde edilir (Beşergil, 2006).

### 3.3.4. XRD spektroskopisi

Her bir kristalin, fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırınması esasına dayanan XRD optik mikroskopi yöntemleri ile belirlenemeyecek kadar küçük tane boyutuna sahip minerallerin kristal yapı özelliklerine göre bilinmeyen yapıları belirtmek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kullanılan bir tekniktir.

XRD analizi, UV ışınından daha kuvvetli, gama ışınından daha zayıf bir ışın olan X ışınının kullanılmasıyla yapılan ve katı maddelerin tanımlanmasında ve kristal yapıların belirlenmesinde kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Cihazın çalışma prensibi, katı numuneye X-ışınının gönderilerek kırılma ve dağılma verilerinin toplanmasına dayanır. Gönderilen ışın, düzenli olarak dizilmiş atomlardan oluşan katı numuneyle karşılaştığı zaman kırınım gerçekleşir. Katıyı oluşturan atomik düzenlenme ya dalgayı dağıtma kapasitesine sahiptir ya da dalgaboyunun büyüklüğüne denk gelecek kadar boşluklara sahiptir. X-ışınlarının dalga boyu ( $\lambda$ ), katıların sahip oldukları düzlemler arası boşluklara denk gelecek kadar kısadır. Farklı atomik düzenlenmelere sahip katılar ışını farklı açıyla ve şiddetle kırarlar. X-ışınları katıya çarptığı zaman, kırılarak birim hücre içinde düzenli bir biçimde dizilmiş atomlar tarafından “Bragg Bentano” yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlendirler. Katı numuneye çarpan ve yansıyan ışın “Bragg” açısı adı verilen belirli bir  $\theta$  açısına sahiptir. Bragg yasasına ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ) göre, X-ışınlarının sahip olduğu dalga boyu, atomik düzenlenmeler arasındaki boşluklar ve yansıma açısı ile bir ilişki içerisinde (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Bragg Yasası  $2d \sin \theta = n\lambda$  (Skoog, 2013).

Cihazda gonyometre merkezine yerleştirilmiş, paralel X-ışınları üreten bir kollimatör bulunmaktadır. Cihazın çalışma prensibine göre gonyometrenin döndürülmesiyle belirli yansıma açıları ayarlanır ve istenilen dalga boyundaki X-ışını kristal üzerine düşürülür. Kristal üzerine gelen X-ışınları Bragg yasasına uyarak dalga boylarına göre farklı fakat belirli açılarla yansır. Bir kristalin kırınım diyagramı, belirli Bragg açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepeleri (pikleri) içerir. Elde edilen bu diyagramlardan pik pozisyonlarına göre hangi fazların mevcut olabileceği, pik yüksekliklerinden fazların derişimi ve pik genişliklerinden de kristalit boyutu hesaplanabilir. Kristalit boyut, Scherrer denklemi ( $t = C\lambda / B \cos \theta$ ) kullanılarak hesaplanır. Burada  $\lambda$ , X-ışınının dalga boyu olup birimi angström ( $\text{\AA}$ ) dır. B, 100'lük pik için yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği (FWHM);  $\theta$ , Bragg açısı ya da yansıma açısı; C kristalit şekle göre değişen bir faktör ve t ise kristalit boyut olup birimi angström ( $\text{\AA}$ ) dır (Spradley ve ark., 2012).

Deybe-Scherrer eşitliği, kristal yapıların boyutunu belirlemek için kullanılan bir tahminsel yöntemdir. Bununla birlikte, kristal yapıların karmaşıklığı ve çeşitli faktörler nedeniyle kesin bir değer elde etmek zor olabilir. Eşitlik, genel bir yaklaşım sağlar ve yapısal karakterizasyon çalışmalarında kullanışlı bir araçtır.

Deybe-Scherrer eşitliği şu şekildedir:

$$\beta\lambda = 0.9\lambda / (B \cdot \cos \theta) \quad (4.1.)$$

Burada:

$\beta$ , tam genişlik yarıya inme (FWHM) değeridir. Bu, kırınım noktalarının birbirinden ne kadar uzak olduğunu belirtir.

$\lambda$ , kullanılan X-ışını dalga boyudur.

B, kırınım noktasının genişliğini etkileyen enstrümantal sabittir.

$\theta$ , difraksiyon açısıdır.

Eşitlik, X-ışını kırınım desenindeki FWHM değerinden yola çıkarak kristalin boyutunu hesaplamak için kullanılır. Elde edilen değer, kristalinin ortalama tanelerinin boyutunu temsil eder.

Deybe-Scherrer eşitliği, kristal yapıların boyutunu belirlemek için kullanılan bir tahminsel yöntemdir. Bununla birlikte, kristal yapıların karmaşıklığı ve çeşitli faktörler nedeniyle kesin bir değer elde etmek zor olabilir. Eşitlik, genel bir yaklaşım sağlar ve yapısal karakterizasyon çalışmalarında kullanışlı bir araçtır.

### 3.3.5. Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM)

Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM), manyetik malzemelerin manyetik özelliklerini karakterize etmek için kullanılan bir deney tekniğidir. Bu yöntem, bir manyetik alan uygulanarak malzemenin manyetik momentini ölçer.

VSM'nin çalışma prensibi, bir numunenin manyetik özelliklerini ölçmek için manyetik bir alanın değişen büyüklüklerde uygulanmasıdır. Deneyde, manyetik numune bir prob (örnek kabı) içine yerleştirilir. Bu prob, hassas bir şekilde hareket ettirilebilir ve manyetik bir alan oluşturur.

Deney başladığında, numunenin üzerine bir manyetik alan uygulanır. Manyetik alanın büyüklüğü, zamanla değiştirilebilir veya adım adım artırılıp azaltılabilir. Manyetik alan değiştiğinde, numunenin manyetik momenti değişir ve bu da probun titreşim frekansında değişikliklere neden olur. Bu frekans değişiklikleri, manyetik momentin ölçülmesi için kullanılır.

VSM, manyetik momentin manyetik alanla olan ilişkisini inceleyerek bir malzemenin manyetik özelliklerini belirler. Bu özellikler arasında doyumluk manyetizasyonu, manyetik tane boyutu, manyetik geçirimsizlik, manyetik histeresis döngüsü gibi parametreler yer alır.

VSM, manyetik malzemelerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Çeşitli uygulamalarda, manyetik materyallerin özelliklerini anlamak, manyetik geçirgenlik ve doyumluk gibi kritik parametreleri ölçmek veya manyetik histeresis döngülerini incelemek için kullanılır.

### 3.4. Fotokatalizörlerin Sentezi

#### 3.4.1. PDAAQ sentezi

DAAQ monomeri suda çözünmediğinden polimerizasyonlar organik çözücülerde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla DAAQ organik çözücülerde çözülmüş, yükseltgen ilavesi ile belirli sıcaklık ve sürede polimerizasyon gerçekleştirilmiştir.

60 mg DAAQ alınarak 76 mL çözücü eklenmiştir. 1 saat boyunca 200 °C de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Soğutulduktan sonra çözeltilerin bir kısmına 560 µL HClO<sub>4</sub> eklenmiş bir kısmına eklenmemiştir ve 30 dk sonikasyon uygulanmıştır. Daha sonra yükseltgen eklenmiş ve 1 saat sonikasyonla polimerizasyon işlemi tamamlanmıştır. Polimerizasyon süresi sonunda oluşan polimer deney tüplerine alınarak santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen çökelek renk giderilinceye kadar etanol ve su ile yıkanarak tekrar santrifüj edilmiştir. Elde edilen katı 40°C’de 12 saat vakumlu etüvde kurutulmuştur.

PDAAQ sentezi sırasında çeşitli parametrelerin üretilen polimerin fotokatalitik aktivitesine etkileri incelenmiştir. Çalışmanın bu aşamasında incelenen parametreler;

- ✓ Çözücü türü: etanol, asetonitril ve metilen klorür çözücülerini kullanılmıştır.
- ✓ Asit etkisi: Asit eklenmeyen ve eklenen ortamlar kullanılmıştır.
- ✓ Yükseltgen türü: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (APS), FeCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> kullanılmıştır.
- ✓ Reaksiyon süresi: 1 saat, 24 saat ve 48 saat polimerizasyon gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Monomer/yükseltgen oran: 1:1, 1:3, 1:6

#### 3.4.2. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanopartikül Sentezi

Bu tez çalışmasında, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> metal oksidinin üretimi için ayçekirdeği ekstraktı kullanılarak ilk kez çevreye duyarlı ve endüstriyel uygulamalara uygun olan yeşil sentez yöntemi kullanılmıştır. Yeşil sentez, yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmeyen, basit ve ekonomik bir yöntemdir. Bu sayede, hem çevresel açıdan duyarlı bir sentez yöntemi kullanılmış hem de endüstriyel uygulamalarda atık suların temizlenmesi için uygun bir çözüm sağlanmıştır.

Literatürde verilen sentez yöntemleri incelenmiş genel olarak kullanılacak sentez prosedürü belirlenmiştir. Buna göre metal iyonları çözeltisi belirli hacimdeki bitki ekstraktı ile karıştırılmış. 2-6 saat arasında karıştırma işlemine devam edilmiştir. Oluşan nanopartiküller süzülerek bir gece boyunca kurutulmuş ve belirlenen sıcaklık ve sürede kalsine edilmiştir (Gingaşu vd. 2017; Pakzad, Alinezhad, ve Nasrollahzadeh 2019b). Metal iyonları kaynağı olarak kobalt asetat kullanılmıştır. Bu sentezler sırasında;

- ✓ **Bitki Türünün Belirlenmesi;** Çevre dostu olarak bilinen, yeşil sentez yöntemi ile kobalt oksit nanopartikülleri ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) kırmızı lahana, çam, kekik, maydanoz, adaçayı ve ayçekirdeği ekstraktları kullanılarak sentezlenmiştir.
- ✓ **Kobalt Asetat Miktarının Belirlenmesi;** 0,5 g, 1 g, 1,5 g, 2 g Kobalt (II) asetat tetrahidrat ( $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) tuzu ve bitki ekstraktı ile sentezler gerçekleştirilmiştir.
- ✓ **Bitki Miktarının Belirlenmesi;** 5 g, 10g, 20 g ve 30 g ayçekirdeği kullanılarak ekstraksiyonlar yapılmıştır.
- ✓ **Sonikasyon Süresi;** 5 dk, 10 dk, 15 dk, sonikasyonlar uygulanarak ekstraktlarımız elde edilmiştir.
- ✓ **Kalsinasyon Sıcaklığı;** Kalsinasyon yapılmayan, 250 °C, 350 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C sıcaklıklarda ortam havası pompa yardımı ile kalsinasyon fırınına verilerek 15 dakika kalsinasyon uygulanmıştır.
- ✓ **Kalsinasyon Süresi;** 10 dk, 15 dk, 30 dk ve 60 dk süre ile ortam havası pompa yardımı ile kalsinasyon fırınına verilerek kalsinasyon uygulanmıştır.

Yukarıda açıklanan deneysel parametrelerin üretilen nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesine etkileri incelenmiş ve optimum sentez koşulları belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda yeşil sentezde bitki ekstraktı olarak ayçekirdeğine karar verilmiştir. Ayçekirdeği ekstraktı kullanılarak  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri üretimi gerçekleştirilmiştir.

### Ayçekirdeği Ekstraktının Üretimi

Ayçekirdeği bitkisi farklı çözücü ortamlarında ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. 10 dk problu sonikasyon uygulanmış ardından manyetik balık ile karıştırıcı üzerinde 3 saat bekletilmiştir. Kaba süzgeç kâğıdı ile süzölmüş ve ekstrakt buz dolabına kaldırılmıştır.

Fotokatalitik aktivite ve manyetik özellikler dikkate alınarak, 5 gram ayçekirdeği kullanılarak yeşil sentez gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte, optimum çözücü olarak %50 etanol (EtOH) seçilmiş ve sonikasyon süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir. Bu parametreler, ayçekirdeği temelli yeşil sentezin verimini ve istenen özellikleri elde etme amacıyla optimize edilmiştir.

### **Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sentezi**

Kobalt (II) asetat tetrahidrat (Co(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) tuzu, 50 mL ayçekirdeği ekstraktı üzerine eklenmiş, manyetik balık atılmış, karıştırıcılı ısıtıcı üzerine alınmıştır. 10 dakika karıştırıldıktan sonra termometre yerleştirilip ısıtılmaya başlanmıştır. Termometre 80 dereceyi gösterince alınmıştır. Isıtıcının derecesi kontrollü şekilde artırılmıştır. Jel kıvama gelince ısıtıcı derecesi 350 dereceye çıkarılmış, beherden ayrılmaya başlayana kadar ısıtıcı üzerinde bekletilmiştir. Soğuduktan sonra beherden alınıp farklı sıcaklıklarda ve sürelerde kalsinasyon uygulanmıştır.

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikül sentezinde fotokatalitik aktivite ve manyetik özellik olarak en verimli üretim parametleri; 2 g kobalt (II) asetat tetrahidrat (Co(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) tuzu, 350°C kalsinasyon sıcaklığı, 15 dakika kalsinasyon süresi olarak belirlenmiştir.

### **3.4.3. PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitin sentezi**

PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit üretim koşullarının optimizasyonu için maksimum fotokatalitik aktivite gösteren polimerizasyon yöntemi ve maksimum fotokatalitik aktivite gösteren Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikül sentezi yapılmış ve bu koşullarda kompozit üretimi PDAAQ polimeri sentezine benzer bir yöntemle gerçekleştirilmiştir. Öncelikle Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> metal oksiti çözelti ortamında sonikatör yardımıyla dağıtılmıştır. Ardından ortama DAAQ monomeri ve yükseltgen ilave edilerek polimerizasyon gerçekleştirilmiştir (Oranlar ve ekleme sırası optimize edilmiştir). Polimerizasyon süresi tamamlandıktan sonra, oluşan kompozit süzülerek 40°C'de vakumlu etüvde kurutulmuştur. Kompozit üretimi sırasında polimerizasyon ortamına eklenen Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> miktarının üretilen nanokompozitin fotokatalitik aktivitesine etkisi incelenmiştir.

60 mg DAAQ ve 120 mg Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompoziti tartılarak üzerlerine 76 mL ACN eklenmiştir. 1 saat 200 °C de manyetik karıştırıcı da karıştırılmıştır. Soğuduktan sonra çözeltiye 560 µL of HClO<sub>4</sub> eklenmiş ve 30 dk sonikasyon uygulanmıştır. 171,14

mg  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (APS) 4 mL saf suda çözülerek eklenmiş ve tekrar 1 saat sonikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 1 saat sonunda oluşan PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompoziti 15 mL lik plastik deney tüplerine alınarak santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen çökelek renk giderilinceye kadar etanol ve su ile yıkanarak tekrar santrifüj edilmiştir. Bu aşamadan sonra santrifüj tüpünde bulunan katının yıkanmasına filtrasyon ile devam edilmiştir. Elde edilen katı  $40^\circ\text{C}$ 'de 12 saat vakumlu etüvde kurutulmuştur.

### 3.5. Sentezlenen PDAAQ Polimeri, $\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanopartikülleri ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanokompozitinin Karakterizasyonları

Üretim basamağı tamamlandıktan sonra PDAAQ polimeri,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitinin spektroskopik karakterizasyonları FTIR ve UV-Vis spektroskopi yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Üretilen polimerlerin ve metal oksitin manyetik özellikleri VSM ölçüm tekniği ile belirlenmiştir. Morfolojik yapıları ise SEM yöntemi kullanarak aydınlatılmıştır. Yapıda var olan elementler ise EDX yöntemi ile tayin edilmiştir. Kristal yapısını incelemek amacıyla XRD yöntemi kullanılmıştır. UV-Vis spektroskopisi, kullanarak elde edilen malzemelerin enerji boşluğunu tespit edilmiştir.

### 3.6. İşletme Parametrelerinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

Bu çalışmada üretilen tüm fotokatalizörler için fotokatalitik reaksiyon sırasında ortam parametrelerinin üretilen fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitelerine etkileri incelenmiştir.

Optimum şartlarda sentezlenen fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitelerine aşağıdaki deneysel parametrelerin etkileri incelenmiştir.

- ✓ MM boya pH'ı; pH2, pH3, pH5, pH5,79, pH7, pH9 ve pH10,5 olacak şekilde MM boyası hazırlanmış ve fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.
- ✓ Ortamda bulunan katalizör miktarı; 0,1 g/l, 0,2 g/l, 0,4 g/l, 0,8 g/l, 1,33 g/l fotokatalizör kullanılarak fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.
- ✓ Ortamda bulunan boya derişimi; 50  $\mu\text{M}$ , 25  $\mu\text{M}$ , 10  $\mu\text{M}$ , 5  $\mu\text{M}$  MM boyası hazırlanmış ve fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.
- ✓ Hazırlanan fotokatalizörlerin tekrar kullanabilirliği ve kullanım sayısı; Fotokatalizörlerin 5 tekrar kullanım sonunda fotokatalitik aktiviteleri

incelenmiştir.

### 3.7. Üretilen PDAAQ Polimeri, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanopartikülleri ve PDAAQ/ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanokompozitinin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Üretilen PDAAQ polimeri, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri ve PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitinin fotokatalitik aktiviteleri tekstil endüstrisinde farklı proses basamaklarında kullanılan MM boyasının farklı ışık kaynakları altında renginin giderilmesi yoluyla incelenmiştir. Optimizasyon çalışmalarında model bileşik olarak MM kullanılmıştır. Bunun için gerekli derişimlerde hazırlanan boya çözeltileri reaktöre konulmuş ve ardından belirlenen miktarlarda fotokatalizör çözelti ortamına eklenmiş ve adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine gelmesi için karanlıkta bekletilmiştir. Dengeye ulaştıktan sonra belirli aralıklarda çözeltinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilerek boyanın absorbans değişimindeki, yani boya derişimindeki değişimler izlenmiştir. Fotokatalitik aktivite incelenirken yeniden gerekli derişimlerde hazırlanan boya çözeltileri reaktöre konulmuş ardından belirlenen miktarlarda fotokatalizör çözelti ortamına eklenmiş ve UV ve görünür bölge ışıktaki bekletilmiştir. Belirli aralıklarda çözeltinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilerek boyanın absorbans değişimindeki, yani boya derişimindeki değişimler izlenmiştir. Fotokatalitik bozunma sırasında farklı zamanlarda kaydedilen absorpsiyon spektrumlarından boyanın maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyundaki ölçülen absorbans değerleri kullanılarak boya için % bozunma değerleri aşağıda verilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$\%bozunma = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A}{A_0} \quad (4.2.)$$

Burada, C<sub>0</sub> ve A<sub>0</sub> başlangıçtaki derişim ya da absorbans değeri, C ve A, t anındaki derişim ya da absorbans değeridir. Ayrıca boyanın renginin giderilmesinde kullanılan fotokatalizörün etkisinin yani boyanın bozunması ve rengini giderilmesinin ışık etkisi ile yani fotokatalitik olarak gerçekleşip gerçekleşmediğinin anlaşılabilmesi için üç seri deney yapılmıştır. Birinci seride boya çözeltileri UV ışınları altında fotokatalizör eklenmeden incelenmiştir. Böylece boyanın ışık etkisi ile kendi kendine bozunup bozunmadığı belirlenmiştir. İkinci seri deneylerde, boya çözeltilerine katalizör ilave edilerek karışım karanlıkta bekletilmiştir. Karanlıkta bekletme deneyleri sonucunda boyanın fotokatalizör yüzeyinde adsorpsiyonu ile ilgili bilgiler elde

edilmiştir. Üçüncü seride ise, boya çözeltilerine fotokatalizör ilave edilerek ışık altında bekletilmiştir. Bu seri deneyler ise fotokatalitik aktivitenin belirlenmesinde kullanılmıştır. UV veya görünür ışık altında, boya %2 civarında bozunmaya uğramıştır. Fotoliz kaynaklı bozunmanın ihmal edilebilir düzeyde olduğu belirlenmiştir.

### 3.8. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyonun matematiksel ifadesi  $q_e$  olarak verilir.  $q_e$ 'nin anlamı, g miktar adsorban başına adsorplanan mg miktar absorbanttır.

$$q_e = (C_o - C_e) / W \times V \quad (4.3.)$$

$q_e$  : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

$C_o$  : Çözeltinin başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L),

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L),

$V$  : Çözeltinin hacmi (mL),

$W$  : Kullanılan adsorbanın kütlesi (g).

Bu çalışma için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmıştır.

Langmuir izotermi, adsorpsiyon sitelerinin eşit enerjiye sahip olduğu ve adsorbant moleküllerinin katı bir yüzeyde sadece bir molekül tabakasında meydana geldiği teorik prensibe dayanır.

$$1/q_e = 1/(q_m K_L) \times 1/C_e + 1/q \quad (4.4.)$$

$K_L$ : Langmuir Sabiti,

$C_e$ : Çözününin denge konsantrasyonu (mg/L),

$q_e$ : Adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g),

$q_m$ : Adsorplayıcının maksimum tuttuğu madde miktarı (mg/g)

Sırasıyla eğim ve kesim noktasından elde edilen  $K_L$  ve  $q_m$  ile bu denklemin temeline uyan bir adsorpsiyon işlemi için  $1/q_e$ 'ye karşı  $1/C_e$  grafiği doğrusaldır.

Freundlich izotermi, adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklemden oluşmaktadır. Herbert Max Finlay Freundlich'e göre, bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir, yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmaktadır(Sodeinde vd. 2022).

$$\log(q_e) = \log K_f + 1/n(\log C_e) \quad (4.5.)$$

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

$q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K_f$  : Adsorpsiyon kapasitesi

$n$  : Adsorpsiyon şiddeti ( $n > 1$ )

Log $q_e$ 'nin log $C_e$ 'ye karşı çizilen grafikte eğim çizgisi, sırasıyla kesme noktası ve eğim olarak  $K_f$  ve  $n$ 'ye eşittir (Sodeinde vd. 2022).

### 3.9. Adsorbsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon işleminin hızını belirleyen faktörleri anlamak için önemli bir adımdır ve etkin adsorbat-adsorban temas süresi veya alıkoyma süresini belirlemeye yardımcı olur. Bu kinetik çalışmalar, adsorpsiyon basamaklarını anlamak ve adsorpsiyon işleminin hızını karakterize etmek için kullanılır.

Adsorban tarafından adsorplanan bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorpsiyon süreci genellikle dört ana basamaktan oluşur. İlk basamak, gaz veya sıvı fazdaki adsorbat moleküllerinin adsorbanı kaplayan bir film tabakasına difüze olmasıdır. Bu adım genellikle adsorpsiyon sistemindeki hareketlilik nedeniyle ihmal edilir. İkinci basamakta, film tabakasına giren adsorbat moleküllerinin adsorbanın gözeneklerine difüzyonu gerçekleşir. Üçüncü basamakta, adsorbat molekülleri adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeylere difüze olurlar. Bu adım tanecik içi difüzyon olarak adlandırılır. Dördüncü basamakta, adsorbat molekülleri adsorbanın gözenek yüzeyine tutunur (sorpsiyon) ve adsorban tarafından adsorplanır.

Bu basamaklar, adsorpsiyon sürecinin ayrıntılarını anlamak ve adsorpsiyonun hızını belirlemek için önemlidir. Her bir basamağın katkısı, adsorbatın adsorban üzerindeki davranışını etkiler ve adsorpsiyon kinetiğini belirler.

#### Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon hızlarını belirlemek için birçok kinetik model kullanılmaktadır. Bunlardan biri Lagergren tarafından geliştirilen birinci dereceden reaksiyon denklemidir.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \left( \frac{K_{1,ad}}{2,303} \right) \cdot t \quad (4.6.)$$

$q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_t$ : t anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K_1$ : hız sabiti ( $dk^{-1}$ )

t: temas süresi ( $dk^{-1}$ )

Hız sabiti  $k_1$ ,  $\log (q_e - q_t)$ 'nin t'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır, teorik  $q_e$  değeri ise grafiğin kesişim noktasından hesaplanır.

### Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Ho tarafından 1995 yılında geliştirilen yalancı ikinci dereceden hız denklemi, adsorpsiyon sisteminde hızın adsorbat konsantrasyonundan bağımsız olduğunu, ancak katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamanla değiştiğini göstermiştir.

$$t/qt = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.7.)$$

$q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_t$ : t anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K_2$ : hız sabiti g/mg.dak

t: temas süresi ( $dk^{-1}$ )

Hız sabiti ( $K_2$ ) ve teorik  $q_e$  değeri,  $t/qt$ 'nin zaman (t) karşısında çizilen grafiğinin kesişim noktası ve eğimi kullanılarak hesaplanır.

### 3.10. Fotokatalitik Reaksiyon Kinetiği

Fotokatalitik aktivite reaksiyonu ve karanlıkta adsorpsiyon reaksiyonu için ayrı ayrı çözeltiler kullanılmıştır. Fotokatalitik reaksiyon için adsorpsiyon dengesi beklenmeden  $t_0$  anında ışık altına koyulmuştur. Karanlıkta adsorpsiyon için ise boya çözeltisi ışık görmeden  $t_0$  anında karanlık ortama alınmıştır. Karanlıkta elde edilen sonuçlar sadece adsorpsiyon için kullanılmıştır. Reaksiyon kinetiği ise adsorpsiyon ve fotokatalitik reaksiyon olarak değerlendirilmiştir.

Reaksiyon kinetiğinin incelenmesi için boyaların fotokatalitik giderilmesindeki fotokatalitik reaksiyon hızları, birinci ve ikinci dereceden reaksiyon modellemesi kullanılarak incelenmiştir. Kolerasyon katsayıları ( $R^2$ ) değerlerine bakılarak değerlendirme yapılmıştır. Reaksiyon kinetik denklemleri aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\ln(C_t/C_0) = k \times t \quad (4.8.)$$

Eşitlik 4.8'de,  $C_0$ , ışıma başlamadan önceki boyanın derişimidir,  $C_t$  ise ışıma başladıktan sonra t anındaki boyanın derişimidir. t, reaksiyon zamanıdır ve k reaksiyon

hız sabitidir.  $k$ ,  $\ln(C_t/C_0)$ 'ın zamana karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanmıştır. Doğruluk sapma değeri ( $R^2$ ), aynı grafikten noktaların lineerlikten sapmaları göz önüne alınarak Excel programıyla hesaplanmıştır.

$$1/C_t = 1/C_0 + (k \times t) \quad (4.9.)$$

Eşitlik 4.9'da,  $C_0$ , ışıma başlamadan önceki boyanın derişimidir,  $C_t$  ise ışıma başladıktan sonra  $t$  anındaki boyanın derişimidir.  $t$ , reaksiyon zamanıdır ve  $k$  reaksiyon hız sabitidir.  $k$ ,  $1/C_t$  zamana karşı grafiği çizilmiştir. Doğruluk sapma değeri ( $R^2$ ), aynı grafikten noktaların lineerlikten sapmaları göz önüne alınarak Excel programıyla hesaplanmıştır.

Lineerlikten sapmanın en az olduğu yani  $R^2$  değerinin 1'e en yakın olduğu grafik reaksiyon derecesini göstermektedir.

## 4. DENEYSEL BULGULAR

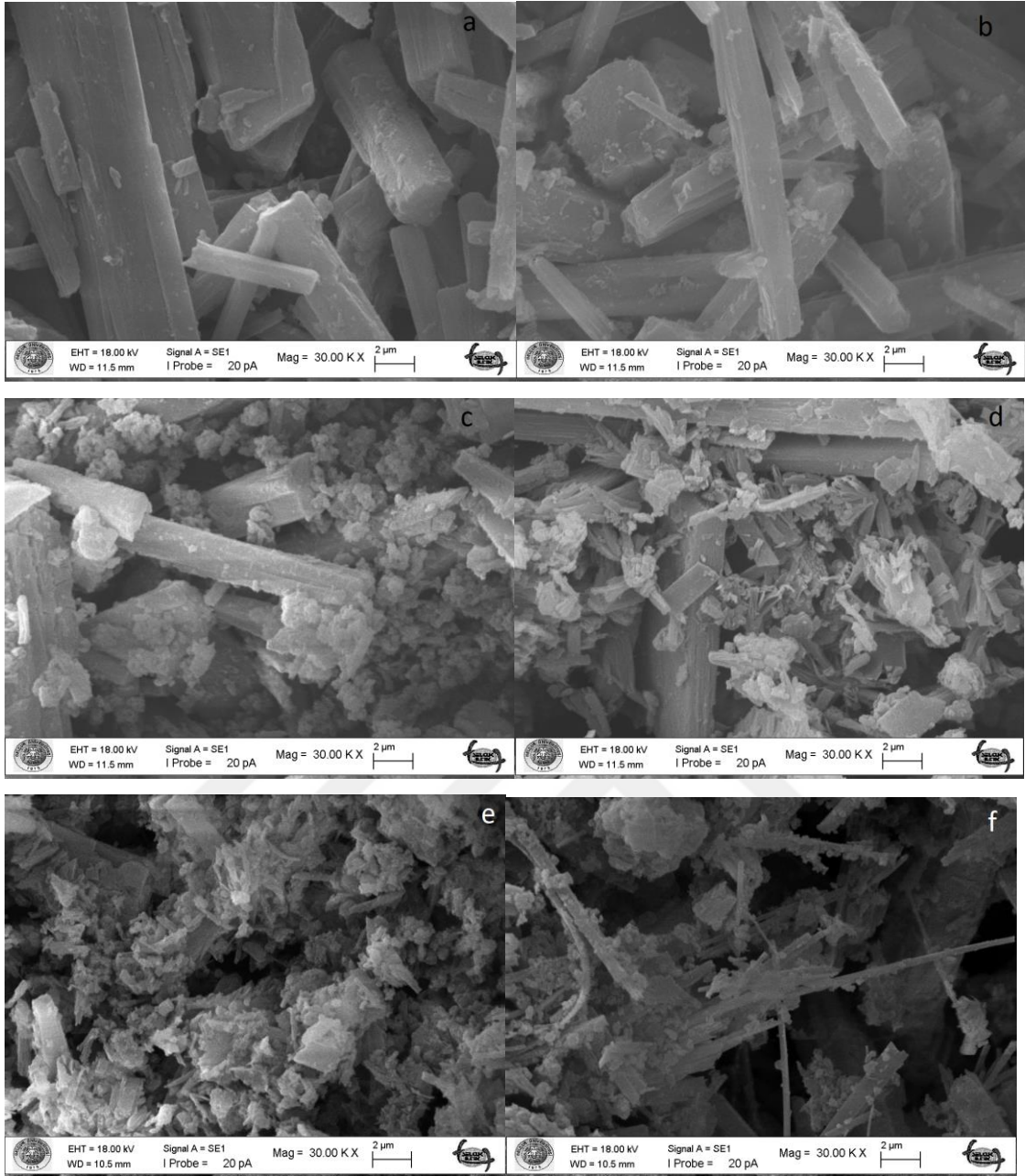
### 4.1. PDAAQ Sentez Parametrelerinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

#### 4.1.1. Polimerizasyonda Kullanılan Çözücü Türünün Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

Polimerin fotokatalitik aktivitesine polimerizasyon sırasında kullanılan çözücü türünün etkisini incelemek amacıyla etanol (EtOH), asetonitril (ACN), dimetilformamid (DMF) ve dikolorametan (DKM) çözücüler kullanılmıştır. Yapılan literatür araştırmasında PDAAQ' nun asitli ve asitsiz ortamlarda üretildiği gözlemlenmiştir (An vd. 2020a; Liu ve Liu 2019b). Buna göre her bir çözücü ortamı asitli ve asitsiz ortamda kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sırasında ortama asit eklenmesinin fotokatalitik etkileri de incelenmiştir. Sentez esnasında 60 mg DAA alınarak 76 mL çözücüde 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda çözülmüştür. Soğuduktan sonra asitli ortamda polimerizasyon deney çözeltilerine 560  $\mu\text{L}$   $\text{HClO}_4$  eklenmiştir. Bu çalışmalarda yükseltgen türü olarak APS ve monomer/yükseltgen oranı 1/24 kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, sabit tutulmuştur. Fotokatalitik aktivitenin incelenmesi için 10  $\mu\text{M}$  MM boyası kullanılmıştır. Oluşan polimerin fotokatalitik aktivitesine polimerizasyonda kullanılan çözücü türü etkisini incelemek için polimerizasyon farklı çözücü ortamlarında gerçekleştirilerek oluşan polimerlerin fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir.

DMF çözücüsü kullanıldığında asitsiz ortamda polimer elde edilememiştir, asitli ortamda ise elde edilen polimer miktarı çok düşük olduğundan DMF çözücüsünün ortamında üretilen PDAAQ'nun fotokatalitik aktivitesinin incelenmesine gerek duyulmamıştır.

Çözücü türüne göre asitli ortam ve asitsiz ortamda sentezlenen polimerlerin morfolojik yapılarının incelenmesi için alınan SEM görüntüleri Şekil 4.1.'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi polimerizasyonda kullanılan çözücü türünün oluşan polimerin morfolojik yapısını etkilediği belirlenmiştir.

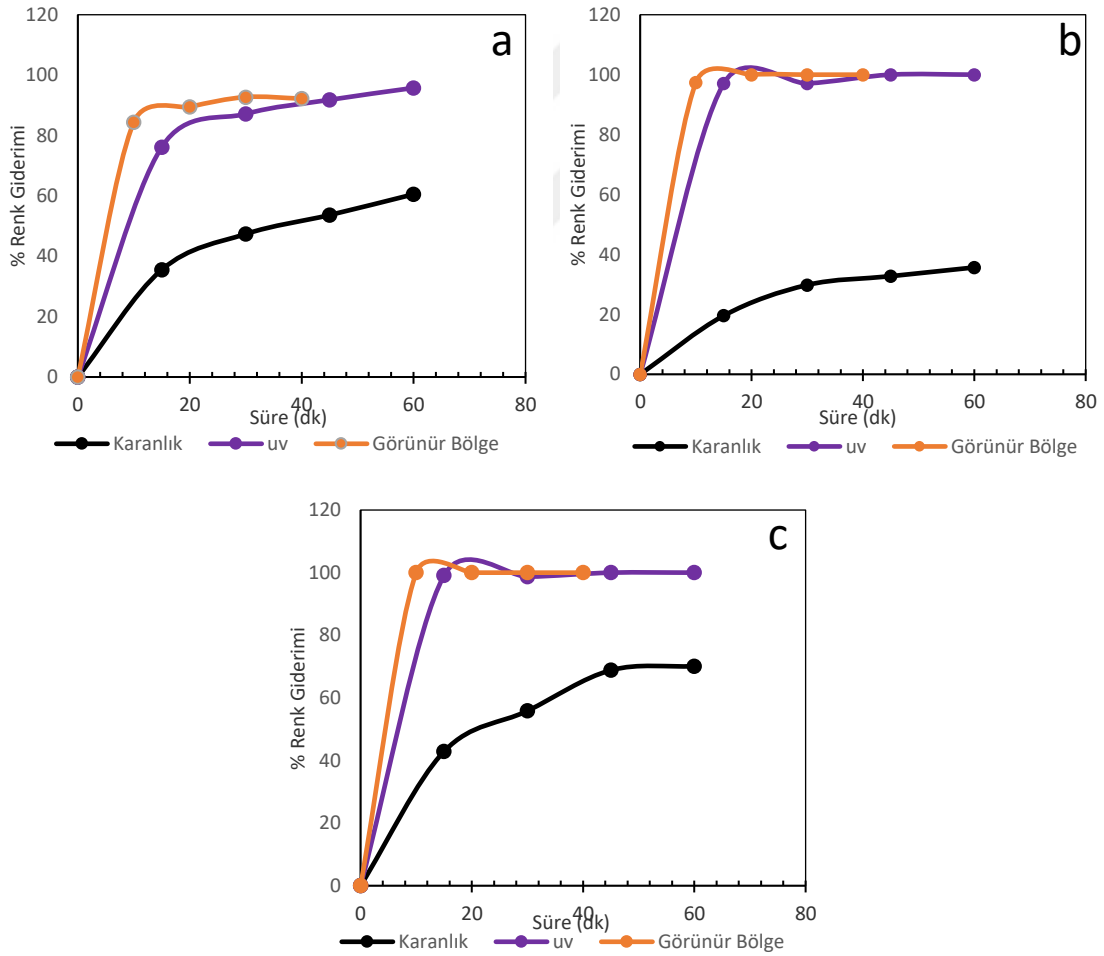


**Şekil 4.1.** Farklı çözücü ortamlarında elde edilen polimerlerin 30 000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri. (a) EtOH asitli, (b) EtOH asitsiz, (c) ACN asitli, (d) ACN asitsiz, (e) DKM asitli, (f) DKM asitsiz

SEM görüntülerinden de anlaşıldığı gibi, EtOH ortamı ile gerçekleştirilen polimerizasyonda oluşan yapıların çubuksu yapıda olduğu görülmektedir. ACN ile gerçekleşen polimerizasyonda çubuksu ve karnabakar benzeri görüntülerin karışımı şeklinde yapılar oluşmaktadır. DKM ortamında gerçekleşen polimerizasyonda yapılar daha küçük ve karmaşık hale gelmiştir. Asitli ve asitsiz ortamda morfolojik yapının çok fazla değişmediği belirlenmiştir.

Oluşan polimerin fotokatalitik aktivitesine polimerizasyonda kullanılan çözücü türü etkisini incelemek için polimerizasyon farklı çözücü ortamlarında gerçekleştirilerek

oluşan polimerlerin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan yükseltgen türü, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, monomer/yükseltgen oranı sabit tutulmuştur. Sentez parametrelerinin optimizasyon çalışmalarında birçok çalışmada model bileşik olarak kullanılan MM (boya türü: thiazine-disperse dye) boyası kullanılmıştır. Sentezlenen polimerler 10  $\mu\text{M}$  MM çözeltisine eklenerek karanlık, UV ışık ve görünür ışıkta bekletilerek belirli aralıklarla çözeltinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilerek boyanın absorbans değişimindeki, yani boya derişimindeki değişimler izlenmiştir. MM boyasının PDAAQ polimeri varlığında görünür ışıkta, UV ışıkta ve karanlıkta bekletilmesi sırasında farklı zaman aralıklarında % renk giderimleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.2’den görüldüğü gibi PDAAQ varlığında boyanın ışıkta bekletilmesi sırasında çekilen spektrumlarda MM’e ait %renk gideriminin giderek arttığı görülmektedir. Bunun nedeni boyanın fotokatalitik olarak bozunması ve giderek boya derişiminin düşmesidir.



**Şekil 4.2.** (a) EtOH, (b) ACN ve (c) DKM çözücü ortamlarında sentezlenen PDAAQ polimeri varlığında MM boyasının % renk giderimi (PDAAQ: 0,4 g/l, MM: 10  $\mu\text{M}$ , pH: 5,76)

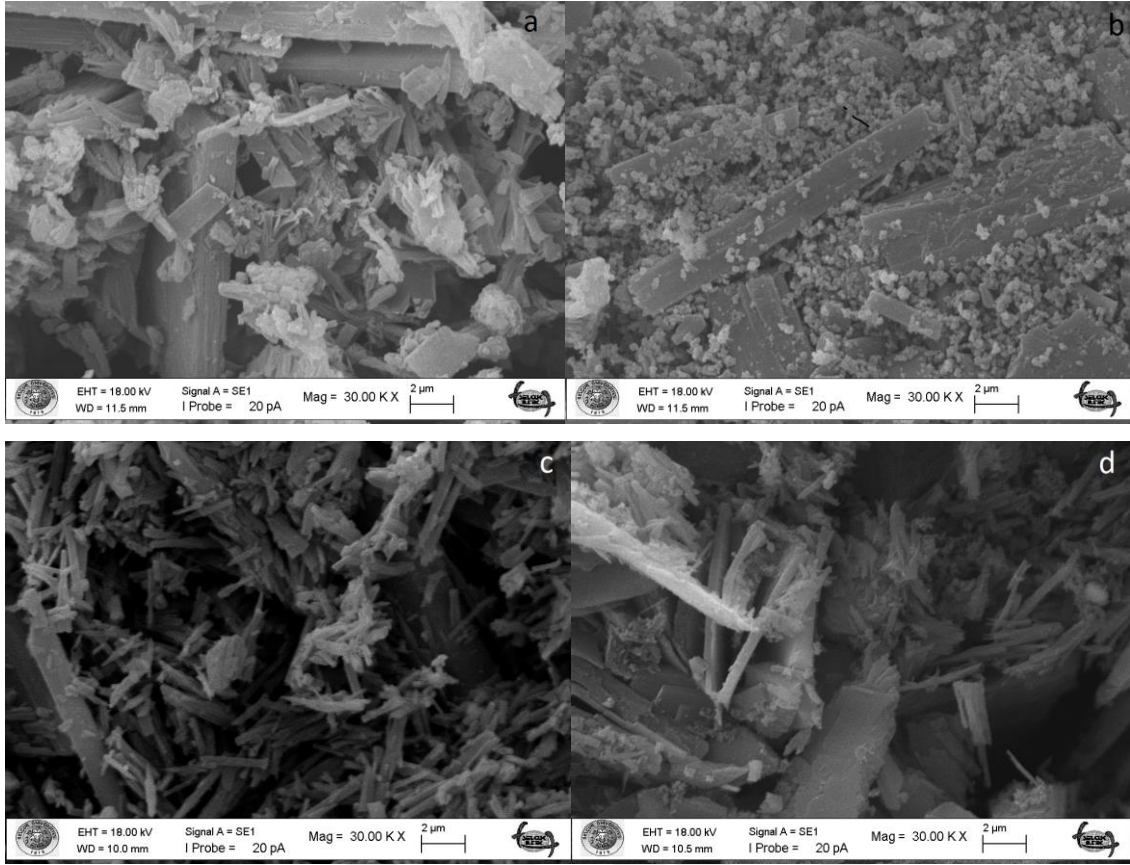
10  $\mu$ M MM boya çözeltisinde, EtOH, ACN ve DKM çözücü ortamları kullanılarak üretilen PDAAQ polimeri için görünür ışıktaki 15 dakika sonunda sırasıyla %84, %97 ve %100 oranında renk giderimi sağlanmıştır. UV ışık altında ise 15 dk sonunda sırasıyla %76, %97 ve %99 oranında bozunurken karanlıkta adsorpsiyonları incelendiğinde 10 dakika sonunda sırasıyla %36, %20 ve %43 renk giderimi gerçekleşmiştir. 40 dakika sonunda karanlıkta adsorpsiyonla renk giderimi sırasıyla %61, %36 ve %70'e ulaşmıştır.

Elde edilen verilere göre fotokatalitik aktivitenin en yüksek olduğu polimer asetonitril ve DKM çözücüsünde asitli ortamda üretilen polimer olduğu anlaşılmaktadır. Fakat karanlıkta adsorpsiyonla renk giderimi DKM'de oldukça fazladır. Bundan sonraki çalışmalarda polimerin asitli ortamda ACN çözücüsü ile üretilmesine karar verilmiştir.

#### **4.1.2. Polimerizasyonda Kullanılan Yükseltgen Türünün Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi**

Polimerin fotokatalitik aktivitesine polimerizasyon sırasında kullanılan yükseltgen türünün etkisini incelemek amacıyla APS,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2O_2$ ,  $FeCl_3$  yükseltgeyici türleri kullanılmıştır. Sentez esnasında 60 mg DAA alınarak 76 mL ACN'de çözülmüş ve yükseltgen polimerizasyon başlangıcında verilmiştir. Bu çalışmalarda monomer/yükseltgen oranı 1:3 kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, sabit tutulmuştur. Fotokatalitik aktivitenin incelenmesi için 3 mL 10  $\mu$ M MM boyası kullanılmıştır. Oluşan polimerin fotokatalitik aktivitesine polimerizasyonda kullanılan yükseltgen türü etkisini incelemek için polimerizasyonda farklı yükseltgenler eklenerek oluşan polimerlerin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir.

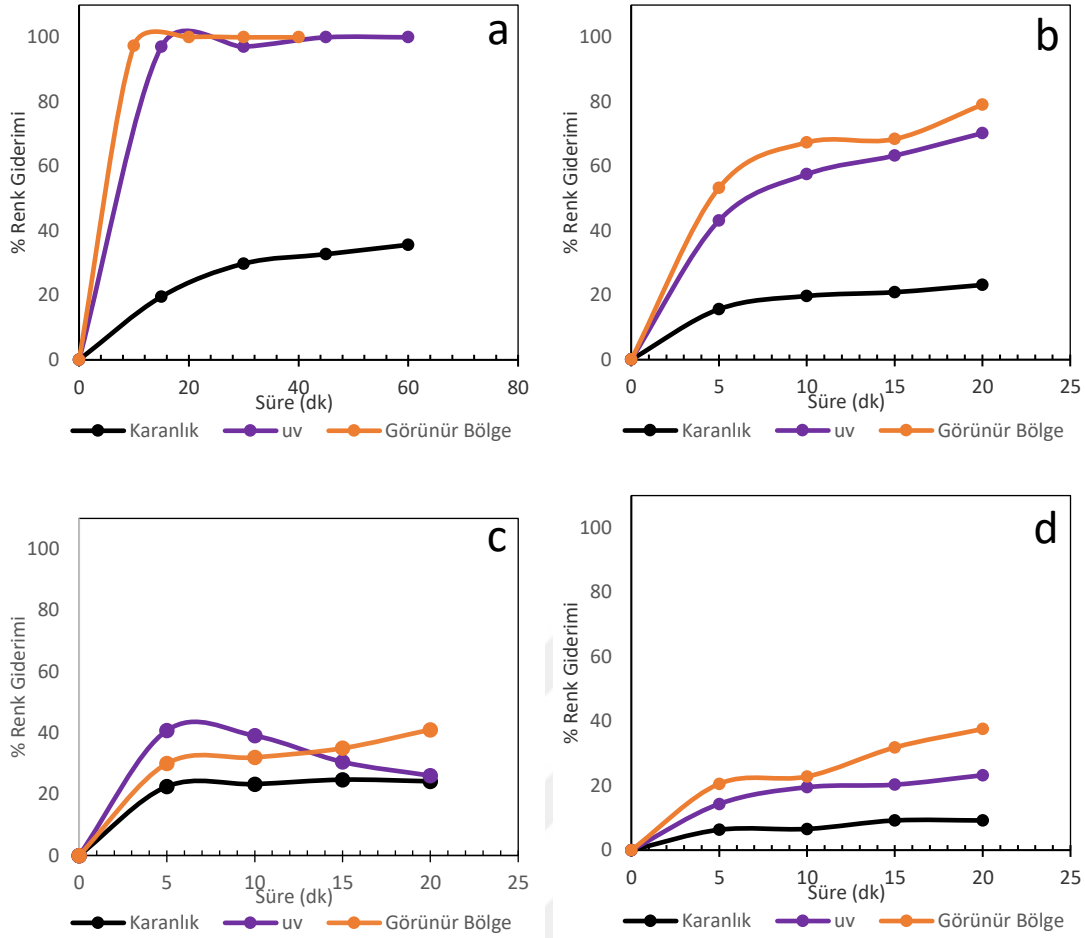
Yükseltgen türüne göre asitli ACN ortamında sentezlenen polimerlerin morfolojik yapılarının incelenmesi için alınan SEM görüntüleri Şekil 4.3.'de verilmiştir. Şekil 4.3.'de görüldüğü gibi yükseltgen türü oluşan polimerin morfolojik yapısını etkilemektedir.



**Şekil 4.3.** Asitli ACN ortamında farklı yükseltgenlerin kullanılması ile elde edilen polimerlerin 30 000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri. (a) APS, (b)  $K_2Cr_2O_7$ , (c)  $H_2O_2$ , (d)  $FeCl_3$

SEM görüntülerinin analizi, APS yükseltgen türü kullanılarak gerçekleştirilen polimerizasyon sonucunda oluşan yapıların dağınık çubuksu bir yapıya sahip olduğunu ve bu çubuklar arasında karnabahar şeklinde oluşumların gözlemlendiğini ortaya koymuştur.  $K_2Cr_2O_7$  ile gerçekleşen polimerizasyonda çubuksu yapıların azaldığı ve karnabahar benzeri görüntülerin arttığı açıkça görülmektedir.  $H_2O_2$  ile gerçekleşen polimerizasyonda yapılar daha küçük çubuksu ve ince kristal görünümlü hale gelmiştir.  $FeCl_3$  yükseltgeni ile gerçekleştirilen polimerizasyonda çubuksu yapıların bozulduğu karmaşık bir görüntü karşımıza çıkmaktadır.

Polimerizasyonda kullanılan yükseltgen türünün fotokatalitik aktiviteye etkisini incelemek amacıyla yükseltgeyici tür olarak APS,  $FeCl_3$ ,  $H_2O_2$  ve  $K_2Cr_2O_7$  kullanılmıştır. MM boyasının fotokatalitik renk giderimine ait grafikler Şekil 4.4.'de verilmiştir.



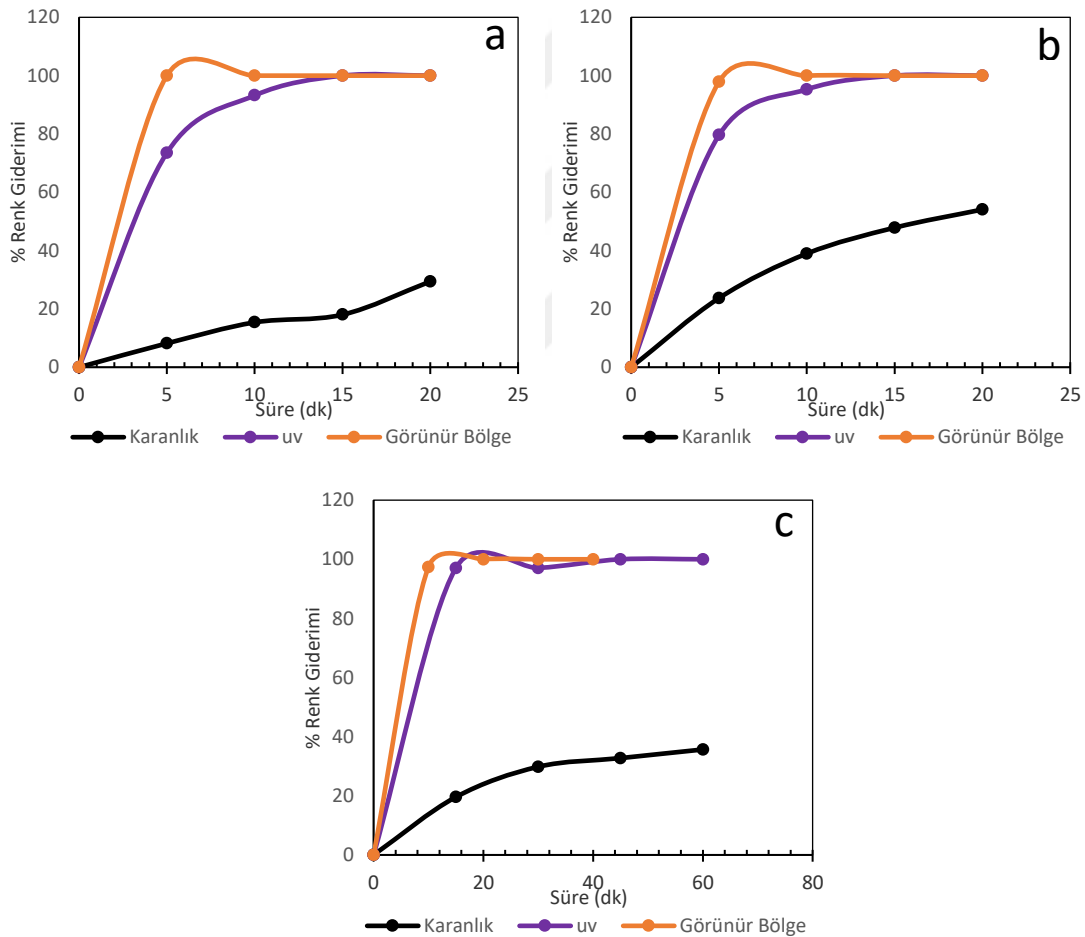
**Şekil 4.4.** (a) APS, (b) FeCl<sub>3</sub>, (c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve (d) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> varlığında sentezlenen PDAAQ polimeri varlığında MM boyasının fotokatalitik giderimi (PDAAQ: 0,4 g/l, MM: 10 µM, pH: 5,76).

Polimerizasyonda kullanılan APS, FeCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> yükseltgen maddeleri için 15 dakika sonunda 10 µM MM boya çözeltisinde görünür ışık altında sırasıyla %97, %68, %32 ve %32 oranında renk giderimi sağlarken 20 dakika sonunda APS yükseltgen türü ile üretilen PDAAQ'da renk tamamen giderilmiştir. UV ışık altında ise 15 dk sonunda sırasıyla %97, %63, %31 ve %20 oranında bozunurken 20 dk sonunda bu oran sırasıyla %100, %70, %26 ve %23 olmuştur. MM boyası karanlıkta adsorpsiyonu ile gerçekleşen %renk giderimi, APS, FeCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> yükseltgeyici maddeleri kullanılarak sentezlenen PDAAQ polimeri için 20 dk sonunda sırasıyla %22, %23, %24 ve %9 olmuştur. Şekil 4.4.'de açıkça görüleceği gibi en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip polimer yükseltgeyici tür olarak APS kullanıldığında elde edilmiştir.

#### 4.1.3. Reaksiyon Süresinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

Polimerizasyon süresinin fotokatalitik aktiviteye etkisini görmek için 1 saat 24 saat ve 48 saat polimerizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sentez işlemi sırasında, 60 mg DAAQ alınarak 76 mL ACN çözücüsü içinde çözülmüş ve APS yükseltgen olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalarda, monomer/yükseltgen oranı 1:3 olarak seçilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, sabit tutulmuştur. Fotokatalitik aktivitenin incelenmesi için 10  $\mu$ M MM boyası kullanılmıştır. Üretilen polimerin fotokatalitik aktivitesine polimerizasyon süresinin etkisini incelenmiştir.

Farklı süreler de gerçekleştirilen polimerizasyonun MM boyasının fotokatalitik renk giderimine ait grafikler Şekil 4.5.'de verilmiştir.



**Şekil 4.5.** (a) 1 saat, (b) 24 saat ve (c) 48 saat sürelerinde sentezlenen PDAAQ polimeri varlığında MM boyasının fotokatalitik giderimi (PDAAQ: 0,4 g/l, MM: 10  $\mu$ M, pH: 5,76).

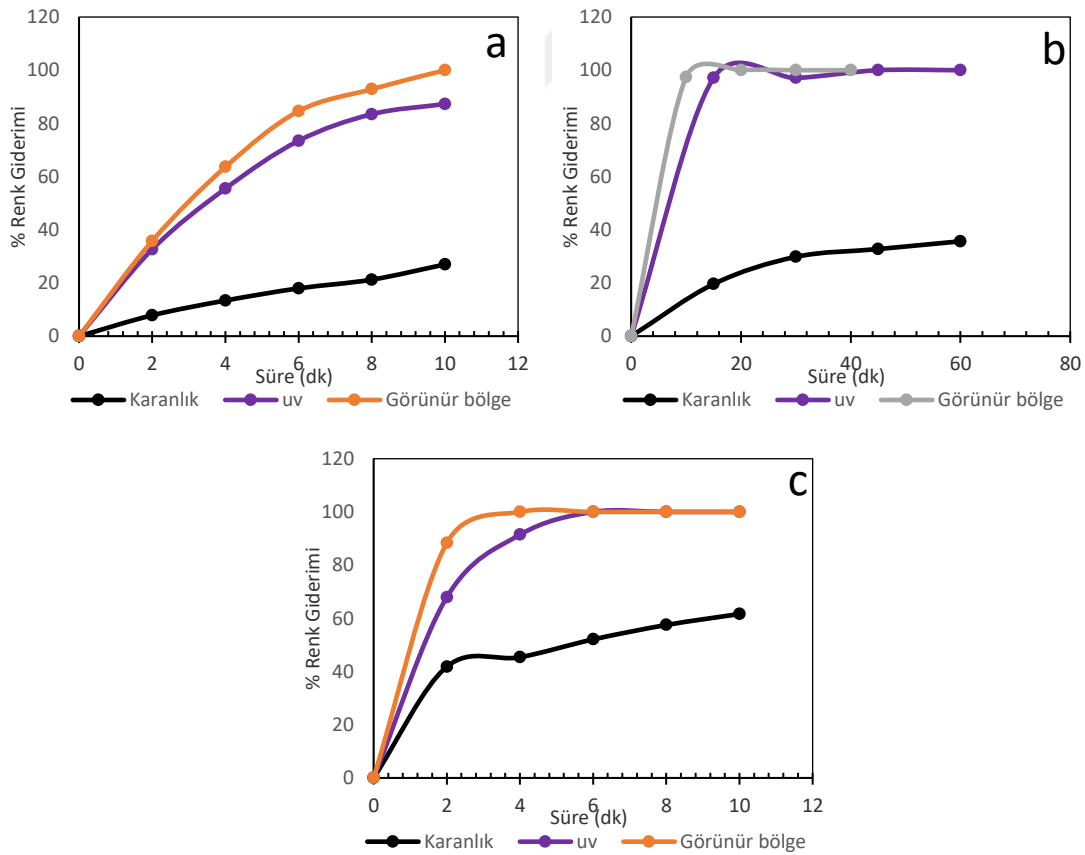
1 saat, 24 saat ve 48 saat polimerizasyon süre kullanılarak elde edilen polimerler görünür ışıktaki 15 dakika sonunda sırasıyla %100, %100 ve %97 oranında renk giderimi sağlamıştır. 10  $\mu$ M MM boyası UV ışık altında konulduğunda da 15 dk sonunda

sırasıyla %100, %100, ve %97' oranında bozunurken daha sonrasında hem UV hem de görünür ışıktaki boya tamamen bozunmuştur. Şekil 4.5.'de açıkça görüleceği gibi bütün polimerizasyon sürelerinde fotokatalitik aktiviteler birbirine yakın ve yüksektir. Polimerizasyon süresi olarak 1 saat yeterli olduğu gözlemlenmiş ve optimum süre olarak 1 saat belirlenmiştir.

#### 4.1.4. Monomer/Yükseltgen Oranının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

Monomer/yükseltgen oranının fotokatalitik aktiviteye etkisini görmek için 1:1, 1:3, 1:6 oranında yükseltgen ile polimerler sentezlenmiştir. Sentez işlemi sırasında, 60 mg DAAQ alınarak 76 mL ACN çözücüsü içinde çözülmüş ve APS yükseltgen olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalarda, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi sabit tutulmuştur. Fotokatalitik aktivitenin incelenmesi için 10  $\mu$ M MM boyası kullanılmıştır. Sentezlenen polimerin fotokatalitik aktivitesine monomer/yükseltgen oranının etkisini incelenmiştir.

Polimerizasyonda kullanılan yükseltgen miktarının fotokatalitik aktiviteye etkisini incelemek amacıyla yükseltgeyici tür olarak APS 1:1, 1:3, 1:6 oranlarında kullanıldığında MM boyasının fotokatalitik renk giderimine ait grafikler Şekil 4.6.'da verilmiştir.



**Şekil 4.6.** (a) 1:1, (b) 1:3 ve (c) 1:6 monomer-yükseltgen miktarı ile sentezlenen PDAAQ polimeri varlığında MM boyasının fotokatalitik giderimi (PDAAQ: 0,4 g/l, MM: 10  $\mu$ M, pH: 5,76).

1:1, 1:3, 1:6 oranında yükseltgen kullanılarak elde edilen polimerler görünür ışıktaki 5 dakika sonunda sırasıyla %35, %97 ve %88 oranında renk giderimi sağlamıştır. 1:3 oranında yükseltgen ile sentezlenen polimer en yüksek fotokatalitik aktiviteyi göstermiş ve optimum olarak belirlenmiştir.

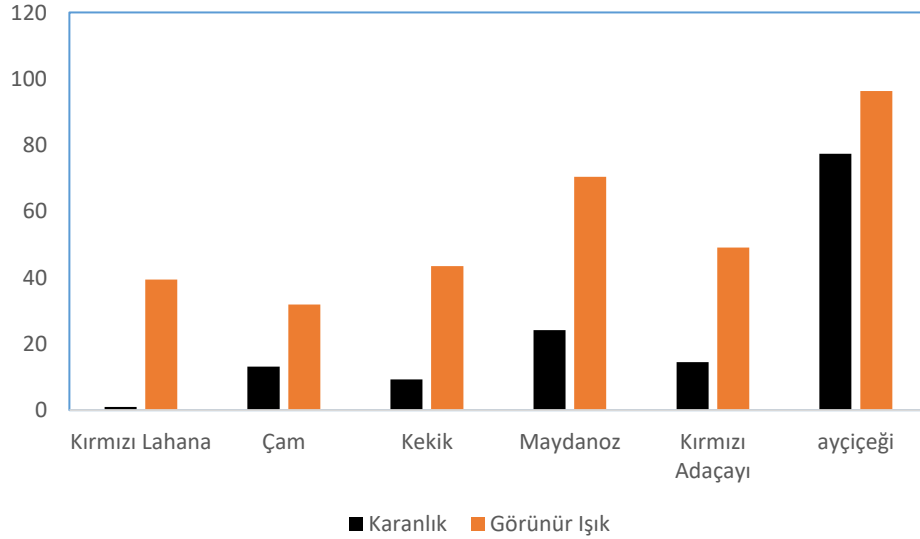
## **4.2. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanopartiküllerinin Sentez Parametrelerinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi**

### **4.2.1. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Sentezinde Kullanılan Bitki Türünün Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi**

Bu çalışmada, çevre dostu olarak bilinen, yeşil sentez yöntemi ile kobalt oksit nanoparçacıkları (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) kırmızı lahana, çam, kekik, maydanoz, kırmızı adaçayı ve ayçekirdeği özütleri kullanılarak sentezlenmiştir.

Literatürde verilen ekstraksiyon yöntemleri incelenmiş genel olarak kullanılacak sentez prosedürleri belirlenmiştir. Buna göre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> çözeltisi belirli hacimdeki bitki ekstraktı ile karıştırılmış. 2-6 saat arasında karıştırma işlemine devam edilmiştir. Oluşan nanopartiküller süzülerek bir gece boyunca kurutulmuş ve belirlenen sıcaklık ve sürede kalsine edilmiştir (Gingaşı vd. 2017; Pakzad vd. 2019b). Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kaynağı olarak kobalt asetat kullanılmıştır.

Yeşil sentez yöntemi ile üretilen Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin karanlıkta adsorpsiyonu, UV ve görünür bölgede fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Şekil 4.7.'de 30 dakika sonunda bitki ekstraktının türüne göre meydana gelen % renk giderimi karşılaştırılmıştır. Son olarak manyetik özellikleri kontrol edilmiştir.



**Şekil 4.7.** Kırmızı lahana, çam, kekik, maydanoz, kırmızı adaçayı ve ayçekirdeği ekstraktı ile sentezlenen nanopartikülün MM boyasının 30 dk sonunda %renk giderimi performanslarının kıyaslanması ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ :0,4 g/l, MM: 10  $\mu\text{M}$ , pH: 5,76).

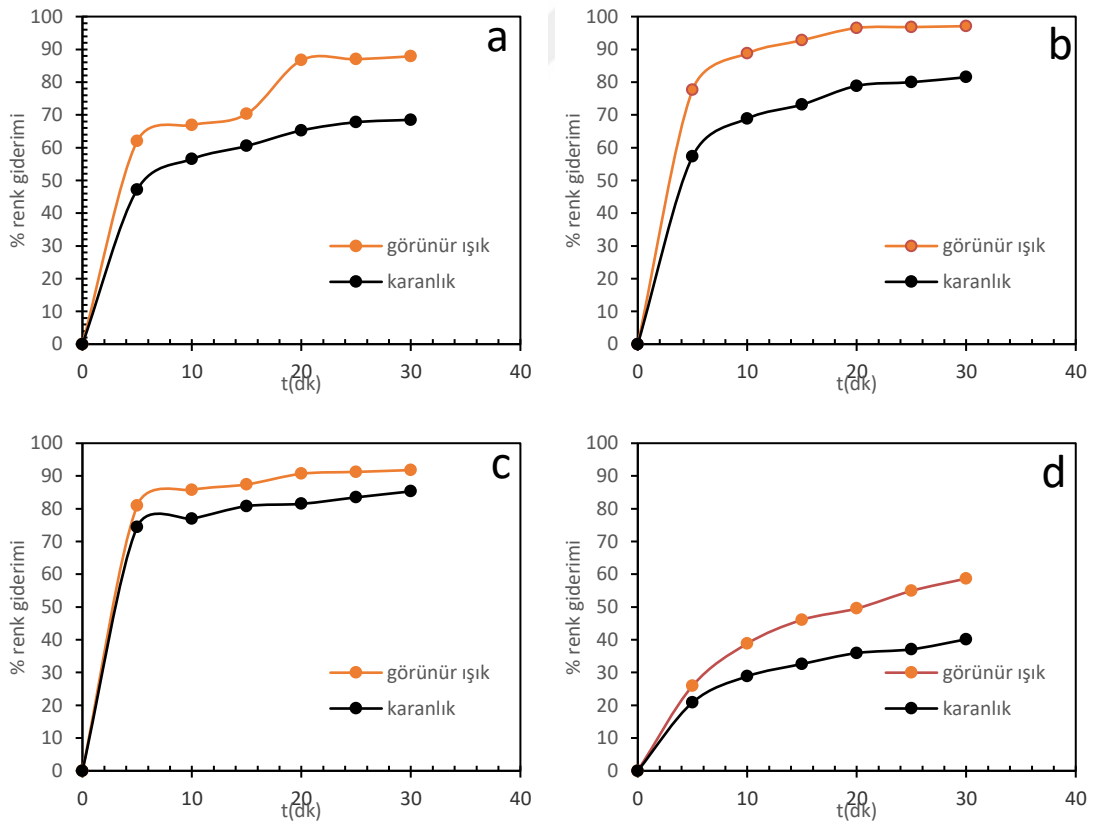
Kırmızı lahana, çam, kekik, maydanoz, kırmızı adaçayı ve ayçekirdeği ekstraktı ile sentezlenen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü görünür ışıktaki 30 dakika sonunda sırasıyla %39, %32, %43, %70, %49, %96 oranında renk giderimi sağlamıştır. 10  $\mu\text{M}$  MM boyası karanlıkta adsorpsiyonda 30 dk sonunda sırasıyla %1, %13, %9, %24, %14, %77 oranında bozunmuştur. Daha sonrasında görünür ışıktaki boya ayçekirdeği ile sentezlenen nanopartikül de tamamen bozunmuştur. Manyetik özelliği olan nanopartiküller, maydanoz, adaçayı ve ayçekirdeği ekstraktı ile sentezlenmiştir. Fotokatalitik aktivitesi en yüksek olan ve manyetik özellik gösteren  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü ayçekirdeği ile sentezlendiği gözlemlenmiş ve optimum bitki ekstraktı olarak ayçekirdeği belirlenmiştir.

#### 4.2.2. Ekstraksiyonda Kullanılan Çözücü Türünün Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

$\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün fotokatalitik aktivitesine sentez sırasında kullanılan ayçekirdeği ekstraktının çözücü türünün etkisini incelemek amacıyla %50 EtOH, Tampon çözelti (pH8), %100 su ve %100 EtOH çözücüleri kullanılmıştır. Sentez esnasında 20g ayçekirdeği bitkisi farklı çözücü ortamlarında ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Problu sonikasyon uygulanmış ardından manyetik balık ile karıştırıcı üzerinde 3 saat bekletilmiştir. Kaba süzgeç kâğıdı ile süzülürken 10 mL çözücü eklenmiş ve 50 mL ekstrakt alınmıştır. Ekstrakt buzdolabına kaldırılmıştır. 0,5 g kobalt (II) asetat tetrahidrat ( $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) tuzu tartılmış, 50 mL ayçekirdeği

ekstraktı üzerine eklenmiş, manyetik balık atılmış, karıştırıcılı ısıtıcı üzerine alınmıştır. 10 dakika karıştırıldıktan sonra termometre yerleştirilip ısı verilmeye başlanmıştır. Termometre 80 °C'yi gösterince alınmıştır. Isıtıcının derecesi kontrollü şekilde artırılmıştır. Jel kıvama gelince ısıtıcı derecesi 350 °C'ye çıkarılmış, beherden ayrılmaya başlayana kadar ısıtıcı üzerinde bekletilmiştir. Soğuduktan sonra beherden alınıp 350 °C'de ortam havası kalsinasyon fırınına verilerek 15 dakika kalsinasyon uygulanmıştır.

Bu çalışmalarda, fotokatalitik aktivitenin incelenmesi için 10 µM MM boyası kullanılmıştır. Oluşan nanopartikülün fotokatalitik aktivitesine ekstraktta kullanılan çözücü türü etkisini incelemek için Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir ve manyetik özellikleri kontrol edilmiştir. Şu ana kadar yapılan çalışmalarda görünür bölge ışınlarında UV ışınlarına göre daha yüksek fotokatalitik aktivite elde edilmiştir. Görünür bölgede aktif fotokatalizör üretilmesi doğal güneş ışınlarından yararlanma açısından daha avantajlı olduğu göz önünde bulundurularak çalışmanın ilerleyen aşamalarında sadece görünür bölge ışınlar kullanılmıştır. Farklı çözücülerle gerçekleştirilen sentezlerin MM boyasının fotokatalitik renk giderimine ait grafikler Şekil 4.8.'de verilmiştir.



**Şekil 4.8.** (a) %50 EtOH, (b) Tampon çözelti (c) %100 su ve (d) %100 EtOH çözücüsü ile sentezlenen Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülünün MM boyasının fotokatalitik giderimi (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:0,4 g/l, MM: 10 µM, pH: 5,76).

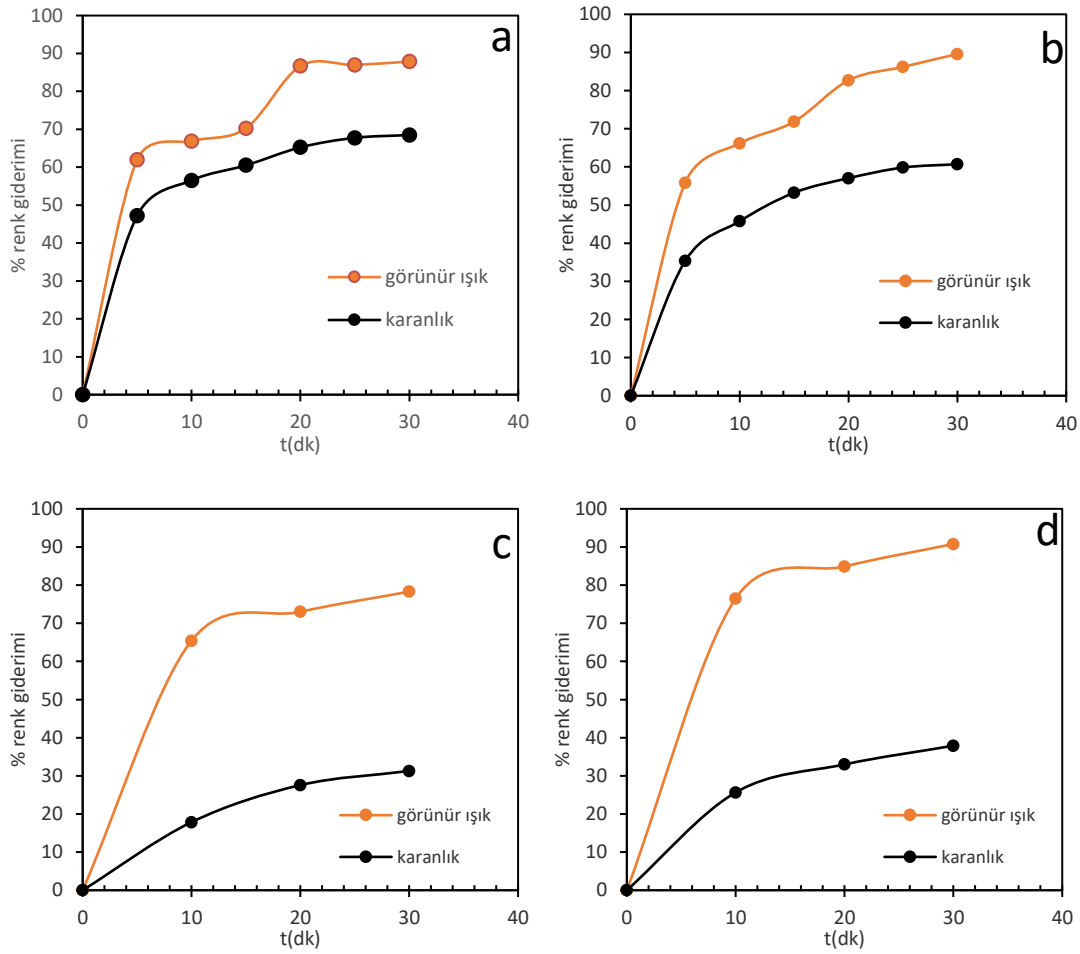
%50 EtOH, tampon çözelti, deiyonize su ve %100 EtOH ile sentezlenen ayçekirdeği ekstraktı ile üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü görünür ışıktaki 30 dakika sonunda sırasıyla %90, %97, %91 ve %59 oranında renk giderimi sağlanmıştır. Manyetik özelliği olan nanopartiküller, %50 EtOH ile sentezlenmiştir. Fotokatalitik aktivitesi en yüksek  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü tampon çözelti ve %100 su ile sentezlendiği gözlemlenmiş fakat manyetik özelliği olmadığı için optimum çözücü olarak %50 EtOH belirlenmiştir.

#### 4.2.3. Kobalt Asetat Miktarının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

$\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü sentezinde kullanılan kobalt (II) asetate miktarının fotokatalitik aktiviteye etkisini görmek için 0,5 g, 1 g, 1,5 g, 2 g kobalt (II) asetate tetrahidrat ( $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) tuzları ile  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü sentezlenmiştir. Sentez işlemi sırasında, 50 mL ayçekirdeği ekstraktı kullanılmış ve yıkama işlemi santrifüj cihazı yardımıyla yapılmıştır. Bitki ekstraktı olarak %50 EtOH çözücüsü varlığında üretilen ayçekirdeği ekstraktı kullanılmıştır.

Bu çalışmalarda, kalsinasyon sıcaklığı 350 °C, kalsinasyon süresi 15 dk sabit tutulmuştur. Fotokatalitik aktivitenin incelenmesi için 10 µM MM boyası kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesine kobalt (II) asetate miktarının etkisi incelenmiştir ve manyetik özellikleri kontrol edilmiştir.

0,5 g, 1 g, 1,5 g, 2 g kobalt (II) asetate tetrahidrat ( $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) tuzları ile sentezlerin nanopartiküllerin, MM boyasının fotokatalitik renk giderimine ait grafikler Şekil 4.9.'da verilmiştir.



**Şekil 4.9.** (a) 0,5 (b) 1 g, (c) 1,5g (d) 2 g kobalt tuzu ile sentezlenen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün MM boyasının fotokatalitik giderimi ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ :0,4 g/l, MM: 10  $\mu\text{M}$ , pH: 5,76).

0,5g, 1g, 1,5g, 2g kobalt (II) asetat tetrahidrat ( $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) tuzları ile sentezlerin  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri görünür ışıktaki 30 dakika sonunda sırasıyla %87, %89, %78, %91 oranında renk giderimi sağlanmıştır. 40 dakika sonunda fotokatalitik aktivite en fazla 2 g kobalt tuzu ile sentezlenen nanopartikülde görülmüştür ve renk giderimi %95 olmuştur. Fotokatalitik aktivitesi en yüksek  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü 2 g kobalt (II) asetat tetrahidrat ile sentezlenen nanopartikül olmuştur ve optimum olarak belirlenmiştir.

#### 4.2.4. Kalsinasyon Sıcaklığının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

$\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü sentezinde kalsinasyon sıcaklığının fotokatalitik aktiviteye etkisini görmek için 250 °C, 350 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C sıcaklıklarda ortam havası pompa yardımı ile kalsinasyon yapılarak  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü sentezlenmiştir.

Sentez işlemi sırasında, 50 mL ayçekirdeği ekstraktı, 2 g kobalt (II) asetat tetrahidrat kullanılmış ve yıkama işlemi santrifüj cihazı yardımıyla yapılmıştır. Bitki ekstraktı olarak ayçekirdeği ekstraktı kullanılmıştır.

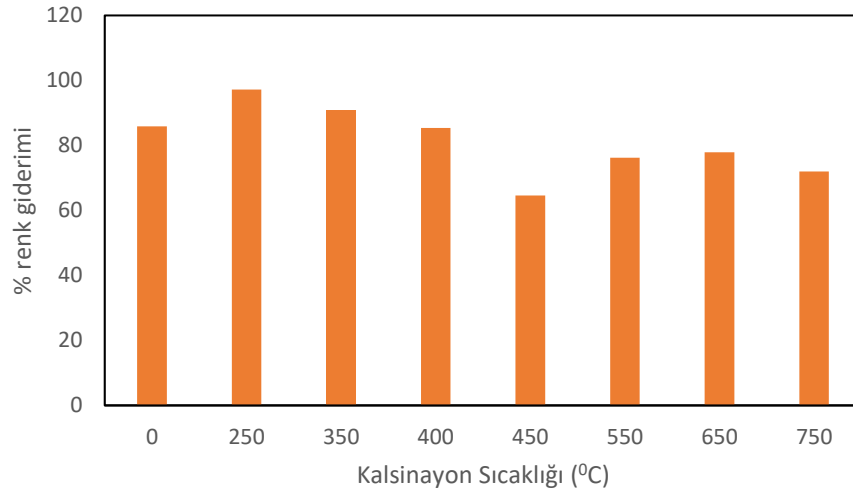
Bu çalışmalarda, kalsinasyon süresi sabit tutulmuştur. Fotokatalitik aktivitenin incelenmesi için 10  $\mu$ M MM boyası kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesine kalsinasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir ve manyetik özellikleri kontrol edilmiştir. Manyetik özelliğin kontrolü bu aşamada güçlü neodyum mıknatısı ile kontrol edilmiştir.



**Şekil 4.10**  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin neodyum mıknatısı ile manyetik özelliklerinin kontrolü.

Kalsinasyon yapılmayan, 250 °C, 350 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C sıcaklıklarda ortam havası pompa yardımı ile kalsinasyon fırınına verilerek 15 dakika kalsinasyon uygulanmıştır. 450 °C'den sonra manyetik özellik giderek azalmış, 750 °C de tamamen kaybolmuştur.

Farklı kalsinasyon sıcaklıkları ile sentezlerin nanopartiküllerin, MM boyasının fotokatalitik renk giderimi performanslarına ait grafik Şekil 4.11.'de verilmiştir.



**Şekil 4.11.** Farklı kalsinasyon sıcaklıkları ile sentezlenen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün MM boyasının 30 dk sonunda fotokatalitik giderimi performanslarının kıyaslanması ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ :0,4 g/l, MM: 10  $\mu\text{M}$ , pH: 5,76).

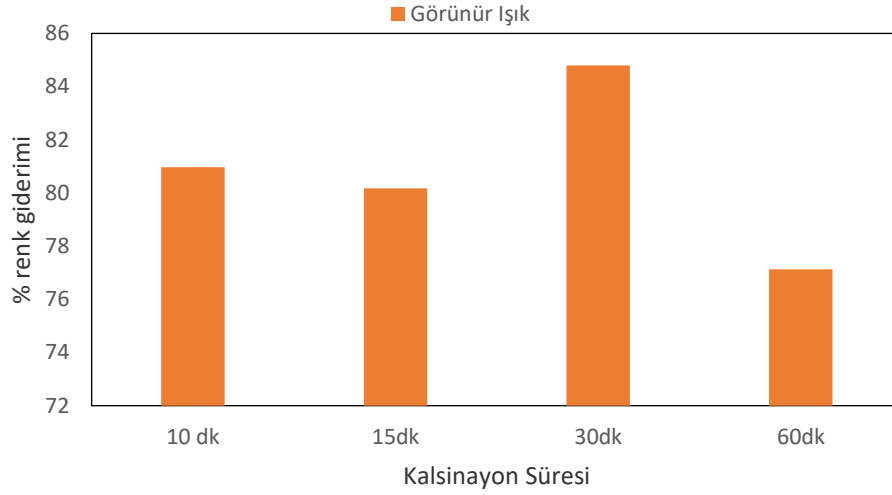
Kalsinasyon yapılmayan, 250 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C sıcaklıklar ile sentezlerin nanopartikülleri görünür ışıktaki 30 dakika sonunda sırasıyla %86, %97, %91, %85, %65, %76, %78, %72 oranında renk giderimi sağlanmıştır. 450 °C'den sonra manyetik özellik giderek azalmıştır. Kalsinasyon yapılmayarak ve 250 °C'de kalsinasyon yapılarak sentezlenen nanopartiküllerin manyetik özelliği çok az olmuştur. 350 °C ve 400 °C fotokatalitik aktiviteler görünür ışıktaki çok yakın çıkmıştır. Manyetik özelliğin 350 °C daha iyi olduğu gözlemlenmiş ve optimum olarak seçilmiştir.

#### 4.2.5. Kalsinasyon Süresinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

$\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü sentezinde kalsinasyon sıcaklığının fotokatalitik aktiviteye etkisini görmek için 10 dk, 15 dk, 30 dk ve 60 dk kalsinasyon süreleri ile  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri sentezlenmiştir. Sentez işlemi sırasında, 50 mL ayçekirdeği ekstraktı, 2 g Kobalt (II) asetat tetrahidrat kullanılmış ve yıkama işlemi santrifüj cihazı yardımıyla yapılmıştır.

Bu çalışmalarda, kalsinasyon sıcaklıkları 350 °C'de sabit tutulmuştur. Fotokatalitik aktivitenin incelenmesi için 10  $\mu\text{M}$  MM boyası kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesine kalsinasyon süresinin etkisi incelenmiştir ve manyetik özellikleri kontrol edilmiştir.

Farklı kalsinasyon süreleri ile sentezlerin nanopartiküllerin, adsorpsiyon ve fotokatalitik renk giderimi performanslarına ait grafik Şekil 4.12.'de verilmiştir.



**Şekil 4.12.** Farklı kalsinasyon süreleri ile sentezlenen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün MM boyasının fotokatalitik giderimi performanslarının kıyaslanması ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ :0,4 g/l, MM: 10  $\mu\text{M}$ , pH: 5,76).

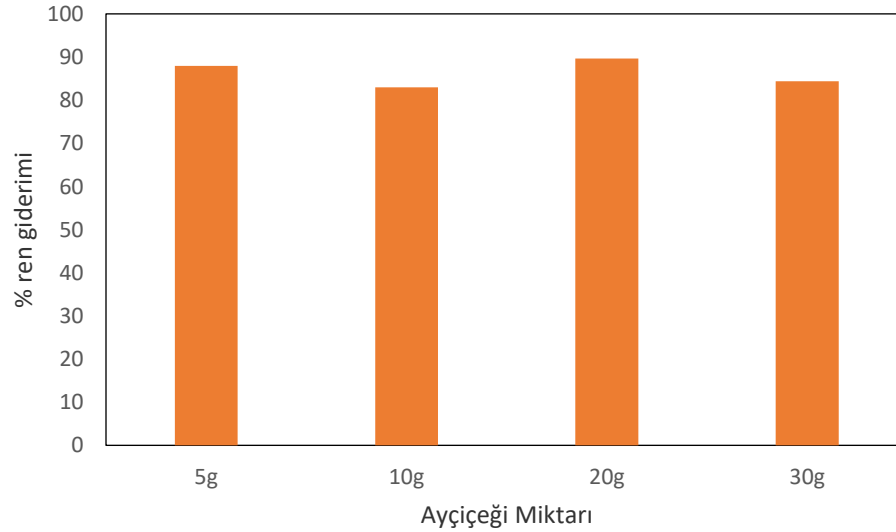
10 dk, 15 dk, 30 dk ve 60 dk kalsinasyon ile sentezlerin nanopartikülleri görünür ışıktaki 30 dakika sonunda sırasıyla %82, %81, %84, %77 oranında renk giderimi sağlanmıştır. Bütün sürelerde görünür ışıktaki fotokatalitik aktiviteler yakın çıkmıştır. 15 dakika kalsinasyon ile sentezlenen nanopartikülde manyetik özelliğin daha iyi olduğu ve karanlıkta adsorpsiyonunun daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. 15 dakika kalsinasyon süresi optimum olarak seçilmiştir.

#### 4.2.6. Ekstraksiyonda Kullanılan Ayçekirdeği Miktarının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

$\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikül sentezi için ayçekirdeği ekstraktının hazırlanmasında kullanılan ayçekirdeği miktarının fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla farklı miktarlarda ayçekirdeği kullanılmıştır. 5 g, 10 g, 20 g ve 30 g ayçekirdeği kullanılarak  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri sentezlenmiştir. Sentez işlemi sırasında, 50 mL ayçekirdeği ekstraktı, 2 g kobalt (II) asetat tetrahidrat kullanılmış ve yıkama işlemi santrifüj cihazı yardımıyla yapılmıştır. Bitki ekstraktında çözücü olarak %50 EtOH kullanılmıştır.

Bu çalışmalarda, kalsinasyon sıcaklıkları 350 °C ve kalsinasyon süreleri 15 dk sabit tutulmuştur. Fotokatalitik aktivitenin incelenmesi için 10  $\mu\text{M}$  MM boyası kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesine kalsinasyon süresinin etkisi incelenmiştir ve manyetik özellikleri kontrol edilmiştir.

Farklı ayçekirdeği miktarları ile sentezlerin nanopartiküllerin, MM fotokatalitik renk giderimi performanslarına ait grafik Şekil 4.13.'de verilmiştir.



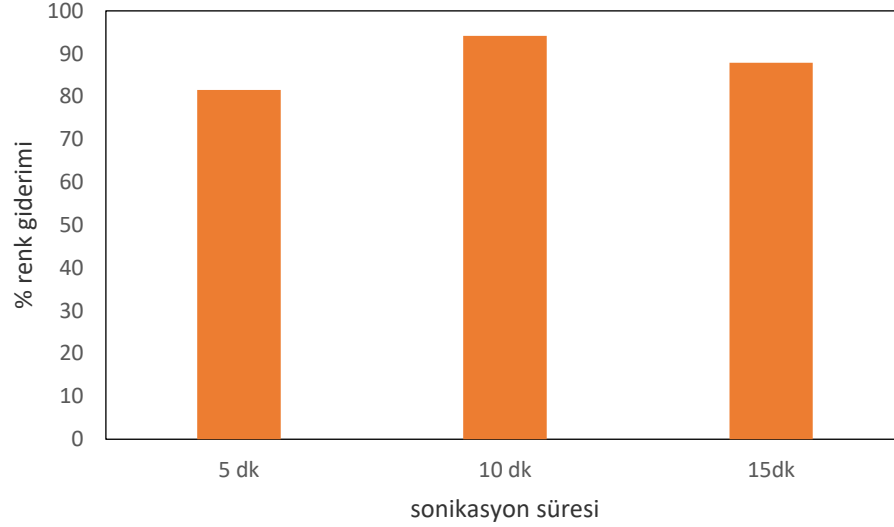
**Şekil 4.13.** Ekstraksiyon kullanılan ayçekirdeği miktarları ile sentezlenen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün MM boyasının 30 dk sonunda fotokatalitik giderimi performanslarının kıyaslanması ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ :0,4 g/l, MM: 10  $\mu\text{M}$ , pH: 5,76).

5 g, 10 g, 20 g ve 30 g ayçekirdeği ekstraktı ile sentezlerin nanopartikülleri görünür ışıkta 30 dakika sonunda sırasıyla %88, %83, %91, %84 oranında renk giderimi sağlanmışır. Karanlıkta adsorpsiyon ile renk giderimi ise sırasıyla %43, %41, %44, %43 olarak gerçekleşmiştir. Ayçekirdeği ekstraktı kullanılmadan yapılan  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikül sentezinde manyetik özellik bulunmamaktadır. 20 g ayçekirdeği ekstraktı ile sentezlenen nanopartikülde fotokatalitik aktivite ile renk gideriminin en fazla olduğu gözlemlenmiş ve optimum olarak seçilmiştir.

#### 4.2.7. Ekstraksiyonda Kullanılan Sonikasyon Süresinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

$\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikül sentezi için ayçekirdeği ekstraktının hazırlanmasında sonikasyon süresinin fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla farklı miktarlarda ayçekirdeği kullanılmışır. 5 dk, 10 dk ve 15 dk sonikasyon sürelerinde hazırlanan ayçekirdeği ekstraktı kullanılarak  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri sentezlenmiştir. Sentez işlemi sırasında, 50 mL ayçekirdeği ekstraktı, 2 g kobalt (II) asetat tetrahidrat kullanılmış ve yıkama işlemi santrifüj cihazı yardımıyla yapılmışır. Bitki ekstraktında        olarak %50 EtOH kullanılmışır.

Farklı sürelerde sonikasyon ile hazırlanan ayçekirdeği ekstraktı ile sentezlenen nanopartiküllerin, MM boyasının fotokatalitik renk giderimi performanslarına ait grafik Şekil 4.14.'de verilmiştir.



**Şekil 4.14.** Farklı sonikasyon süreleri ile hazırlanan ekstrakt ile sentezlenen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün MM boyasının 30 dk sonunda fotokatalitik giderimi performanslarının kıyaslanması ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ :0,4 g/l, MM: 10  $\mu\text{M}$ , pH: 5,76)

5 dk, 10 dk ve 15 dk sonikasyon kullanılarak elde edilen ayçekirdeği ekstraktı ile sentezlenen nanopartiküller görünür ışıktaki 30 dakika sonunda sırasıyla %82, %94, %90 oranında renk giderimi sağlanmıştır. 10 dakika sonikasyon ile hazırlanan ayçekirdeği ekstraktı ile sentezlenen nanopartikülde fotokatalitik aktivite ile renk gideriminin en fazla olduğu gözlemlenmiş ve optimum olarak seçilmiştir.

### 4.3. PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanokompozitinin Sentez Parametrelerinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

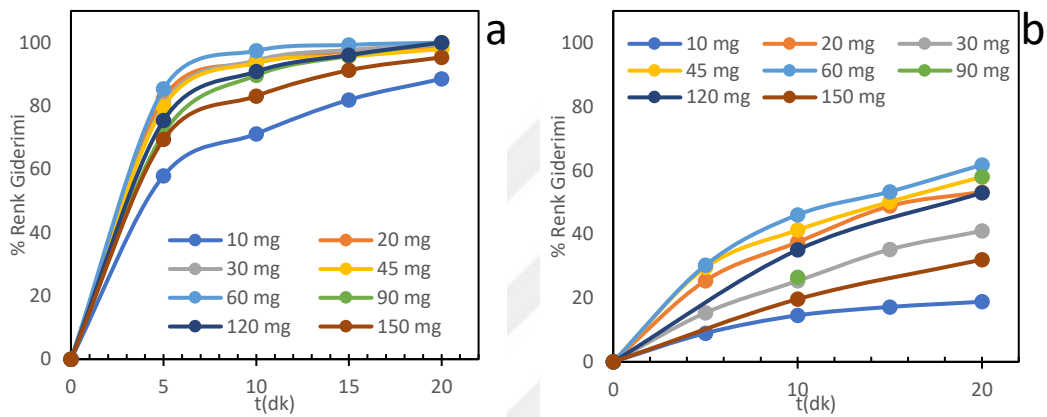
#### 4.3.1. $\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanopartikülü Miktarının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitinin sentezi PDAAQ polimerinin polimerleşmesi sırasında üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik aktiviteye etkisini görmek için 10 mg, 20 mg, 30 mg, 45 mg, 60 mg, 90 mg, 120 mg, 150 mg  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri kullanılmıştır. Sentez işlemi sırasında, 50 mL

ayçekirdeği ekstrakt kullanılmış ve yıkama işlemi santrifüj cihazı yardımıyla yapılmıştır. Bitki ekstraktı olarak ayçekirdeği ekstraktı kullanılmıştır.

Bu çalışmalarda, kalsinasyon sıcaklığı 350 °C, kalsinasyon süresi 15 dk sabit tutulmuştur. Fotokatalitik aktivitenin incelenmesi için 10 µM MM boyası kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesine polimerizasyonda kullanılan Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri miktarının etkisi incelenmiştir ve manyetik özellikleri kontrol edilmiştir.

PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitinin Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri miktarlarının fotokatalitik aktiviteye etkisi Şekil 4.15’de incelenmiştir.



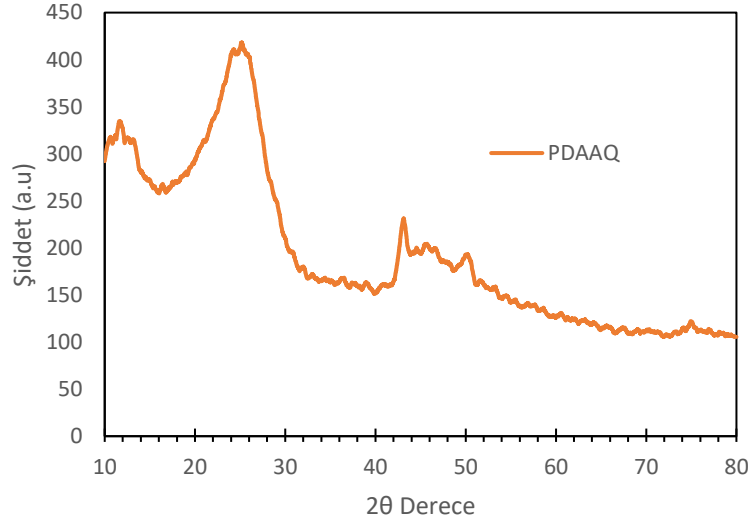
**Şekil 4.15.** PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitinin görünür ışıktaki MM boyasının fotokatalitik giderimine (a) ve karanlıkta adsorpsiyonu ile renk giderimine (b) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri miktarlarının etkisi.

10 mg, 20 mg, 30 mg, 45 mg, 60 mg, 90 mg, 120 mg, 150 mg Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri ile sentezlerin PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitleri görünür ışıktaki 15 dakika sonunda sırasıyla %82, %97, %98, %96, %99, %96, %96, %91 fotokatalitik renk giderimi sağlanmıştır. 20 dakika sonunda 60 mg, 90 mg ve 120 mg nanokompozit kullanılarak sentezlenen PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörleri bulunan çözeltilerdeki boya tamamen bozunmuştur. 20 dakika karanlıkta adsorpsiyon ile % renk giderimleri sırasıyla %19, %53, %41, %58, %62, %58, %53, %32 olmuştur. Fotokatalitik aktivite en fazla 90 mg ve 120 mg nanopartikül ile sentezlenen PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörlerin de görülmüştür. Karanlıkta adsorpsiyon 120 mg nanopartikül ile sentezlenen PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörlerin de daha düşük olduğu optimum olarak belirlenmiştir.

#### 4.4. Sentezlenen PDAAQ Polimeri, $\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanopartikülleri Ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanokompozitinin Karakterizasyonları

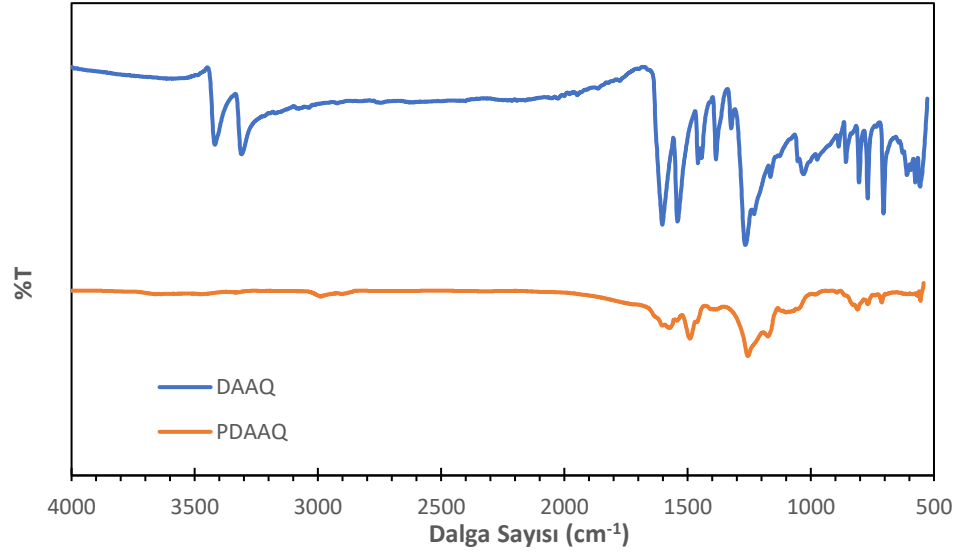
##### 4.4.1. Üretilen PDAAQ Polimerinin Karakterizasyonu

PDAAQ polimerinin kristal yapısını incelemek amacıyla XRD spektrumu kaydedilmiştir. Şekil 4.16.'da polimere ait XRD spektrumu verilmektedir.



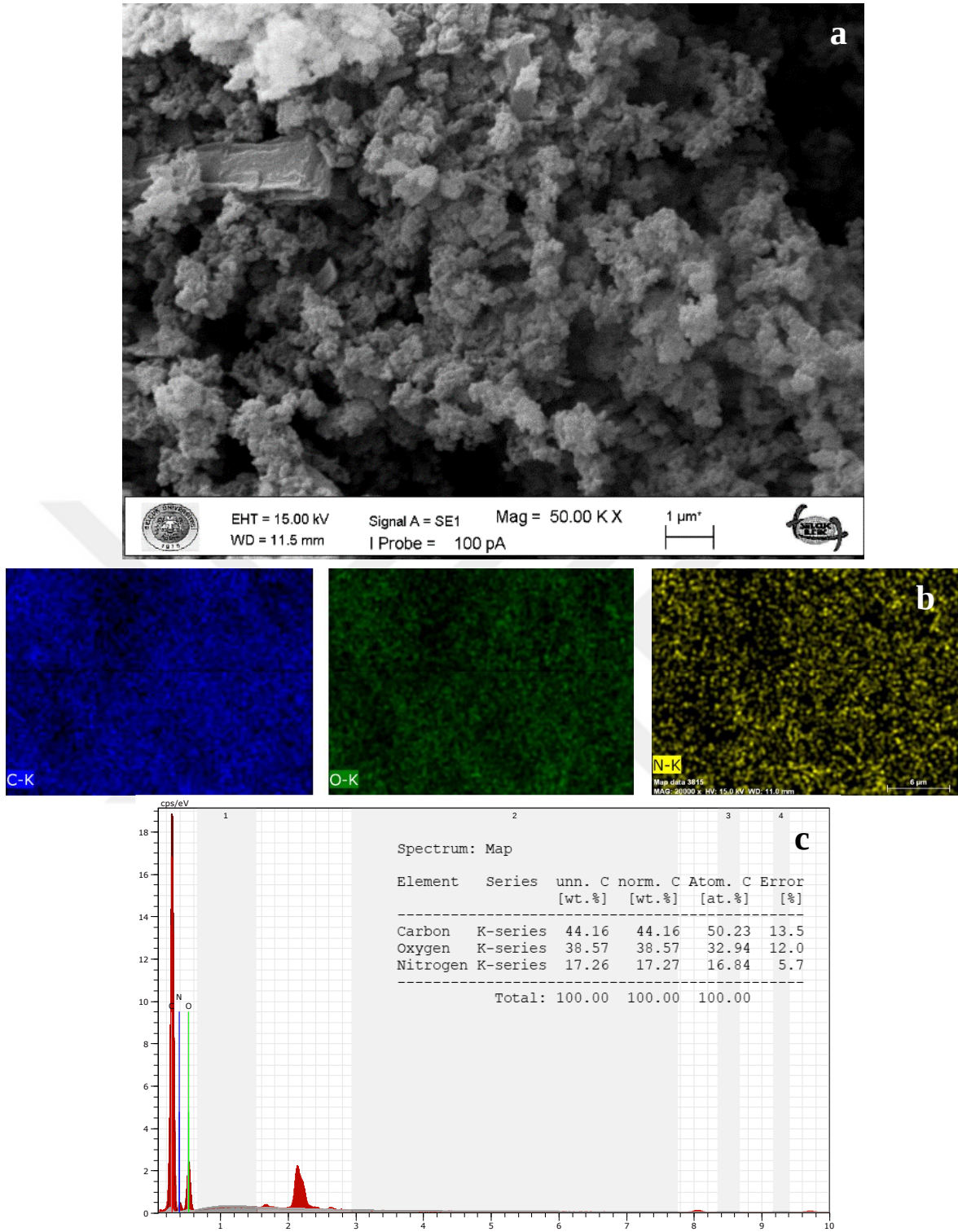
Şekil 4.16. PDAAQ polimerlerine ait XRD spektrumları

PDAAQ polimerinin XRD spektrumu incelendiğinde  $2\theta$   $15^\circ$  ile  $40^\circ$  arasındaki geniş pik amorf yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Zhu vd. 2017b). Polimerin XRD paterni, yaklaşık  $2\theta = 25.8^\circ$ 'de kırınım tepe noktası gösterir ve kısmen kristal yapılarını gösteren,  $24^\circ$  merkezli bir kırınım sergilemiştir (Liu, Wang, ve Liu 2019a).



Şekil 4.17. DAAQ monomeri ve PDAAQ polimerlerine ait FTIR spektrumları

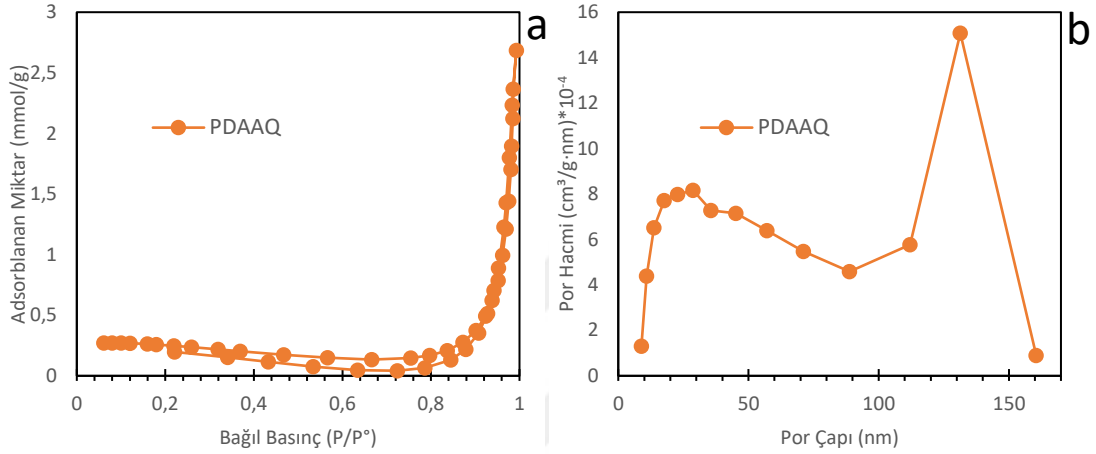
Polimerizasyon işleminin gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için öncelikle monomere ait pikler ve ardından elde edilen polimerin pikleri şekil 4.17’de incelenmiştir. DAAQ için, 3417, 3315, 1614, 1540, 1457, 1384 ve 1274  $\text{cm}^{-1}$ ’deki ana karakteristik absorpsiyon pikleri oluşmuştur. DAAQ için, 545  $\text{cm}^{-1}$ ’de belirgin bir pik görülmektedir; bu pik sonrasındaki amino gruplarının varlığını gösterir (An vd. 2020b; Li vd. 2021). 806 ve 860  $\text{cm}^{-1}$ ’de yer alan iki pik ise sırasıyla 3H’lik ve 2H’lik C–H düzlem dışı bükülme titreşiminden kaynaklanır. 1270, 1322, 1386  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikler amino gruplarının C–N esneme titreşimlerine bağlanır. 1445, 1461  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikler, benzenoid halkasının C=C gerilme titreşimlerini temsil etmektedir (An vd. 2020b; Li vd. 2021; Liu, Wang, ve Liu 2019b) ve 1544  $\text{cm}^{-1}$ ’deki başka bir pik ise antrakinin halkasının C=C gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (An vd. 2020b). Bununla birlikte görüldüğü üzere 1495 ve 1610  $\text{cm}^{-1}$ ’de kinon gruplarının C=O esneme titreşimini gösteren önemli bir pik vardır. Ayrıca 3315 ve 3424  $\text{cm}^{-1}$  üzerinde  $-\text{NH}_2$ ’nin asimetric ve simetric esneme titreşimlerini temsil eden iki pik görülmektedir (An vd. 2020b; Li vd. 2021; Liu, Wang, ve Liu 2019b).



**Şekil 4.18.** PDAAQ polimerine ait SEM (a) ve EDX haritalama fotoğrafları (b) ve EDX elementel analiz sonuçları (c)

PDAAQ polimerinin morfolojik özelliklerin incelemek amacıyla SEM görüntüleri Şekil 4.18(a)'da kaydedilmiştir. SEM fotoğrafları polimerin çubuksu yapılar içerdiğini ve etrafında karnabahar şeklinde oluşumların varlığını göstermektedir.

PDAAQ polimerinin yapısındaki C elementinin mavi ile, O elementinin yeşil ile ve N elementinin sarı ile gösterildiği EDX haritalama fotoğrafı yapıdaki elementlerin homojen olarak dağıldığını göstermektedir. PDAAQ polimerinin yapısında sırasıyla %ağ ve %at olacak şekilde C elementi 44,16 ve 50,23 oranında, O elementi 38,57 ve 32,94 oranında ve N elementi ise 17,27 ve 16,84 oranında bulunmaktadır. Üretilen polimer safsızlık içermemektedir.



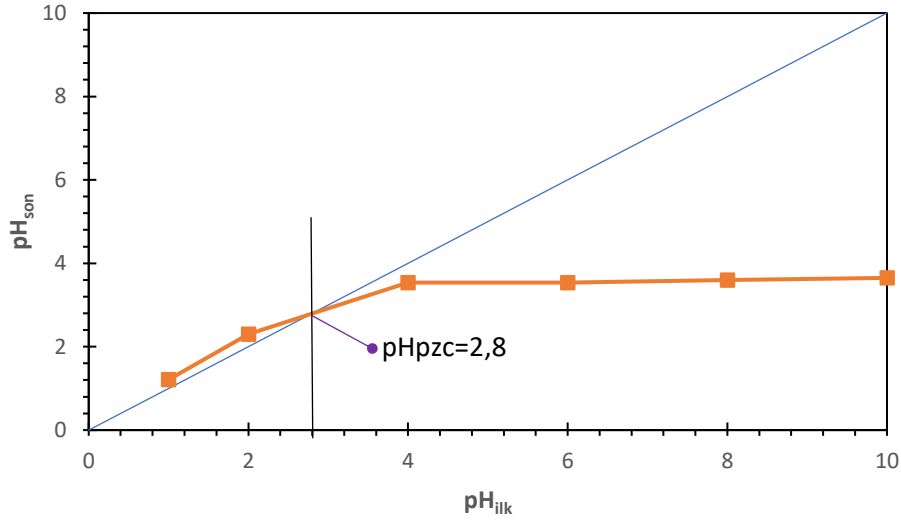
**Şekil 4.19.** PDAAQ polimerine ait a) N<sub>2</sub> adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi b) BJH gözenek boyut dağılımı

PDAAQ polimerinin BET analizinden elde edilen sonuçlar ile yüzey alanı 18.87 m<sup>2</sup>/g, gözenek boyutu 14.76 nm ve gözenek hacmi 0.065 cm<sup>3</sup>/g olarak belirlenmiştir.

Bir katının yüzeyindeki net yükün sıfır olduğu pH değeri pH<sub>pzc</sub> (izoelektrik noktası) olarak adlandırılır. Bu pH değerinde, katının yüzeyindeki pozitif ve negatif yükler birbirini tamamen dengelemekte ve yüzey nötr hale gelmektedir. Bu nötr hale gelme, yüzeydeki yüklerin fotokatalitik aktiviteye etkisini belirlemek için önemlidir. Fotokatalitik reaksiyonlar genellikle yüzeydeki yük transferi ile gerçekleşir ve yüzeydeki net yük, fotokatalitik aktivite üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Bu nedenle, fotokatalitik aktivite için pH<sub>pzc</sub> önemlidir ve fotokatalitik reaksiyonların mekanizmalarını anlamak ve optimize etmek için dikkate alınması gereken bir faktördür.

PDAAQ polimerinin pH<sub>pzc</sub> değerini belirlemek amacıyla drift yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla 0,01 M NaCl çözeltisi hazırlanıp 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH yardımıyla pH'lar 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 olacak şekilde ayarlandı. Ardından 0,2 g tartılan katı erlenlere alındı üzerine 20 mL pH'ı ayarlanmış çözeltiden eklendi. Manyetik balık

atılıp manyetik karıştırıcıda 24 saat bekletildikten sonra tekrar pH'ları ölçüldü. Şekil 4.20.'de  $pH_{ilk}=pH_{son}$  olduğu noktadaki  $pH=2.8$   $pH_{pzc}$  olarak belirlenmiştir.

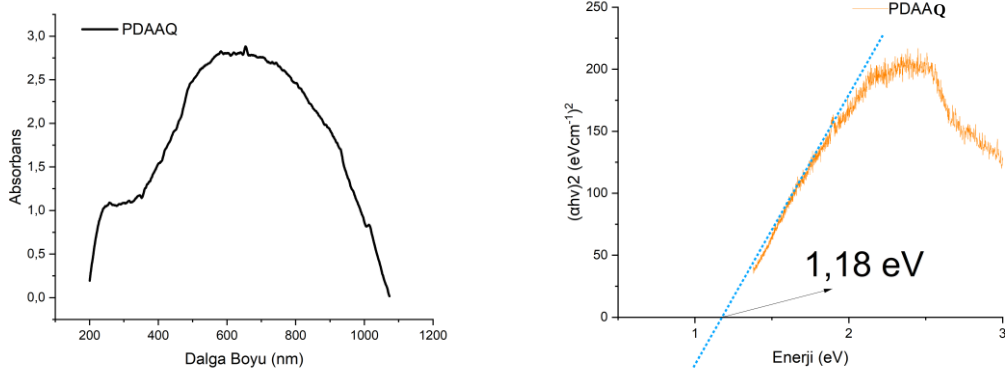


Şekil 4.20. PDAAQ polimeri pH pzc grafiği

Bu pH değerinin üzerinde PDAAQ polimerinin taneciklerinin yüzeyleri negatif, altında ise pozitif yüklüdür. Negatif yüke sahip bazı iyonik bileşikler, pH değeri pzc'nin altında PDAAQ polimer partiküllerinin yüzeyinde kolayca adsorbe edilebilir. Anyonları, basit bir yüzey yükü modeline göre, PDAAQ polimerinin pH pzc'sinin üzerindeki pH'ta negatif yüklü tanecikler polimer yüzeyinden itilir. Bazı çözeltide, yüzeydeki hidroksil grupları negatif yüklüdür, bu da katalizör yüzeyindeki pozitif yüklü anyonların adsorpsiyonunu artırır. Asidik koşullarda, katalizör yüzeyindeki aktif alanlar pozitif yüklüdür ve bu da negatif yüklü katyonların adsorpsiyonunu artırır. Bu nedenle, fotokatalitik reaksiyonların hızını artırmak için, pH değerinin katalizör yüzeyindeki aktif alanların yük dağılımını en uygun şekilde ayarlayacak şekilde optimize edilmesi gerekir. Anyonik boyalar yüksek pKa değerleri ile negatif yüklü gruplara sahiptirler. Bu negatif yüklü gruplar, yüzeyin pozitif yüklü yüzeyiyle etkileşime girerek adsorbe olabilirler. Katyonik boyalar düşük pKa değerleri ile pozitif yüklü gruplara sahiptirler. Bu pozitif yüklü gruplar, yüzeyin negatif yüklü yüzeyiyle etkileşime girerek adsorbe olabilirler. Ortam pH'ının değişmesi fotokatalizörün yüzey yükünü değiştirir ve buna bağlı olarak anyonik ve katyonik boyalar için optimum pH değeri değişkenlik gösterir.

PDAAQ polimerinin optik özelliklerini incelemek amacıyla UV-vis absorpsiyon spektrumları çekilmiştir. Toz halinde olan PDAAQ polimeri 2 mL saf su içerisine 1 mg

eklenmiş ve 30 dk boyunca ultrasonikasyon banyosunda bekletilmiş ve hızlıca UV-vis spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 4.21’de PDAAQ polimerine ait UV-vis absorpsiyon spektrumu görülmektedir.

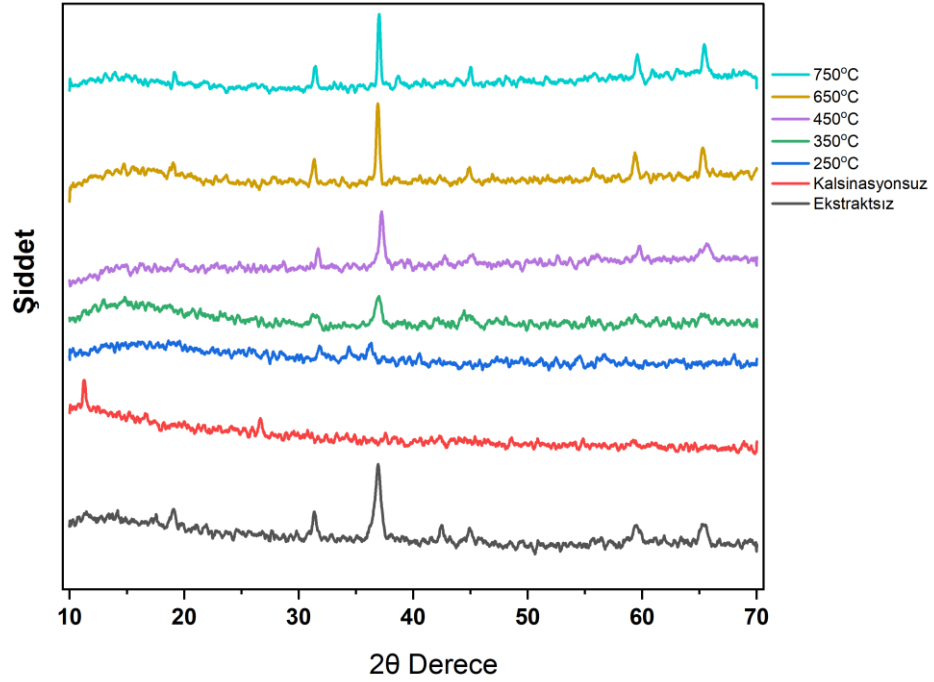


**Şekil 4.21.** PDAAQ polimerinin UV-vis absorpsiyon spektrumu

Şekil 4.21 incelendiğinde, sentezlenen PDAAQ polimeri, yapısında benzen halkalarının varlığından dolayı  $\pi$ - $\pi^*$  elektronik geçişleriyle ilgili olarak UV bölgede ve kinon gruplarının radikal türlerine kaynaklı olarak ise 500-1000 nm arasının tamamını kapsayan yayvan ve güçlü bir absorpsiyon bandı görülmektedir. PDAAQ, fotokatalizörlerinin bant boşlukları tauc metodu kullanılarak  $(\alpha h\nu)^2$  karşı  $h\nu$  grafiğinden okunmuştur. Şekil 4.21’de fotokatalizörün Eg değerleri 1,18 eV olarak hesaplanmıştır.

#### 4.4.2. Üretilen CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin kristal yapısını incelemek amacıyla XRD spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 4.22’de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerine ait XRD spektrumu verilmektedir.



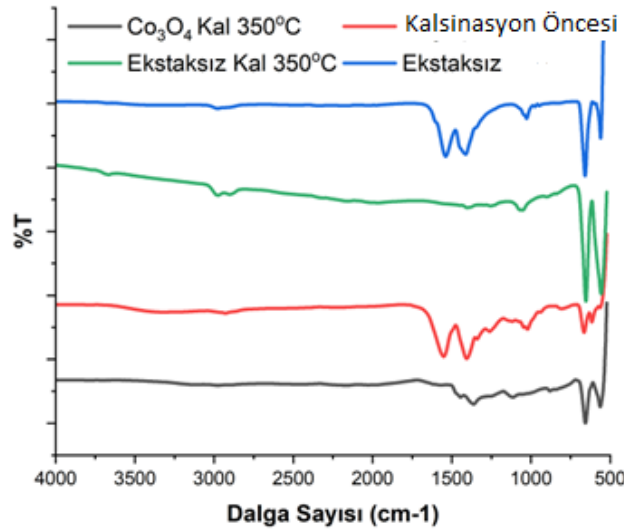
Şekil 5.22.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerine ait XRD spektrumları

Ekstrakt kullanılmayan, ekstakt kullanarak yeşil sentez yöntemi ile üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün pik pozisyonları (342), (364), (347), ve (341) düzlemlerine karşılık gelen  $31^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $45^\circ$  ve  $60^\circ$  derecelik  $2\theta$  değerlerinde 4 adet pik, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ile eşleşmektedir (Haq vd. 2021). Debye Scherrer denklemi ( $D = K\lambda/\beta \cdot \cos\theta$ ) kullanılarak  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü için  $2\theta$  değerlerinde hesaplanan kristal boyutları hesaplamaları ekstraksız,  $350^\circ\text{C}$  kalsinasyonla, ve  $650^\circ\text{C}$  kalsinasyonla üretim için tablo 5.1’de incelenmiştir. Scherrer denkleminde K sabiti 0.94 olarak alınmış,  $\text{CuK}\alpha$  için  $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ ,  $\beta$  difraksiyon piklerinin yarı maksimum genişliğini (FWHM) ve  $\theta$  difraksiyon açısını temsil eder.

| Ekstraksız |        | 350       |        | 450       |        | 650       |        | 750       |        |
|------------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
| 2θ Derece  | D      | 2θ Derece | D      | 2θ Derece | D      | 2θ Derece | D      | 2θ Derece | D      |
| 19,18      | 3,21   | 21,53     | 11,09  | 31,37     | 137,08 | 19,44     | 81,27  |           |        |
| 31,47      | 137,11 | 36,95     | 117,19 | 36,91     | 107,53 | 37,25     | 174,89 | 37,25     | 181,74 |
| 36,94      | 107,54 | 44,68     | 83,17  | 44,95     | 122,68 | 45,09     | 150,62 | 45,09     | 146,89 |
| 44,90      | 122,66 | 57,44     | 69,89  |           |        | 56,00     | 123,39 |           |        |
| 59,58      | 105,00 | 59,30     | 98,78  | 59,50     | 104,97 | 59,73     | 195,62 | 59,74     | 237,56 |
| 65,31      | 131,30 | 65,42     | 104,21 | 65,35     | 131,33 | 65,56     | 95,13  | 65,58     | 94,47  |

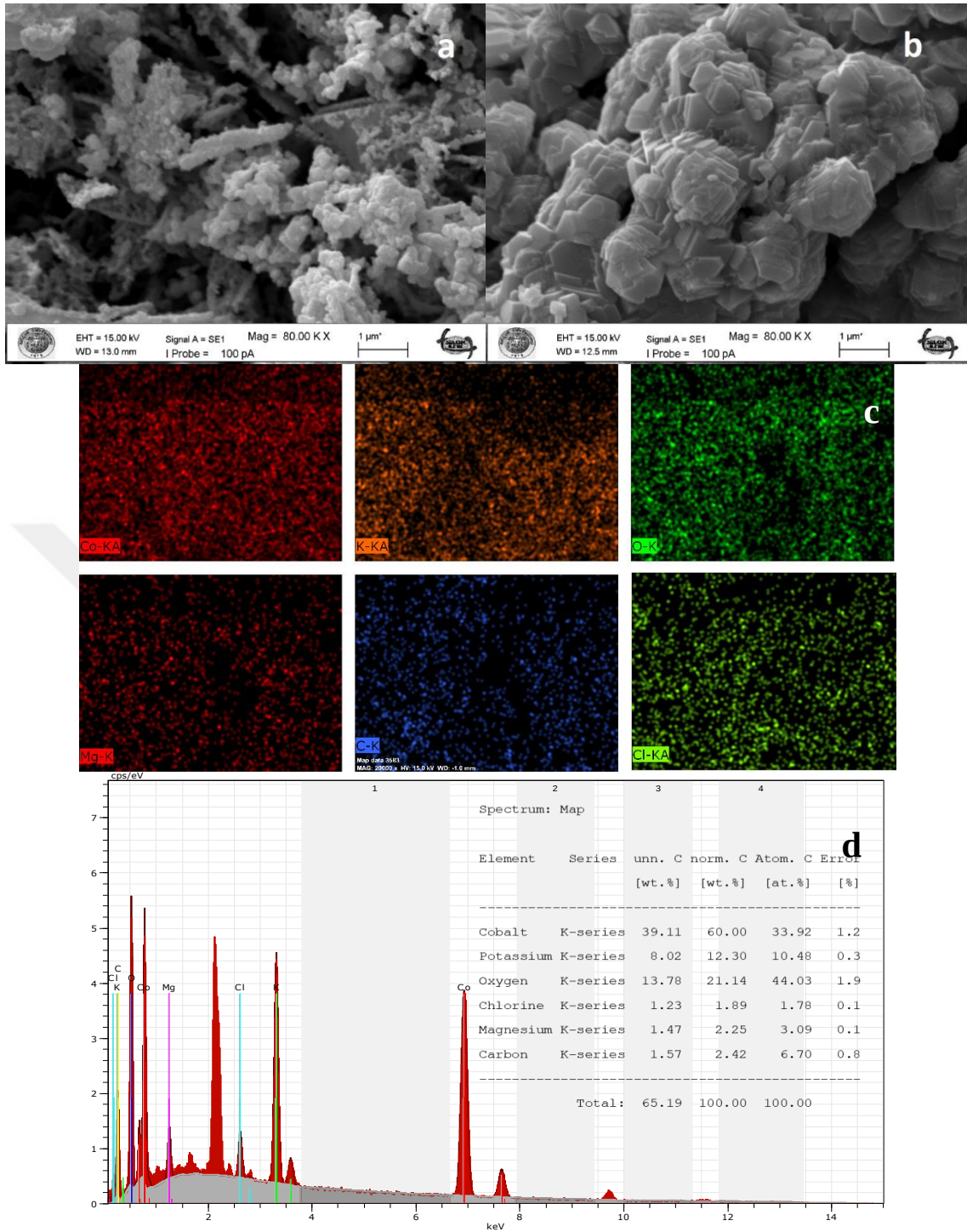
Tablo 4.1. Ekstraksız, kalsinasyonsuz ve farklı ısılarda kalsinasyonla üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri kristal boyutu tablosu

Tablo 4.1’de veriler incelendiğinde ekstraksız üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartüllerinde ortalama kristal boyutu 101,14 nm bulunmuştur. Ayçekirdeği ekstraktı kullanılarak 350 °C kalsinasyon ile üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartüküllerinin ortalama kristal boyutu 80,72 nm hesaplanmıştır. 450 °C kalsinasyon ile üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartüküllerinin ortalama kristal boyutu 120,72 nm hesaplanmıştır. 650 °C kalsinasyon ile üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartüküllerinin ortalama kristal boyutu 136,82 nm hesaplanmıştır. 750 °C kalsinasyon ile üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartüküllerinin ortalama kristal boyutu 165,17 nm hesaplanmıştır. Manyetik özellik en fazla 350 °C kalsinasyon ile üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartüküllerinde gözlemlenmiştir. Yapılan literatür çalışmalarında, kristal boyutu azaldıkça yüzey kabuğundaki telafi edilmemiş spin sayısının artacağı ve bu nedenle net mıknatıslanmanın da artacağı belirtilmiştir. Öte yandan, parçacıklar arasındaki statik manyetik etkileşim, artan net mıknatıslanma ile artacak ve bu da zorlayıcı kuvveti azaltabilecektir. Özetle, azalan boyutla birlikte zorlayıcı kuvvetin artması, esas olarak yüzey kabuğundaki artan telafi edilmemiş spin sayısına atfedilir. NiO ve MnO nanopartüküllerinde de benzer sonuçlar gözlemlenmiştir (Zhang, Xue, ve Gao 2003). Ayrıca kalsinasyon sıcaklığı arttıkça üretilen nanopartüküllerin kristal boyutunun arttığı belirlenmiştir. Bu gözlem, kalsinasyon sıcaklığı arttıkça üretilen nanopartüküllerin manyetik özelliklerinin azalması sonucunu desteklemektedir.



Şekil 4.23.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülüne ait FTIR spektrumları

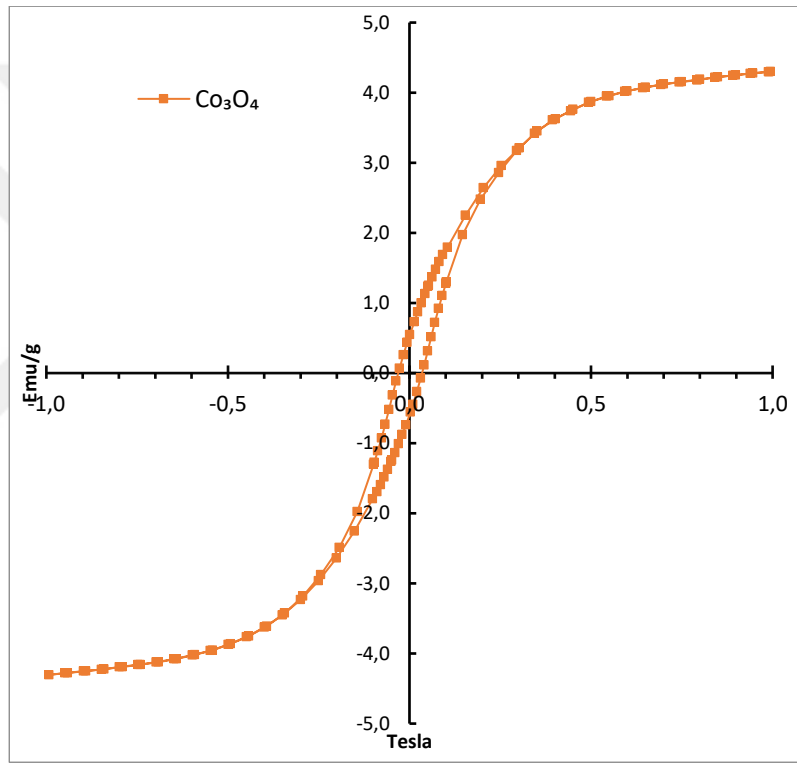
Şekil 4.23’te  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri incelendiğinde 657 ve 566  $\text{cm}^{-1}$  de Co-O titreşimlerine ait karakteristik  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pikleri görülmektedir (Diallo vd. 2015b; Khalil vd. 2020).



**Şekil 4.24.** (a)Ekstraksız, (b) 350 °C kalsinasyon yapılarak sentezlenen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülüne ait SEM fotoğrafları, 350 °C kalsinasyon yapılarak sentezlenen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülüne ait (c) EDX haritalama fotoğrafları ve (d)EDXelementel analiz sonuçları.

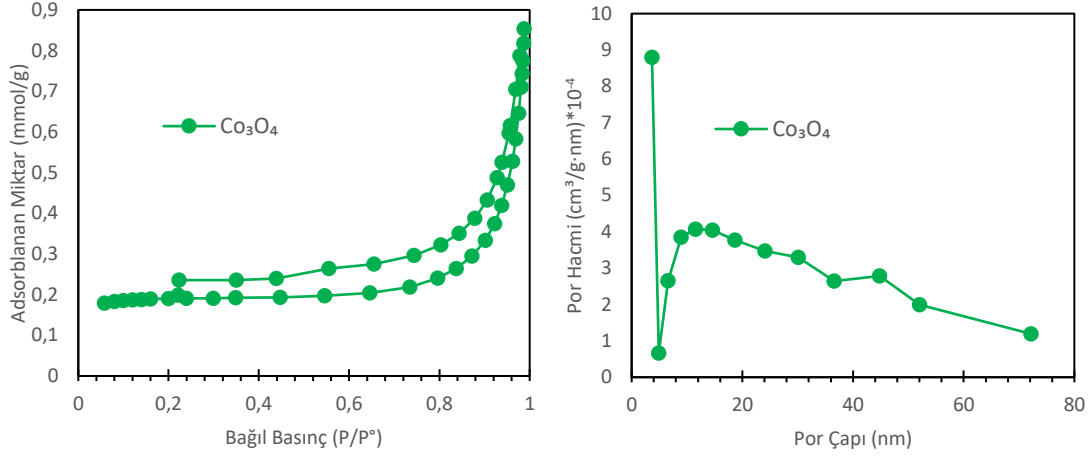
$\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün morfolojik özelliklerin incelemek amacıyla SEM görüntüleri Şekil 4.24.(a),(b)'de kaydedilmiştir. SEM fotoğrafları ekstrakt kullanılarak sentezlenen nanopartikülde morfolojik yapının çok değiştiğini göstermektedir. Ekstraksız sentezlenen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün karmaşık farklı boyutlarda gelişmiş

çubuksu ve çiçeksi yapılar gözlenirken, ayçekirdeği ekstraktı ile sentezlenen nanopartiküllerde düzenli tabaka halinde büyümüş bir yapı kaydedilmiştir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün yapısındaki Co elementinin mavi ile, O elementinin yeşil ile ve ayçekirdeği ekstraktından gelen elementlerin gösterildiği EDX haritalama fotoğrafı yapıdaki elementlerin homojen olarak dağıldığını göstermektedir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün yapısında sırasıyla %ağ ve %at olacak şekilde Co elementi 60,00 ve 33,92 oranında, O elementi 21,14 ve 44,33 oranında ve K, Cl, Mg ve C elementleri ise ihmal edilebilecek oranlarda bulunmaktadır. Bu safsızlıkların kullanılan ekstrakttan geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.25. Üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerine ait manyetik histeresis eğrileri.

VSM ölçümlerinden elde edilmiş histeresis eğrileri Şekil 4.25'te verilmektedir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülüne ait histeresis eğrileri, "S" şeklinde tipik bir eğri oluşturarak bu parçacıkların yumuşak (soft) manyetik malzemeler olduğunu gösterir. Bu şekle göre hazırlanan numune, az miktarda demanyetize edici alan ve doygunluk manyetizasyonu ( $M_S = 4,3$  emu/g) nedeniyle süperparamanyetiktir. Parçacıkların boyutları küçüktür ve her manyetik alan bir parçacığın içindedir (Mohammadi, Lashkari, ve Khosravan 2021b).

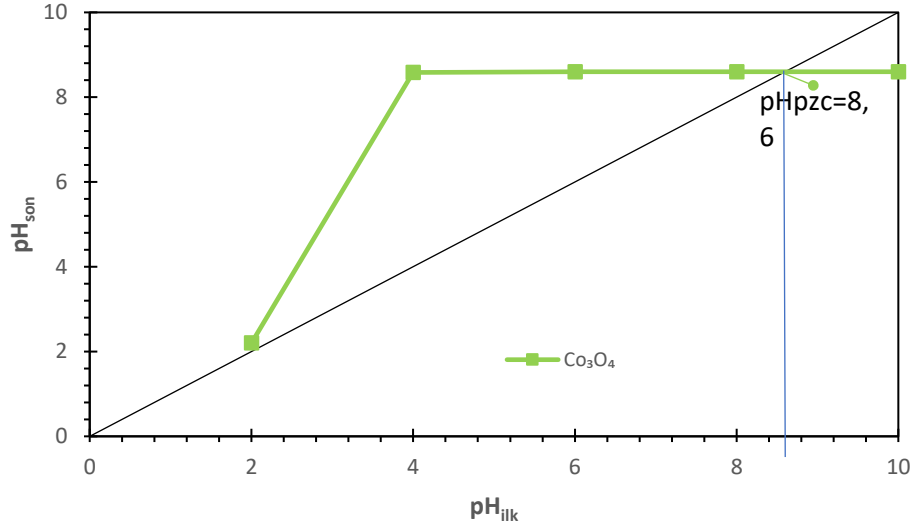


**Şekil 4.26.**  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülüne ait  $\text{N}_2$  adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi (a) BJH gözenek boyut dağılımı (b)

$\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün BET (Yüzey Alanı Ölçümü) analizinden elde edilen sonuçlar ile yüzey alanı  $14.8266 \text{ m}^2/\text{g}$ , gözenek boyutu  $7.13728 \text{ nm}$  ve gözenek hacmi  $0.025763 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak belirlenmiştir.

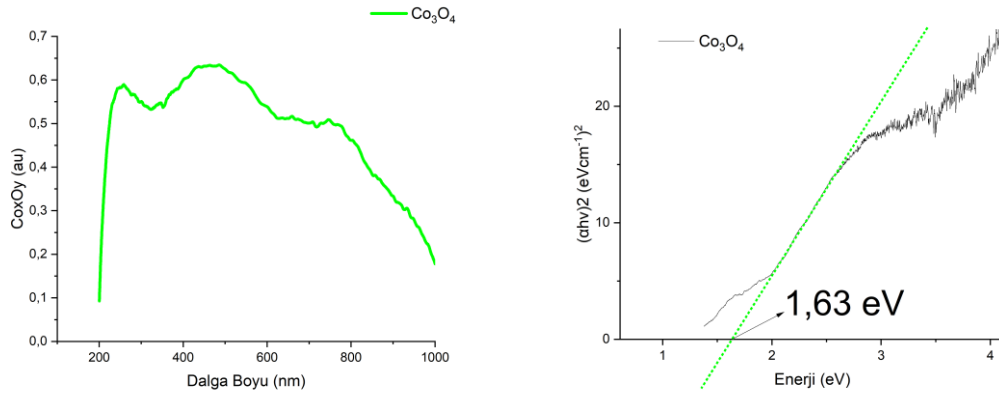
$\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün pH<sub>pzc</sub> değerini belirlemek amacıyla drift yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla  $0,01 \text{ M NaCl}$  çözeltisi hazırlanıp  $0,1 \text{ M HCl}$  ve  $0,1 \text{ M NaOH}$  yardımıyla pH'lar 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 olacak şekilde ayarlandı. Ardından  $0,2 \text{ g}$  tartılan katı erlenlere alındı üzerine  $20 \text{ mL}$  pH'ı ayarlanmış çözeltiden eklendi. Manyetik balık atılıp manyetik karıştırıcıda 24 saat bekletildikten sonra tekrar pH'ları ölçüldü. Şekil 4.27.'de  $\text{pH}_{\text{ilk}} = \text{pH}_{\text{son}}$  olduğu noktadaki  $\text{pH} = 8,6$  pH<sub>pzc</sub> olarak belirlenmiştir.

pH<sub>pzc</sub>'den önce yüzeyi, bitişik çözeltiden protonları adsorbe ederek çözelti pH'ını ve yüzeyinde birikmiş net pozitif yükü artıran doğal bir negatif (temel) özelliğe sahiptir. Tersine, pH<sub>pzc</sub> değerinin üzerinde, yüzey pozitif (asidik) özelliği, temas edilen çözeltiye hidrosil anyonlarının adsorbe edilmesine neden olarak, çözelti pH'ının düşmesine ve net bir negatif yüzey yükünün birikmesine neden olur (Ansari-poor-Jermafshadi ve Nezamzadeh-Ejhi 2022).



Şekil 4.27.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü pH pzc grafiği

$\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün optik özelliklerini incelemek amacıyla UV-vis absorpsiyon spektrumları çekilmiştir. Toz halinde olan  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü 2 mL saf su içerisine 1 mg eklenmiş ve 30 dk boyunca ultrasonikasyon banyosunda bekletilmiş ve hızlıca UV-vis spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 4.28’de PDAAQ polimerine ait UV-vis absorpsiyon spektrumu görülmektedir.



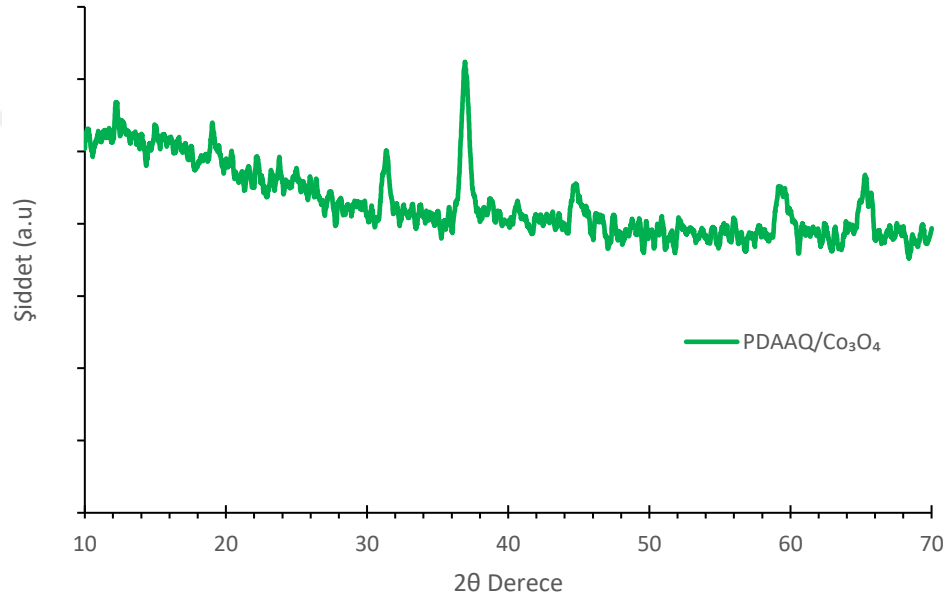
Şekil 4.28.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün UV-vis absorpsiyon spektrumu

Şekil 4.28. incelendiğinde, sentezlenen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü, 230-320 nm arasına UV bölgede absorpsiyon gerçekleştirmiştir. 320-1000 nm arasının tamamını kapsayan görünür bölge ve yakın infrared bölgede yayvan ve kuvvetli bir absorpsiyon bandı görülmektedir. Üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin elektromanyetik spektrumun UV, görünür ve yakın IR bölgelerini kapsayan oldukça geniş bölgesinde kuvvetli

absorpsiyon yaptığı görülmektedir. Fotokatalizörler için en önemli özelliklerden biri de elektromanyetik spektrumun özellikle görünür bölgede ışın absorpsiyonu yapmasıdır ve son yıllarda yapılan çalışmalar özellikle bu konuya odaklanmaktadır. Bu durum üretilen malzemenin görünür bölgede yüksek fotokatalitik aktivite göstermesi sonucunu desteklemektedir. Üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin bant boşluğu değeri tauc metodu kullanılarak  $(\alpha h\nu)^2$  karşı  $h\nu$  grafiğinden okunmuştur. Şekil 4.28’de görüldüğü gibi üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin  $E_g$  değeri 1,63 eV hesaplanmıştır. Bu sonuç literatürde yapılan çalışmalarda  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hesaplanan  $E_g$  değerleriyle de uyumludur (Ansariipoor-Jermafshadi ve Nezamzadeh-Ejhih 2022).

#### 4.4.3. Üretilen PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanokompozitinin Karakterizasyonu

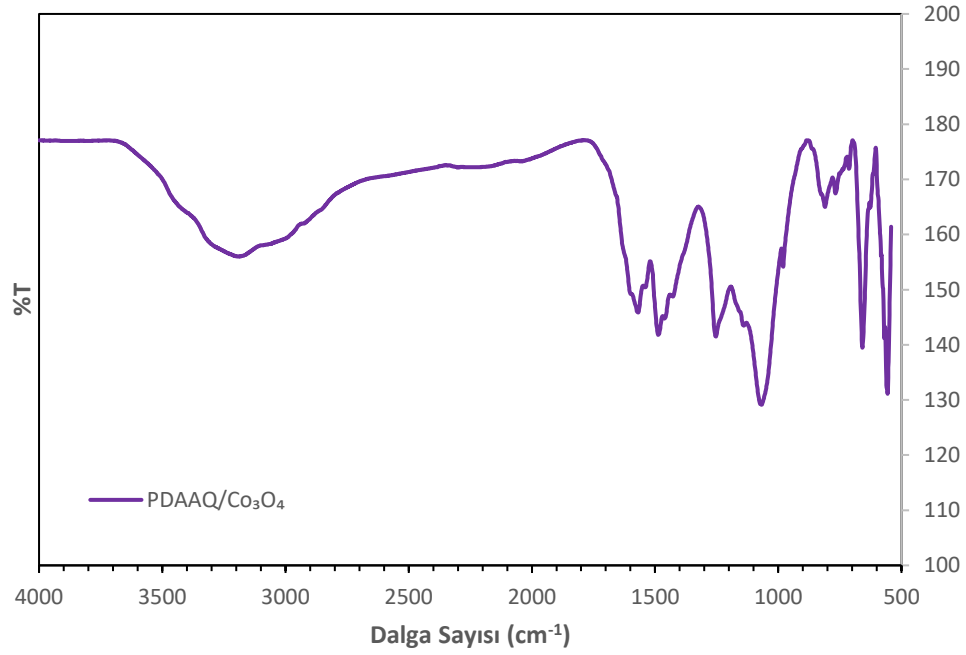
PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitinin kristal yapısını incelemek amacıyla XRD spektrumu kaydedilmiştir. Şekil 4.29’da üretilen PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitine ait XRD spektrumu verilmektedir.



Şekil 4.29. PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitine ait XRD spektrumu

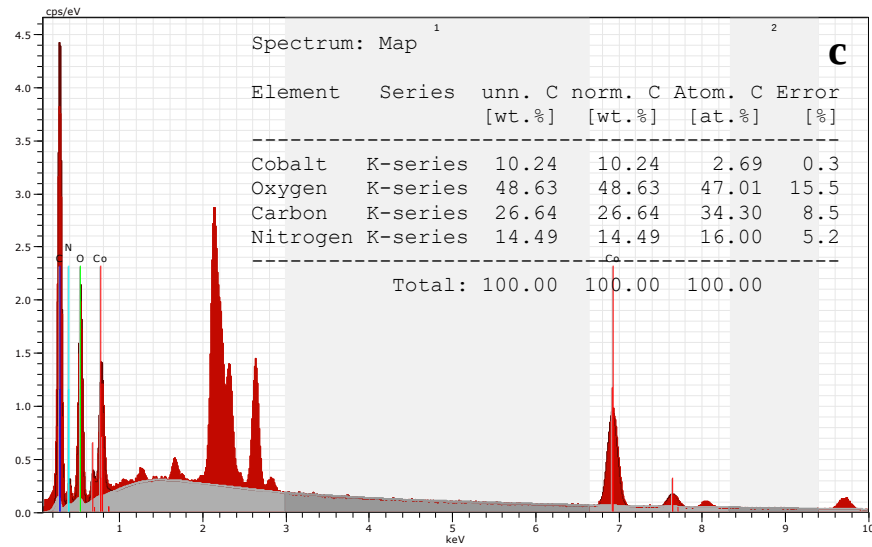
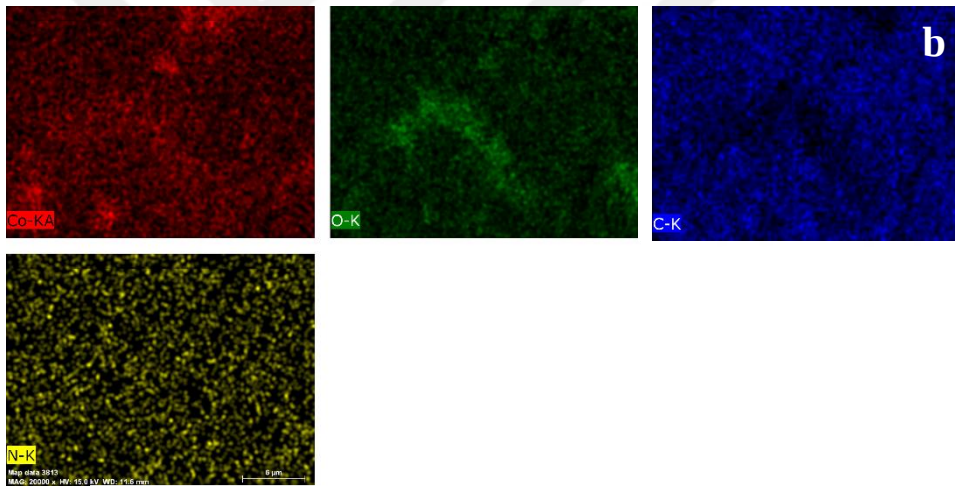
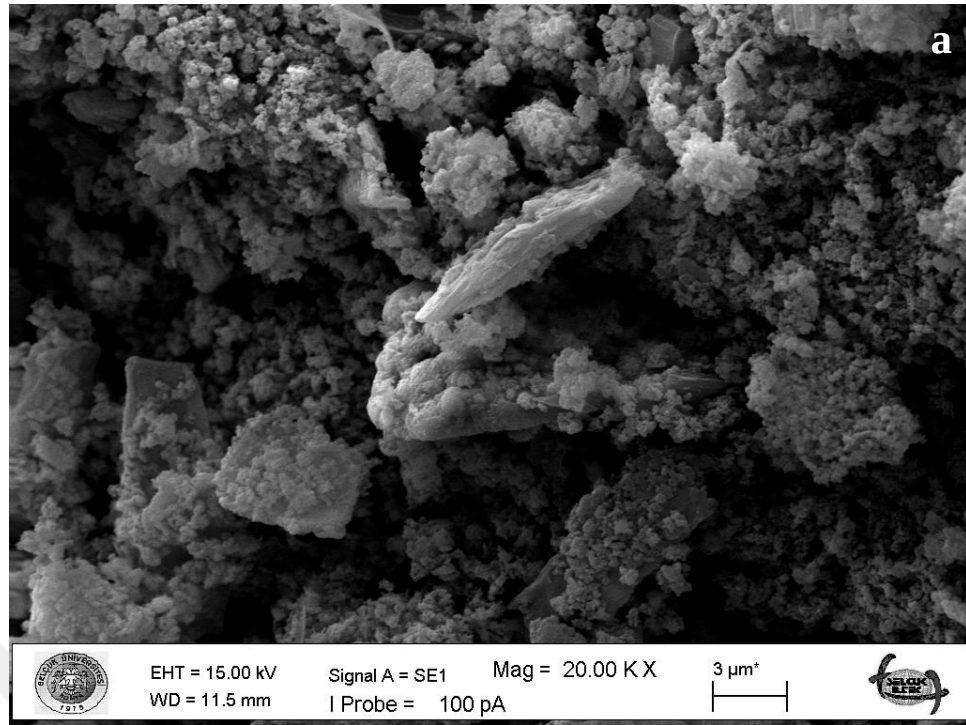
PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitinin kristal yapısı incelendiğinde 31,43, 36,98 ve 45,43  $2\theta$  değerlerinde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülüne ait XRD piklerinin kompozit yapıda belirgin olarak görüldüğü belirlenmiştir. Bu da polimer kompozit yapıda  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin bulunduğunu, polimerizasyon sırasında nanopartiküllerin polimer

yapıya katılması ile nanokompozitin oluştuğunu göstermektedir. 25 ve 43 2θ değerlerindeki polimere ait pikler kompozitin XRD spektrumunda belirgin olarak görülmemektedir. Bunun nedeni amorf yapıda olan ve keskin XRD pikleri vermeyen polimer piklerinin şiddetli Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pikleri yanında belirgin olarak gözlenememesidir. Debye Scherrer denklemi ( $D = K\lambda / \beta \cdot \cos\theta$ ) kullanılarak hesaplanan kristal boyutu 76,25 nm bulunmuştur. Bu değer 80,72 nm olan Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin kristal boyutuna yakın bir değerdir ve kompozit üretimi sırasında Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin yapısında bir değişim olmadığını, kristal yapının korunduğunu göstermektedir.



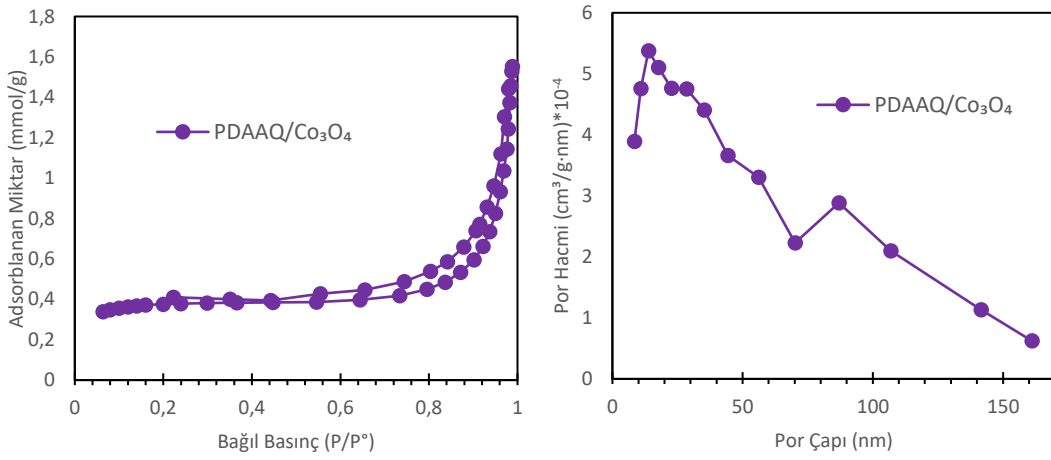
**Şekil 4.30.** PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitine ait FTIR spektrumları

Şekil 4.30'da incelendiğinde 657 ve 566 cm<sup>-1</sup> de karakteristik Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pikleri ürettiğimiz PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitin de görülmektedir (Diallo vd. 2015b; Khalil vd. 2020). PDAAQ polimerinde gördüğümüz 1270, 1322, 1386 cm<sup>-1</sup>'deki amino gruplarının C–N esneme titreşimlerine ait pikler kompozit sentezi ile daha yüksek dalga sayısına kaymış ve şiddetleri azalmıştır. FTIR spekturunda sentezimizin gerçekleştiği açıkça görülmektedir.



Şekil 4.31. PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitine ait SEM (a) ve EDX haritalama fotoğrafları (b) ve EDX elementel analiz sonuçları (c)

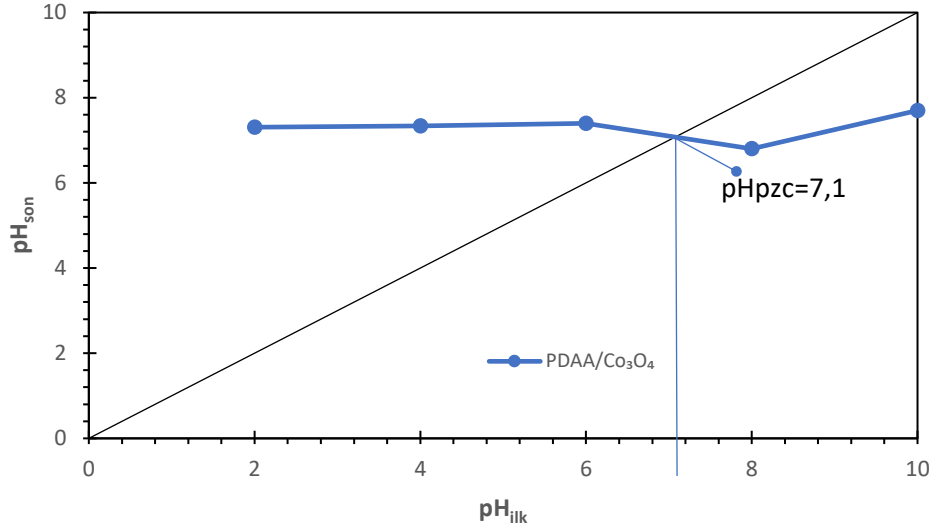
PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitine morfolojik özelliklerin incelemek amacıyla SEM görüntüleri Şekil 4.31(a)'da kaydedilmiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde çubuksu yapıların üzerinde katmak halinde gelişen karnabahar benzeri yapılar görünmektedir. PDAAQ polimerine ait çubuksu yapıların ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülünü ait katmanlar halinde büyüyen yapı PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitinde gözlemlenmiştir. PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitine ait EDX haritalama fotoğraflarında kompozitin yapısında bulunan Co, O, C ve N elementlerinin homojen bir şekilde dağıldığı görünmektedir. Hem polimere ait hem de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e ait elementlerin kompozit yapıda bulunması kompozit üretiminin başarıldığının bir başka göstergesidir.



Şekil 4.32. PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülüne ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi (a) BJH gözenek boyut dağılımı (b)

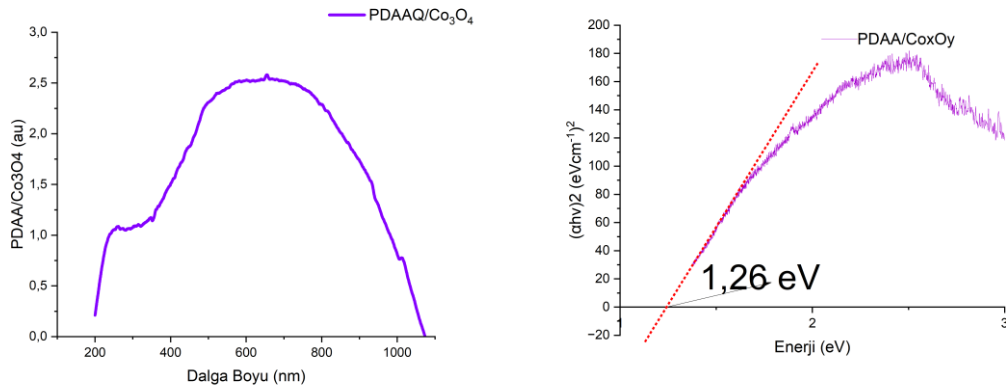
PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülünün BET (Yüzey Alanı Ölçümü) analizinden elde edilen sonuçlar ile yüzey alanı 29,33 m<sup>2</sup>/g, gözenek boyutu 6,57716 nm ve gözenek hacmi 0.047613 cm<sup>3</sup>/g olarak belirlenmiştir.

PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitinin pHPzc değerini belirlemek amacıyla drift yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla 0,01 M NaCl çözeltisi hazırlanıp 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH yardımıyla ile pH'lar 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 olacak şekilde ayarlandı. Ardından 0,2 g tartılan katı erlenlere alındı üzerine 20 mL pH'ı ayarlanmış çözeltiden eklendi. Manyetik balık atılıp manyetik karıştırıcıda 24 saat bekletildikten sonra tekrar pH'ları ölçüldü. Şekil 4.33'te pH<sub>Hilk</sub>=pH<sub>son</sub> olduğu noktadaki pH=7,1 pHPzc olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.33.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü pH pzc grafiği

PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitinin optik özelliklerini incelemek amacıyla UV-vis absorpsiyon spektrumları çekilmiştir. Toz halinde olan PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompoziti 2 mL saf su içerisine 1 mg eklenmiş ve 30 dk boyunca ultrasonikasyon banyosunda bekletilmiş ve hızlıca UV-vis spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 4.34’de PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitine ait UV-vis absorpsiyon spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.34. PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitinin UV-vis absorpsiyon spektrumu

Şekil 4.34 incelendiğinde, sentezlenen PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompoziti, yapısında benzen halkalarının varlığından dolayı  $\pi$ - $\pi^*$  elektronik geçişleriyle ilgili olarak UV bölgede ve kinon gruplarının radikal türlerine kaynaklı olarak ise 500-1000 nm arasının tamamını kapsayan yayvan ve güçlü bir absorpsiyon bandı görülmektedir. PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ , fotokatalizörlerinin bant boşluğu tauc metodu kullanılarak  $(\alpha h\nu)^2$  karşı

hv grafiğinden okunmuştur. Şekil 4.34'te görüldüğü gibi PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitinin Eg değerleri 1.26 eV olarak bulunmuştur.

Ayrıca üretilen nanokompozit de elektromanyetik spektrumun UV, görünür ve yakın IR bölgesini kapsayan geniş bir aralıkta kuvvetli ışın absorpsiyonu yapmaktadır. Bu özellik fotokatalizörler için önemli bir özelliktir.

#### 4.5. İşletme Parametrelerinin Üretilen Fotokatalizörlerin Fotokatalitik Aktivitelerine Etkisi

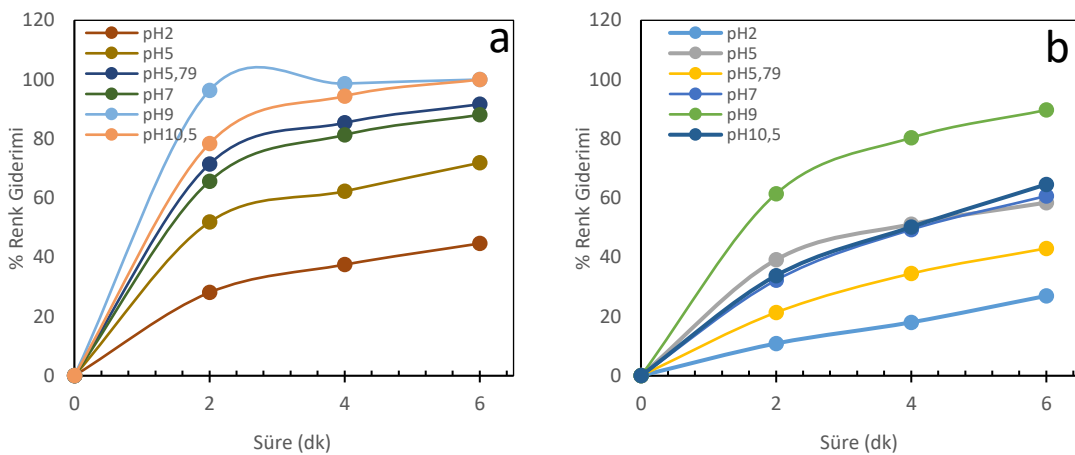
##### 4.5.1. PDAAQ'un Fotokatalitik Aktivitesine İşletme Parametrelerinin Etkisi

##### 4.5.1.1. Boya pH'nın Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

Üretilen PDAAQ polimerinin fotokatalitik aktivitesine işletim sırasında kullanılan boya çözeltisinin pH'nın etkisini incelemek amacıyla pH 2, pH 5, pH 5,79, pH 7, pH 9 ve pH 10,5 olacak şekilde MM boyası hazırlanmış ve fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.

İşletme esnasında boyanın pH etkisi çalışılırken 10 µM MM boyası kullanılmıştır. Katalizör derişimi 0,4 g/l olarak ayarlanmıştır. 10 µM MM boyası hazırlandığında pH'ı 5,79 olarak ölçülmüştür. Boya çözeltisini daha asidik pH'a ayarlamak için HCl, daha bazik pH'a ayarlamak için NaOH kullanılmıştır.

MM boyasının pH'nın PDAAQ polimerinin fotokatalitik aktivitesine etkisi Şekil 4.35'de verilmiştir.



**Şekil 4.35.** (a) görünür ışıktaki PDAAQ varlığında MM boyasının fotokatalitik %renk giderimi (b) PDAAQ'nun MM boyasında karanlıkta adsorpsiyon ile %renk giderimi (PDAAQ: 0,4 g/l, MM: 10 µM).

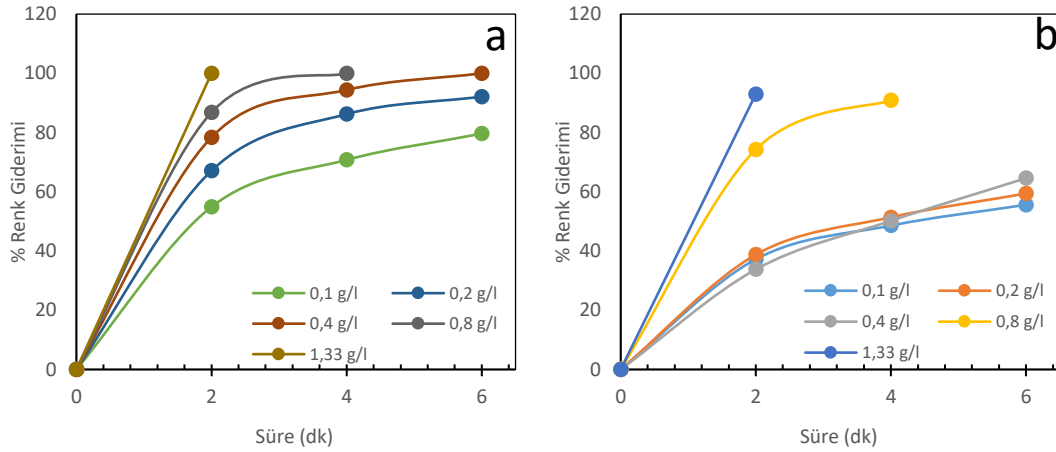
PDAAQ fotokatalizörü kullanılarak pH'ı pH 2, pH 5, pH 5,79, pH 7, pH 9 ve pH 10,5 olan 10  $\mu$ M MM boyalarının görünür ışıktaki fotokatalitik renk giderimleri 6 dk sonunda sırasıyla %45, %72, %92, %88, %100 ve %100 olmuştur. Karanlık ortamda ise sırasıyla %27, %58, %43, %61, %90 ve %65 adsorpsiyon ile renk giderimleri gerçekleşmiştir. Görünür ışıktaki en yüksek fotokatalitik aktivite pH 9 ve pH 10,5'te elde edilmiştir. PDAAQ polimerinde pHpzc değeri 2,8 olarak bulunmuştur. Bazik boya çözeltisinde yüzeyi negatif yüklüdür, bu da katalizör yüzeyindeki pozitif yükler tarafından anyonların adsorpsiyonunu artırır. Fotokatalitik reaksiyon yüzeye adsorplanan boya moleküllerinin fotokatalizör tarafından üretilen yüksek enerjili ve yüksek reaktivite gösteren radikaller ile reaksiyonu sonucunda gerçekleşir. MM katyonik bir boyadır bu nedenle polimerin pHpzc değerinden yüksek pH değerlerinde yüzeyle etkileşimi daha yüksektir ve yüzeyde adsorplanan boya miktarı artar. Polimerin pHpzc değerinden daha düşük pH değerlerinde ise polimerin yüzeyi pozitif yüklü olduğundan boya moleküllerinin yüzeyle etkileşimleri azalır. Bu nedenle fotokatalitik aktivitenin de düşmesi beklenir. Bu çalışmada polimerin pHpzc değerinden yüksek pH değerlerinde fotokatalitik aktivite artarken daha düşük pH değerlerinde fotokatalitik aktivitenin azaldığı görülmüştür. pH 9'da karanlıkta adsorpsiyon ile renk giderimi çok yüksektir, adsorpsiyonun çok yüksek olması prosesi adsorpsiyon prosesine dönüştüreceği için MM boya çözeltisi için pH değeri için 10,5 optimum değer seçilmiştir.

#### 4.5.1.2. Katalizör Miktarının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

Üretilen PDAAQ polimerinin fotokatalitik aktivitesine işletim sırasında kullanılan fotokatalizör miktarının etkisini incelemek amacıyla 0,1 g/l, 0,2 g/l, 0,4 g/l, 0,8 g/l, 1,33 g/l katalizör olacak şekilde MM boyası hazırlanmış ve fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.

İşletme esnasında boyanın katalizör miktarının etkisi çalışılırken 10  $\mu$ M MM boyası kullanılmıştır. Katalizör derişimi optimum sentezlenen PDAAQ kullanılarak ayarlanmıştır.

Farklı katalizör miktarları kullanılarak MM boyasının fotokatalitik % renk giderimine ait grafikler Şekil 4.36.'de verilmiştir.



**Şekil 4.36.** (a) Görünür ışıktaki PDAAQ varlığında MM boyasının fotokatalitik %renk giderimi (b) PDAAQ'nun MM boyasında karanlıkta adsorpsiyon ile %renk giderimi (MM: 10  $\mu$ M, pH: 10,5).

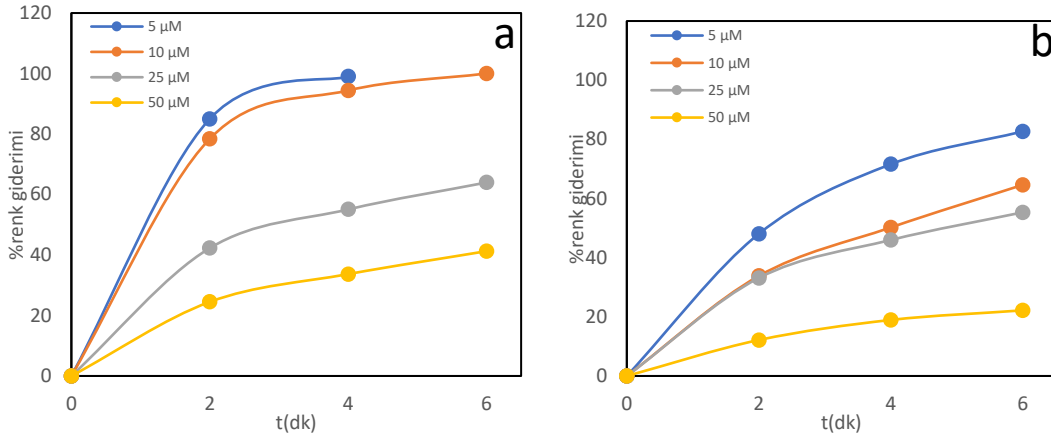
0,1 g/l, 0,2 g/l, 0,4 g/l, 0,8 g/l, 1,33 g/l PDAAQ fotokatalizörü kullanılarak 10  $\mu$ M MM ile fotokataliz işlemlerinde görünür ışıktaki 2 dakika sonunda sırasıyla %55, %67, %78, %87 ve %100 renk giderimleri elde edilmiştir. 6 dakika sonunda 0,4 mg/l derişiminde PDAAQ fotokatalizörü de MM boyasının tamamen bozunmasını sağlamıştır. Karanlıkta adsorpsiyon ile 2 dakika sonunda % renk giderimleri sırasıyla %37, %39, %34, %74 ve %93 oranında gerçekleşmiştir. Katalizör miktarı 0,8 g/l ve 1,33 g/l olduğunda görünür ışıktaki % renk giderimi yüksek çıkmıştır fakat ortamda çok fazla dağıldıkları için ve karanlıkta adsorpsiyonları çok yüksek miktarda olduğu için kullanıma uygun değildir. 0,4 g/l mg PDAAQ fotokatalizörü görünür ışıktaki yüksek fotokatalitik aktivite göstermiş ve karanlıkta adsorpsiyonu düşük çıkmıştır ve optimum olarak seçilmiştir.

#### 4.5.1.3. MM derişiminin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

Üretilen PDAAQ polimerinin fotokatalitik aktivitesine işletim sırasında kullanılan boya çözeltisinin derişiminin etkisini incelemek amacıyla 5 $\mu$ M, 10 $\mu$ M, 25 $\mu$ M ve 50 $\mu$ M MM olacak şekilde MM boyası hazırlanmış ve fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.

İşletme esnasında boyanın derişimi etkisi çalışılırken PDAAQ fotokatalizör derişimi 0,4 g/l olarak ayarlanmıştır.

MM boyasının derişiminin PDAAQ polimerinin fotokatalitik aktivitesine etkisine etkisi Şekil 4.37.'da verilmiştir.

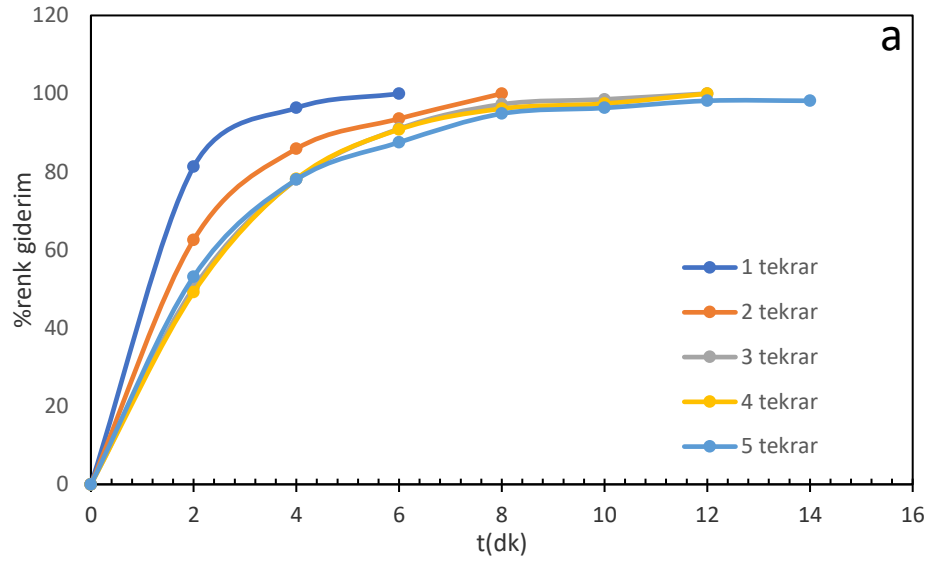


**Şekil 4.37.** (a) Görünür ışıktaki PDAAQ varlığında MM boyasının fotokatalitik %renk giderimi (b) PDAAQ'nun MM boyasında karanlıkta adsorpsiyon ile %renk giderimi (PDAAQ: 0,4 g/l, pH: 10,5).

5µM, 10µM, 25µM, 50µM MM kullanarak PDAAQ polimeri ile yaptığımız işlemlerde görünür ışıktaki 6 dakika sonunda sırasıyla %85, %100, %64 ve %41 renk giderimleri elde edilmiştir. Karanlıkta adsorpsiyon ile sırasıyla %83, %65, %55 ve %22 oranında renk giderimleri gerçekleşmiştir. MM boyasının derişimi düştükçe görünür ışıktaki renk giderimi hızının arttığı belirlenmiştir. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü ortamdaki fotokatalizör miktarı sabit tutulup boya derişimi arttırıldıkça katalizör yüzeyinde boya molekülleri tarafından bloke edilen aktif merkez sayısı artacak ve boya moleküllerinin daha küçük bir yüzdesi yüzeyle etkileşecektir. Boya derişim azaltıldığında ise boya moleküllerinin daha büyük bir yüzdesinin fotokatalizör yüzeyi ile etkileşmesi ve fotokatalitik olarak bozunması mümkün olacaktır. Bu da beklendiği gibi fotokatalitik reaksiyon hızını artıracaktır.

#### 4.5.1.4. PDAAQ Polimerinin Tekrar Kullanımı

Optimum sentez koşullarında sentezlenmiş olan PDAAQ polimerinin fotokatalitik etkisi ve kararlılığı 10 µM MM boyasında görünür ışık altında renklerinin giderilmesi vasıtasıyla incelenmiştir. Şekil 4.38'de PDAAQ polimerinin (a) görünür ışıktaki fotokatalitik % renk giderimi grafiği, (b) 10 dk sonunda % renk giderimi performanslarının kıyaslanması grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 4.38. (a) PDAAQ polimerinin görünür ışıktaki MM boyasının fotokatalitik giderimi

Şekil 4.38. incelendiğinde, MM boyaının renginin 6 ile 10 dk aralığında PDAAQ polimerinin fotokatalizörlüğünde görünür ışıktaki renginin tamamen giderildiği görülmüştür. Kullanım sayısının artması ile görünür ışık kaynağının altında fotokatalitik aktivitenin azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre beşinci kullanımda dahi 10 dakikada %100 giderim başarılabilmektedir. Bu da üretilen fotokatalizörün tekrar tekrar yüksek verimle kullanılabileceğini göstermektedir.

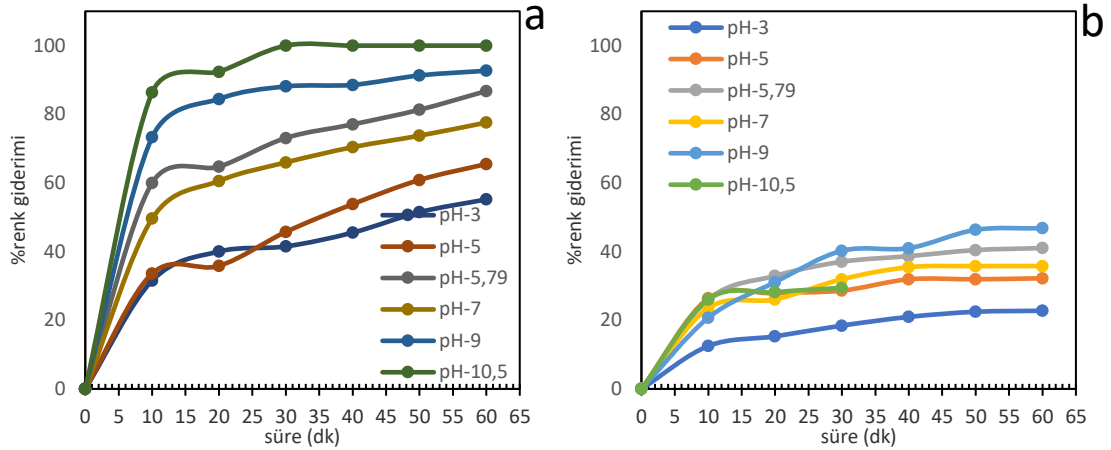
#### 4.5.2. $\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanopartikülünün İşletme Parametrelerinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

##### 4.5.2.1. Boya pH'nın Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

Üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün fotokatalitik aktivitesine işletim sırasında kullanılan boya çözeltisinin pH'nın etkisini incelemek amacıyla pH3, pH5, pH5,79, pH7, pH9 ve pH10,5 olacak şekilde MM boyası hazırlanmış ve fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.

İşletme esnasında boyanın pH etkisi çalışılırken 10  $\mu\text{M}$  MM boyası kullanılmıştır. Katalizör derişimi 0,4 g/l olarak ayarlanmıştır. 10  $\mu\text{M}$  MM boyası hazırlandığında pH'ı 5,79 olarak ölçülmüştür. Boya çözeltisini daha asidik pH'a ayarlamak için HCl, daha bazik pH'a ayarlamak için NaOH kullanılmıştır.

MM boyasının pH'ının  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün fotokatalitik aktivitesine etkisi Şekil 4.39'da verilmiştir.



**Şekil 4.39.** (a) görünür ışıktaki  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün varlığında MM boyasının fotokatalitik giderimi (b)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün MM boyasında karanlıkta adsorpsiyonu ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ : 0,4 g/l, MM: 10  $\mu\text{M}$ ).

Üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü fotokatalizörü kullanarak pH-3, pH-5, pH-5,79, pH-7, pH-9 ve pH-10,5 10  $\mu\text{M}$  MM boyasında yaptığımız işlemlerde görünür ışıktaki 30 dakika sonunda sırasıyla %42, %46, %73, %66, %88, %100 fotokatalitik renk giderimleri elde edilmiştir. Karanlıkta adsorpsiyon ile sırasıyla %18, %29, %37, %32, %40, %29 oranında renk giderimleri gerçekleşmiştir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinde pH<sub>pzc</sub> değeri 8,6 olarak bulunmuştur. Bazı boyaların çözeltisinde yüzeyi negatif yüklüdür, bu da katalizör yüzeyindeki pozitif yükler tarafından anyonların adsorpsiyonunu artırır. Fotokatalitik reaksiyon yüzeye adsorplanan boya moleküllerinin fotokatalizör tarafından üretilen yüksek enerjili ve yüksek reaktivite gösteren radikaller ile reaksiyonu sonucunda gerçekleşir. MM katyonik bir boyadır bu nedenle nanopartikülün pH<sub>pzc</sub> değerinden yüksek pH değerlerinde yüzeyle etkileşimi daha yüksektir ve yüzeyde adsorplanan boya miktarı artar. Nanopartiküllerin pH<sub>pzc</sub> değerinden daha düşük pH değerlerinde ise nanopartiküllerin yüzeyi pozitif yüklü olduğundan boya moleküllerinin yüzeyle etkileşimleri azalır. Bu nedenle fotokatalitik aktivitenin düşmesi beklenir. Bu çalışmada nanopartiküllerin pH<sub>pzc</sub> değerinden yüksek pH değerlerinde fotokatalitik aktivite artarken daha düşük pH değerlerinde fotokatalitik aktivitenin azaldığı görülmüştür. MM boyasında pH-10,5 de görünür ışıktaki renk

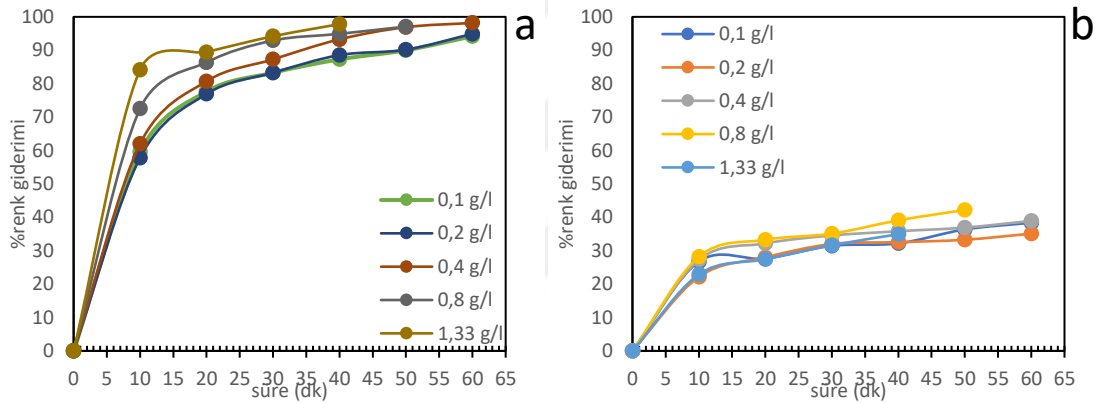
giderimi yüksek aynı zamanda karanlıkta adsorpsiyon ile renk giderimi düşük çıkmış ve optimum olarak seçilmiştir.

#### 4.5.2.2. Katalizör Miktarının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

Üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopatikülünün fotokatalitik aktivitesine işletim sırasında kullanılan fotokatalizör miktarının etkisini incelemek amacıyla 0,1 g/l, 0,2 g/l, 0,4 g/l, 0,8 g/l, 1,33 g/l katalizör olacak şekilde MM boyası hazırlanmış ve fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.

İşletme esnasında boyanın bozunmasına katalizör miktarının etkisi çalışılırken 10  $\mu\text{M}$  MM boyası kullanılmıştır. Katalizör derişimi optimum sentezlenen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopatikülü kullanılarak ayarlanmıştır.

Farklı katalizör miktarları kullanılarak MM boyasının fotokatalitik % renk giderimine ait grafikler Şekil 4.40.'da verilmiştir.



**Şekil 4.40.** (a) Görünür ışıktaki  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopatikülünün varlığında MM boyasının fotokatalitik %renk giderimi (b)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopatikülünün MM boyasında karanlıkta adsorpsiyon ile %renk giderimi (MM: 10  $\mu\text{M}$ , pH: 10,5).

0,1 g/l, 0,2 g/l, 0,4 g/l, 0,8 g/l, 1,33 g/l  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörü kullanılarak 10  $\mu\text{M}$  MM boyasında fotokataliz işlemlerinde görünür ışıktaki 40 dakika sonunda sırasıyla %87, %89, %91, %95, %98 renk giderimleri elde edilmiştir. Karanlıkta adsorpsiyon ile ise sırasıyla %32, %33, %36, %39, %35 oranında renk giderimleri gerçekleşmiştir. Katalizör miktarı arttıkça beklendiği gibi fotokatalitik aktivite artmaktadır.

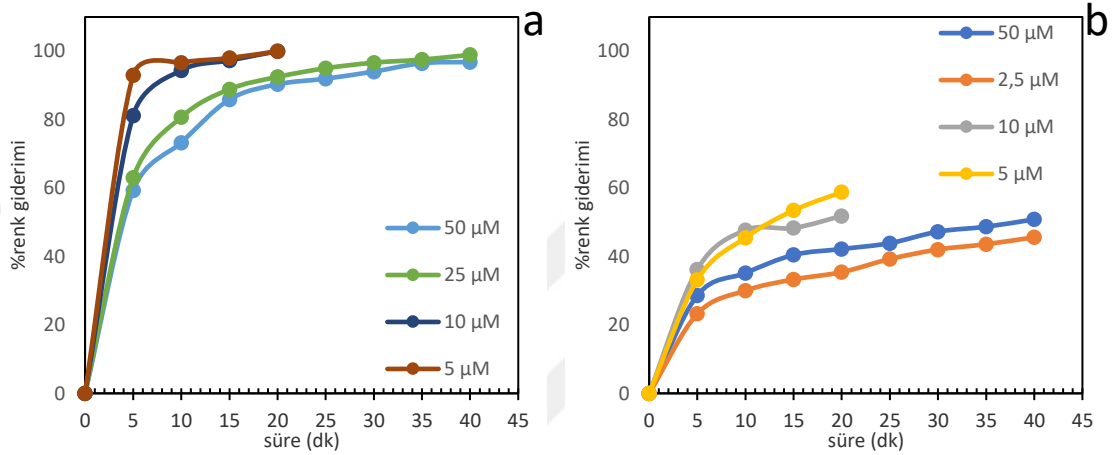
#### 4.5.2.3. MM Derişiminin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

Üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopatikülünün fotokatalitik aktivitesine işletim sırasında kullanılan boya çözeltisinin derişiminin etkisini incelemek amacıyla 5  $\mu\text{M}$ , 10  $\mu\text{M}$ , 25

$\mu\text{M}$  ve  $50 \mu\text{M}$  MM olacak şekilde MM boyası hazırlanmış ve fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.

İşletme esnasında boyanın derişimi etkisi çalışılırken  $10 \mu\text{M}$  MM boyası kullanılmıştır.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizör derişimi  $1,33 \text{ g/l}$  olarak ayarlanmıştır.

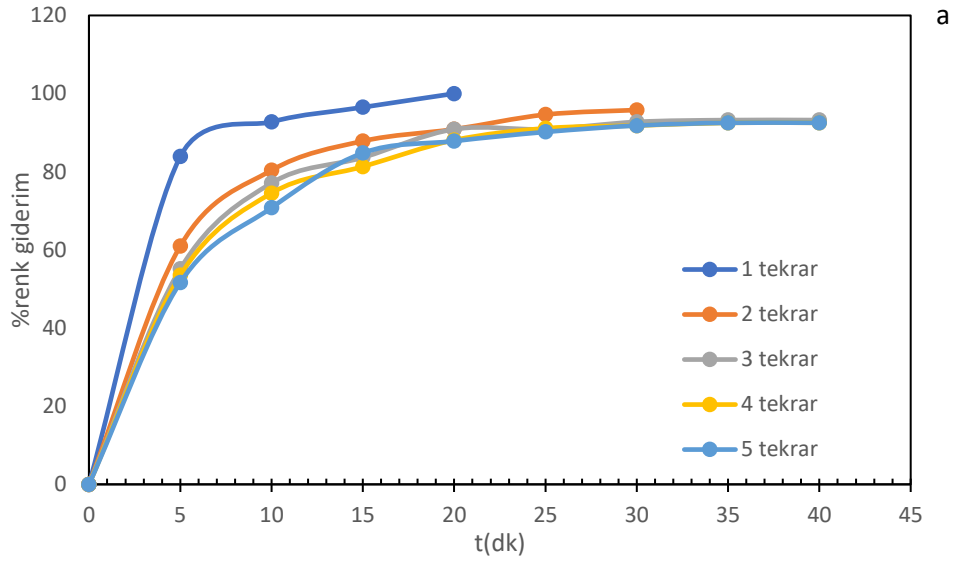
MM boyasının derişiminin  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopatikülünün fotokatalitik aktivitesine etkisine etkisi Şekil 4.41.'da verilmiştir.



$50 \mu\text{M}$ ,  $25 \mu\text{M}$ ,  $10 \mu\text{M}$ ,  $5 \mu\text{M}$  MM kullanarak kobalt oksit nanopatikülü ile yaptığımız işlemlerde görünür ışıktaki 20 dakika sonunda sırasıyla %90, %92, %100, %100 renk giderimleri elde edilmiştir. Karanlıkta adsorpsiyon ile sırasıyla %42, %35, %52, %59 oranında renk giderimleri gerçekleşmiştir. MM boyasında derişim düştükçe görünür ışıktaki renk giderimi artmıştır.

#### 4.5.2.4. $\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanopatikülünün Tekrar Kullanımı

Optimum sentez koşullarında sentezlenmiş olan  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopatikülünün fotokatalitik etkisi ve kararlılığı  $10 \mu\text{M}$  MM boyasında görünür ışık altında renklerinin giderilmesi vasıtasıyla incelenmiştir. Şekil 4.42'de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopatikülünün görünür ışıktaki fotokatalitik % renk giderimi grafiği grafikleri gösterilmiştir.



**Şekil 4.42. (a)**  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün varlığında görünür ışıktaki MM boyasının fotokatalitik giderimi ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ : 1,33 g/l, MM: 10  $\mu\text{M}$  pH: 10,5).

Şekil 4.42. incelendiğinde, MM boya larının renginin 20 ve 50 dk aralığında  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü fotokatalizörlüğünde görünür ışıktaki renginin tamamen giderildiği görülmüştür. Kullanım sayısının artması ile görünür ışık kaynağının altında fotokatalitik aktivitenin azaldığı görülmektedir. Üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörü ile beşinci kullanım sonunda dahi 25 dk gibi kısa bir sürede % 80'in üzerinde renk giderimi sağlanmıştır.

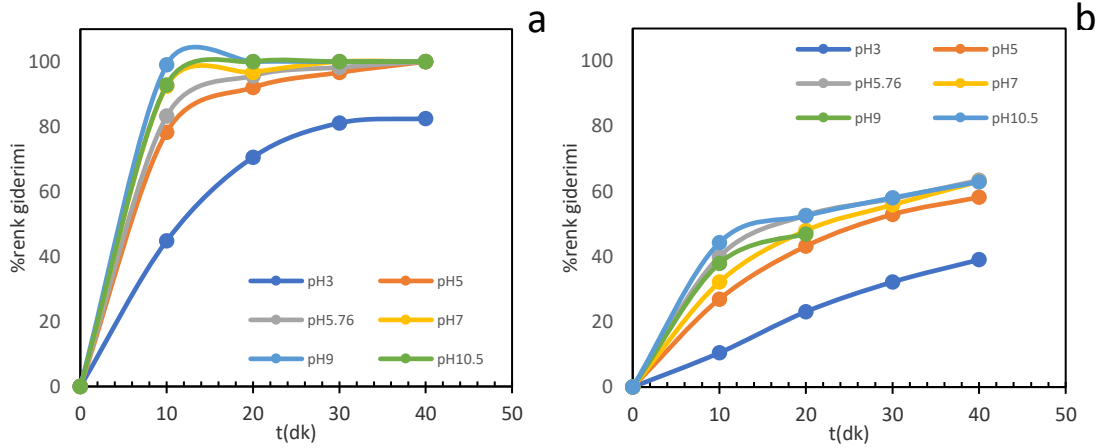
### 4.5.3. PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ İşletme Parametrelerinin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

#### 4.5.3.1. Boya pH'nın Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

Üretilen PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesine işletim sırasında kullanılan boya çözeltisinin pH'nın etkisini incelemek amacıyla pH3, pH5, pH5,79, pH7, pH9 ve pH10,5 olacak şekilde MM boyası hazırlanmış ve fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.

İşletme esnasında boyanın pH etkisi çalışılırken 10  $\mu\text{M}$  MM boyası kullanılmıştır. Katalizör derişimi 0,4 g/l olarak ayarlanmıştır. 10  $\mu\text{M}$  MM boyası hazırlandığında pH'ı 5,79 olarak ölçülmüştür. Boya çözeltisini daha asidik pH'a ayarlamak için HCL, daha bazik pH'a ayarlamak için NaOH kullanılmıştır.

MM boyasının pH'nın PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ün fotokatalitik aktivitesine etkisi Şekil 4.43'te verilmiştir.



**Şekil 4.43.** (a) görünür ışıktaki PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitinin varlığında MM boyasının fotokatalitik giderimi (b) PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitinin MM boyasında karanlıkta adsorpsiyonu (PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: 0,4 g/l, MM: 10 µM).

PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörü kullanarak pH3, pH5, pH5,79, pH7, pH9 ve pH10,5 10 µM MM boyasında yaptığımız işlemlerde görünür ışıktaki 10 dakika sonunda sırasıyla %45, %78, %83, %92, %99, %93 fotokatalitik renk giderimleri elde edilmiştir. Karanlıkta adsorpsiyon ile sırasıyla %11, %27, %40, %32, %38, %44 renk giderimleri gerçekleşmiştir. PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitinde pH<sub>pzc</sub> değeri 7,1 olarak bulunmuştur. Bazik boya çözeltisinde yüzeyi negatif yüklüdür, bu da katalizör yüzeyindeki pozitif yükler tarafından anyonların adsorpsiyonunu artırır. Fotokatalitik reaksiyon yüzeye adsorplanan boya moleküllerinin fotokatalizör tarafından üretilen yüksek enerjili ve yüksek reaktivite gösteren radikaller ile reaksiyonu sonucunda gerçekleşir. MM katyonik bir boyadır bu nedenle nanokompozitin pH<sub>pzc</sub> değerinden yüksek pH değerlerinde yüzeyle etkileşimi daha yüksektir ve yüzeyde adsorplanan boya miktarı artar. Nanokompozitin pH<sub>pzc</sub> değerinden daha düşük pH değerlerinde ise nanokompozitin yüzeyi pozitif yüklü olduğundan boya moleküllerinin yüzeyle etkileşimleri azalır. Bu nedenle fotokatalitik aktivitenin de düşmesi beklenir. Bu çalışmada nanokompozitin pH<sub>pzc</sub> değerinden yüksek pH değerlerinde fotokatalitik aktivite artarken daha düşük pH değerlerinde fotokatalitik aktivitenin azaldığı görülmüştür. MM boyasında pH-10,5 de görünür ışıktaki renk giderimi yüksek aynı zamanda karanlıkta adsorpsiyon ile renk giderimi düşük çıkmış ve optimum olarak seçilmiştir.

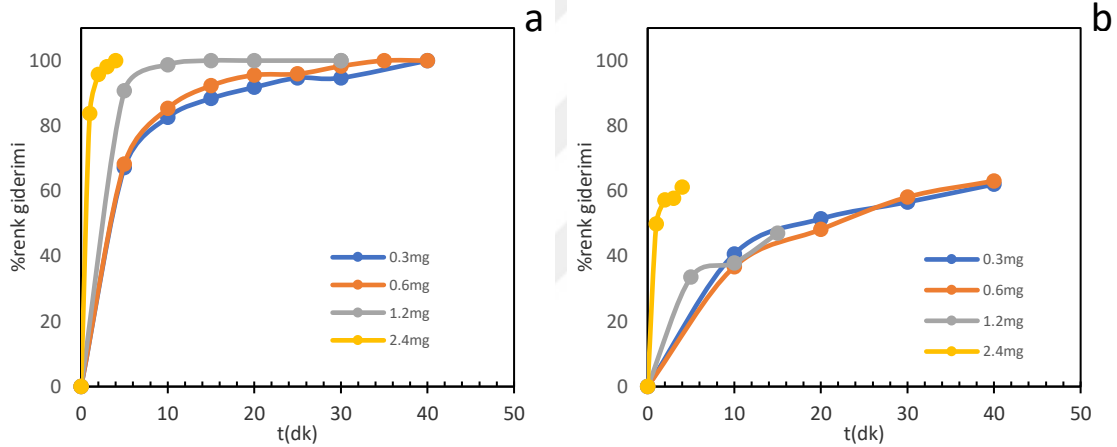
MM boyasında pH9'da görünür ışıktaki renk giderimi yüksek aynı zamanda karanlıkta adsorpsiyon ile renk giderimi düşük çıkmış ve optimum olarak seçilmiştir.

#### 4.5.3.2. Katalizör Miktarının Belirlenmesi ve Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Üretilen PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitinin fotokatalitik aktivitesine işletim sırasında kullanılan fotokatalizör miktarının etkisini incelemek amacıyla 0,1 g/l, 0,2 g/l, 0,4 g/l, 0,8 g/l, 1,33 g/l katalizör olacak şekilde MM boyası hazırlanmış ve fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.

İşletme esnasında boyanın katalizör miktarının etkisi çalışılırken 10 µM MM boyası kullanılmıştır. Katalizör derişimi optimum sentezlenen PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompoziti kullanılarak ayarlanmıştır.

Farklı katalizör miktarları kullanılarak MM boyasının fotokatalitik % renk giderimine ait grafikler Şekil 4.44.'de verilmiştir.



**Şekil 4.44.** (a) görünür ışıktaki PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitinin varlığında MM boyasının fotokatalitik giderimi (b) PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitinin MM boyasında karanlıkta adsorpsiyonu (MM: 10 µM, pH: 10,5).

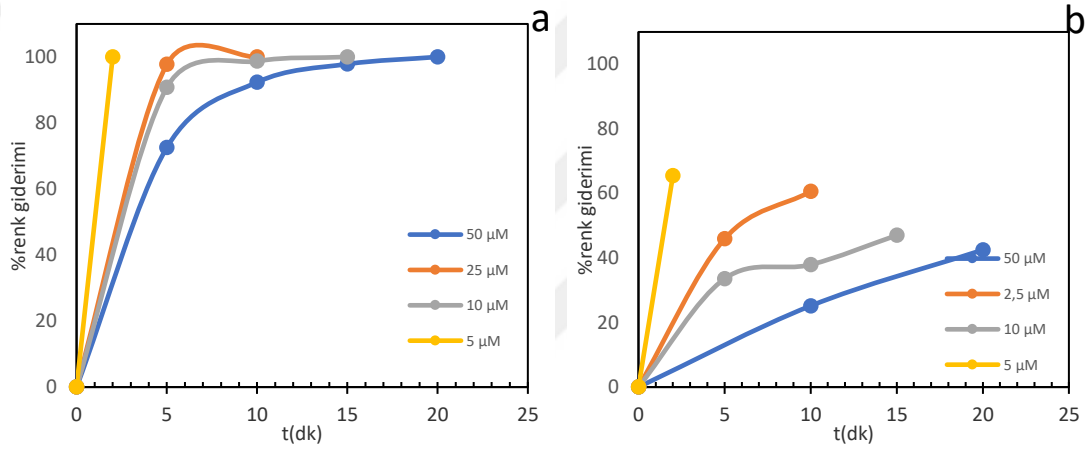
0,1 g/l, 0,2 g/l, 0,4 g/l, 0,8 g/l, PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörü kullanılarak 10 µM MM boyasında fotokataliz işlemlerinde görünür ışıktaki 10 dakika sonunda sırasıyla %83, %85, %99, %100 renk giderimleri elde edilmiştir. 0,8 g/l fotokatalizör kullanıldığında 4 dakika sonunda görünür ışıktaki renk giderimi %100'e ulaşmıştır. Karanlıkta adsorpsiyon ile ise sırasıyla %41, %37, %38, %61 oranında renk giderimleri gerçekleşmiştir. Katalizör miktarı arttıkça beklendiği gibi fotokatalitik aktivite artmaktadır.

#### 4.5.3.3. MM Derişiminin Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

Üretilen PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitinin fotokatalitik aktivitesine işletim sırasında kullanılan boya çözeltisinin derişiminin etkisini incelemek amacıyla 5µM, 10µM, 25µM ve 50µM MM olacak şekilde MM boyası hazırlanmış ve fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.

İşletme esnasında boyanın derişimi etkisi çalışılırken 10 µM MM boyası kullanılmıştır. PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizör derişimi 0,8 g/l olarak ayarlanmıştır.

MM boyasının derişiminin PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitinin fotokatalitik aktivitesine etkisine etkisi Şekil 4.45.'de verilmiştir.



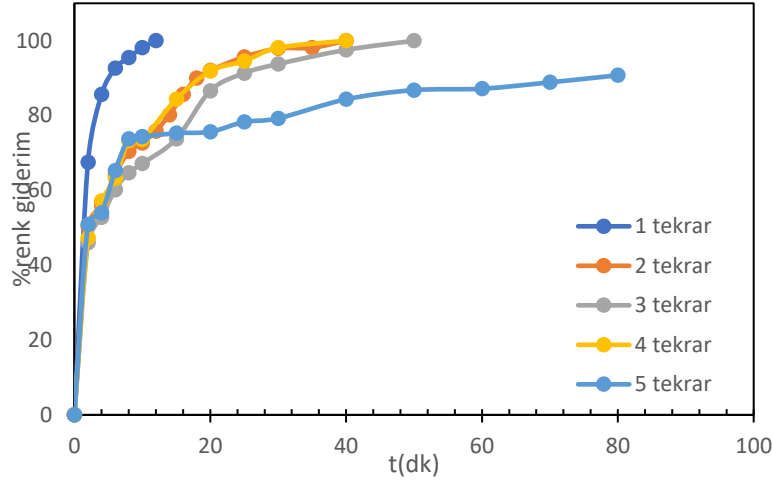
**Şekil 4.45.** (a) görünür ışıktaki PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitinin varlığında MM boyasının fotokatalitik giderimi (b) PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitinin MM boyasında karanlıkta adsorpsiyonu (PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:0,8 g/l, pH: 10,5).

50 µM, 25 µM, 10 µM, 5 µM MM kullanarak PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompoziti ile yapılan deneyler de görünür ışıktaki 10 dakika sonunda sırasıyla %92, %100, %99, %100 fotokatalitik renk giderimleri elde edilmiştir. Karanlıkta adsorpsiyon ile sırasıyla %25, %61, %38, %100 oranında renk giderimleri gerçekleşmiştir. MM boyasında derişim düştükçe görünür ışıktaki renk giderimi artmıştır.

#### 4.5.3.4. PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Fotokatalizörünün Tekrar Kullanımı

Optimum sentez koşullarında sentezlenmiş olan PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörünün fotokatalitik etkisi ve kararlılığı 10 µM MM boyasında görünür ışık

altında renklerinin giderilmesi vasıtasıyla incelenmiştir. Şekil 4.46.'da PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörünün görünür ışıktaki fotokatalitik %renk giderimi grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.46.(a) PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit varlığında görünür ışıktaki MM boyasının fotokatalitik giderimi (PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: 0,8 g/l, MM: 10 µM pH: 10,5).

Şekil 4.46. incelendiğinde, MM boyalarının renginin PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörlüğünde görünür ışıktaki renginin tamamen giderildiği görülmüştür. Kullanım sayısının artması ile görünür ışık kaynağının altında fotokatalitik aktivitenin azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre beşinci kullanımda dahi 40 dakikada %80 giderim başarılabilmektedir. Bu da üretilen fotokatalizörün tekrar tekrar yüksek verimle kullanılabileceğini göstermektedir.

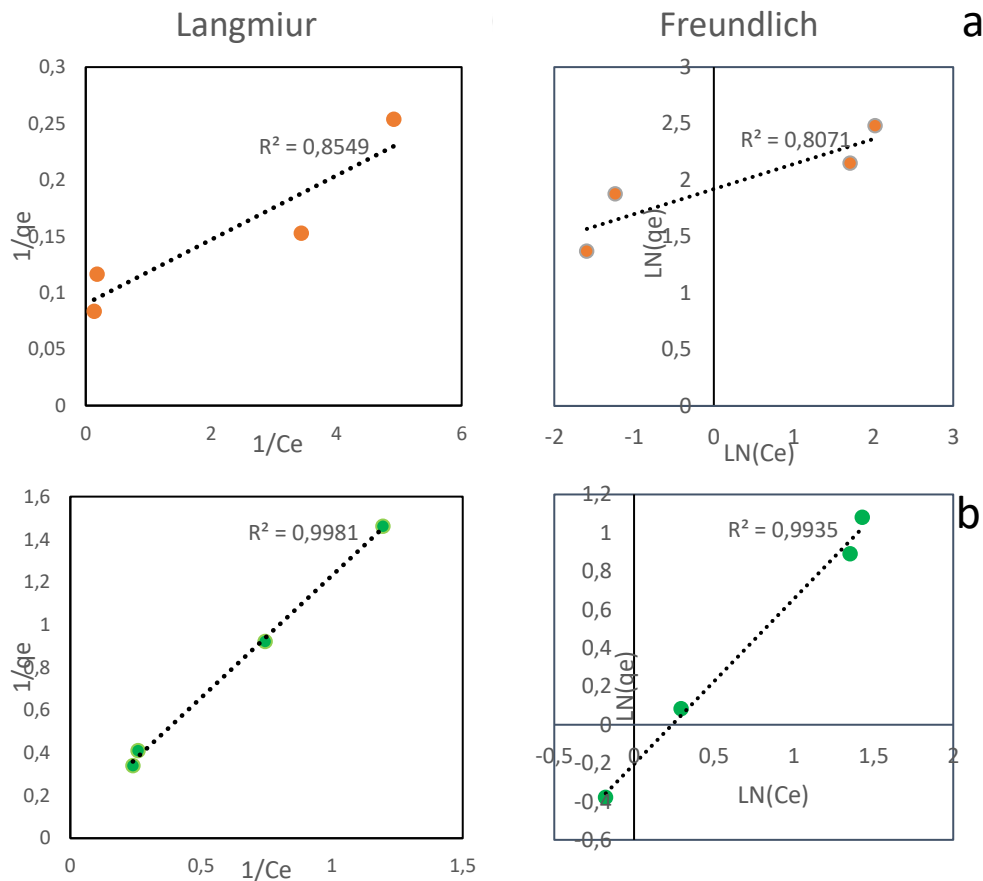
#### 4.6. Kinetik Çalışmalar

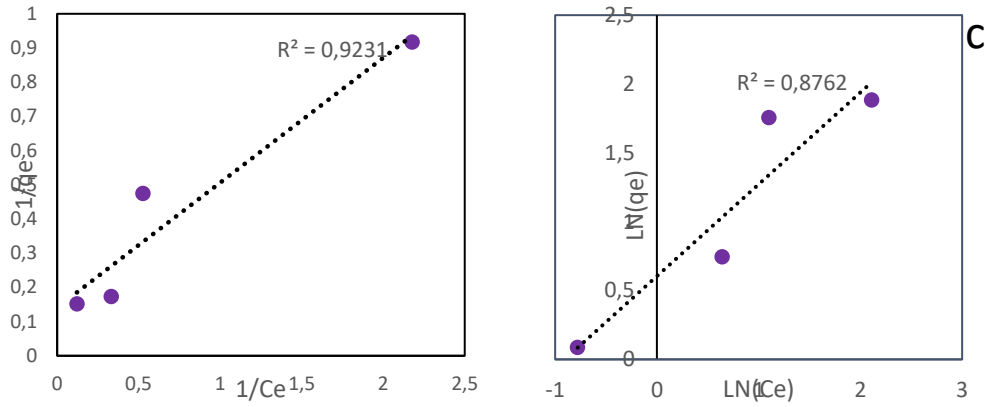
Bu çalışmada, boyanın renginin giderilmesinde kullanılan fotokatalizörün etkisinin yani boyanın bozunması ve rengini giderilmesinin ışık etkisi ile yani fotokatalitik olarak gerçekleşip gerçekleşmediğinin anlaşılabilmesi için hem adsorpsiyon hem de fotokatalitik boya giderimi çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde boya çözeltilerine katalizör ilave edilerek karışım karanlıkta bekletilmiştir. Karanlıkta bekletme deneyleri sonucunda boyanın fotokatalizör yüzeyinde adsorpsiyonu ile ilgili bilgiler elde edilmiştir. Fotokatalitik boya giderimi çalışmalarında ise boya çözeltisine fotokatalizör ilave edilerek doğrudan ışık altına yerleştirilmiş ve fotokatalitik reaksiyon başlatılmıştır. Her iki çalışmada da belirli aralıklarla boyanın absorpsiyon spektrumu kaydedilerek boya derişimindeki değişimler zamanın

fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Karanlıkta bekletme deney sonuçları kullanılarak adsorpsiyon kinetiği, ışık altındaki bekletme verileri kullanılarak fotokatalitik reaksiyon kinetiği incelenmiştir. Kinetik çalışmalarda optimum koşullarda sentezlenen fotokatalizörlere ait veriler kullanılmıştır. Adsorpsiyon fotokatalitik çalışmalarda önemli bir faktördür. Çünkü fotokatalitik bozunma fotokatalizör yüzeyine adsorplanmış olan boya moleküllerinin fotokatalizörün ışık etkisi ile ürettiği yüksek reaktiviteye sahip radikalik türler ile reaksiyonu ile gerçekleşir. Ancak adsorpsiyonun çok yüksek olmasıda prosesi adsorpsiyon prosesine dönüştüreceği için fazla tercih edilmez. Bu çalışmada adsorpsiyon ve fotokatalitik giderim çalışmaları ayrı ayrı eşzamanlı olarak yürütüldüğü için hem adsorpsiyon hem de fotokatalitik reaksiyon kinetikleri de ayrı ayrı incelenmiştir.

#### 4.6.1. Adsorpsiyon İzotermeleri

Optimum sentez koşullarında sentezlenen PDAAQ polimeri,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitinin adsorpsiyon izoterm eşitliği ile elde edilen grafikler şekil 4.47.'da verilmiştir.





**Şekil 4.47.** PDAAQ polimeri (a),  $Co_3O_4$  nanopartikülleri (b) ve PDAAQ/  $Co_3O_4$  nanokompozitinin(c) MM boyasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinin grafikleri.

PDAAQ polimeri,  $Co_3O_4$  nanopartikülleri ve PDAAQ/ $Co_3O_4$  nanokompozitinin izoterm eşitlikleri için elde edilen grafiklerden adsorpsiyon deneyleri sonucunda hesaplanan Langmuir, Freundlich izoterm katsayıları ve korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) tablo 4.2.'de bildirilmiştir.

| PDAAQ                 |                               | $Co_3O_4$             |                  | PDAA/ $Co_3O_4$      |                  |
|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------|----------------------|------------------|
| Langmuir              | Freundlich                    | Langmuir              | Freundlich       | Langmuir             | Freundlich       |
| $q_{max}=11,094$ mg/g | $1/n=3,642$ mg/g              | $q_{max}=11,604$ mg/g | $1/n=1,155$ mg/g | $q_{max}=7,088$ mg/g | $1/n=1,313$ mg/g |
| $K_L=3,171$ L/mg      | $K_f=1,1 \times 10^{-7}$ L/mg | $K_L=0,075$ L/mg      | $K_f=1,746$ L/mg | $K_L=0,386$ L/mg     | $K_f=0,2$ L/mg   |
| $R^2=0,855$           | $R^2=0,807$                   | $R^2=0,998$           | $R^2=0,993$      | $R^2=0,923$          | $R^2=0,876$      |

**Tablo 4.2.** Adsorpsiyon deneyleri sonucunda hesaplanan Langmuir, Freundlich izoterm katsayıları ve korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) değerleri

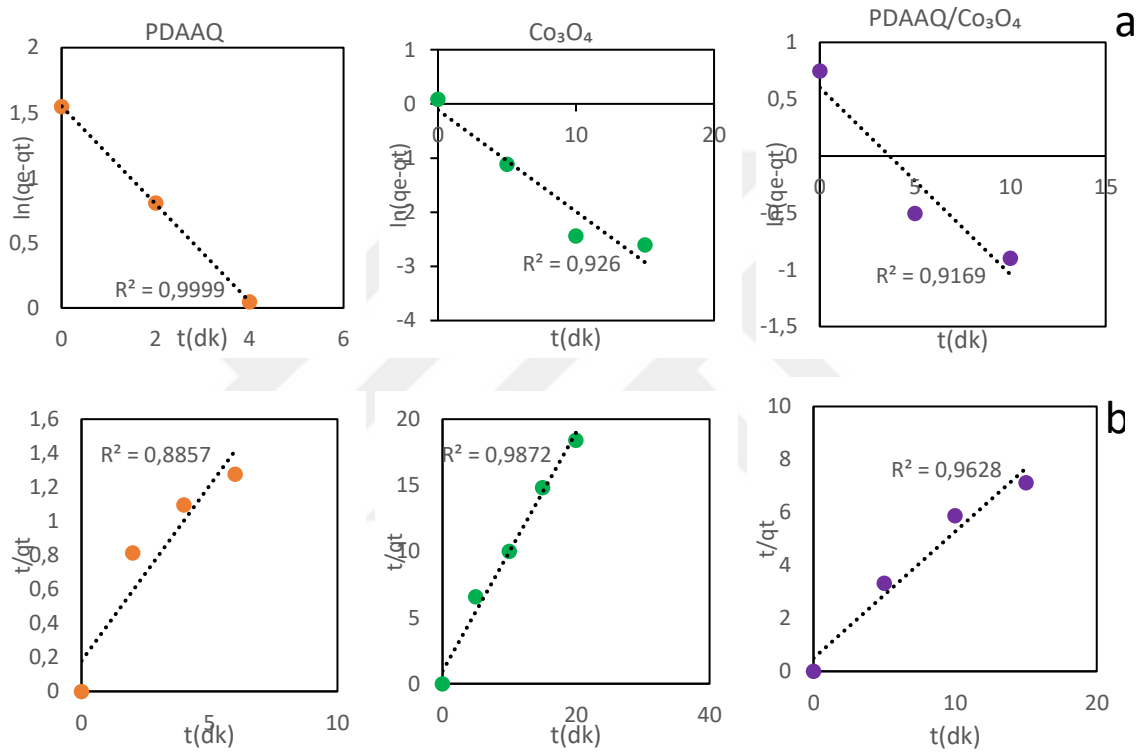
PDAAQ polimeri,  $Co_3O_4$  nanopartikülleri ve PDAAQ/ $Co_3O_4$  nanokompozitinin MM boyasında adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) adsorpsiyon izotermine uygun olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon izotermi, tek tabakalı adsorpsiyon davranışının gerçekleştiğini göstermiştir (Sodeinde vd. 2022).

#### 4.6.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Bu tez çalışmasında, üretilen fotokatalizörlerin adsorpsiyon kinetikleri incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği analizi, MM boyasının farklı zaman aralıklarında fotokatalizör yüzeyine adsorpsiyonunu takip etmek suretiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler, adsorpsiyon hızını belirlemek ve adsorpsiyon mekanizmalarını anlamak için çeşitli kinetik modeller kullanılarak analiz edilmiştir.

Bu analiz sonuçları, fotokatalizörlerin adsorpsiyon mekanizmalarını ve performansını anlamak için önemli bilgiler vermektedir. Ayrıca, fotokatalitik reaksiyonların hızını ve etkinliğini optimize etmek amacıyla fotokatalizör tasarımı ve geliştirilmesine katkı sağlamaktadır. Adsorpsiyon kinetiği analizi sonuçlarına dayanarak fotokatalizörlerin kullanım alanlarını genişletmek ve çevresel uygulamalarda daha etkin bir şekilde kullanılmalarını sağlamak için değerli bir adımdır.

PDAAQ polimeri,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitinin adsorpsiyon izoterm eşitliği ile elde edilen grafikler Şekil 4.48.'de verilmiştir.



**Şekil 4.48.** PDAAQ polimeri,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri ve PDAAQ/  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitinin MM boyasında yalancı birinci dereceden (a) ve Yalancı ikinci dereceden (b) adsorpsiyon kinetik modellerinin grafikleri

PDAAQ polimeri,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri ve PDAAQ/  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitinin kinetik eşitlikleri için elde edilen grafiklerden adsorpsiyon deneyleri sonucunda hesaplanan yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik katsayıları ve korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) Tablo 4.3'te bildirilmiştir.

| PDAAQ                         |                              | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |                              | PDAAQ/ Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |                              |
|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| Yalancı 1. derece             | Yalancı 2. derece            | Yalancı 1. derece              | Yalancı 2. derece            | Yalancı 1. derece                     | Yalancı 2. derece            |
| $q_e=4,71$ mg/g               | $q_e=4,858$ mg/g             | $q_e=0,893$ mg/g               | $q_e=1,043$ mg/g             | $q_e=1,826$ mg/g                      | $q_e=2,091$ mg/g             |
| $K_1=-0,062$ dk <sup>-1</sup> | $K_2=0,235$ dk <sup>-1</sup> | $K_1=-0,009$ dk <sup>-1</sup>  | $K_2=0,961$ dk <sup>-1</sup> | $K_1=-0,01$ dk <sup>-1</sup>          | $K_2=0,462$ dk <sup>-1</sup> |
| $R^2=0,999$                   | $R^2=0,886$                  | $R^2=0,929$                    | $R^2=0,987$                  | $R^2=0,999$                           | $R^2=0,963$                  |

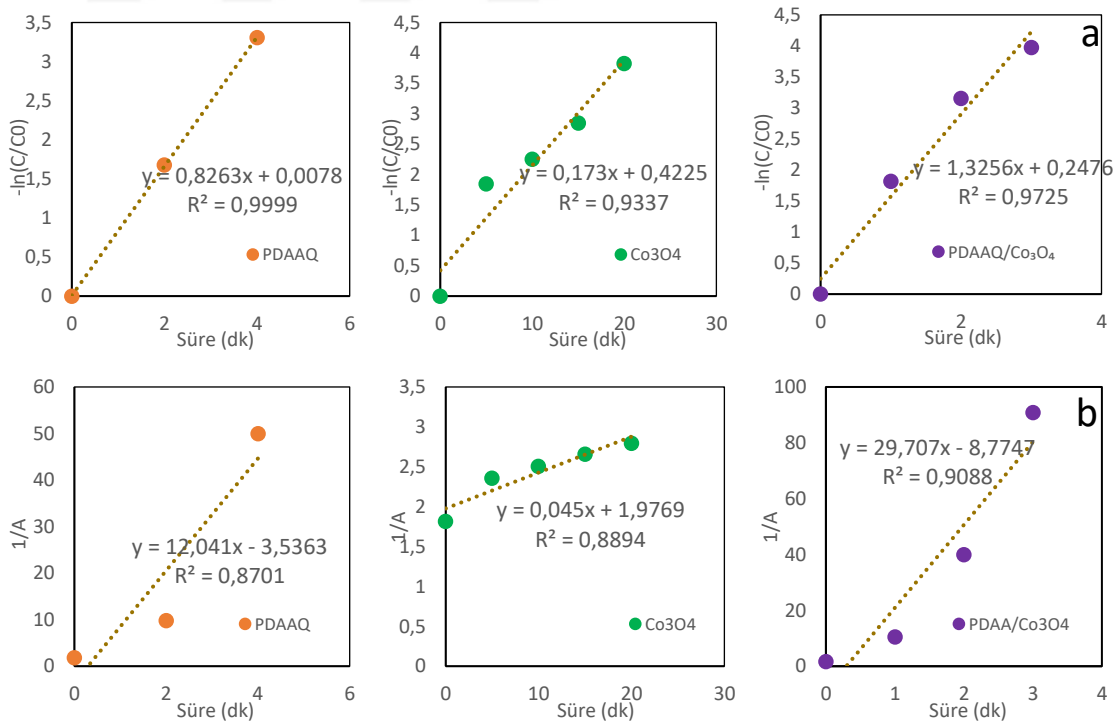
**Tablo 4.3.** PDAAQ polimeri, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri ve PDAAQ/ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitinin adsorpsiyon kinetik katsayıları ve korelasyon katsayıları ( $R^2$ )

PDAAQ polimeri, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri ve PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitinin MM boyasında adsorpsiyon kinetiklerinden elde edilen korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) adsorpsiyon kinetiğinin PDAAQ ve PDAAQ/ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörlerinde yalancı 1. Derece'ye uygun olduğunu göstermektedir. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülü ile gerçekleşen adsorpsiyon yalancı 2. derece adsorpsiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

#### 4.6.3. Fotokatalitik Reaksiyon Kinetiği

Bu tez çalışmasında, fotokatalitik reaksiyon kinetiklerinin belirlenmesi amacıyla kapsamlı bir analiz gerçekleştirilmiştir.

Boyanın fotokatalitik bozunma reaksiyonu hızları, birinci ve ikinci dereceden reaksiyon modellemesi kullanılarak Şekil 4.49.'de grafiklerde gösterilmiştir.



**Şekil 4.49.** PDAAQ, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve PDAAQ/ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörlerine ait 1. Derece (a) 2. Derece (b) reaksiyon hız grafikleri

PDAAQ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörlerinin fotokatalitik aktivitelerinin reaksiyon hız sabitleri için elde edilen veriler Tablo 4.4.'de verilmiştir.

|                                | 1.Derece |                | 2.Derece |                |
|--------------------------------|----------|----------------|----------|----------------|
|                                | k        | R <sup>2</sup> | k        | R <sup>2</sup> |
| PDAAQ                          | 0,83     | 0,99           | 12,4     | 0,87           |
| $\text{Co}_3\text{O}_4$        | 0,17     | 0,93           | 0,045    | 0,89           |
| PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ | 1,32     | 0,97           | 29,7     | 0,91           |

**Tablo 4.4.** PDAAQ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve PDAAQ/  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörlerine ait reaksiyon hız sabitleri ve R<sup>2</sup> değerleri (boya derişimi: 10  $\mu\text{M}$ ).

PDAAQ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörlerinin fotokatalitik reaksiyon kinetiğı birinci dereceden reaksiyon modeline uygun olarak gerekleştigi belirlenmiştir.

#### 4.7. Üretilen PDAAQ, $\text{Co}_3\text{O}_4$ , PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ Fotokatalizörlerinin Gerçek Atık Su'da Fotokatalitik Aktiviteleri

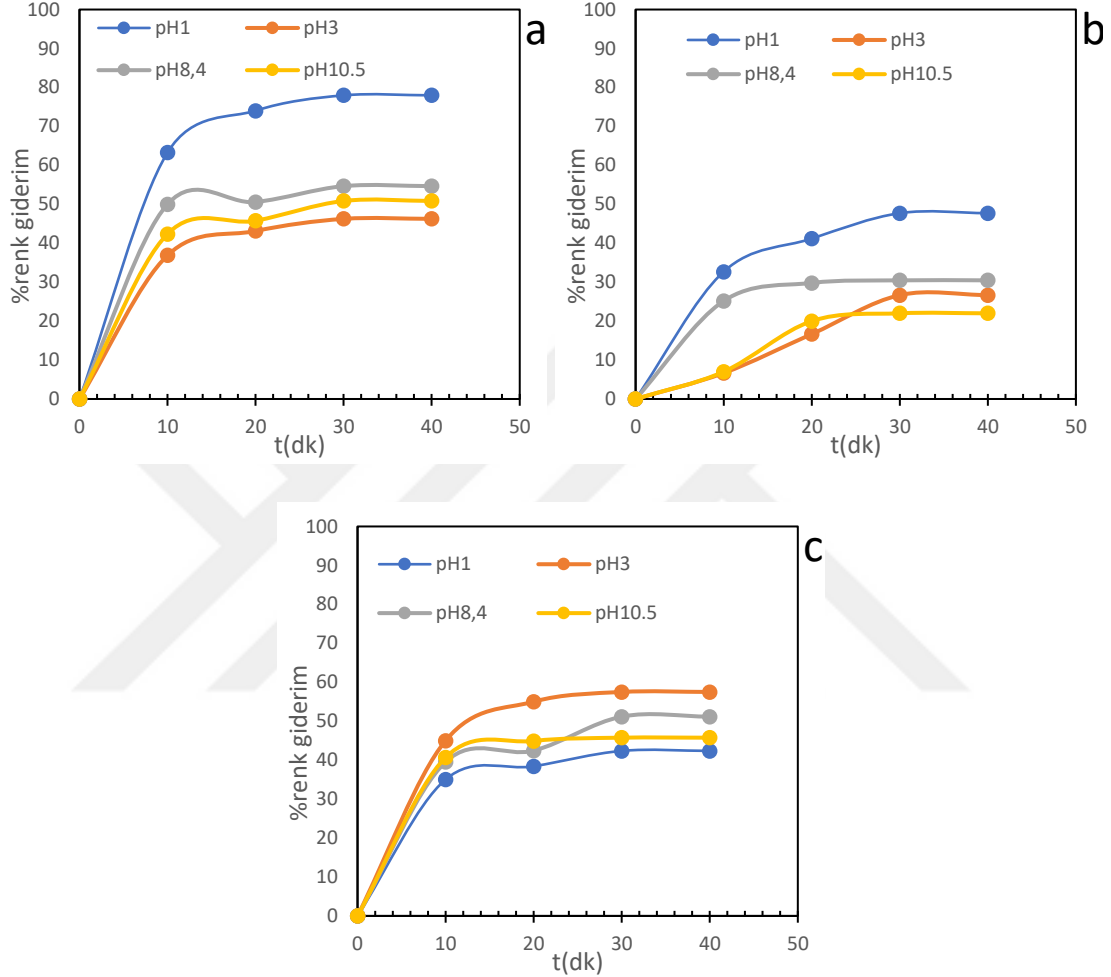
Tez kapsamında PDAAQ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörleri, fotokatalitik aktiviteleri ve manyetik özellikleri dikkate alınarak sentezlenmiştir. Ardından sentezlenen bütün polimerlerin fotokatalitik aktivitesi görünür ışık altında MM boyasının fotokatalitik olarak giderilmesi ile incelenmiştir. Elde edilen bütün sonuçlar kıyaslandığında üretilen bütün fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesinin görünür ışık altında yüksek olduğu görölmüştür. Endüstride fotokatalitik aktiviteleri incelemek için tekstil firmasından alınan atık suyun fotokatalitik olarak giderilmesinde üretilen fotokatalizörler kullanılmıştır. Beyşehir/Kony'a'da faaliyet gösteren Arık Bey Tekstil A.Ş. firmasının boyama bölümünün çıkış ünitesinden alınan atık suyun fotokatalitik olarak bozunması amacıyla tez kapsamında üretilen fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesi görünür ışık altında ve adsorpsiyonu karanlıkta incelenmiştir.

##### 4.7.1. Gerçek Atık Su pH'ının Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

Üretilen fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesine işletim sırasında kullanılan gerçek atık suyun pH'nın etkisini incelemek amacıyla pH1, pH3, pH8,4, ve pH10,5 olacak şekilde gerçek atık suyun pH'ı ayarlanmıştır ve fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.

İşletme esnasında boyanın pH etkisi çalışılırken gerçek atık su kullanılmıştır. Katalizör derişimi 0,4 g/l olarak ayarlanmıştır. Gerçek atık su çözeltisini daha asidik pH'a ayarlamak için HCL, daha bazik pH'a ayarlamak için NaOH kullanılmıştır.

Gerçek atık su pH'ının PDAAQ (a),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (b), PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  (c) Fotokatalizörlerinin fotokatalitik aktivitesine etkisi Şekil 4.50'de verilmiştir.



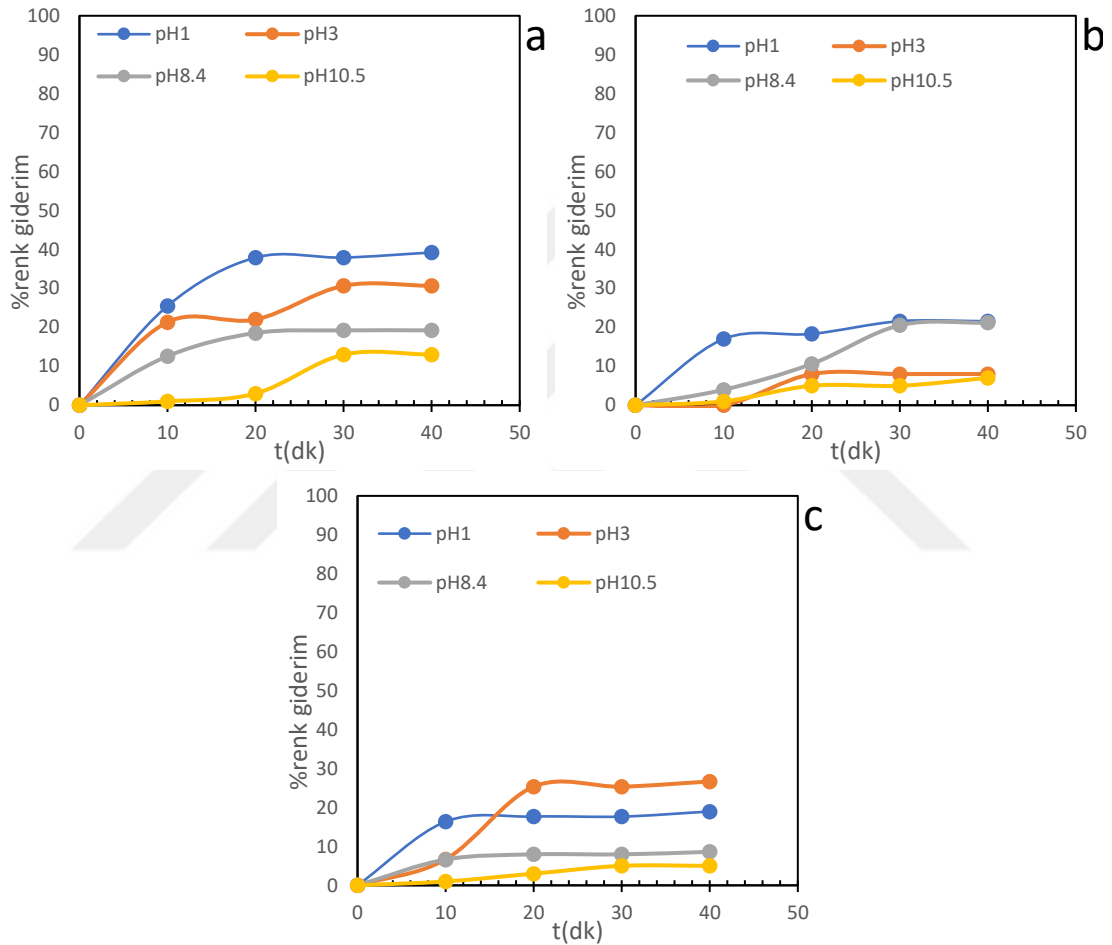
Şekil 4.50. (a) PDAAQ, (b)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (c) PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörleri varlığında gerçek atık suyun fotokatalitik bozunması (katalizör: 0,4 g/l)

PDAAQ fotokatalizörü kullanarak pH1, pH3, pH8,4, ve pH10,5 yaptığımız işlemlerde görünür ışıktaki 40 dakika sonunda sırasıyla %78, %46, %55, ve %51 fotokatalitik renk giderimleri elde edilmiştir. PDAAQ polimeri varlığında gerçek atık suda pH1' de görünür ışıktaki en yüksek fotokatalitik bozunma gerçekleşmiştir.

$\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörü kullanarak pH1, pH3, pH8,4, ve pH10,5 yaptığımız işlemlerde görünür ışıktaki 40 dakika sonunda sırasıyla %48, %26, %30, ve %22 fotokatalitik renk giderimleri elde edilmiştir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü varlığında gerçek atık suda pH1' de görünür ışıktaki en yüksek fotokatalitik bozunma gerçekleşmiştir.

PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörü kullanarak pH1, pH3, pH8,4, ve pH10,5 yaptığımız işlemlerde görünür ışıkta 40 dakika sonunda sırasıyla %42, %57, %51, ve %46 fotokatalitik renk giderimleri elde edilmiştir. PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülü varlığında gerçek atık suda pH1’ de görünür ışıkta en yüksek fotokatalitik bozunma gerçekleşmiştir.

Gerçek atık su pH’ının PDAAQ (a), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b), PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (c) Fotokatalizörlerinin karanlıkta adsorpsiyona etkisi Şekil 4.51’de verilmiştir.



Şekil 4.51. (a) PDAAQ, (b) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (c) PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörleri varlığında gerçek atık suyun karanlıkta adsorpsiyon ile bozunması (katalizör: 0,4 g/l)

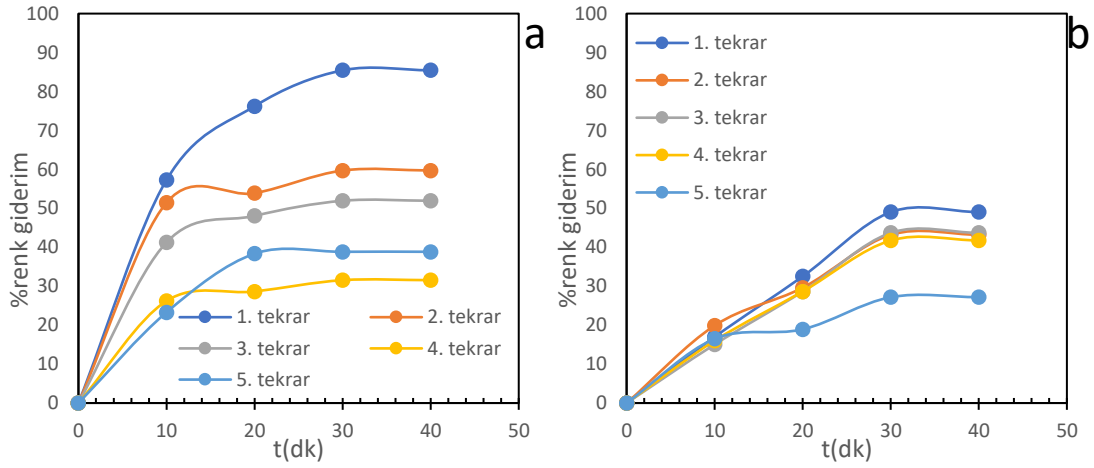
PDAAQ fotokatalizörü kullanarak pH1, pH3, pH8,4, ve pH10,5 yaptığımız işlemlerde karanlıkta 40 dakika sonunda sırasıyla %39, %30, %19, ve %13 adsorpsiyon ile renk giderimleri elde edilmiştir.

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörü kullanarak pH1, pH3, pH8,4, ve pH10,5 yaptığımız işlemlerde karanlıkta 40 dakika sonunda sırasıyla %21, %8, %21, ve %7 adsorpsiyon ile renk giderimleri elde edilmiştir.

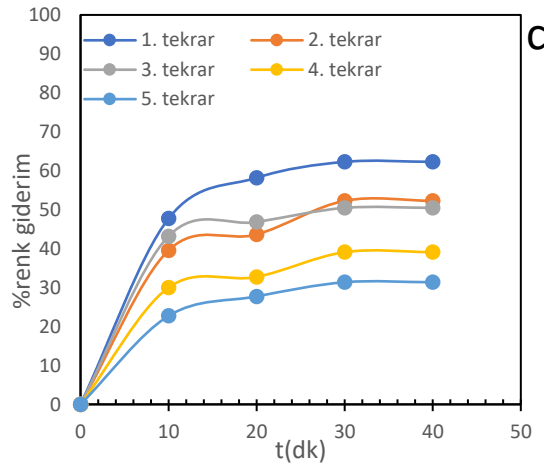
PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörü kullanarak pH1, pH3, pH8,4, ve pH10,5 yaptığımız işlemlerde karanlıkta 40 dakika sonunda sırasıyla %19, %27, %9, ve %5 adsorpsiyon ile renk giderimleri elde edilmiştir.

#### 4.7.2. Üretilen Fotokatalizörlerin Gerçek Atık Suda Tekrar Kullanımı

Optimum sentez koşullarında sentezlenmiş olan PDAAQ, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörlerinin fotokatalitik etkisi ve kararlılığı gerçek atık suda görünür ışık altında renklerinin giderilmesi vasıtasıyla incelenmiştir. Şekil 4.52.'de ve Şekil 4.53.'de üretilen tüm fotokatalizörünün görünür ışıkta fotokatalitik %renk giderimi grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.52.(a) PDAAQ, (b) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörlerinin varlığında görünür ışıkta MM boyasının fotokatalitik giderimi (fotokatalizör: 0,4 g/l, pH: 1).

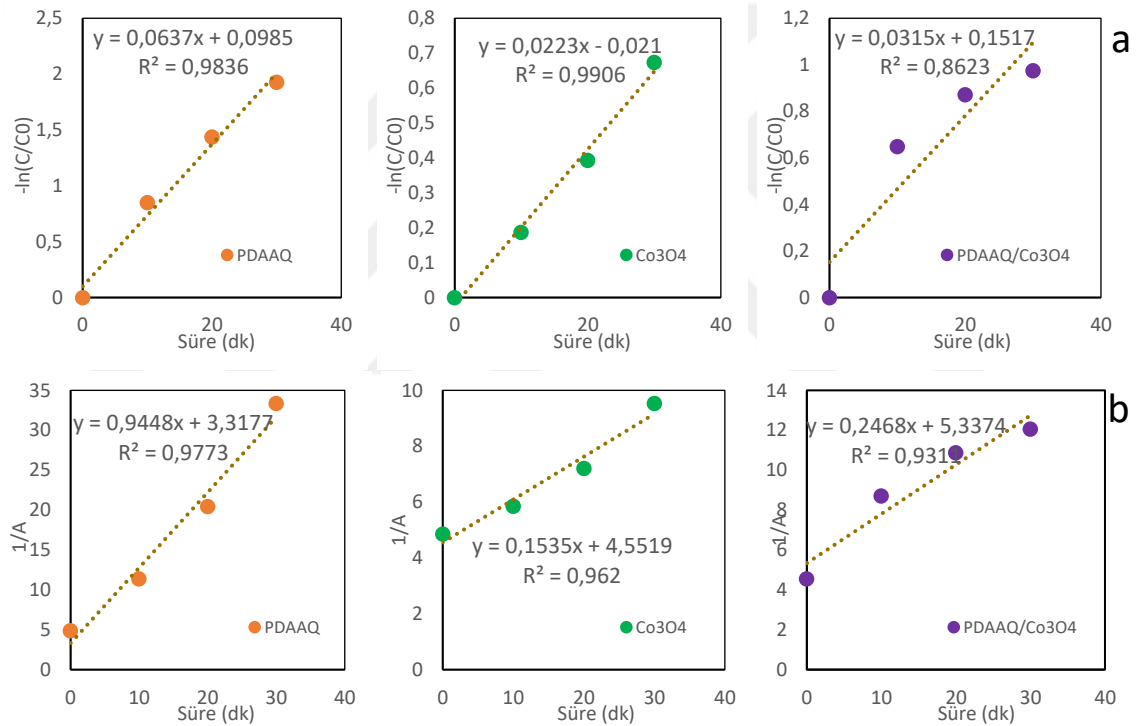


Şekil 4.53. PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörlerinin varlığında görünür ışıkta MM boyasının fotokatalitik giderimi (fotokatalizör: 0,4 g/l, pH: 3).

Şekil 4.52 ve şekil 4.53 incelendiğinde fabrikadan alınan atık sular görünür ışık altında. PDAAQ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörlerinin fotokatalizörlüğünde ilk kullanımda 40 dk sonunda görünür ışık altında fotokatalitik bozunma sırasıyla, %85, %49 ve %62 olarak gerçekleşmiştir. Kullanım sayısının artması ile görünür ışık kaynağının altında fotokatalitik aktivitenin azaldığı görülmektedir. Kullandığımız gerçek atık suda hiçbir ön arıtma işlemi yapılmamıştır. Gerçek atık suda optimizasyon işlemleri yapıldığında fotokatalitik etkinin ve kararlılığın artacağı öngörülmektedir.

#### 4.7.3. Gerçek Atık Suda Fotokatalitik Reaksiyon Kinetiği

Boyanın fotokatalitik bozunma reaksiyonu hızları, birinci ve ikinci dereceden reaksiyon modellemesi kullanılarak Şekil 4.54.'de grafiklerde gösterilmiştir.



Şekil 4.54. PDAAQ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve PDAAQ/  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörlerine ait 1. Derece (a) 2. Derece (b) reaksiyon hız grafikleri.

PDAAQ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörlerinin fotokatalitik aktivilerinin reaksiyon hız sabitleri için elde edilen veriler Tablo 4.5.'de verilmiştir.

|                                | 1.Derece |                | 2.Derece |                |
|--------------------------------|----------|----------------|----------|----------------|
|                                | k        | R <sup>2</sup> | k        | R <sup>2</sup> |
| PDAAQ                          | 0,064    | 0,984          | 0,945    | 0,977          |
| $\text{Co}_3\text{O}_4$        | 0,022    | 0,991          | 0,153    | 0,962          |
| PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ | 0,0315   | 0,862          | 0,247    | 0,931          |

Tablo 4.5. PDAAQ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve PDAAQ/  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörlerine ait reaksiyon hız sabitleri ve R<sup>2</sup> değerleri.

Tablo 4.5’de hesaplanan değerlere göre PDAAQ ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörlerinin gerçek atık suda fotokataliz kinetiği birinci dereceden reaksiyon modeline uygun olarak gerçekleşmiştir. PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörünün fotokataliz kinetiği ise ikinci dereceden reaksiyon modeline uygun olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.



## 5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada poli(1,5-diaminoantrakinon) polimerinin (PDAAQ) 1,5-diaminoantrakinon (DAAQ) monomerinden kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmesi,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin ayçekirdeği ekstraktı varlığında, yardımcı kimyasallar kullanılmadan %100 yeşil sentez yöntemi ile ilk kez sentezlenmesi ve haricen oluşturulan  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin polimerizasyon sırasında ortamda dağıtılarak manyetik PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitinin toz halinde sentezlenmesi, üretilen malzemelerin karakterizasyonlarının yapılması ve fotokatalitik aktivite uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

Bu doktora tez çalışmasında elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir:

### **PDAAQ polimeri sentez ve işletme parametreleri;**

- Çözücü türü: Asetonitril (ACN)
- Kullanılan yükseltgen türü: Amonyum peroksi disülfat (APS)
- Reaksiyon Süresi: 1 saat
- Monomer/Yükseltgen oranı: 1:3 (DAAQ/APS)
- Boya çözeltisi pH'ı: 10,5
- Fotokatalizör derişimi: 0,4 g/l PDAAQ
- Katalizör tekrar kullanım: 5 tekrar sonucunda 10 dakikada %100 renk giderim başarılabilmiştir.

### **$\text{Co}_3\text{O}_4$ nanopartikülü sentez ve işletme parametreleri;**

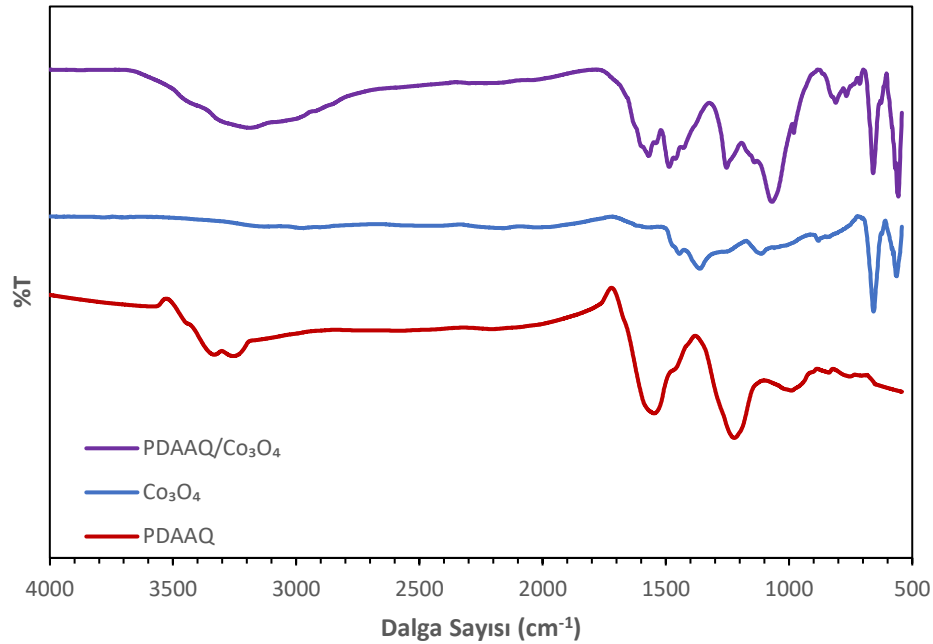
- Yeşil sentez bitki türü: Ayçekirdeği
- Yeşil sentezde ayçekirdeği ekstraksiyon çözücüsü : %50 EtOH
- Yeşil sentezde ekstraksiyonda kullanılan ayçekirdeği miktarı: 20 g
- Kobalt (II) Asetat miktarı: 2 g
- Sonikasyon süresi: 10 dk
- Kalsinasyon sıcaklığı: 350 °C
- Kalsinasyon süresi: 15 dk
- Boya çözeltisi pH'ı: 10,5

- Katalizör tekrar kullanım: 5 tekrar sonunda 25 dakika sürede % 80'in üzerinde renk giderimi sağlanmıştır.

#### **PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülü sentez ve işletme parametreleri;**

- Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikül miktarı: 120 g
- Boya çözeltisi pH'ı: 9
- Boya çözeltisi derişimi: 10 µM
- Katalizör tekrar kullanım: 5 tekrar sonunda 40 dakikada %80 giderim başarılabilmektedir.

Üretilen tüm malzemelerin spektroskopik karakterizasyonları için FTIR, XRD ve UV-vis absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. FTIR spektrumu ile polimerlerin ve metal oksitlerin yapısında bulunan bağlar tam olarak aydınlatılmış ve son olarak nanokompozitin yapısı açıklanmıştır.

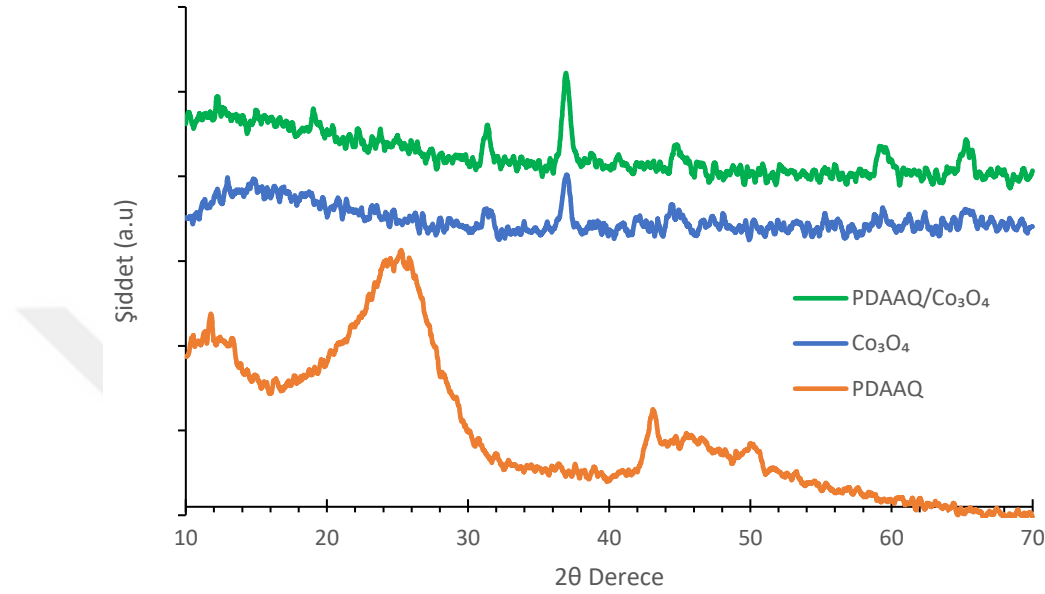


**Şekil 5.1.** PDAAQ polimerlerine, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülüne ve PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitine ait FTIR spektrumları.

Şekil 5.1. de PDAAQ polimerlerine, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülüne ve PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitine ait FTIR spektrumları verilmiştir. PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitinin FTIR spektrumu incelendiğinde, 657 ve 566 cm<sup>-1</sup> de karakteristik Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pikleri açıkça görülmektedir. PDAAQ polimerlerine ait 1270, 1322, 1386 cm<sup>-1</sup>'deki amino gruplarının C–N esneme titreşimlerine ait piklerde aynı şekilde PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitinde

FTIR spektrumunda görülmektedir. Bu da PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitinin oluştuğunu göstermektedir. Üretilen tüm malzemelerin FTIR analizleri literatür verileri ile kıyaslandığında hedeflenen malzemelerin başarılı bir şekilde üretildiği belirlenmiştir.

Optimum koşullarda üretilen tüm malzemelerin XRD analizleri yapılmış ve Şekil 5.2. de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

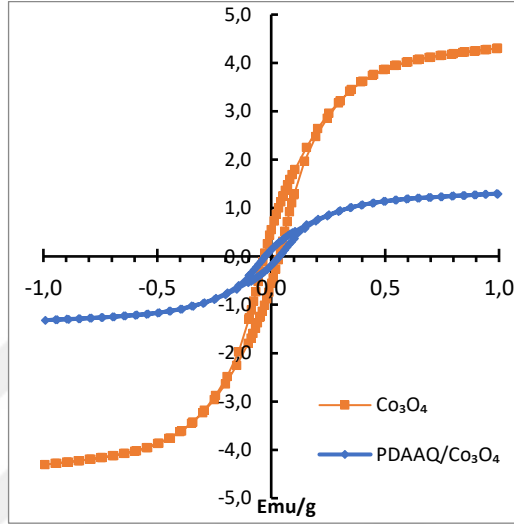


Şekil 5.2. PDAAQ polimerlerine, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülüne ve PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitine ait XRD spektrumları.

XRD spektrumlarında literatür verileri ile kıyaslanarak analiz edilmiş ve hem Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülünün hem de PDAAQ polimerinin başarılı bir şekilde üretildiği belirlenmiştir. PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitinin XRD spektrumunda 31°, 37°, 45° ve 60° derecelik 2θ değerlerindeki Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülüne ait pikler net olarak görülmektedir. Bu durum PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitinin üretildiğinin kanıtlarından biridir. PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitinin XRD spektrumunda amorf polimer yapısına ait yayvan pik net olarak görülmemektedir. Bunun nedeni Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kristal yapısına ait keskin ve şiddetli piklerin yanında polimere ait yayvan piklerin gözlenememesi olarak değerlendirilmiştir. Çünkü PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitinin FTIR spektrumunda hem PDAAQ polimerine hem de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülüne ait pikler net olarak gözlenmektedir. XRD analizi daha çok kristal yapılar için net sonuçlar veren bir yöntemdir. Amorf yapıdaki polimer için önemli bir gösterge niteliğinde değildir.

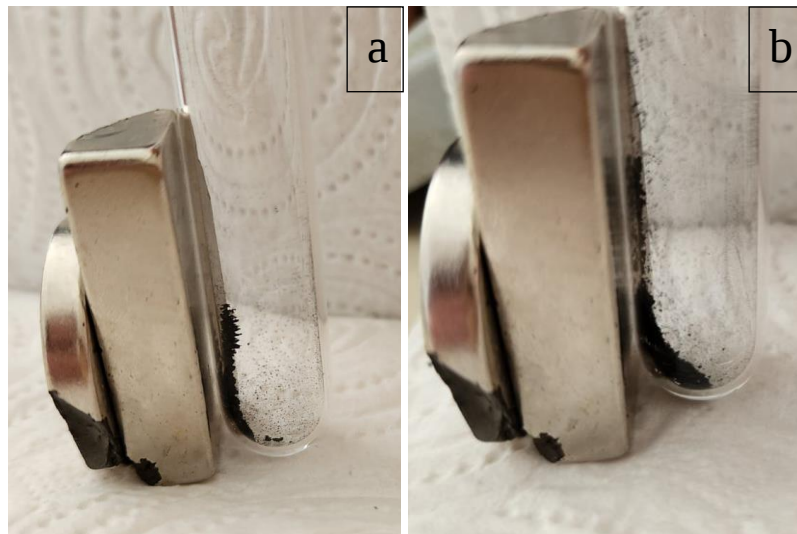
PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitine ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerine ait manyetik histerisis eğrileri Şekil 5.3'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. VSM analizleri üretilen

$\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülünün ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitinin manyetik özellikte olduklarının göstermektedir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin yumuşak (soft) manyetik malzemeler olduğunu  $\text{MS} = 4,3 \text{ emu/g}$  olduğundan süperparamanyetik olduğunu şekil 5.3.'de görülmektedir. PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nano kompoziti ise  $1,29 \text{ emu/g}$  değerine sahip olduğu için manyetik özelliği daha düşüktür. Bunun nedeni kompozit yapıyı oluşturan malzemelerden sadece  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin manyetik özellik göstermesidir.



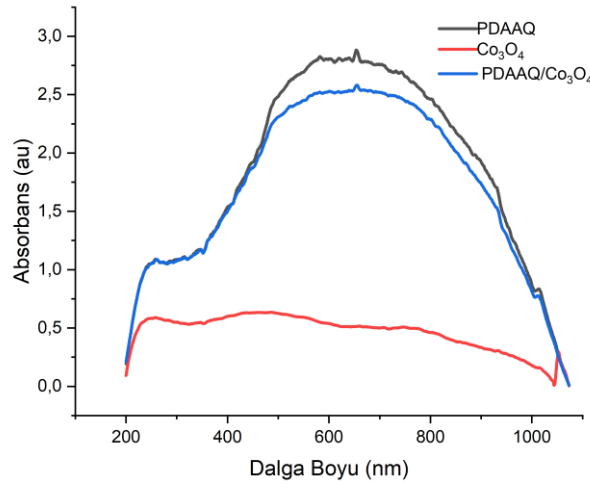
Şekil 5.3. PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitine ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerine ait manyetik histeresis eğrileri.

Üretilen PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitine ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin miktarı kullanılarak çekilen fotoğrafları Şekil 5.4 de verilmiştir. Fotoğraflardan görüleceği gibi her iki malzemenin de manyetik alan varlığında kolayca ortamdan ayrılabilmesi mümkündür.



Şekil 5.4. (a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve (b) PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörlerinin neodyum mıknatısı ile manyetik özelliklerinin kontrolü.

Şekil 5.5.'te bu çalışmada optimum koşullarda üretilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin, PDAAQ polimerinin ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitinin UV-vis absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Spektrumlardan görüldüğü gibi her üç malzeme de elektromanyetik spektrumun UV, görünür ve yakın IR bölgelerini kapsayan geniş bir dalga boyu aralığında şiddetli absorpsiyon yapmaktadır. Fotokatalizörlerin karakterize edilmesinde en önemli özelliklerden biri budur. Malzeme ne kadar geniş dalga boyu aralığında, özellikle de görünür ve yakın IR bölgesinde absorpsiyon yapıyor ise fotokatalizörün niteliğini arttıran önemli bir özelliktir. Çünkü bir fotokatalizörün elektromanyetik spektrumun UV, görünür ve yakın IR bölgelerini kapsayan geniş bir dalga boyu aralığında absorpsiyon yapması o fotokatalizörün doğal güneş ışınları ile aktifleşeceğini gösterir. Doğal güneş ışığı ile aktifleşen fotokatalizörlerin endüstride kullanılması büyük bir avantajdır. Çünkü bu durumda UV lambaları içeren ışınlama odalarının kullanımı gerekmez, doğal güneş ışınları altında fotokatalitik arıtım gerçekleşir. Böylece arıtım maliyeti önemli miktarda düşer. UV-vis absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak üretilen tüm fotokatalizörlerin bant boşluğu değerleri hesaplanmıştır. Eg değerleri toplu olarak Tablo 5.1'de verilmiştir.

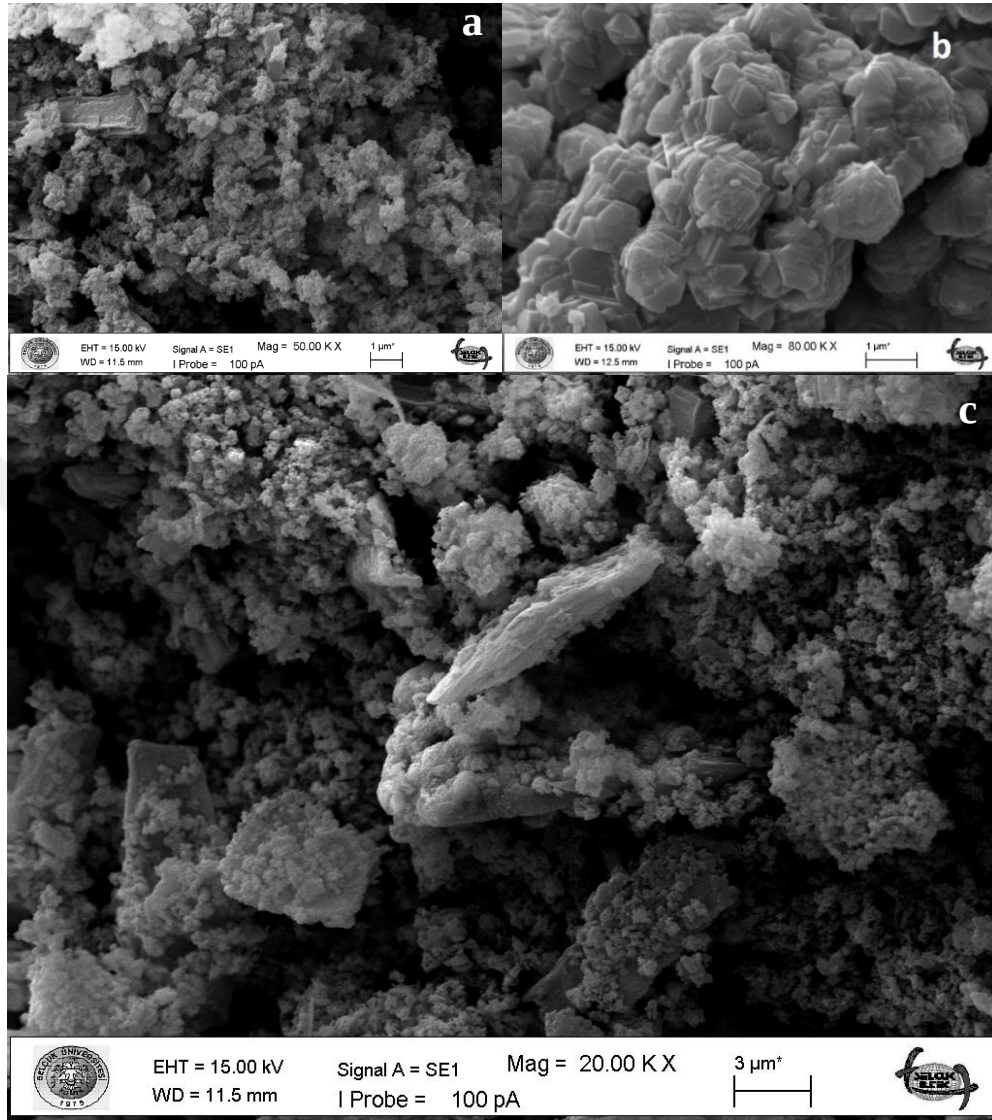


**Şekil 5.5.** PDAAQ polimerine, PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanokompozitine ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerine ait UV-vis absorpsiyon spektrumları.

| PDAAQ   | $\text{Co}_3\text{O}_4$ | PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ |
|---------|-------------------------|--------------------------------|
| 1,18 eV | 1,63 eV                 | 1,26 eV                        |

**Tablo 5.1.** Doktora tezi kapsamında sentezlenen bütün fotokatalizörlerin Eg değerleri

Optimum koşullarda üretilen PDAAQ polimeri, PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompoziti ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin morfolojik özellikleri SEM yöntemiyle incelenmiştir ve şekil 5.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 5.6. (a) PDAAQ, (b) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (c) PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörlerine ait SEM görüntüleri

(a) PDAAQ, (b) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (c) PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörlerinin morfolojik özelliklerin incelemek amacıyla SEM görüntüleri Şekil 5.6'da kaydedilmiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde çubuksu yapıların üzerinde katman halinde gelişen karnabahar benzeri yapılar görülmektedir. PDAAQ polimerine ait çubuksu yapıların ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülünü ait katmanlar halinde büyüyen yapı PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitin de gözlemlenmiştir. Hem polimere ait hem de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e ait elementlerin kompozit yapıda bulunması kompozit üretiminin başarılı olduğunu bir başka göstergesidir.

|             | PDAAQ                    | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | PDAAQ/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |
|-------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| Yüzey Alanı | 29,33 m <sup>2</sup> /g  | 14.83 m <sup>2</sup> /g        | 18.87 m <sup>2</sup> /g              |
| Por Çapı    | 14.76 nm                 | 7.14 nm                        | 6,58 nm                              |
| Por Hacmi   | 0.065 cm <sup>3</sup> /g | 0.026 cm <sup>3</sup> /g       | 0.0476 cm <sup>3</sup> /g            |

**Tablo 5.2.** Üretilen fotokatalizörlere ait BET ((Yüzey Alanı Ölçümü) analizi.

Tablo 5.2.'de üretilen tüm fotokatalizörlerin BET analizleri incelendiğinde. En fazla yüzey alanına sahip fotokatalizörün PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitidir. Buda fotokatalitik aktivitesini artmasını desteklemektedir. Por çapı yüksek olan PDAAQ polimeri ile sentezlenen PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por çapı küçülmekte fakat geniş yüzey alanında daha fazla por bulunmaktadır. PDAAQ polimerinde por çapları Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülü ilavesi ile azalmıştır.

Optimum koşullarda üretilen tüm fotokatalizörlerin adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetikleri ve fotokatalitik reaksiyon kinetikleri incelenmiştir. Reaksiyon hız sabitleri kıyaslanması fotokatalitik reaksiyon hızına olan etkisinin incelenebilmesi için elde edilen veriler Tablo 5.3, Tablo 5.4 ve Tablo 5.5 de verilmiştir.

| PDAAQ                         |                                           | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |                            | PDAAQ/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |                          |
|-------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Langmuir                      | Freundlich                                | Langmuir                       | Freundlich                 | Langmuir                             | Freundlich               |
| Q <sub>max</sub> =11,094 mg/g | 1/n=3,642 mg/g                            | Q <sub>max</sub> =11,604 mg/g  | 1/n=1,155 mg/g             | Q <sub>max</sub> =7,088 mg/g         | 1/n=1,313 mg/g           |
| K <sub>L</sub> =3,171 L/mg    | K <sub>f</sub> =1,1x10 <sup>-7</sup> L/mg | K <sub>L</sub> =0,075 L/mg     | K <sub>f</sub> =1,746 L/mg | K <sub>L</sub> =0,386 L/mg           | K <sub>f</sub> =0,2 L/mg |
| R <sup>2</sup> =0,855         | R <sup>2</sup> =0,807                     | R <sup>2</sup> =0,998          | R <sup>2</sup> =0,993      | R <sup>2</sup> =0,923                | R <sup>2</sup> =0,876    |

**Tablo 5.3.** Adsorpsiyon deneyleri sonucunda hesaplanan Langmuir, Freundlich izoterm katsayıları ve korelasyon katsayıları (R<sup>2</sup>) değerleri

Tablo 5.3.'de tüm fotokatalizörün adsorpsiyon izotermine uygun olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon izotermi, tek tabakalı adsorpsiyon davranışının gerçekleştiğini göstermektedir.

| PDAAQ                                   |                                        | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>          |                                        | PDAAQ/ Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |                                        |
|-----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|
| Yalancı 1. derece                       | Yalancı 2. derece                      | Yalancı 1. derece                       | Yalancı 2. derece                      | Yalancı 1. derece                     | Yalancı 2. derece                      |
| q <sub>e</sub> =4,71 mg/g               | q <sub>e</sub> =4,858 mg/g             | q <sub>e</sub> =0,893 mg/g              | q <sub>e</sub> =1,043 mg/g             | q <sub>e</sub> =1,826 mg/g            | q <sub>e</sub> =2,091 mg/g             |
| K <sub>1</sub> =-0,062 dk <sup>-1</sup> | K <sub>2</sub> =0,235 dk <sup>-1</sup> | K <sub>1</sub> =-0,009 dk <sup>-1</sup> | K <sub>2</sub> =0,961 dk <sup>-1</sup> | K <sub>1</sub> =-0,01 dk-1            | K <sub>2</sub> =0,462 dk <sup>-1</sup> |
| R <sup>2</sup> =0,999                   | R <sup>2</sup> =0,886                  | R <sup>2</sup> =0,929                   | R <sup>2</sup> =0,987                  | R <sup>2</sup> =0,999                 | R <sup>2</sup> =0,963                  |

**Tablo 5.4.** Adsorpsiyon deneyleri sonucunda hesaplanan adsorpsiyon kinetiği katsayıları ve korelasyon katsayıları (R<sup>2</sup>) değerleri

Tablo 5.4. PDAAQ polimeri, PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompoziti ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri için fotokatalitik reaksiyon kinetiğinin fotokatalizörlerinde adsorpsiyon

kinetiğinin yalancı 1. Derece'ye uygun olduğunu göstermektedir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülü ile gerçekleşen adsorpsiyon yalancı 2. derece adsorpsiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleşmiştir.

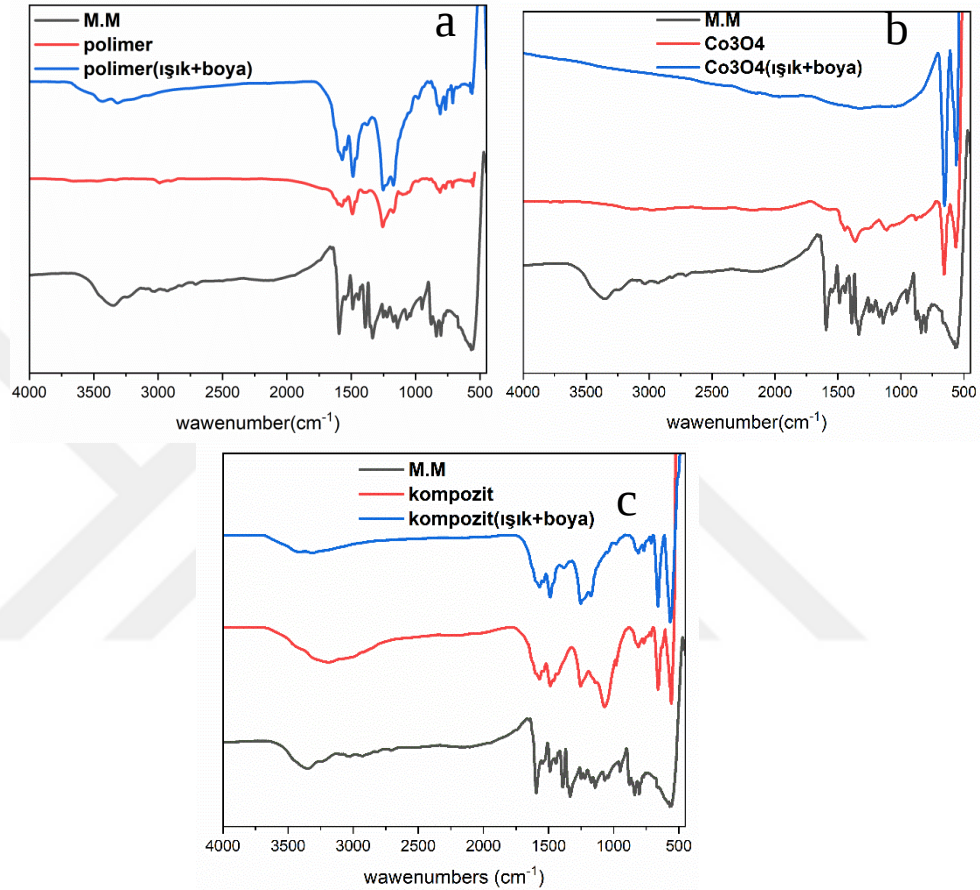
| Fotokatalizörler               | 1.Derece |                | 2.Derece |                |
|--------------------------------|----------|----------------|----------|----------------|
|                                | k        | R <sup>2</sup> | k        | R <sup>2</sup> |
| PDAAQ                          | 0,83     | 0,99           | 12,4     | 0,87           |
| $\text{Co}_3\text{O}_4$        | 0,17     | 0,93           | 0,045    | 0,89           |
| PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ | 1,32     | 0,97           | 29,7     | 0,91           |

**Tablo 5.5.** PDAAQ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve PDAAQ/  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörlerinin fotokatalitik aktivitesine ait reaksiyon hız sabitleri ve R<sup>2</sup> değerleri

PDAAQ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörlerinin fotokatalitik reaksiyon kinetiği birinci dereceden reaksiyon modeline uygun olarak gerçekleşmiştir. MM boyasının renginin giderilmesinde, en yüksek reaksiyon hız sabiti PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörlerine aittir. Reaksiyon hızı  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanopartikülüne göre yaklaşık olarak 1,5 kat artmaktadır.

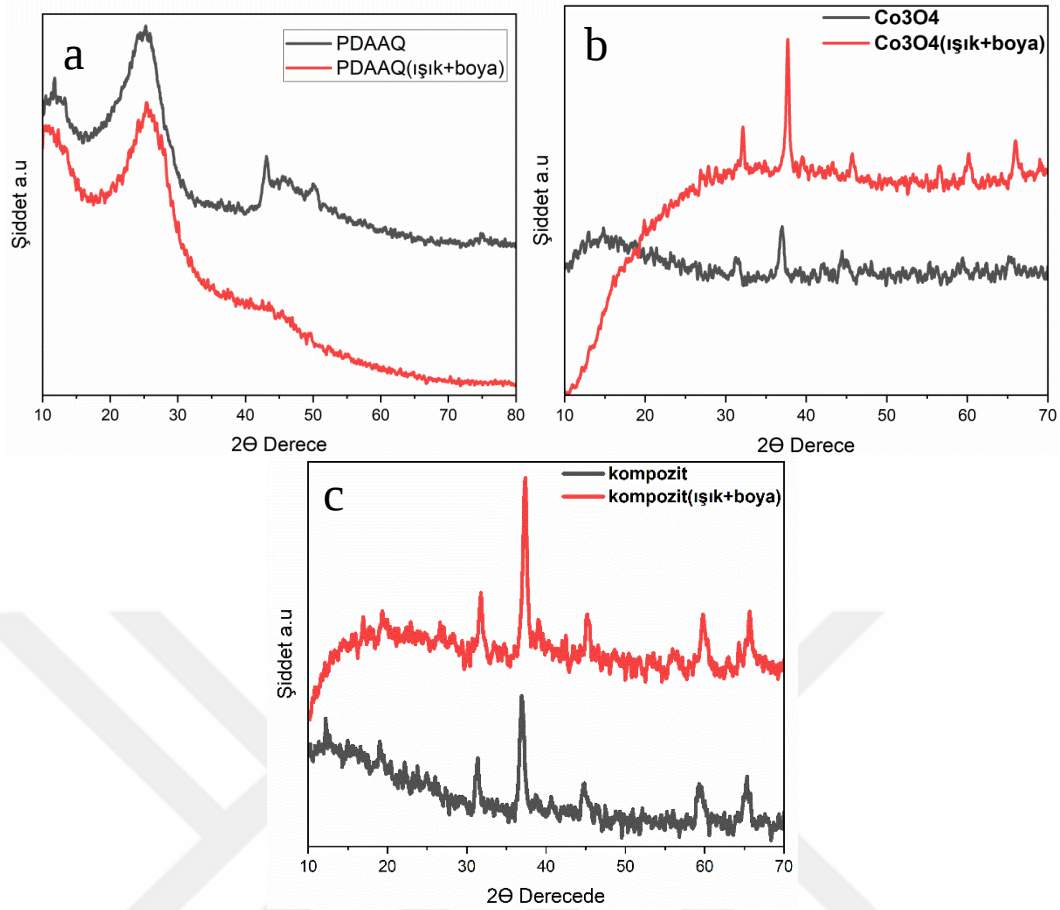
Bu çalışmada, fotokatalitik boya giderimi çalışmalarında boya çözeltisine fotokatalizör ilave edilerek doğrudan ışık altına yerleştirilmiş ve fotokatalitik reaksiyon başlatılmıştır. Üretilen fotokatalizörlerin adsorpsiyon özelliklerinin de olduğu yapılan çalışmalar sonucunda belirlenmiştir. Boya çözeltisine fotokatalizör ilave edilerek ışık altında bekletildiğinde adsorpsiyon ve fotokatalitik reaksiyon mekanizmalarının eşzamanlı olarak yürüdüğü düşünülmektedir. Fotokatalitik reaksiyon yüzeye adsorplanan boya molekülleri ile fotokatalizör tarafından ışıktında üretilen radikaller arasında gerçekleşir ve boya tamamen zehirsiz son ürünlere ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , mineral tuzlar gibi) dönüşür. Fotokatalitik reaksiyon sırasında boya gideriminde etkili olan mekanizmanın tamamen fotokataliz mi yoksa toplam boya gideriminin fotokataliz+adsorpsiyon mekanizması mı olduğunu belirlemek için, üretilen tüm fotokatalizörler ışık altında boya çözeltisinde bekletildikten sonra FTIR ve XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 5.7 de PDAAQ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörlerinin fotokatalitik reaksiyon sonrası ve öncesi FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Ayrıca MM boyasının da FTIR spektrumu kaydedilerek fotokatalitik reaksiyon sonrasında yüzeyde adsorplanmış boya moleküllerinin kalıp kalmadığı kontrol edilmiştir. Her üç spektrumun incelenmesinden fotokatalitik reaksiyon sonrasında fotokatalizör yüzeyinde boya moleküllerinin kalmadığı belirlenmiştir. Bu da boya gideriminde etkili olan mekanizmanın fotokatalitik

bozunma mekanizması olduğunu göstermektedir. Ayrıca fotokatalitik reaksiyondan sonra alınan spektrumlar incelendiğinde, PDAAQ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörlerine ait karakteristik FTIR piklerinde bir değişme olmadığı görülmektedir. Bu da üretilen malzemelerin kararlı ve fotokorozyona karşı dirençli olduklarını göstermektedir.



**Şekil 5.7.** (a) PDAAQ, (b)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve (c) PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörlerinin fotokatalitik reaksiyon sonrası ve öncesi FTIR spektrumları

PDAAQ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörlerinin fotokatalitik reaksiyon sonrası ve öncesi XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.8 de verilmiştir. Şekil 5.8 de verilen spektrumlardan görüldüğü gibi her üç malzemenin fotokatalitik reaksiyon sonrasındaki XRD spektrumlarında Malzemelerin kendilerine özgü karakteristik pikleri görülmektedir. FTIR analizlerine ek olarak XRD analizleri de üretilen malzemelerin kararlı yapıda olduklarını, fotokatalitik reaksiyon sonrasında yapılarında herhangi bir bozulma olmadığını göstermektedir.



**Şekil 5.8.** (a) PDAAQ, (b)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve (c) PDAAQ/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  fotokatalizörlerinin fotokatalitik reaksiyon sonrası ve öncesi XRD spektrumları

Bu tez çalışmasının hedefi ve elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca değerlendirilmiştir.

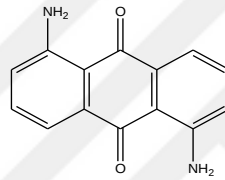
Literatür verilerinden de bilindiği gibi uygulamada fotokatalizör olarak en çok kullanılan madde  $\text{TiO}_2$ 'dir. Zaten fotokataliz fikri de ilk olarak  $\text{TiO}_2$  ile yapılan çalışmalar sırasında ortaya çıkmıştır. Anataz formdaki  $\text{TiO}_2$  organik boyalar bozunması için fotokatalizör olarak en fazla kullanılan yarı iletkenidir. Ancak bir katalizör olarak  $\text{TiO}_2$  kullanımının önemli sorunlardan biri ışık etkisiyle oluşan elektron-hol çiftlerinin hızlı yeniden birleşmesinden kaynaklanan düşük foto-kuantum verimliliğidir. Ayrıca,  $\text{TiO}_2$ , geniş bant aralığı (anataz formu için 3,20 eV, rutil formu için 3,00 eV) nedeniyle görünür ışık altında etkin olmadığı için, büyük bir potansiyel olan doğal güneş ışığının kullanılması mümkün olmamaktadır. Bunun dışında, yarı iletken fotokatalizör olarak oldukça fazla sayıda metal oksitler ve sülfürler de kullanılmaktadır ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  vb). Bant boşluğu enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği

sağlayan minimum ışık enerjisidir. Başka bir deyişle, ısınlanan veya uyarılan yarı iletken parçacık kafeslerinin değerlik bandında boşluklar ( $h^+$ , DB) oluşturmak için, elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır. Fotokatalizör olarak kullanılan diğer geleneksel metal oksit nanopartiküllerin bant boşluğu enerji seviyeleri de genellikle 2.7 eV'un üstündedir. Yüksek enerji seviyelerinin olması metal oksitlerin yüksek enerjili ultraviyole ışık ile uyarılmalarını gerekli kılar. Bu durum fotokatalizörlerin kullanım alanını sınırladığı için yeni fotokatalizörler üretme ya da mevcut fotokatalizörlere başka maddeler katkılama yoluna gidilmektedir. Görünür ışık ile aktifleşen alternatif fotokatalizör üretimi ya da modifiye edilmiş metal oksitlerin üretimi son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. Görünür bölgede aktivite elde etmek için, boya duyarlılaştırma (dye sensitization), soy metal doplama, geçiş metali katkılama ve metal olmayan doplama gibi yarıiletken malzeme modifikasyonu yöntemleri sıklıkla kullanılmıştır. Plasmonik fotokatalizörler metal oksitlerin görünür ışıktaki aktifleşmesini sağlayan önemli yöntemlerdendir. Bunun yanında metal oksitlerin Cu, Ag, Au gibi nanoparçacıklarla yüzey modifikasyonu fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir. Fakat elde edilen fotokatalizörlerin üretim maliyetlerinin yüksek olması ve düşük kararlılıkta olmaları uygulanabilirliklerini sınırlandırmaktadır.

Son yıllarda, polimer nanoyapıları doplama kolaylığı ve enerji dönüşümü açısından büyük ilgi çekmektedir. 2009'dan bu yana, görünür ışık kullanılarak fotokatalitik  $H_2$  üretimi ve organik kirliliklerin giderimi için birçok yeni konjuge polimer üretilmiştir. Yapıları ve özellikleri moleküler seviyede sistematik olarak ayarlanması zor olan inorganik fotokatalizörler ile karşılaştırıldığında, organik konjuge polimerlerin fizikokimyasal özellikleri kolayca ayarlanabilir. Konjuge polimerler, avantajları (kolay bulunabilme, kimyasal çok işlevlilik, ayarlanabilir özellikler) nedeniyle malzeme bilimindeki araştırmacıların ilgisini çekmiştir ve fotokatalitik uygulamalar için daha verimli organik konjuge fotokatalizörlerin daha da geliştirilmesi öngörülmektedir. Genel olarak, konjuge poröz polimerler, moleküler yapıların güçlü kovalent bağlar ile doğrudan polimerleştirilmesiyle üretilebilir ve bu nedenle, birçok inorganik malzeme ile karşılaştırıldığında, üretim kolaylığı ve mükemmel kimyasal/termal kararlılık sunar. Ayrıca, bu polimerlerin gözenek boyutları ve

morfolojileri, monomer büyüklüğü/şekli ile ve silika/metal oksit nanoparçacıkları gibi çeşitli malzemelerin kullanılması ile kontrol edilebilir. Konjüge poröz polimerlerin geniş yüzey alanları ve ayarlanabilir gözenek özellikleri, ışık enerjisini, delokalize omurga yapıları boyunca absorplama ve aktarma yetenekleri ile alıcı bir malzemeye transfer ederek enerji aktarımı yaparlar. Bu da organik polimerlerin heterojen fotokataliz alanında kullanımları için önemli avantajlar sağlar. Fotokatalizör olarak iletken polimerlerin kullanımı giderek artan bir ilgi görmektedir. Özellikle polimer nanokompozitler polimerlere göre daha kararlı fotokatalizör olduğu tespit edilmiştir. Fotokatalizör olarak politiyofen, polianilin ve polipirol yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında nanokompozit fotokatalizör üretmek için PDAAQ polimeri ilk kez kullanılmıştır. PDAAQ polimerinin seçilme nedenleri aşağıda kısaca özetlenmiştir.

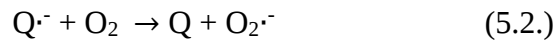
PDAAQ yüksek elektrokimyasal aktiviteye ve kararlılığa sahip iletken bir polimerdir. 1,5-DAAQ molekül yapısı aşağıda verilmiştir.



Polimerin yapısı polianilin iskeletinden ve 1,4 benzokinon grubunun biraraya gelmesinden meydana gelmiştir (Liu & Liu, 2019b; Sun vd., t.y., 2014). Bu nedenle PDAAQ polimeri  $\pi$ - $\pi$  istif yapısında supramolekül olarak kategorilize edilmiştir (Gao vd., 2009). Antrakinon yapısından donor-acceptor yapıları birlikte bulunur (Sreenath vd., 2018). Poli(1,5-DAAQ polimerinin kararlılığı diğer iletken polimerler ile kıyaslandığında supramoleküler yapısından dolayı antrasen halkası ve  $\text{NH}_2$  ve  $\text{C}=\text{O}$  grupları arasında  $\pi$ -konjüge güçlü etkileşimler kurulduğu için çok daha iyidir (Liu & Liu, 2019a). Ayrıca, yapıda bulunan kinon, etkili electron-transfer aracısı olarak görev yapmaktadır. Kinon grubunun (Q) indirgenmesi ile semi kinon radikali oluşur.



Oluşan semikinon radikali moleküler oksijen ile reaksiyona girerek süperoksit radikali oluşturur (Gao vd., 2009).



Bütün bu yapısal üstünlükleri de PDAAQ polimerinin iyi bir fotokatalizör olacağı öngörüsünü desteklemektedir. Fotokatalitik mekanizmada radikalik türlerin yer aldığı ve bozunmanın bu radikalik türler aracılığı ile gerçekleştiği bilinen bir konudur. Ayrıca polimer yapıda donör-akseptör yapıların bulunması fotokatalitik mekanizmada

nanopartikül ile polimerik yapı arasındaki elektron aktarımında etkin görev yapacağı ve rekombinasyon hızını düşürerek aktivitenin artmasını sağlayacağını göstermektedir. Yapılan çalışmaların sonuçları bu öngörümüzü doğrulamış ve üretilen PDAAQ'un ve PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitinin oldukça yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir.

İdeal bir fotokatalizör şu özelliklere sahip olmalıdır: Görünür veya yakın UV ışık altında aktifleşebilmeli, düşük maliyetli olmalı, kolay sentezlenebilmeli, biyolojik ve kimyasal olarak inert olmalı, fotokorozyona karşı dirençli olmalı, fotokatalitik aktivitesi yüksek olmalı, geniş yüzey alanına sahip olmalı, saf ve nano boyutta kristal yapıya sahip olmalı, yeniden kullanım için elverişli olmalıdır. Yarı iletkenin inert durumda olması kirletici olmadığını göstermez. Bu yüzden reaksiyon bittikten sonra ortamdan kolay uzaklaştırılabilmesi de fotokatalizör için önemli bir parametredir. Bu çalışmada üretilen fotokatalizörleri bahsedilen özellikler kapsamında değerlendirecek olursak;

1. Bu çalışmada üretilen PDAAQ, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörlerinin tümü UV, görünür ve yakın IR ışınları ile aktifleşebilmektedir.
2. Manyetik Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sentezi için bu çalışmada geliştirilen ve ilk kez uygulanan yeşil sentez yöntemi basit ve ucuzdur.
3. Tüm fotokatalizörlerin üretiminde yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmeyen, basit ve ucuz, dolayısı ile endüstriyel uygulamalar için oldukça uygun sentez yöntemleri kullanılmıştır.
4. Üretilen tüm fotokatalizörler yüksek fotokatalitik aktiviteye sahiptir. PDAAQ için 5 dakikada %95 boya giderimi, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için 15 dakikada %96,5 boya giderimi ve PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için 3 dakikada %91 boya giderimi verimleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar literatür ile kıyaslandığında ilk kez bu kadar kısa sürelerde yüksek giderim verimlerinin elde edildiğini söyleyebiliriz.
5. Üretilen tüm fotokatalizörler en az beş kez fotokatalitik reaksiyonda kullanılmış ve beşinci kullanım sonunda PDAAQ için %13 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için % 12 ve PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için %25 aktivite kaybı gözlenmiştir. Beşinci kullanım sonucunda dahi elde edile veriler oldukça tatminkardır. Bu sonuçlar üretilen fotokatalizörlerin oldukça kararlı ve fotokorozyona karşı dirençli olduklarını göstermektedir.
6. Bu çalışmada üretilen Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve PDAAQ/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fotokatalizörleri manyetik özelliğe sahiptirler ve endüstriyel uygulamada arıtım prosesi çıkışına

uygulanacak bir manyetik alan ile kolayca ortamdan ayrılabilir.

7. Ayrıca, üretilen tüm fotokatalizörlerin fotokatalitik performansı sentetik atık su ve gerçek atık su kullanılarak da incelenmiş ve elde edilen sonuçların oldukça tatminkar olduğu belirlenmiştir.

Ülkemiz yüksek miktarda güneş alan bir ülke olduğu için bu çalışmada üretilen fotokatalizörler kullanılarak basit ve ucuz bir şekilde arıtımın yapılması mümkün olacaktır. Sentezlenen tüm fotokatalizörler bu özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atık sularında bulunan organik boyar maddelerin arıtımında endüstriyel uygulamalar için umut vadeden fotokatalizörlerdir.



## KAYNAKLAR

- Ahmed, Kashif. 2016. "Green synthesis of cobalt nanoparticles by using methanol extract of plant leaf as reducing agent". *Pure and Applied Biology* 5(3). doi: 10.19045/bspab.2016.50058.
- An, Ning, Zhuhang Shao, Zhen Guo, Jiao Xin, Yuanyuan He, Liwen Lv, Kefeng Xie, Xiuyan Dong, Yang Zhang, ve Zhongai Hu. 2020a. "High energy-density supercapacitor based on a novel conjugated poly (1, 5-diaminoanthraquinone)/intercalated graphene composite system". *Journal of Power Sources* 475:228692. doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228692.
- Ansari-poor-Jermafshadi, Zeainab, ve Alireza Nezamzadeh-Ejhi. 2022. "The experimental design and mechanism study of the rifampin photodegradation by PbS-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coupled catalyst". *Materials Research Bulletin* 155. doi: 10.1016/j.materresbull.2022.111972.
- Bankar, Ashok, Bhagyashree Joshi, Ameeta Ravi Kumar, ve Smita Zinjarde. 2010. "Banana peel extract mediated novel route for the synthesis of silver nanoparticles". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 368(1-3):58-63. doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.07.024.
- Bar, Harekrishna, Dipak Kr Bhui, Gobinda P. Sahoo, Priyanka Sarkar, Santanu Pyne, ve Ajay Misra. 2009. "Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of *Jatropha curcas*". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 348(1-3):212-16. doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.07.021.
- Başer, İnci, ve Yusuf İnancı. 1990. "boyar madde kimyası". *Marmara Üniversitesi Yayın* 482.
- Batool, Sana, Murtaza Hasan, Momina Dilshad, Ayesha Zafar, Tuba Tariq, Ziqian Wu, Renxiang Chen, Shahbaz Gul Hassan, Tauseef Munawar, Faisal Iqbal, Muhammad Saqib Saif, Muhammad Waqas, ve Xugang Shu. 2022. "Green synthesis of *Cordia myxa* incubated ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle: Characterization, and their response as biological and photocatalytic agent". *Advanced Powder Technology* 33(11):103780. doi: 10.1016/j.appt.2022.103780.
- Begum, Naznin Ara, Samiran Mondal, Saswati Basu, Rajibul A. Laskar, ve Debabrata Mandal. 2009. "Biogenic synthesis of Au and Ag nanoparticles using aqueous solutions of Black Tea leaf extracts". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 71(1):113-18. doi: 10.1016/j.colsurfb.2009.01.012.
- Berradi, Mohamed, Rachid Hsissou, Mohammed Khudhair, Mohammed Assouag, Omar Cherkaoui, Abderrahim El Bachiri, ve Ahmed El Harfi. 2019. "Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs". *Heliyon* 5(11).
- Bibi, Ismat, Nosheen Nazar, Munawar Iqbal, Shagufta Kamal, Haq Nawaz, Shazia Nouren, Yursa Safa, Kashif Jilani, Misbah Sultan, Sadia Ata, Fariha Rehman, ve Mazhar Abbas. 2017b. "Green and eco-friendly synthesis of cobalt-oxide nanoparticle: Characterization and photo-catalytic activity". *Advanced Powder Technology* 28(9):2035-43. doi: 10.1016/j.appt.2017.05.008.
- Burany, Sandy. 2003. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis". J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael. Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York; 2003, 688 pages (Hardback, \$75.00) ISBN 0-306-47292-9". *Microscopy and Microanalysis* 9(5):484-484. doi: 10.1017/S1431927603030617.
- Carp, O., C. L. Huisman, ve A. Reller. 2004. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide". *Progress in Solid State Chemistry* 32(1-2):33-177.

- Chen, Xiaobo, Shaohua Shen, Liejin Guo, ve Samuel S. Mao. 2010. "Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation". *Chemical Reviews* 110(11):6503-70. doi: 10.1021/cr1001645.
- Diallo, A., A. C. Beye, T. B. Doyle, E. Park, ve M. Maaza. 2015a. "Green synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles via *Aspalathus linearis*: Physical properties". *Green Chemistry Letters and Reviews* 8(3-4):30-36.
- Dwivedi, Poonam, Honey Satiya, ve Sunil Kumar Sharma. 2023. "Novel green approach for the synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposite, characterization and antimicrobial activity". *Materials Today: Proceedings* 79:80-86. doi: 10.1016/j.matpr.2022.09.229.
- Edison, T. Jebakumar Immanuel, ve M. G. Sethuraman. 2012. "Instant green synthesis of silver nanoparticles using *Terminalia chebula* fruit extract and evaluation of their catalytic activity on reduction of methylene blue". *Process Biochemistry* 47(9):1351-57. doi: 10.1016/j.procbio.2012.04.025.
- Edison, Thomas Nesakumar Jebakumar Immanuel, Yong Rok Lee, ve Mathur Gopalakrishnan Sethuraman. 2016. "Green synthesis of silver nanoparticles using *Terminalia cuneata* and its catalytic action in reduction of direct yellow-12 dye". *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 161:122-29. doi: 10.1016/j.saa.2016.02.044.
- Gao, M., Yang, F., Zhang, G., Liu, L., & Wang, X. (2009). Effects of poly-1,5-diaminoanthraquinone morphology on oxygen reduction in acidic solution. *Electrochimica Acta*, 54(8), 2224–2228. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.054>
- Gingașu, Dana, Ioana Mîndru, Silviu Preda, Jose Maria Calderon-Moreno, Daniela C. Culiță, Luminița Patron, ve Lucian Diamandescu. 2017. *GREEN SYNTHESIS OF COBALT FERRITE NANOPARTICLES USING PLANT EXTRACTS*. C. 62.
- Goyal, Pragya, Arpan Bhardwaj, Bhupendra Kumar Mehta, ve Darshana Mehta. 2021. "Research article green synthesis of zirconium oxide nanoparticles (ZrO<sub>2</sub>NPs) using *Helianthus annuus* seed and their antimicrobial effects". *Journal of the Indian Chemical Society* 98(8):100089. doi: 10.1016/j.jics.2021.100089.
- Haq, Sirajul, Farwah Abbasi, Manel Ben Ali, Amor Hedfi, Amine Mezni, Wajid Rehman, Muhammad Waseem, Abdul Rehman Khan, ve Hamayun Shaheen. 2021. "Green synthesis of cobalt oxide nanoparticles and the effect of annealing temperature on their physiochemical and biological properties". *Materials Research Express* 8(7). doi: 10.1088/2053-1591/ac1187.
- Hegyesi, Nóra, Richárd T. Vad, ve Béla Pukánszky. 2017. "Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge". *Applied Clay Science* 146:50-55. doi: 10.1016/j.clay.2017.05.007.
- Kariyanna, Gurushantha, Surendra Boppanahalli Siddegowda, Anantharaju Kurupalya Shivram, ve Keshavamurthy Kempaiah. 2023. "Helianthus-annuus assisted synthesis of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles: Enhanced electrochemical, photoluminescent, and optical properties". *ChemPhysMater* 2(2):148-54. doi: 10.1016/j.chphma.2022.08.002.
- Khalid, N. R., Areeg Gull, Faisal Ali, M. B. Tahir, T. Iqbal, M. Rafique, Mohammad A. Assiri, Muhammad Imran, ve Meshal Alzaid. 2022. "Bi-functional green-synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs for photocatalytic and electrochemical applications". *Ceramics International* 48(21):32009-21. doi: 10.1016/j.ceramint.2022.07.138.
- Khalil, Ashi, Nauman Ali, Adnan Khan, Abdullah M. Asiri, ve Tahseen Kamal. 2020. "Catalytic potential of cobalt oxide and agar nanocomposite hydrogel for the

- chemical reduction of organic pollutants”. *International Journal of Biological Macromolecules* 164:2922-30. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.08.140.
- Li, Jinmei, Xin Li, Wenli Wei, Dongshan Wang, ve Peng Liu. 2021. “Hollow core-shell polypyrrole@poly(1,5-diaminoanthraquinone) composites with superior electrochemical performance for supercapacitors”. *Electrochimica Acta* 395. doi: 10.1016/j.electacta.2021.139193.
- Li, Xin, Jinmei Li, ve Peng Liu. 2023. “Poly(1,5-diaminoanthraquinone) grafted holey N-doped graphene with superior electrochemical performance via a four-pronged approach”. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 122:437-44. doi: 10.1016/J.JIEC.2023.03.002.
- Li, Xin, ve Peng Liu. 2022. “Solvothermal in-situ preparation of poly(1,5-diaminoanthraquinone) grafted graphene with superior electrochemical performance”. *Composites Communications* 34:101257. doi: 10.1016/J.COCO.2022.101257.
- Liu, J., & Liu, P. (2019a). Synthesis and electrochemical properties of various dimensional poly(1,5-diaminoanthraquinone) nanostructures: Nanoparticles, nanotubes and nanoribbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 542, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.120>
- Liu, J., & Liu, P. (2019b). Well-defined poly(1,5-diaminoanthraquinone)/reduced graphene oxide hybrids with superior electrochemical property for high performance electrochemical capacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 542, 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.125>
- Liu, Juanli, ve Peng Liu. 2019c. “Well-defined poly(1,5-diaminoanthraquinone)/reduced graphene oxide hybrids with superior electrochemical property for high performance electrochemical capacitors”. *Journal of Colloid and Interface Science* 542:33-44. doi: 10.1016/j.jcis.2019.01.125.
- Liu, Juanli, Qi Wang, Pengcheng Du, Jingye Niu, ve Peng Liu. 2019. “Hierarchically porous PDAA@rGO/HrGO composite films for high-performance symmetric solid-state supercapacitors”. *Applied Surface Science* 484:276-84. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.04.066.
- Liu, Juanli, Qi Wang, ve Peng Liu. 2019a. “Poly(1,5-diaminoanthraquinone) coated carbon cloth composites as flexible electrode with extraordinary cycling stability for symmetric solid-state supercapacitors”. *Journal of Colloid and Interface Science* 546:60-69. doi: 10.1016/j.jcis.2019.03.058.
- Liu, Nan, Xiaoyin Chen, Jinli Zhang, ve Johannes W. Schwank. 2014. “A review on TiO<sub>2</sub>-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications”. *Catalysis Today* 225:34-51. doi: 10.1016/j.cattod.2013.10.090.
- Matinise, N., N. Mayedwa, X. G. Fuku, N. Mongwaketsi, ve M. Maaza. 2018. “Green synthesis of cobalt (II, III) oxide nanoparticles using Moringa Oleifera natural extract as high electrochemical electrode for supercapacitors”. içinde *AIP Conference Proceedings*. C. 1962. American Institute of Physics Inc.
- Mohammadi, Sayed Zia, Batoul Lashkari, ve Azita Khosravan. 2021a. “Green synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by using walnut green skin extract as a reducing agent by using response surface methodology”. *Surfaces and Interfaces* 23:100970. doi: 10.1016/j.surfin.2021.100970.
- Nagar, Niharika, ve Vijay Devra. 2018. “Green synthesis and characterization of copper nanoparticles using Azadirachta indica leaves”. *Materials Chemistry and Physics* 213:44-51. doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.04.007.

- Pakzad, Khaterreh, Heshmatollah Alinezhad, ve Mahmoud Nasrollahzadeh. 2019a. "Green synthesis of Ni@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CuO nanoparticles using Euphorbia maculata extract as photocatalysts for the degradation of organic pollutants under UV-irradiation". *Ceramics International* 45(14):17173-82. doi: 10.1016/j.ceramint.2019.05.272.
- Poonguzhali, R. Vandamar, E. Ranjith Kumar, Ch. Srinivas, Mubark Alshareef, Meshari M. Aljohani, Ali A. Keshk, Nashwa M. El-Metwaly, ve N. Arunadevi. 2023. "Natural lemon extract assisted green synthesis of spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for LPG gas sensor application". *Sensors and Actuators B: Chemical* 377:133036. doi: 10.1016/j.snb.2022.133036.
- Raimundo, Rafael A., Cleber S. Lourenço, Nailton T. Câmara, Thayse R. Silva, Jakeline R. D. Santos, Allan J. M. Araújo, Maitê M. S. Silva, João F. G. de A. Oliveira, Daniel A. Macedo, Uílame U. Gomes, Marco A. Morales, ve Márcio M. Soares. 2023. "Green synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using psyllium husk (*Plantago Ovata*) and application as electrocatalyst for oxygen evolution reaction". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 932:117218. doi: 10.1016/j.jelechem.2023.117218.
- Raimundo, Rafael A., Jonattan N. Silva, Thayse R. Silva, Allan J. M. Araújo, João F. G. A. Oliveira, Laís C. de Lima, Marco A. Morales, Márcio M. Soares, ve Daniel A. Macedo. 2023. "Green chemistry synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CoO nanocomposite and electrochemical assessment for oxygen evolution reaction". *Materials Letters* 341:134196. doi: 10.1016/j.matlet.2023.134196.
- Ramesh, R., G. Catherine, S. John Sundaram, F. Liakath Ali Khan, ve K. Kaviyarasu. 2021. "Synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano complex using aqueous extract of *Helianthus annuus* seed cake and its effect on biological growth of *Vigna radiata*". *Materials Today: Proceedings* 36:184-91. doi: 10.1016/j.matpr.2020.02.883.
- Robinson, Tim, Geof McMullan, Roger Marchant, ve Poonam Nigam. t.y. *Remediation of dyes in textile e,uent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*.
- Sankar, Renu, Perumal Manikandan, Viswanathan Malarvizhi, Tajudeennasrin Fathima, Kanchi Subramanian Shivashangari, ve Vilwanathan Ravikumar. 2014. "Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using *Carica papaya* and its application in photocatalytic dye degradation". *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 121:746-50. doi: 10.1016/j.saa.2013.12.020.
- Sarioğlu Cebeci, Meltem, Ve Sefa Furkan Selçuk. 2020. "Atıksudan Fotokatalitik Yöntemle Boya Giderimi Ve Mineralizasyonu". *Academic Platform Journal of Engineering and Science*. doi: 10.21541/apjes.625338.
- Sharma, Prashansa, Suman Pant, Vivek Dave, Kajal Tak, Veera Sadhu, ve Kakarla Raghava Reddy. 2019. "Green synthesis and characterization of copper nanoparticles by *Tinospora cardifolia* to produce nature-friendly copper nano-coated fabric and their antimicrobial evaluation". *Journal of Microbiological Methods* 160:107-16. doi: 10.1016/j.mimet.2019.03.007.
- Sharma, Prashansa, Suman Pant, Shambhavi Rai, Renu Bala Yadav, ve Vivek Dave. 2018. "Green Synthesis of Silver Nanoparticle Capped with *Allium cepa* and Their Catalytic Reduction of Textile Dyes: An Ecofriendly Approach". *Journal of Polymers and the Environment* 26(5):1795-1803. doi: 10.1007/s10924-017-1081-7.
- Shen, Yi Fei, Ding Ding Yuan, Xin Ping Ai, Han Xi Yang, ve Min Zhou. 2015. "High capacity and cycling stability of poly(diaminoanthraquinone) as an organic cathode for rechargeable lithium batteries". *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 53(4):235-38. doi: 10.1002/polb.23622.

- Smith, Brian. 2018. *Infrared Spectral Interpretation*. CRC Press.
- Sodeinde, Kehinde Oluseun, Samuel Olalekan Olusanya, Valentine Friday Enogheghase, ve Olayide Samuel Lawal. 2022. "Photocatalytic degradation of Janus Green Blue dye in wastewater by green synthesised reduced graphene oxide-silver nanocomposite". *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. doi: 10.1080/03067319.2021.2002309.
- Sreenath, M. C., Hubert Joe, I., & Rastogi, V. K. (2018). Third-order optical nonlinearities of 1,5-Diaminoanthraquinone for optical limiting application. *Optics and Laser Technology*, 108, 218–234. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.06.056>
- Sun, M., Tang, Q., Zhang, T., & Wang, G. (2014). Rational synthesis of novel  $\pi$ -conjugated poly(1,5-diaminoanthraquinone) for high-performance supercapacitors. *RSC Advances*, 4(15), 7774–7779. <https://doi.org/10.1039/c3ra47806h>
- Sun, Minqiang, Qianqiu Tang, Tao Zhang, ve Gengchao Wang. 2014. "Rational synthesis of novel  $\pi$ -conjugated poly(1,5-diaminoanthraquinone) for high-performance supercapacitors". *RSC Advances* 4(15):7774-79. doi: 10.1039/c3ra47806h.
- Tanigawa, Satoshi, Toshihiro Takashima, ve Hiroshi Irie. 2017. "Enhanced Visible-Light-Sensitive Two-Step Overall Water-Splitting Based on Bant Structure Controls of Titanium Dioxide and Strontium Titanate". *Journal of Materials Science and Chemical Engineering* 05(01):129-41. doi: 10.4236/msce.2017.51017.
- Teker, . M, ve . K Ayvaz. 2023. *Textile Enterprises Using Natural Dyes in Turkey and A Sustainable Approach Proposal with Waste of Plant*. C. 59.
- Wang, Wenqing, Chongyang Yang, Zhongxun An, Xinming Huang, ve Gengchao Wang. 2019. "Rational design of modified fluororubber-based quasi-solid-state electrolyte for flexible supercapacitors with enhanced performance". *Chemical Engineering Journal* 378. doi: 10.1016/j.cej.2019.122244.
- Xiong, Lunqiao, ve Junwang Tang. 2021. "Strategies and Challenges on Selectivity of Photocatalytic Oxidation of Organic Substances". *Advanced Energy Materials* 11(8).
- Yenil, Nilgün, ve Fadim YEMİŞ. 2018. "METİLEN MAVİSİ VE ALİZARİN İN LÜMİNESANS SPEKTROMETRESİ İLE ASİTLİK SABİTLERİNİN TAYİNİ VE BAZI METAL DUYARLILIKLARININ İNCELENMESİ". *Selcuk University Journal of Engineering ,Science and Technology* 6(2):317-30. doi: 10.15317/scitech.2018.135.
- Zhang, Liying, Desheng Xue, ve Cunxu Gao. 2003. "Anomalous magnetic properties of antiferromagnetic CoO nanoparticles". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 267(1):111-14. doi: 10.1016/S0304-8853(03)00343-3.
- Zhu, Limin, Wenjuan Li, Lingling Xie, ve Xiaoyu Cao. 2017a. "LiV3O8/poly(1,5-diaminoanthraquinone) composite as a high performance cathode material for rechargeable lithium batteries". *Materials Letters* 206:225-28. doi: 10.1016/j.matlet.2017.07.029.