



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**MnO-C₀₃O₄ KATALİZÖRLERİNİN FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SENEM AKSOY

DANIŞMAN: DOÇ.DR. MEHMET BUĞDAYCI

**YALOVA
TEMMUZ 2025**



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**MnO-C₃O₄ KATALİZÖRLERİNİN FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SENEM AKSOY
238110004**

DANIŞMAN: DOÇ.DR. MEHMET BUĞDAYCI

**YALOVA
TEMMUZ 2025**

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “MnO-Co₃O₄ Katalizörlerinin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

SENEM AKSOY

ÖNSÖZ

Eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesini büyük bir sabır ve hoşgörüyüyle benimle paylaşan, karşılaştığım her türlü zorlukla yakından ilgilenerek başa çıkmamı sağlayan tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet BUĞDAYCI' ya sonsuz saygı ve sevgi ile teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecim boyunca bilgi ve tecrübesini büyük bir sabır ve hoşgörüyüyle benimle paylaşan, karşılaştığım her türlü zorlukla yakından ilgilenerek başa çıkmamı sağlayan biricik hocam Sayın Dr. Nergiz Zeynep KANMAZ KELEŞOĞLU 'na sonsuz saygı ve sevgi ile teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hissettiğim, ilgi ve sevgilerini benden esirgemeyen her şeyden çok sevdiğim aileme; babam Ahmet AKSOY' ya, annem Serpil AKSOY' ya, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2025

Senem AKSOY
Kimya ve Süreç Mühendisi



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN.....	i
ÖNSÖZ.....	iii
KISALTMALAR.....	vii
SİMGE LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
ABSTRACT.....	xix
1.GİRİŞ.....	1
2. FOTOKATALİZÖR:.....	3
2.1. Fotokatalizörlerin Sınıflandırılması.....	3
2.2. Fotokataliz Mekanizması.....	4
2.2.1 Yüzey alanının ve partikül boyutunun etkisi.....	7
2.2.2 Metal iyonu ilave edilmesi.....	7
2.2.3 Işık şiddetinin ve yoğunluğun etkisi.....	7
2.2.4 Fotokatalizör miktarının etkisi.....	8
2.2.5 Su moleküllerinin etkisi.....	8
2.3 Fotokatalitik Proseslerin Uygulama Alanları.....	8
2.3.1 Anti-bakteriyel etki.....	8
2.3.2 Deodorize etki.....	9
2.3.3 Hava temizleme.....	10
2.3.4 Su arıtma.....	11
2.4 Fotokatalitik Proseslerin Su Arıtımında Uygulamaları.....	11
2.4.1 Mikro kirleticiler.....	11
2.4.2 Antibiyotikler.....	12

2.5 Tetrasiklin Antibiyotiklerin Özellikleri	12
2.6 Tetrasiklin Antibiyotiğinin Fotokatalitik Proseslerde Kullanımında Karşılaşılan Zorluklar	13
3. PEROVSKİT KATALİZÖRLER.....	15
3.1 Perovskit Katalizör Türleri	15
3.2 Perovskit Katalizör Sentez Yöntemleri	16
3.2.1 Birlikte çöktürme yöntemi	16
3.2.2 Sol-jel yöntemi.....	16
3.2.3 Hidrotermal yöntem	16
3.2.4 Mikrodalga yöntemi.....	17
3.2.5 Mekanik alaşımlama	17
3.2.5.1 Mekanik alaşımlama çeşitleri	20
3.2.5.2 Mekanik alaşımlamanın avantajları	21
3.3 MnO Yapısal Özellikleri ve Fotokataliz Mekanizması	22
3.3.1 Literatür çalışmaları	22
3.4 Kobalt Oksit' in Yapısı.....	23
3.4.1 Literatür çalışmaları	23
4. METAL OKSİTLER VE YARI İLETKENLER	25
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
5.1 Materyal.....	27
5.2 Yöntem	27
5.2.1 Fotokatalizörün sentez yöntemi	27
5.2.2 Karakterizasyon	27
5.2.3 Fotokatalitik aktivite testleri	28
5.2.4 Langmuir-hinshelwood kinetik modelinin uygulanması	29
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	31
6.1 Karakterizasyon	31

6.2 Fotokatalitik Aktivite.....	34
6.3. Katalizör Dozajının Etkisi	36
6.4 pH Etkisinin İncelenmesi.....	38
6.5 Reaktif Oksijen Türlerinin (ROS) Etkisi	40
6.6 Farklı Su Ortamlarının Etkisi	44
6.7 Fotokatalizörün Stabilesi.....	45
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	49
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	59





KISALTMALAR

CB	: İletkenlik Bandı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Fourier Transform Infra Red)
MCO	: MnO/Co ₃ O ₄ Hibrit Fotokatalizörü
PL	: Fotoluminesans Spektroskopisi
ROS	: Reaktif Oksitleyici Türler
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TC	: Tetrasiklin
UV	: Ultraviyole
UV-DRS	: Ultraviyole-Görünür Yayınım Difüz Yansıma Spektroskopisi
VB	: Valans Bandı

SİMGE LİSTESİ

E_g : Bant Boşluğu Enerjisi

h+ : Boşluk

λ : Dalgaboyu

e⁻ : Elektron

C₀ : Kirleticinin Başlangıç Konsantrasyonu

C : Kirleticinin t Zaman Sonraki Konsantrasyonu

T : Sıcaklık

k_{app} : Yalancı Birinci Derece Hız Sabiti



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Literatürde yaygın yarı iletken malzemeler için bant aralığı enerjileri	6
Çizelge 3.1 Tetrasiklinlerin pKa değerleri	12





ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Fotokataliz mekanizması.....	4
Şekil 2.2 İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri.....	5
Şekil 2.3 Elektromanyetik spektrum	7
Şekil 3.1 Genel kimyasal formül ABO_3 olan bir perovskitin yapısı.....	15
Şekil 3.2 a) Mekanik alaşımlama için kullanılan öğütücü SPEX™ b) Gezegen tipi öğütücü FRITCH™	18
Şekil 3.3 Tozların bilyaların arasında kalmasıyla oluşan çarpışmasının gösterimi	19
Şekil 3.4 Tozların mekanik alaşımlama sırasındaki değişimi.	19
Şekil 3.5 Mekanik alaşımlama sırasında partikül boyutu değişimi	19
Şekil 3.6 Mekanik alaşımlama işleminin ve birleşmenin son basamağı.	20
Şekil 3.7 MnO bileşiğinin kristal yapısı	22
Şekil 3.8 Co_3O_4 ' ün kristal yapısı	23
Şekil 4.1 Bazı fotokatalitik yarı iletken malzemelerin bant özellikleri ve uygulanma alanları.....	25
Şekil 6. 1 MCO Örneklerinin XRD Desenleri.....	31
Şekil 6.2 (a) 0.5MCO örneğine ait SEM mikrografi, (b) EDS spektrumu ve (c) EDX haritalaması. ...	33
Şekil 6.3 (a) 0.5MCO fotokatalizörünün UV-DRS spektrumu (b) 0.5MCO'nun dolaylı enerji bant aralığı (c) 0.5MCO'nun fotoluminesans (PL) spektrumu (d) 0.5MCO'nun Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektrumu.	33
Şekil 6.4 (a) Karanlık adsorpsiyon ve (b) görünür ışık altında katalizörlerin sonuçları.....	36
Şekil 6.5 (a) Katalizör dozajının etkisi, (b) çözelti pH'sının etkisi ve (c) 0.5MCO'nun pH _{pzc} grafiği. 38	
Şekil 6.6 (a) Reaktif oksijen türlerinin ve (b) su ortamının tetrasiklin (TC) ayrışması üzerindeki etkileri	44
Şekil 6.7 a) Yeniden kullanılabilirlik döngüleri,(b) Kullanılmış fotokatalizöre ait SEM mikrografi, (c) Kullanılmış katalizörün XRD desenleri.	48



MnO-Co₃O₄ Katalizörlerinin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Özet

Farklı kütle oranlarında MnO/Co₃O₄ (MCO) fotokatalizörleri, mekanik alaşımlama tekniği kullanılarak sentezlenmiş ve MnO ile Co₃O₄ arasındaki başarılı etkileşimi doğrulamak amacıyla çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri, Mn-Co etkileşiminin arttığını göstermiş ve bunun görünür ışık altında tetrasiklinin (TC) etkin bir şekilde fotokatalitik bozunmasına katkıda bulunduğu belirlenmiştir. Katalizör dozu, pH, reaktif oksijen türleri ve farklı su matrislerinin fotokatalitik performans üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Asidik koşullarda, 20 mg 0.5MCO katalizörü ile %95 oranında optimal TC giderimi elde edilmiştir. Çalışma ayrıca, gerçek su matrislerinin – özellikle göl suyunun – bozunma sürecini hızlandığını ortaya koymuştur. Bunun yanı sıra, 0.5MCO fotokatalizörü iyi yeniden kullanılabilirlik göstermiş ve beş çevrim sonrasında %63 verimliliğini korumuştur. Bu çalışma, mekanik alaşımlama yoluyla sentezlenen MCO hibrit sistemlerinin, sulu ortamlarda antibiyotik giderimi açısından potansiyelini ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kobalt oksit, Mangan oksit, Fotokatalitik bozunma, Mekanik alaşımla, Tetrasiklin.



Investigation of the Photocatalytic Activities of MnO -Co₃O₄ Catalysts

Abstract

Different mass contributions of MnO/Co₃O₄ (MCO) photocatalysts were synthesized by mechanical alloying technique and characterized using various methods to confirm the successful interaction between MnO and Co₃O₄, X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses demonstrated enhanced Mn-Co incorporation, contributing to efficient photocatalytic degradation of tetracycline (TC) under visible light. The effects of catalyst dosage, pH, reactive oxygen species, and different water matrices on photocatalytic performance were investigated. Optimal TC removal of 95% was achieved with 20 mg of 0.5MCO catalyst in acidic conditions. The study also showed that real water matrices, particularly lake water, accelerated the degradation process. Furthermore, the 0.5MCO photocatalyst demonstrated good reusability, maintaining 63% efficiency after five cycles. This research highlights the potential of MCO hybrid systems synthesized via mechanical alloying for antibiotic removal in aquatic environments.

Keywords: Cobalt oxide, Manganese oxide, Photocatalytic degradation, Mechanical alloying, Tetracycl

1.GİRİŞ

Antibiyotikler, kalp ilaçları, ağrı kesiciler, sinir ve sindirim sistemi ilaçları, ateş düşürücüler, kemoterapi ilaçları vb. birçok ilaç gelişen teknoloji ve yoğun araştırma geliştirme (AR-GE) çalışmaları ile hayatımıza girmiş insanların ve hayvanların tedavisinde kullanılmaya başlamıştır. Dünyada ve Avrupa ülkelerinde yaklaşık 3000 farklı madde ve kimyasal ilaç yapımında kullanılmaktadır. Antibiyotikler bakteriyel hastalıkların tedavisinde kullanılır ve vücuda girmiş çeşitli organizmaların ve bakterilerin üremesini engellemekte bazen de öldürmektedir vücuda girdikten sonra adsorplanarak metabolize edilir metabolitleri formunda veya vücuttan değişmeden atılırlar. Antibiyotiklerin yapısı bazen polar olabilmektedir ve polar yapıyı sulu ortamdan ayırmak zor olduğundan aynı şekilde polar yapılu antibiyotikler de sudan ayırmak oldukça zor ve zahmetlidir. Bu tıbbi ilaçların ve antibiyotiklerin bir kısmı vücutta kullanılırken bir kısmı ise idrar yolu ile dışarı atılır.

Bilinçsiz ilaç kullanımı, evsel ve endüstriyel atık sular, antibiyotik birikimli gıdaların tüketimi ve polar yapılu antibiyotikler ileri düzeylere varan su kirliliği oluşturmaktadır ve bu kirlilik insan ve çevre sağlığını olumsuz etkilemektedir. Bu nedenlerden son yıllarda ileri oksidasyon yöntemleri toksik ve organik madde içeren biyolojik olarak ayrışmayan endüstriyel atık suların arıtımı için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. 1973'te Fujishima ve Honda tarafından Pt/TiO₂ fotoelektrokimyasal hücresi üzerinde güneş ışınması altında su ayrılmasının öncü çalışması nedeniyle, su ayrımı için fotokatalistleri araştırmak için büyük çaba harcandı. Suyun ayrılması için kullanılan geleneksel fotokatalizörler görünür ışık emiliminin zayıf olması, fotojenlenmiş karbonhidratların hızlı rekombinasyon hızı ve insan sağlığına ve çevreye zarar verme sorunlarına sahiptir. Bu oksidasyon prosesi karmaşık olan antibiyotik yapılarını daha basit temel bileşenlerine dönüştürebilmeyi sağlayan etkili bir alternatiftir. Bu önemli ileri oksidasyon yöntemlerinden biri de fotokatalitik reaksiyonları UV kaynağı ile yarı iletken bir yüzeyin aydınlatılması sonucunda oluşan radikaller vasıtasıyla fotokatalitik reaksiyon gerçekleşir. Ayrıca temiz su kaynağı elde edilmesini engelleyen, sulu ortamda bulunan antibiyotiklerin mineralizasyonu sağlayan, yeterli süre ve koşullar sağlandığında dönüşüm yan ürünleri ve hedef kirleticileri giderebilen bunları yaparken de zararlı yan ürün oluşumu sağlamadan kolayca bozunmaya uğrayarak giderildiği tespit edilmiştir.

2. FOTOKATALİZÖR:

Fotokatalizör, ışık yolu ile aktifleşen bir katalizördür. UV ışığın etkisiyle yüzeyde kuvvetli oksitleyici bir ortam oluşturan yarı iletken olarak da anlatılabilir. Fotokatalizörler ışığı absorbe eder ve yüksek enerjili hale gelir ve bu enerjiyi reaktif maddelere ileterek kimyasal tepkimeyi başlatırlar. Bir metal kompleksi, yarı iletken bir madde fotokatalizör olarak kullanılabilir. Fotokatalizör olarak kullanılan yarı iletken maddeler WO_3 , Fe_2O_3 , ZnO , CdS , $CaTiO_3$ ve TiO_2 bileşikleridir [1]. İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması gereklidir:

- Kimyasallardan, dış etkilere etkilenmemeli,
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli (ekonomik anlamda önemli),
- Ucuz olmalı,
- Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli,
- Toksik olmamalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nanoboyutta kristal yapısına sahip olmalı [2].

Evrensel uygulanabilirlik nedeniyle, katalizör olarak nanoparçacıklar ile fotokatalizör, su arındırmanın yanı sıra, kendi kendini temizleyen yüzeyler için yapı malzemeleri içinde hava kirliliğini azaltmak için kullanılabilir.

2.1. Fotokatalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler; homojen, heterojen ve biyokatalizörler olmak üzere üç gruba ayrılır. Homojen katalizörler, reaksiyon karışımıyla aynı fazda bulunan katalizörlerdir ve bu sürece homojen kataliz adı verilir. Bu tür katalizörler genellikle moleküler yapıda olup, tepkime ortamında çözülmüş halde bulunurlar. Reaktanlar, katalizörle etkileşime girerek birkaç basamakta dönüşüme uğrar; ardından katalizörden ayrılarak nihai ürünlere dönüşürler.

Heterojen yarı iletken fotokatalizörler; metal oksitler, TiO_2 , metal nitrürler ve metal sülfürler gibi bileşiklerden oluşur. Bu gruplar arasında, görünür ışık altında suyun ayrışması açısından en verimli olanlar metal sülfürlerdir.

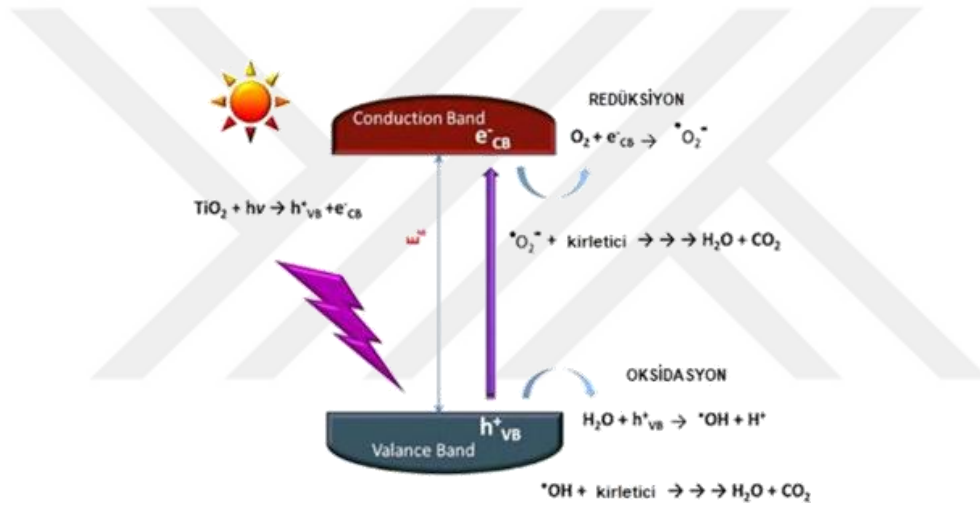
Heterojen katalizde, katalizör ile reaktanlar farklı fazlarda bulunur; bu durum, reaksiyon tamamlandığında katalizörün kolaylıkla geri kazanılmasını sağlar.

Heterojen katalizörler; yüksek kararlılıkları, reaksiyon sonrası ortamdan kolayca ayrılabilmeleri, ekonomik olarak tekrar kullanılabilmeleri ve reaktiflerle farklı fazlarda bulunmaları sayesinde, homojen katalizörlere göre daha avantajlıdır [3].

2.2. Fotokataliz Mekanizması

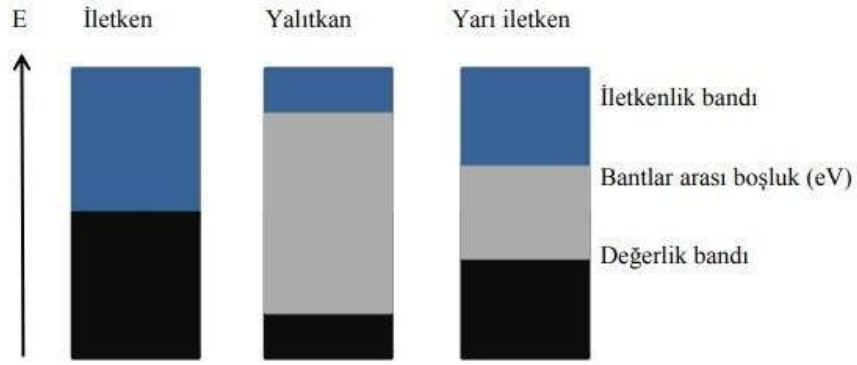
Fotokatalizör absorbe ettiği güneş ışınları etkisi ile yüzeyinde kuvvetli yükseltgen türler olan radikalleri (oksite, peroksit ve hidroksil radikalleri) oluşturarak, zararlı organik moleküllerin parçalanarak, su ve karbon dioksit gibi zararsız türlerin oluşmasını sağlar.

Yarı iletkenler elektronik yapılarından dolayı, güneş ışığını absorbe eder ve valans bandını doldurur. Bu durumda iletkenlik bandı boştur. İletkenlik bandının düşük enerji düzeyi ve valans bandının yüksek enerji düzeyi arasındaki enerji farklılığına bant boşluğu enerjisi adı verilir. Band boşluğu enerjisine eşit ya da daha yüksek enerji ile uyarıldığında valans bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçer ve e^-h^+ çiftleri oluşur. Süperoksitletme denilen olay gerçekleşmiş olur [2].



Şekil 2.1. Fotokataliz mekanizması [2]

Yarı iletken maddelerin elektronik yapıları bant teorisi ile açıklanmaktadır. Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar. Bantlar arasında bulunan boşluklara göre malzemeleri sınıflandırmak mümkündür. Bantlar arası boşluk yoksa bu malzemeler iletken olarak adlandırılır. Yalıtkan maddelerde ise bantlar arasında büyük bir enerji boşluğu bulunmaktadır. Yarı iletkenlerde bulunan bant boşluğu yalıtkan malzemelere oranla daha azdır. Değerlik bandından iletkenlik bandına elektronların geçebilmesi için ışık, elektriksel veya termal etkenler gerekmektedir. Eğer elektronun bir banttan diğerine geçmesinde etkili olan kaynak ışık ise bu maddeler fotokatalizör olarak adlandırılır [2].



Şekil 2.2 İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri [2]

Literatürde fotokatalitik bozunum işlemlerindeki verimi arttırmak için; TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , GaP , ZrO_2 , Si , Nb , $CdSe$, $SrTiO_3$, Nb_2O_5 , Fe_2O_3 ve SnO_2 ' ninde içlerinde bulunduğu birçok yarı iletkenin fotokatalizör olarak kullanıldığı görülmüştür. Bu yarı iletkenlerin bir redoks reaksiyonunu başlatabilmesi için değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki (band boşluğu) enerjiden daha büyük bir enerjiye sahip ışıkla uyarılmaları gerekmektedir. Çizelge 2.1.' de Literatürde yaygın yarı iletken malzemeler için bant aralığı enerjileri gösterilmiştir [4].

Çizelge 2.1 Literatürde yaygın yarı iletken malzemeler için bant aralığı enerjileri [4]

Yarı İletken	Bant Boşluğu(eV)	Bant Boşluğu(nm)
TiO ₂	3,2	387
ZnO	3,4	365
SnO ₂	3,8	326
Fe ₂ O ₃	2,1	326
WO ₃	2,6	477
MnO ₂	1,3	954
CeO ₂	3,2	387
CuO	1,2	103,3
V ₂ O ₅	2,8	443
CdS	2,4	516
PbS	0,41	3024
ZnS	3,7	335
CuS	2,2	564
Ag ₂ S	1,0	1240
CdSe	1,8	689

2.2.1 Yüzey alanının ve partikül boyutunun etkisi

Yarı iletkenlerde tanecik boyutu küçük ise iletkenlik bant enerji seviyesi normalden daha yüksek bir değere ulaşır, değerlik bant seviyesinde ise bir değişim olmaz. Bundan dolayı, tanecik boyutu büyüdükçe bant boşluk enerjisi de orantılı olarak daha büyük olacaktır. Yarı iletken bu yüzden üzerine düşen ışığın çok az kısmını absorplayabilir.

Bunların sonucunda iletkenin fotokatalitik etkinliği son derece az olur. Tanecik boyutunun küçülmesi de her zaman fotokatalitik aktivitenin artacağı anlamına gelmemektedir [6].

2.2.2 Metal iyonu ilave edilmesi

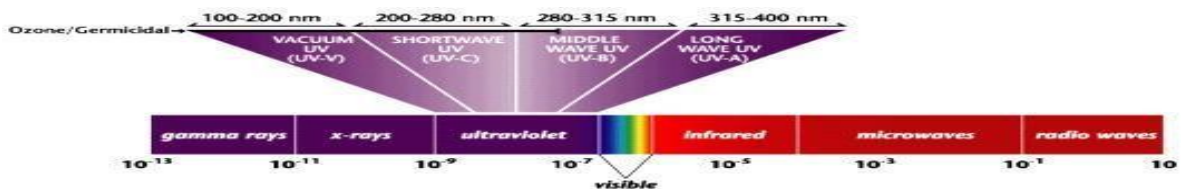
Bir yarı iletkenin, görünür bölge ışınları ile katalitik aktivite gösterebilmesi için sahip olduğu bant enerji aralığının değiştirilmesi gerekmektedir. Bunun için, genellikle yarı iletkenin sentez aşamasında değişik geçiş metal iyonları veya ametaller, değişik oranlarda ortama ilave edilmektedir.

Böylece kristal yapıda oluşturulan ikinci bir madde, yarı iletkenin katalitik aktivitesini, olumlu ve/veya olumsuz yönde önemli ölçüde değiştirmektedir. İlave edilen metal iyonu elektronların hızla birleşmesini engelleyerek elektronları esir almakta ve fotokatalitik aktivite süresini artırmaktadır [6].

2.2.3 Işık şiddetinin ve yoğunluğun etkisi

Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen bir diğer parametre de ışık yoğunluğu ve şiddetidir. Fotokatalitik aktivitenin başlaması için yarı iletkenler sahip oldukları bant boşluğu enerjisine eşit ya da daha büyük bir ışıkla uyarılmak zorundadırlar.

Yapılan çalışmalarda fotokatalitik yıkım esnasında ışık yoğunluğundaki artış ile parçalanma oranında paralel bir artış görülmüştür. Işık kaynağının doğal ya da yapay bir kaynak olması durumu etkileyen bir faktör değildir. Katalizör ışık ile etkileşirken saçılmaldan dolayı ışığın gücü azalır. Bu istenmeyen etki ışık yoğunluğu ya da şiddeti artırılarak giderilebilir [7]



Şekil 2.3 Elektromanyetik spektrum [7]

2.2.4 Fotokatalizör miktarının etkisi

Fotokatalitik tepkimelerde yarı iletken yüzeyine düşen ışın fotonlarının tamamen soğurulabilmesini sağlamak için, fazla miktarda yarı iletken ilavesi yerine, katalizör miktarının ayarlanması gerekmektedir. Gerekli katalizör miktarı ise ortamdaki kirlilik derişimiyle ilişkilidir. Katalizör miktarının etkisi aktiviteyi iki türlü etkilemektedir. Eğer fotokatalitik parçalama tepkimesi, katalizör ve kirlilik moleküllerinin bir arada bulunduğu bir süspansiyonda gerçekleştiriliyorsa, katalizör miktarı değıştikçe fotokatalitik aktivite de değışecektir. Fotokatalitik parçalanma hızı, katalizör miktarı belirli bir değerden yüksek olursa yavaşlamaktadır. Bunun nedeni süspansiyon içinde bulunan bütün taneciklerin gönderilen ışınla etkileşime geçmesinin zorluğu olabilir [7].

2.2.5 Su Moleküllerinin etkisi

Fotokatalitik etkiye su moleküllerinin etkisi büyüktür. Ortamda bulunan su molekülleri, ultraviyole ışınlarıyla yarı iletkenin etkileşiminden sonra, yüzeyden oksijen atomlarının ayrılması ile oluşan boşluklara yükseltgen etki yapacak olan hidroksil radikallerini oluşturmak için yüzden ayrılır ve hemen sonra yarı iletkenin yüzeyine tutunan yabancı moleküllerin mineralizasyona uğrayacağı parçalanma tepkimesini gerçekleştirir. Fotokataliz tepkimelerinde yarı iletken ister tanecik ister film şeklinde kullanılsın, yarı iletken malzemenin yüzeyinin hidrofilik özellik kazanması da önemli bir faktördür [7].

2.3 Fotokatalitik Proseslerin Uygulama Alanları

Fotokatalitik prosesler, oldukça geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Bu tepkimeler; koku giderme, antibakteriyel etki sağlama, gaz karışımlarının işlenmesi, kendi kendini temizleyen yüzeyler, leke tutmayan kaplamalar ve su arıtma sistemleri gibi pek çok alanda kullanılabilir.

2.3.1 Anti-bakteriyel etki

Fotokatalizörler yalnızca bakteri hücrelerini öldürmekle kalmaz, aynı zamanda hücre yapısını da tamamen parçalayabilir. TiO_2 (titanyum dioksit) fotokatalizörünün, diğer antibakteriyel ajanlara kıyasla daha etkili olduğu belirlenmiştir; çünkü fotokatalitik reaksiyon, yüzeyde bakteriler ve hücreler aktif olarak çoğalıyor olsa bile etkisini sürdürmektedir. Hücre ölüm sürecinde ortaya çıkan toksik bileşiklerin de bu reaksiyon sayesinde parçalanması beklenmektedir. Titanyum dioksit yapısal olarak bozulmaz ve uzun vadeli antibakteriyel etki gösterir. Genel olarak, titanyum oksit ile gerçekleştirilen dezenfeksiyon işlemleri, klora göre yaklaşık üç kat, ozona göre ise 1.5 kat daha güçlü bir etki sunmaktadır. Yapılan araştırmalar, bu malzemenin yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olduğunu açıkça göstermektedir.

Bu çalışma, sol-jel ve RF püskürtme / sol-jel yöntemleri kullanılarak sentezlenen TiO_2 ve Au/TiO_2 nanosistemlerinin fotokatalitik ve antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesine odaklanmıştır. Elde edilen nanosistemler, $200\text{ }^\circ\text{C}$ ile $600\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda havada tavlansın; işlevsel özellikleri değerlendirilmeden önce yapısal ve morfolojik analizleri yapılmıştır. İşlem parametrelerinin doğru şekilde seçilmesi sayesinde, standart olarak kullanılan Degussa P25'ten üretilen filmlerle benzer düzeyde fotokatalitik performans gösteren nanosistemler elde edilmiştir. Ayrıca bu örneklerin, uygulandıkları alt tabakalara daha iyi yapıştığı ve bu sayede çözeltiden katalizör geri kazanımıyla ilgili sorunları önlediği gözlemlenmiştir. Antibakteriyel etkinin değerlendirilmesi sonucunda ise, saf TiO_2 numunelerinin, Degussa P25 bazlı kaplamalar kadar yüksek antibakteriyel verimlilik gösterdiği belirlenmiştir [8].

Bu çalışmada, nanoyapılı TiO_2 ve $TiO_2:In_2O_3$ filmlerinin ışığa bağlı bakterisidal aktiviteleri ile gümüş (Ag) ve bimetalik Ag/Ni nanoparçacıklarının bu filmlerin patofizyolojik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, en yüksek fotobiyosidal aktivite TiO_2/Ag filminde gözlemlenmiştir; bu durum, hücre adsorpsiyonunun yaklaşık 6 kat artması, ayrıca hem hidroksil radikalleri (başlıca ölümcül ajanlar) hem de süperoksit iyonlarının yüksek ışık üretim verimliliği ile ilişkilendirilmiştir. TiO_2/Ag fotokatalizörlerinin patofizyolojik etkileri, oldukça düşük miktarda gümüş yüklemesiyle (birkaç tek atomik katman) sağlanmış ve bu etkinin, UV ışığı altında yüzeyde gerçekleşen fotokatalitik süreçlerden kaynaklandığı belirlenmiştir. Ayrıca, bu fotokatalizörler, gram pozitif ve gram negatif bakterilerin zar yapılarındaki morfolojik farklılıklardan dolayı, *Lactococcus lactis*'e kıyasla *Pseudomonas fluorescens* üzerinde daha yüksek antibakteriyel aktivite göstermiştir [9].

2.3.2 Deodorize etki

Koku giderme uygulamasında, hidroksil radikalleri, moleküler bağları kırarak uçucu organik bileşiklerin parçalanmasını hızlandırır. Bu radikaller, zararsız tek bir molekül oluşturacak şekilde organik gazları birleştirerek hava temizleme verimini artırır. Koku moleküllerine örnek olarak tütün kokusu, formaldehit, azot dioksit, idrar ve fekal koku, benzin ve atmosferdeki birçok hidrokarbon molekülü verilebilir. Yapılan araştırmalarda, deodorize edici etkiler gözlemlenmiştir.

İç hava ve endüstriyel gaz atıklarını arındırmak ve deodorize etmek amacıyla TiO_2 'nin özelliklerini geliştirmek hedeflenmiştir. Yaklaşık 365 nm dalga boyunda ışık ve TiO_2 kaplı elyaf cam örgü içeren bir lamba kullanarak yapılan laboratuvar fotoreaktörü deneylerinde, üç farklı kirletici (CO , n-oktan, piridin) için kaldırma hızlarının Wh birimiyle 5-10 μmol

arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu deneyler 50-2000 ppmv konsantrasyonları ve 25-50 lh^{-1} akış oranları (kuru hava ya da O_2) ile gerçekleştirilmiştir. CO ve CH_4 'ün yüksek konsantrasyonları dışında, makul büyüklükteki bir aparat kullanılarak kirleticilerin sürekli olarak yenilenen kapalı hava ortamında azaltılması sağlanmıştır. TiO_2 fotokatalize dayalı bir hava temizleyici prototipi ile yapılan analitik ölçümler, benzen, toluene ve ksilen gibi kirleticilerin ortalama konsantrasyonlarının hava geçirmez olmayan normal bir odada 2-3 kat oranında azaldığını göstermiştir. Ayrıca, O_2 'ye O_3 eklenmesinin, aynı koşullar altında, O_3 'ün fototoksik etkisi olmadan, n-oktanın mineralizasyon yüzdesini belirgin bir şekilde artırdığı gözlemlenmiştir. Bu özellik, özellikle bazı endüstriyel koşullarda fotokatalitik hava temizleme uygulamalarını genişletebilir [10].

Fotokatalizle modifiye edilmiş polyester elyaf, pamuk ve bambu elyafının harmanlanmış iplikleri ile fotokataliz modifiye polyester seçilerek dokuma kumaş serisi üretilmiştir. Bu kumaşların fotokataliz içeriği, %0, %40, %60, %80 ve %100 olarak, %20'lik boşluklarla değiştirilmiştir. Kumaşların koku giderici performansı test edilmiş ve analiz edilmiştir. Sonuçlar, fotokatalizör içeriği %80 veya %100 olduğunda, kumaşların daha etkili bir koku giderici özellik gösterdiğini ortaya koymuştur. %40 veya %60 fotokataliz içeriği olan kumaşlar deodorize etme özelliğine sahip olsada, etkinin sınırlı olduğu gözlemlenmiştir. Bu deneysel çalışma, deodorize kumaşların yalnızca fotokatalizör içeriği %80'in üzerinde olduğunda etkili olacağı sonucuna varılmasına neden olmuştur. Ayrıca, fotokataliz içeriği %0 olduğunda ve kumaş tamamen pamuk elyafından yapıldığında, amonyak kumaşın yüzeyine emilir ya da deney sırasında kumaştan sızar [11].

2.3.3 Hava temizleme

Titanyum dioksit fotokatalizörlerinin reaktivitesi, havadaki kirletici bileşiklerin (örneğin NO_x , sigara dumanı) ve yapı malzemelerinden kaynaklanan uçucu bileşiklerin azaltılması ya da yok edilmesi için uygulanabilir. Ayrıca, kloroflorokarbonlar (KFK'ler), sera gazları ve azotlu ve sülfürlü bileşikler gibi atmosferik bileşikler, güneş ışığının varlığında doğrudan ya da dolaylı olarak fotokimyasal reaksiyonlara girerler. Kirli ortamlarda, bu kirleticilerin fotokatalitik yöntemlerle yok edilebileceği gözlemlenmiştir. Yapılan araştırmalarda, hava temizleme etkisi başarılı bir şekilde gözlemlenmiştir.

Bu çalışma, fotokatalitik materyallerin kullanımıyla hava temizleme alanında mevcut materyallerin ve teknolojilerin araştırılmasına odaklanmaktadır. Kapsam, iki ana başlığı içermektedir: (1) Kimyasal kirleticilerin parçalanması ve havada bulunan patojenlerin dezenfeksiyonu için kullanılan fotokatalitik materyaller ve (2) halihazırda kullanılan ve geliştirilen fotokatalitik hava temizleme sistemleri. Çalışma beş ana temaya

odaklanmaktadır. İlk olarak, fotodegradasyon ve foto-dezenfeksiyon mekanizmaları açıklanmaktadır. İkinci olarak, fotokatalitik hava temizleme sistemi tasarımları ele alınmaktadır. Üçüncü olarak, hava temizleme ve özellikleri için kullanılan, hem geleneksel hem de son yıllarda geliştirilen fotokatalist malzemeler incelenmektedir. Dördüncü olarak, bu malzemelerin üretimi için kullanılan yöntemler tartışılmaktadır. Son olarak, hava saflaştırması için fotokatalizörlerin performansını artırmaya yönelik materyal tasarım stratejileri detaylandırılmaktadır [12].

2.3.4 Su arıtma

UV ışıklı fotokatalizörler, organik kirleticileri toksik olmayan CO₂ ve suya dönüştürebilir ve bakterileri dezenfekte edebilir. Bu teknoloji, tehlikeli organik bileşiklerin (TOB) temizlenmesi ve ikincil atıksu arıtımında oldukça etkilidir. Ayrıca, çeşitli bakteriler ve virüsler üzerinde öldürücü etki gösterdiği bulunmuştur. Pilot çalışmalar, bu sistemlerin fekal koliform bakterilerini etkili bir şekilde yok ettiğini ve su arıtma etkisinin başarılı olduğunu ortaya koymuştur.

Fotokataliz, fekal koliform bakterilerin inaktivasyonu üzerine yapılan çalışmalarda, geleneksel klorlama yöntemine göre daha çeşitli zararlı mikroorganizmaları inaktive etme yeteneği göstermiştir. Ayrıca, fotokatalitik uygulama ile birlikte kullanılan fotoelektrotaktazi (önyargı potansiyeli), fotokatalizörün etkinliğini artırarak yük rekombinasyonunu azaltmaktadır [13].

2.4 Fotokatalitik Proseslerin Su Arıtımında Uygulamaları

Mikrokirleticiler, su, toprak ve hava gibi ortamlara çok düşük konsantrasyonlarda serbest kalan farmasötik maddelerdir. İlaçların aşırı kullanımı, çevreye olan potansiyel etkiler ve su kalitesi konusunda endişelere yol açmaktadır. Geleneksel atık su arıtma tesisleri, farmasötik maddeleri tam olarak giderememektedir. Bu durum, ileri oksidasyon prosesleri (İOP) gibi gelişmiş su arıtma teknolojilerinin araştırılmasına yol açmıştır. Fotokatalitik işlemler, farmasötiklerin uzaklaştırılması için umut verici İOP'lerden biri olarak öne çıkmaktadır.

2.4.1 Mikro kirleticiler

Mikro kirletici maddeler, farmasötik ürünler, kişisel bakım ürünleri, zirai ilaçlar ve endüstriyel kimyasallar gibi yaygın olarak kullanılan maddelerden kaynaklanan kalıntılardır. Bu kirleticiler, tekstil, elektronik ve kozmetik ürünlerden atıksu arıtma tesislerine ulaşır ve endüstriyel deşarjlar, yağmursuyu akışları gibi diğer kaynaklardan da yayılır. Çoğu biyolojik olarak parçalanamaz ve doğaya salındığında su ve toprağa karışır. Mevcut biyolojik atıksu arıtma sistemleri mikro kirleticileri etkili bir şekilde temizleyemez, bu nedenle bu maddeler çevreye yayılır ve çevresel sorunlara yol açar.

Mikro kirleticiler, su canlıları, hayvanlar ve insan sağlığı için tehdit oluşturur. Ayrıca, antibiyotiğe dirençli organizmaların artışı, çevredeki mikro kirleticilerin tehlikesini daha da artırmaktadır. Bu kirleticilerin çevresel matristeki karmaşık karışımları, sinerjik etkiler yaratabileceği için daha büyük bir endişe kaynağıdır [14].

2.4.2 Antibiyotikler

Antibiyotikler, sadece insan tıbbında değil, aynı zamanda veterinerlikte de yaygın olarak kullanılır. Önemli bir konu, antibiyotiklerin bakterilerde ve patojenlerde direnç gelişimine neden olabilmesidir. Bu nedenle, TiO₂ fotokatalitik numuneler üzerinde antibakteriyel etkinlik ve toksisite gelişimini izlemek amacıyla antibakteriyel deneyler ve ekotoksikolojik testler yapılmıştır [15].

2.5 Tetrasiklin Antibiyotiklerin Özellikleri

Tetrasiklinler (TCs), veteriner hekimlikte yaygın olarak kullanılan geniş spektrumlu antibakteriyel ilaçlardır ve gram pozitif, gram negatif bakteriler, mikoplazma ve Chlamydia gibi organizmalara karşı etkilidir. Tetrasiklin (TC), oksitetrasiklin (OTC) ve klortetrasiklin (CTC) gibi bileşikler, hayvan sağlığını korumak ve büyüme verimliliğini artırmak amacıyla kullanılır. Bu maddeler, karboksamid fonksiyonel grubu ve dört halka yapısıyla karakterizedir. Tetrasiklin molekülü, çözelti pH'ına bağlı olarak farklı iyonlaşabilen fonksiyonel gruplara sahiptir [16]. Çizelge 3.1. 'de Tetrasiklinlerin pKa değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Tetrasiklinlerin pKa değerleri

Bileşik	pK _{a1}	pK _{a2}	Pk _{a3}	Kaynak
Tetrasiklin (TC)	3.57	7.49	9.88	(Figuroa vd., 2004)
Klortetrasiklin (CTC)	3.3	7.7	9.7	(Figuroa vd., 2004)
Oksitetrasiklin (OTC)	3.6	7.52	9.88	(Tavares ve McGuffin, 1994)

Tetrasiklinler, asidik ortamda nispeten stabil iken bazik koşullarda kararsızdır ve her iki ortamda tuzlar oluştururlar [17]. Serbest baz ve tuzlar kuru formda oldukça stabildir. Nötral pH'da sulu çözeltiler stabil kalır. OTC, pH 2.5'te 25°C'de 30 gün boyunca %1 potansiyelini korurken, 37°C'de bu süre 5 gündür. pH 9'da OTC'nin potansiyelinin %2'si 2 saat içinde, %8'i ise 24 saat içinde kaybolur. Stabilité, hem pH hem de sıcaklık koşullarına bağlıdır.

2.6 Tetrasiklin Antibiyotiginin Fotokatalitik Proseslerde Kullanımında Karşılaşılan Zorluklar

Tetrasiklin (TC), hem insan hem de veteriner hekimliğinde yaygın olarak kullanılan geniş spektrumlu bir antibiyotiktir. Ancak, atıksulara kontrolsüz şekilde karışması çevresel kalıcılığı yüksek kirleticilere yol açmakta ve antibiyotik dirençli genlerin yayılımı gibi ciddi ekolojik ve halk sağlığı sorunlarına neden olmaktadır [18]. Bu gibi ilaç kalıntılarını sudan uzaklaştırmak için ileri oksidasyon teknolojileri ön plana çıkmaktadır ve fotokatalitik prosesler, bu alanda özellikle umut verici bir yöntem olarak değerlendirilmektedir [19].

TiO₂, ZnO ve g-C₃N₄ gibi yarı iletken fotokatalizörler, ışık enerjisi ile aktif hale gelerek organik kirleticileri parçalayabilmektedir. Ancak bu süreçte elektron–delik çiftlerinin hızlı şekilde yeniden birleşmesi, aktif radikal üretimini kısıtlayarak fotodegradasyon etkinliğini düşürmektedir [20]. Ayrıca klasik fotokatalizörlerin yalnızca UV ışığı absorbe edebilmesi, güneş ışığının sadece küçük bir kısmını kullanabildikleri anlamına gelir ki bu da uygulamalarda verim sınırlayıcıdır [19].

Fotokatalitik performansı artırmak adına doplama, heteroyapı oluşturma ve yüzey modifikasyonu gibi çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Ancak bu yöntemlerin çoğu karmaşık ve maliyetlidir; üretim süreçleri çok adımlı olup yüksek enerji gereksinimiyle ölçeklenebilirliği zorlaştırır [21]. Öte yandan, kullanılan fotokatalizörlerin yüzey alanı da süreç verimliliğini doğrudan etkiler; örneğin saf g-C₃N₄ gibi bazı yapılar düşük yüzey alanına sahip olduğu için aktif bölge sınırlaması yaşanmaktadır [18]. Kararlılık ve yeniden kullanım açısından da zorluklar bulunmaktadır. Bazı yeni nesil fotokatalizörler, özellikle metal-organik çerçeve yapılar (MOF'lar), su ortamında kararlılığını sürdürmemekte ve fotokatalizörden elde edilen verim zamanla azalmaktadır [19]. Ayrıca bu tür nanoparçacıkların arıtım sistemlerinden geri kazanılması zahmetli olduğundan sürekli yenilenmeleri ekonomik açıdan sürdürülebilir değildir [22].

Gerçek atıksu ortamlarında karşılaşılan başka bir önemli problem, ortamda bulunan çeşitli iyonların (klorür, sülfat, karbonat vb.) fotokatalitik aktiviteyi baskılamasıdır. Bu iyonlar, özellikle hidroksil radikalleriyle rekabete girerek fotodegradasyon sürecini yavaşlatabilir ve laboratuvar ortamında elde edilen yüksek verimlerin sahada tekrar edilmesini zorlaştırabilir

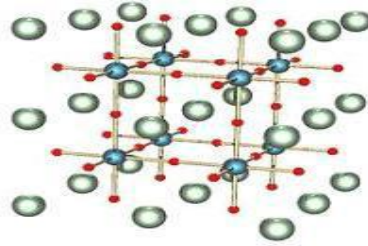
[20]. Fotokatalitik sistemlerin çevresel koşullarda uygulanabilirliğini artırmak için, görünür ışık altında aktif, geniş yüzey alanına sahip, kimyasal olarak kararlı ve geri kazanımı kolay fotokatalizörlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Ayrıca bu malzemelerin sürdürülebilir şekilde üretilmesi ve maliyetlerinin düşürülmesi, fotokatalizin gerçek dünyada yaygın biçimde kullanılabilirliğini belirleyecek kritik faktörler arasında yer almaktadır [23]. Bu bağlamda yapılan çok sayıda araştırmaya rağmen, tetrasiklinin etkili ve ekonomik şekilde giderilmesini sağlayacak evrensel bir fotokatalitik sistem henüz geliştirilememiş



3. PEROVSKİT KATALİZÖRLER

Son zamanlarda, perovskit esaslı malzemeler, çok işlevli oldukları ve ferromanyetik, ferroelektrik, dielektrik, piezoelektrik, süperiletken ve yarı iletken gibi çok çeşitli özelliklere sahip oldukları için dikkate alınmaktadır [24].

ABO_3 yapısında ve (A: Toprak alkali metal ve B: Geçiş metali) yüksek saflıkta olan perovskit oksit tozlar, yaygın olarak elektro optik malzemelerin, ince film elektronik bileşenlerin ve yoğun ferroelektrik malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır.



Şekil 3.1 Genel kimyasal formül ABO_3 olan bir perovskitin yapısı [25]

Kırmızı küreler oksijen atomlarıdır mavi küreler B atomlarıdır. (Ti gibi daha küçük bir metal katyon) ve yeşil küreler A atomlarıdır (Ca gibi daha büyük bir metal katyonu). Şekil 3.1' de bozulmamış kübik yapısı görülmektedir; simetri, birçok perovskitte ortorombik, tetragonal veya trigonal düzeyine düşürülmüştür.

3.1 Perovskit Katalizör Türleri

ABO_3 perovskit, baskın perovskitler olarak titanatlar ($ATiO_3$ burada, A = Ca, Sr, Ba, Mg, Fe vb.) Ve ayrıca B bölgesi işgal edilmiş zirkonyum (Zn) ve kalay (Sn) içeren başka bir $A^{+2} B^{+4} O_3$ alt grubuna sahiptir: perovskitler. Titanatlar benzersiz elektronik özellikler, optik özellikler ve iyi stabilite gösterirler ancak daha geniş bant aralığı onları yalnızca UV ışınları altında aktif hale getirir [26]. $SrTiO_3$, uygun bant seviyelerine ve düz bant potansiyeline göre en ilkel ve en çok çalışılan titanat perovskittir, bu da onu su bölünmesi, Ti^{+3} ve Ti^{+4} arasında elektron dönüşümü yeteneği, yüzey kusurlarının mevcudiyeti ve yüksek stabilite için uygun kılar ve 3,2 eV'lik geniş bant aralığı, görünür ışık aktivitesini engeller [21]. $SrTiO_3$ 'ün saf fotokatalitik aktivitesinin UV ışınlanması altında %50 metanol-su karışımından 30 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ olduğunu ortaya koyarken, başka bir çalışmada %15'ten 8 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ H_2 üretimi UV ışığı altında kurban ajan olarak metanol bildirilmiştir [27]. Ayrıca, diğer titanat perovskitlerle karşılaştırıldığında, Co^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} gibi d0 ve d10 orbitallerine sahip geçiş metal oksitlerinden oluşan titanatlar, görünür ışık aktivitesine yol açan dar bant aralığı sunarlar. Bununla birlikte, su azaltımı gerçekleştirmek için uygun olmayan bir CB'ye

sahiptirler ve fotoaktiviteleri yalnızca fotooksidasyon ve su arıtma reaksiyonları için sınırlıdır. Yine de, sırasıyla 3.68 eV, 4.0 eV ve 2.72 eV bant aralığı ile ZnTiO₃, CdTiO₃ ve PbTiO₃ fotokatalitik O₃ üretimi için nadiren çalışılır. Sırasıyla ZnTiO₃, CdTiO₃ ve PbTiO₃'ten UV ışınları altında saf sudan 28 µmolg⁻¹h⁻¹, 41 µmolg⁻¹h⁻¹ ve 46 µmolg⁻¹h⁻¹ fotokatalitik H₂ üretimi rapor etmişlerdir [28].

3.2 Perovskit Katalizör Sentez Yöntemleri

3.2.1 Birlikte çöktürme yöntemi

Kristalin bir katı çöktürülmesi, aşırı doyma, çekirdekleşme ve büyüme adımlarından oluşur. Aşırı doyma, fiziksel veya kimyasal süreçlerle sağlanır ve çökeltme için kararsız bir ortam yaratır. Çökeltme, önce çekirdeklerin oluşması, ardından parçacıkların büyümesiyle devam eder. Çöktürme, katalizör hazırlamada yaygın olarak kullanılır ve pH kontrol edilerek yapılmalıdır, hidroksitler ve karbonatlar çevre dostu ve düşük toksik özellikleriyle tercih edilir [29].

3.2.2 Sol-jel yöntemi

Sol-jel prosesi, sıvı sol sisteminin katı jel sistemine dönüşümünü içerir ve film, kompozit, cam, seramik gibi materyallerin üretiminde yaygın olarak kullanılır. Bu işlem, çözülmüş metal türevlerinin çözücülerle homojen çözeltiler oluşturmasını, ardından bu solun jel hâline getirilmesini sağlar. Jel, düşük sıcaklıklarda kurutularak gözenekli katılar (xerogel veya aerogel) elde edilir. Aerogel, yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli bir yapı oluşturur. Sol-jel prosesi, düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi, homojenlik sağlanması ve kontrol edilebilir reaksiyon parametreleri gibi avantajlara sahiptir. Bu proses, çok bileşenli ve homojen sistemlerin hazırlanmasını sağlar, ayrıca kontrollü ısıtma ile ince tanecikli seramikler elde edilebilir. Sol-jel ile hazırlanan materyaller ekonomik ve çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Başlangıç maddelerinin yüksek reaktifliği ve kolay çözünürlükleri, bu prosesin etkinliğini artırır. Alkoksitler, genellikle bu süreçte kullanılan başlangıç. Sol-jel prosesi, reaksiyonları basit düzeneklerde gerçekleştirmesiyle öne çıkar ve çevre dostudur.

3.2.3 Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntem, düşük sıcaklıklarda (<300°C) çökelti, pıhtı veya jellerin yaşlandırılması veya olgunlaştırılmasıdır. Bu süreçte pH, sıcaklık, basınç, süre ve konsantrasyon gibi parametreler değişkenlik gösterir. Yaşlandırma, oda sıcaklığında ve basıncında uzun süre gerçekleşirken, hidrotermal muamele daha yüksek sıcaklık ve basınçta yapılır. Bu dönüşümler termodinamik kurallara göre ilerler, yani sistemin serbest enerjisi azalacak şekilde gerçekleşir.

3.2.4 Mikrodalga yöntemi

Mikrodalga yöntemi ise 1975'te seramik malzemelerin ısıtılmasında kullanılmıştır ve 80'lerin sonunda ileri seramik üretimi için önemli bir yöntem haline gelmiştir. Mikrodalgalar, elektromanyetik ışınım kullanarak malzemenin hızlı ısınmasını sağlar, böylece geleneksel süreçlere göre üretim hızlarını artırır. Bu yöntem, moleküllerin polarizasyon ve iletim süreçlerini kullanarak malzemenin içten ısınmasını sağlar.

3.2.5 Mekanik alaşımlama

Bu yöntem, tozların belirli bir trendle topaklanması, kaynaklanması ve kırılmasının döngüsel bir şekilde devam etmesini sağlar. Yüksek mukavemetli ve parçacık takviyeli kompozitlerin üretiminde tercih edilir. Ayrıca, homojen ve ince mikroyapı ile yüksek dayanım istenen kompozitlerde de kullanılır [30]. Mekanik alaşımlama, metal, alaşım ve bileşiklerin karıştırılmasıyla homojen bir ürün elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir. Bu süreçte mekanik enerji kullanılarak partikül boyutu küçültülür ve kimyasal reaksiyonlar ile yapısal değişiklikler meydana gelir. Dönme hareketiyle toz partikülleri, stabil hallerinden uzaklaşarak bağlarını kırar [31, 32]. Bu yöntem, gaz türbinlerinde kullanılan nikel süper alaşımlarını geliştirmek için John Benjamin ve ekibi tarafından keşfedilmiştir. Başlangıçta oksit disperse takviyesiyle alaşımların geliştirilmesinde kullanılırken, günümüzde farklı birçok alanda malzeme üretiminde tercih edilmektedir [31, 32]. Mekanik alaşımlama, yüksek enerjili sistemlerin yaygın olarak kullanıldığı bir yöntem olup, çeşitli endüstriyel ve bilimsel malzeme üretiminde tercih edilmektedir. Avantajları arasında, amorf fazların oluşumu, oksitlerde ince dağılımlı ikincil fazlar üretimi, nano boyutlarda tozlar elde edilmesi, katı çözünme sınırının artırılması, intermetalik fazların düzenli dağılımı, yeni kristal veya yarı kristallerin üretimi, zor alaşımlanan malzemelerin üretimi, düşük sıcaklıklarda yer değiştirme reaksiyonlarını hızlandırma ve uygulanabilirliği yer almaktadır. [31, 32]. Proses, tozların uygun oranlarla karıştırılmasıyla başlar ve bilyalar eklenerek öğütme işlemi yapılır. Tozlar, alaşım veya kararlı yapı oluşana kadar öğütülür. Sonrasında, alaşımlanan tozlar şekillendirilip tavlama veya sinterleme işlemleriyle istenilen mekanik özelliklere kavuşur. Hammadde ve işlem koşulları, bu yöntemin başarısını etkileyen önemli parametrelerdir [31]. Mekanik alaşımlama sürecinde genellikle 200 µm'den küçük saf tozlar kullanılır. Toz boyutunun, bilyaların boyutlarından küçük olması, öğütme işlemi sırasında partikül boyutunun hızla küçülmesine yardımcı olur.

Refrakter, ön alaşımlı ve saf metal tozları bu işlemede yaygın olarak kullanılırken, nitrür, oksit ve karbür katkıları malzemenin dispersiyon sertleşmesini sağlar; oksitler en çok tercih edilen katkılardır. Islak öğütme, kuru öğütmeye göre yüzey enerjisini azaltarak ve

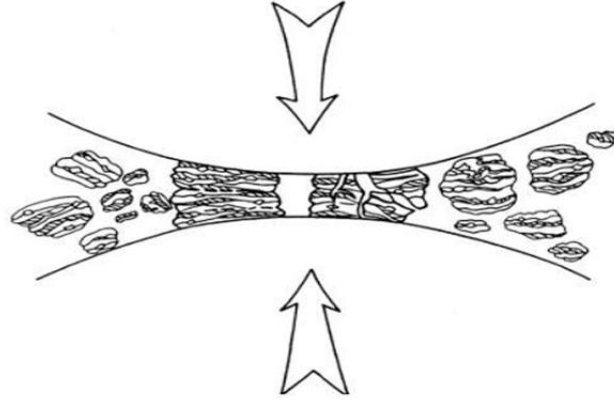
topaklanmayı engelleyerek avantaj sağlar, ancak bu yöntemde tozlarda kirlilik artışı olabilir, bu nedenle kuru öğütme daha yaygın kullanılır. [31, 33]. Mekanik alaşımlama için kullanılan değirmenler, kapasite, ısıtma-soğutma ve öğütme verimliliği gibi faktörlere göre değişirken, en yaygın tipler gezegen tipi, atritörler ve spex tipi öğütücülerdir [34]. Spex tipi yüksek enerjili öğütücüler, 10-20 gram kapasiteleriyle laboratuvar ölçeğinde alaşım üretiminde kullanılır ve farklı malzemelerden üretilmiş kaplarla 1200 devir hızında çalışır [34].



Şekil 3.2 a) Mekanik alaşımlama için kullanılan öğütücü SPEX™ b) Gezegen tipi öğütücü FRITCH™

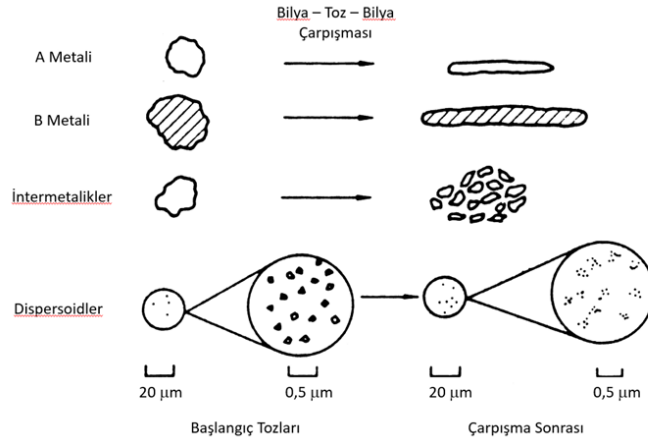
Gezegen tipi öğütücüler, gezegen hareketiyle birkaç yüz gram toz öğütebilir ve spex tipi öğütücülere kıyasla daha düşük devirlerde (400-600 devir) çalışır [34]. Atritör tipi öğütücüler, 40 kg'a kadar toz öğütebilir ve gezegen tipi öğütücülere göre daha düşük devirde (250 devir) dikey hareketle çalışır [34]. Mekanik alaşımlama, optimum sonuç için değirmen hızı, kabın türü, bilya/toz oranı, atmosfer, sıcaklık, süre ve diğer parametrelerin dikkatlice kontrol edilmesini gerektiren bir süreçtir [31].

Alaşımlama sürecinde, tozlar arasındaki soğuk kaynaklanma ve kırılma işlemi döngüsel olarak devam eder; toz partikülleri bilyalarla çarpışarak deformasyona uğrar ve şekil değiştirir, bu süreç partikül boyutları sabitlenene kadar sürer [33]. Bu yöntemde, prosesin ilk aşamasında, yumuşak partiküller birleşerek aglomere olur ve başlangıç boyutuna göre üç kat büyüyebilir. Partiküller, katmanlı bir yapıya sahip olur ve boyut artışı, sünek yapıyla doğru orantılıdır [33, 34].



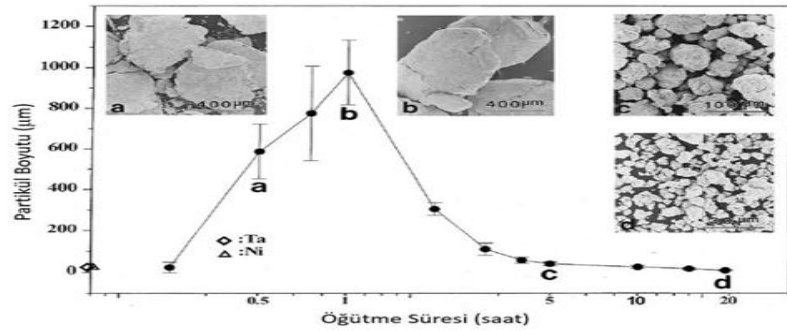
Şekil 3.3 Tozların bilyaların arasında kalmasıyla oluşan çarpışmasının gösterimi [31].

Tozlar bilyalar arasında sıkışarak soğuk kaynaklanma oluşturur ve kırılğan fazlar varsa, bu yüzeyler sıkışarak yapıya dahil olur [33].



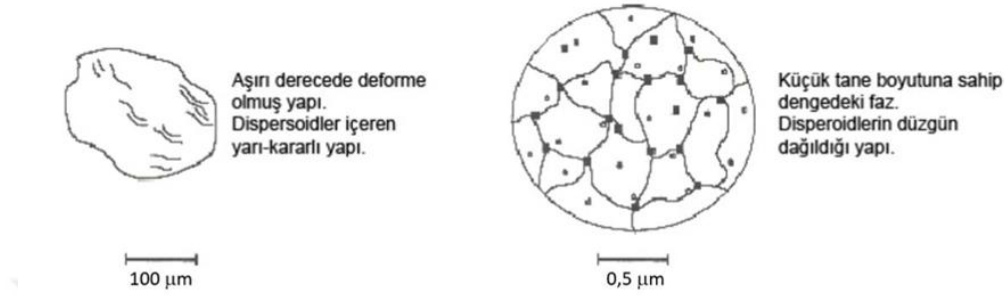
Şekil 3.4 Tozların mekanik alaşımlama sırasındaki değişimi [31].

İkinci aşamada, tozların deformasyonu ve kırılma sonucu boyutlarında azalma olur, bu da mikroyapı karışımının hızlanmasını sağlar. Bilyaların etkisiyle açığa çıkan kinetik enerji, ısı artışına yol açarak çözünmeleri ve yeni fazların oluşumunu tetikler [33].



Şekil 3.5 Mekanik alaşımlama sırasında partikül boyutu değişimi [31]

Prosesin son aşamasında, soğuk kaynaklama ve kırılma arasındaki denge sağlandığında homojen bir yapı elde edilir [33, 34]. Bu aşama, tozun partikül boyutunu küçültür ve başlangıçtaki lamelli yapıyı, aynı bileşimle uniform bir yapıya dönüştürür [34].



Şekil 3.6 Mekanik alaşımlama işleminin ve birleşmenin son basamağı [35].

Alaşımlamanın tamamlanması ve mekanik özelliklerin kazanılması için kompozit malzeme, erime sıcaklığının %50'sinden yüksek sıcaklıklarda tavlınır veya sinterlenir, bu da homojen bir mikroyapı oluşumunu destekler [35]. Mekanik alaşımlama, sünek-gevrek, sünek-sünek ve gevrek-gevrek olmak üzere üç farklı sistemde gerçekleştirilmektedir, bu nedenle inceleme bu başlıklar altında yapılmalıdır [35].

3.2.5.1 Mekanik alaşımlama çeşitleri

Mekanik alaşımlama, özellikle konvansiyonel yöntemlerle alaşım oluşturulamayan sistemler için etkili bir katı hal işleme yöntemidir. Bu yöntem, farklı türdeki tozların öğütücü bilyelerin sürekli darbe etkisi altında karıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Mekanik alaşımlama, kullanılan tozların türüne ve uygulanan işlem parametrelerine göre farklı sınıflara ayrılmaktadır. Bunlar genellikle sünek-sünek, sünek-gevrek ve gevrek-gevrek sistemler şeklinde gruplandırılır [36].

Sünek-sünek sistemlerde, her iki bileşen de deformasyona açık olduğu için parçacıklar kolayca kaynaklaşarak kompozit yapı oluşturur. Bu tür sistemlerde parçacıklar yassılaşıp, tabakalaşır ve zamanla homojenleşerek alaşım oluşur. Örnek olarak Cu-Ni sistemi verilebilir [31].

Sünek-gevrek sistemlerde ise gevrek bileşenler kırılırken sünek bileşenler levhalaşır ve kırılan parçacıkları içine alarak alaşımın oluşmasına katkı sağlar. Bu kombinasyon, mekanik alaşımlama açısından en yaygın ve başarılı sistemlerden biridir [37].

Gevrek-gevrek sistemlerde ise sünek bileşen bulunmadığından kaynaklaşma zordur ve

alaşımına beklenmeyebilir. Ancak, bazı istisnai sistemlerde (örneğin Si-Ge veya Mn-Bi gibi) öğütme sırasında parçacıklar çok küçük boyutlara ulaştığında sünek davranış göstererek alaşımına mümkün hale gelir. Bu durumda, sistem öğütülebilme sınırına ulaştığında daha fazla parçacık küçülmesi gerçekleşemez, ancak oluşan ince yapı sayesinde difüzyon artar ve alaşım oluşumu sağlanabilir [38]. Her sistemde farklı mekanizmaların hâkim olması nedeniyle, mekanik alaşımlamada seçilecek tozların özellikleri ve öğütme parametreleri büyük önem taşır.

3.2.5.2 Mekanik alaşımlamanın avantajları

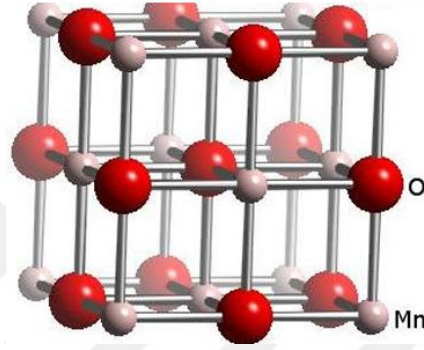
İkili, üçlü ve çoklu sistemlere deneysel ve üretim süreçleri açısından, mekanik alaşımlama yöntemi kolaylıkla uygulanabilmektedir.

Buna bağlı olarak mekanik alaşımlama yöntemi ticari ve üretim alanında birçok avantajlar getirmektedir. Sağladığı avantajları şöyle sayabiliriz;

- Sıvı fazda çözünmeyen elementlerin (örneğin, Cu-Pb) ya da katı fazda çözünmeyen elementlerin (Fe-Cu gibi) alaşımlanması mümkündür.
- Normal ergitme yöntemleriyle elde edilmesi zor ya da imkansız olan elementler (örneğin, WC-Co) mekanik alaşımlama ile katı halde üretilebilir.
- Nitrür, oksit ve karbürler, alaşımlama sırasında katı, sıvı ve gaz fazlarında takviye edilebilir.
- Farklı ergime sıcaklıklarına sahip malzemelerden intermetalik bileşikler elde edilebilir.
- Alaşımlamada, termodinamik açıdan kompozisyon kısıtlaması bulunmaz, bu da sıra dışı ve yenilikçi alaşımların üretilebilmesini sağlar.
- Partiküller, toparlanmayı ve yeniden kristalleşmeyi engelleyerek ya da yavaşlatarak malzemelerin yüksek sıcaklık kararlılığını artırır.
- Homojen şekilde dağılmış matris içerisindeki partiküller, dislokasyon hareketlerini engelleyerek bariyerler oluşturur.
- Yüksek aşınma ve korozyon direnci ile termal kararlılığı gelişmiş uygun malzemeler üretilebilir.
- Üretim ve depolama açısından pratik kolaylık sağlar.
- Tek bir işlemle çok miktarda toz alaşımlandırılabilir ve elde edilebilir.
- Nano kristalli malzemelerin üretimine olanak tanır.
- Kritik sıcaklıklarda sinterleme işlemiyle ısıl işlem yapılabilir.
- İstenilen kimyasal tepkimeleri gerçekleştirme ya da hızlandırma imkânı sunar.
- Sinterleme ve presleme ile yüksek yoğunlukta ürünler elde edilebilir.

3.3 MnO Yapısal Özellikleri ve Fotokataliz Mekanizması

Mangan, periyodik cetvelin 7B grubunda yer alan, atom numarası 25 olan ve gri renkteki bir metaldir. 1774'te mangan dioksitin karbonla indirgenmesiyle elde edilmiştir ve adını Yunanistan'daki Manganезya bölgesinden alır. Çelik alaşımlarında, karbonun etkisiyle dayanımını artırmak için sıklıkla kullanılır.



Şekil 3.7 MnO bileşiğinin kristal yapısı [39].

Şekil 3.7'de gösterilen MnO bileşiği, oktahedral kristal yapıya sahip olup, yeşil renkte ve %77.45 mangan ile %22.55 oksijen içerir. Molekül ağırlığı 70.937 g/mol, yoğunluğu ise 5.37 g/cm³ ve erime sıcaklığı 1785-1840°C arasındadır [39]. MnO nanopartiküllerinin kolay ve düşük maliyetle sentezlenebilmesi, yüksek sıcaklıklarda termal kararlılığa sahip olması ve hem görünür hem de UV ışıktaki fotoaktif özellik göstermesi, bu malzemeyi değerli kılmaktadır.

3.3.1 Literatür çalışmaları

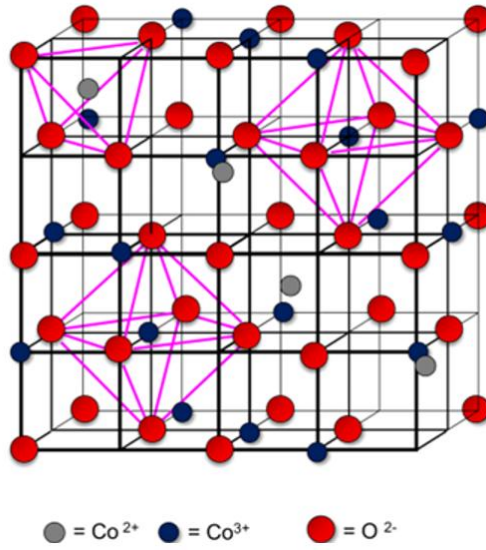
Ray ve ark. (2016), hidrotermal metot ile sentezlenen Pd-Mn₃O₄ nanokompozit katalizörlerinin elektrokatalitik hidrojen üretim aktivitesini incelemiştir. Yapısı XRD, XPS, EDX, TEM ve FESEM analizleriyle karakterize edilen nanokompozitte, Pd oranı %18.8 olan Mn₃O₄ katalizörünün en yüksek hidrojen üretim aktivitesine sahip olduğu belirlenmiştir [40].

Chen ve arkadaşları, mangan stearatı ısıtarak MnO nanokristalleri sentezlemiştir. Mangan stearat (Mn(St)₂) çözünerek, 310°C'de 6 saat ısıtılıp kurutularak küresel MnO nanokristalleri elde edilmiştir [41].

Ahmed ve arkadaşları, Mn₃O₄ nanokemerlerini solvotermal yöntemle sentezleyerek, difeniltiokarbazonun fotokatalitik bozundurulmasında %95 verim elde etmişlerdir [42].

3.4 Kobalt Oksit' in Yapısı

Kobalt (Co), periyodik tabloda 8B grubunda yer alan ve 3d geçiş metallere bir elementtir. Oksijen (O) ile reaksiyona girerek kobalt oksit bileşikleri oluşturur ve bu bileşikler, kobaltın farklı oksidasyon durumlarına bağlı olarak çeşitlenir. Kobalt, genellikle Co(II) ve Co(III) oksidasyon durumlarına sahip olmakla birlikte, Co(IV) oksidasyonu da gözlemlenebilir; en yaygın olarak ise Co_3O_4 fazı kullanılır. CoO, yüksek sıcaklıklarda ısı işlemleriyle elde edilebilirken, CoO'nun doğrudan sentezi zordur ve daha çok Co_2O_3 bileşiği ortaya çıkar. Co_3O_4 ise yüksek sıcaklıklarda bile yapısal değişim göstermeksizin oksijenle bağ kurarak kararlı bir faz olarak kalır [43].



Şekil 3.8 Co_3O_4 ' ün kristal yapısı

3.4.1 Literatür çalışmaları

Liang ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, azot katkılı grafen oksit- Co_3O_4 nanokristallerinden oluşan hibrit bir sistemin katalizör olarak kullanımı araştırılmıştır. Çalışmada, Co_3O_4 ve grafen ayrı ayrı kullanıldığında düşük katalitik aktivite gözlemlenirken, azot katkısı ile hibrit yapının oksijen üretiminde yüksek performans gösterdiği tespit edilmiştir [44].

Yuan ve arkadaşları (2012) tarafından yapılan çalışmada, Ni katkılı Co_3O_4 katalizörünün elektrokimyasal kapasitörler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada, Ni köpüğü üzerine $\text{Co}(\text{OH})_2$ elektrodepozisyonu yapılmış ve ardından termal işleme Co_3O_4 formuna dönüştürülerek yüksek kararlılığa ve geniş elektroaktif yüzey alanına sahip nano tabaka elde edilmiştir [45].

Gao ve arkadaşları (2015) karbon katkılı Co_3O_4 nanopartiküllerinin fotokatalitik hidrojen üretimini incelemiş ve görünür ışık altında etanol ile elektron verici kullanarak karbonlu

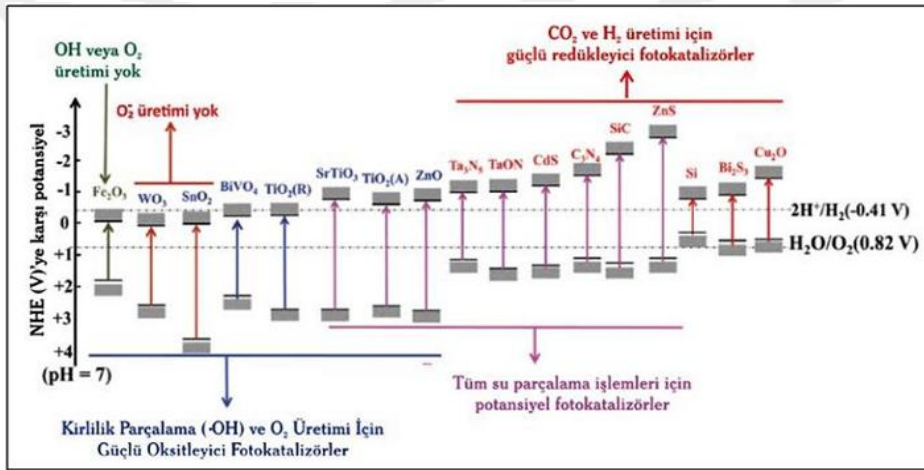
yapının performansını değerlendirmiştir. Sonuçlarda, karbon katkılı Co_3O_4 nanopartiküllerinin $0,85 \mu\text{mol h}^{-1}$, saf Co_3O_4 katalizörünün ise $0,57 \mu\text{mol h}^{-1}$ hidrojen ürettiği bulunmuştur [46].



4. METAL OKSİTLER VE YARI İLETKENLER

Metal oksitler, geçiş metallerinin oksijenle reaksiyona girerek oluşturduğu bileşiklerdir. Bu reaksiyon sonucunda, iyonik, kovalent ya da metalik bağlar oluşur ve bu da malzemeye kimyasal, fiziksel, optik ve manyetik gibi pek çok üstün özellik kazandırır. Metal oksitler aynı zamanda manyetik ve elektronik özellikleriyle de dikkat çekmektedir [47], [48], [49].

Metal oksitler, son dönemde yarı iletken teknolojileri, çevresel uygulamalar ve atık su arıtımı gibi yenilikçi alanlarda büyük ilgi çekmektedir [50], [51], [52], [53]. Görünür ya da UV ışık altında organik kirleticilerin ayrıştırılmasında sıklıkla tercih edilen yarı iletken metal oksitler arasında kadmilyum sülfür (CdS), kalay (IV) oksit (SnO₂), ZnO, Fe₂O₃, TiO₂ ve WO₃ yer almaktadır (Şekil4.1) [54], [55], [56], [57].



Şekil 4.1 Bazı fotokatalitik yarı iletken malzemelerin bant özellikleri ve uygulanma alanları [58].



5. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, organik kirletici olarak seçilen Tetrasiklin antibiyotığının fotokatalitik giderimi ve bu giderime etki eden farklı parametreler incelenmiştir. Bütün deneyler aynı ortamda, aynı koşullarda ve aynı fotoreaktör kullanılarak yapılmıştır.

5.1 Materyal

Çalışma kapsamında; İzopropil alkol (IPA, %99,9), benzoquinon (BQ, %99,0) ve NaOH (%99,0'dan fazla) Merck firmasından temin edilmiştir. Tetrasiklin (%98,0'dan fazla) Alfa-Aesar'dan satın alınmıştır. MnO (%99,9), Co₃O₄ (%99,9), HCl (dumanlı, %37) ve EDTA-2Na (%98,5) Sigma-Aldrich firmasından sağlanmıştır.

Katalizör sentezi ve fotokatalitik performans deneylerinde aşağıda belirtilen laboratuvar ekipmanları kullanılmıştır.

- Terazî (Shimadzu ATX224)
- Destile su cihazı (Protek Lab MIPRO)
- Fotoreaktör
- pH metre (Hanna Instruments HI2211)
- Manyetik karıştırıcı (Heidolph MR3001, Isotex, IKA)
- UV- spektrofotometre (PG Instruments T80+ UV/Vis)
- Ultrasonic banyo (Isolab)
- Bilyalı Değirmen Cihazı (Focucy™ F-P400)

5.2 Yöntem

5.2.1 Fotokatalizörün sentez yöntemi

MCO katalizörlerinin hazırlanmasında mekanik alaşımlama yöntemi uygulanmıştır. Farklı oranlarda MnO ve Co₃O₄, paslanmaz çelik tank içerisine tartılmıştır. MnO tozlarının kütle dozajları, 10 g Co₃O₄ için sırasıyla 0.1, 0.5 ve 2.0 g olarak belirlenmiştir. 1 cm çapında 100 g bilya, paslanmaz çelik tanka eklenmiştir. Sentez sistemi solvent içermeyen bir ortamda gerçekleştirilmiş ve mekanik alaşımlama işlemi Focucy™ F-P400 bilyalı değirmen cihazında 500 rpm hızında 5 saat boyunca uygulanmıştır. Daha sonra, fotokatalizör tozlarını paslanmaz çelik bilyalardan ayırmak amacıyla karışım elekten geçirilmiştir. Sentezlenen fotokatalizörler sırasıyla 0.1MCO, 0.5MCO ve 2.0MCO olarak isimlendirilmiştir.

5.2.2 Karakterizasyon

Fotokatalizörün kristal yapısının belirlenmesi amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizde, Cu-K α radyasyonu kaynağı kullanılmış olup, Malvern Empreyan Alpha1 cihazı ile ölçümler yapılmıştır. XRD verileri, sentezlenen malzemenin

kristal fazlarını tanımlamak ve kristalitenin derecesini değerlendirmek için kullanılmıştır. Elde edilen kırınım desenleri, katalizörlerin yapısal özelliklerinin doğrulanması ve bileşen fazların tespiti açısından önemli bilgiler sağlamıştır.

Numunenin morfolojik özellikleri, yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemi kullanılarak detaylı şekilde incelenmiştir. ZEISS GeminiSEM 500 cihazı ile gerçekleştirilen analizde, partiküllerin boyutu, şekli ve dağılımı gibi temel yüzey morfolojisi parametreleri belirlenmiştir. Bu sayede katalizör yüzeyindeki mikroyapısal özellikler net bir şekilde gözlemlenmiş ve katalitik aktiviteyi etkileyen önemli faktörler ortaya çıkarılmıştır.

Ayrıca, SEM görüntüleri sayesinde yüzey pürüzlülüğü ve topografik yapıya dair ayrıntılı bilgiler edinilmiştir. Bu veriler, katalizörün yüzey alanı ve aktif bölgelerinin yapısal özelliklerini anlamak açısından büyük önem taşımaktadır. Böylece katalizörün ışık emilimi ve reaksiyon bölgelerinin etkinliği gibi performans parametreleri daha iyi yorumlanabilmiştir.

Fotokatalizörün optik ve elektronik özelliklerinin analizi için farklı spektroskopik teknikler kullanılmıştır. SHIMADZU UV-VIS Spektrofotometre UV-2600 cihazı ile ultraviyole-görünür (UV-Vis) bölge difüz reflektans spektrumu (DRS) ölçülmüş, bu sayede katalizörün ışık absorpsiyon özellikleri ve bant aralığı belirlenmiştir. Fotoluminesans (PL) spektrumu ise Perkin Elmer FL 6500 spektrometresi ile elde edilerek, fotogenerated elektron ve delik çiftlerinin rekombinasyon hızları hakkında bilgi edinilmiştir. Ayrıca, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi kullanılarak, Bruker Tensor-II cihazında $400-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında katalizörün fonksiyonel organik ve inorganik grupları tanımlanmıştır. Son olarak, fotokatalizörün yüzey elektronik durumları, Thermo Scientific K-Alpha X-ışını fotoelektron spektrometresi ile X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Bu analiz, yüzey elementlerinin kimyasal durumları ve elektronik yapı hakkında detaylı bilgiler sağlamıştır.

5.2.3 Fotokatalitik aktivite testleri

Tetrasiklin (TC) antibiyotiğinin fotobozunma reaksiyonları, $400-800\text{ nm}$ dalga boyu aralığında ışık yayan 12 adet metal halojen lambaya sahip özel bir reaktör sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Silindirik tasarıma sahip reaktör, ışık kaynaklarının neden olduğu ısı birikimini önlemek amacıyla entegre bir fan ile soğutulmuş ve lambaların hemen altına yerleştirilmiştir. Bu sistem, fotokatalitik reaksiyonlar için homojen ışık dağılımı ve sabit sıcaklık koşulları sağlayarak deneysel doğruluğu artırmıştır.

Fotokatalitik testlerde, her bir deney için $0,02\text{ g}$ katalizör örneği alınarak, 35 mL hacmindeki 10 mg L^{-1} konsantrasyonlu tetrasiklin çözeltisine dağıtılmıştır. Dispersiyon işlemi,

çözeltinin homojenliğini sağlamak amacıyla manyetik karıştırma eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon başlamadan önce, karışımın adsorpsiyon dengesine ulaşması için sistem 30 dakika boyunca karanlık ortamda karıştırılmıştır. Bu ön işlem, fotobozunma sürecini başlatmadan önce tetrasiklin moleküllerinin katalizör yüzeyine bağlanmasını sağlamış ve yüzey etkileşimlerinin net olarak gözlemlenmesine imkân tanımıştır.

Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini incelemek amacıyla karanlık koşullarda gerçekleştirilen deneylerde, 30, 60, 120 ve 180. dakikalarda düzenli aralıklarla numuneler alınmış ve bu sayede zamanla gerçekleşen yüzey etkileşimleri değerlendirilmiştir. Karanlık ortamda gerçekleştirilen bu adsorpsiyon çalışmaları, katalizör yüzeyinin kirletici moleküllerle etkileşim kapasitesini değerlendirmeye olanak sağlamış; böylece yüzey özelliklerinin fotokatalitik performans üzerindeki etkileri daha net bir şekilde ortaya konmuştur. Bu yaklaşım sayesinde, ışık etkisinden bağımsız olarak yüzey özelliklerinin sistem üzerindeki etkisi analiz edilmiştir.

Farklı MCO oranları içeren kompozit katalizörler kullanılarak, farklı MCO oranları içeren kompozit katalizörlerin fotokatalitik performans etkisi incelenmiştir. Fotokatalitik bozunma deneyleri öncesi; hazırlanan çözeltiler 30 dakika boyunca karanlık ortamda adsorpsiyon desorpsiyon dengesini sağlamak için bekletilmiş ve süre sonunda fotokataliz tepkimesi başlatılmıştır. Reaksiyon süresince süspansiyondan 4 mL numuneler alınarak şırınga filtre ile süzülüş ve Tetrasiklin konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometresi (PG Instruments T80+ UV/Vis) kullanılarak 360 nm’de analiz edilmiştir.

Deneylerin üçüncü aşamasında optimum MCO oranına sahip kompozit katalizör belirlenerek ortam parametrelerinin (katalizör dozu, çözelti pH’ı, reaktif oksijen türlerinin etkisi, farklı su ortamlarının etkisi) katalitik aktiviteye etkileri incelenmiştir.

Son aşamada katalizörlerin dayanımı ve kararlılığını ölçmek amacıyla tekrar kullanım/döngü çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Birinci kullanım sonunda katalizörler şırınga filtre ile süzülüp yıkanarak taze Tetrasiklin çözeltisi ile yeniden karıştırılmıştır ve bu şekilde döngüler devam ettirilmiştir.

5.2.4 Langmuir-hinshelwood kinetik modelinin uygulanması

Fotokatalitik bozunma reaksiyonunun kinetik davranışını değerlendirmek amacıyla, Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetik modeli uygulanmıştır. Bu model, heterojen fotokatalitik süreçlerde organik kirleticilerin yüzeye adsorpsiyonu ve yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlar üzerine temellenmektedir.

Genel olarak, düşük konsantrasyonlarda L-H modeli şu şekilde sadeleştirilebilir:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = k_{app} \cdot t$$

5.1

Burada:

- C_0 : başlangıç konsantrasyonu (mg/L),
- C_t : t anındaki konsantrasyon (mg/L),
- k_{app} : görünen hız sabiti (min^{-1}),
- t: zaman (dakika)

Deneysel veriler bu denklem doğrultusunda değerlendirilmiş ve $\ln(C_0/C_t)$ değerleri zamana karşı çizdirilerek doğrusal bir ilişki elde edilmiştir. Elde edilen doğrusal grafik, modelin sistemde geçerli olduğunu göstermektedir.



6. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

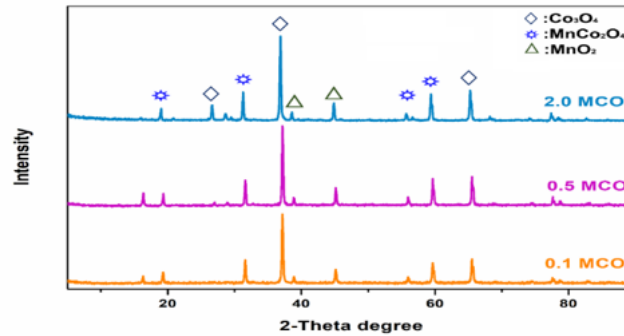
6.1 Karakterizasyon

Mangan oksit (MnO_2) ile kobalt oksit (Co_3O_4), bilyalı değirmende mekanik alaşımlama yöntemiyle bir araya getirilip kompozit haline getirildi. Bu işlem, yüksek enerjili çarpışmalar sayesinde malzemelerin atomik seviyede karışmasını sağlıyor ve yeni kristal fazların oluşmasına olanak tanıyor. Elde edilen örneklerin yapısı, Şekil 6.1'de gösterilen XRD grafiklerinde detaylıca incelendi.

Deneyler kapsamında, Co_3O_4 matrisine %5, %10 ve %20 oranlarında MnO_2 eklendi. XRD sonuçlarına baktığımızda, her üç kompozitte de Co_3O_4 ana faz olarak kendini net şekilde gösterdi. Yani mekanik alaşımlama sırasında kobalt açısından zengin bölgelerde Co_3O_4 fazı baskın kalmış. Bununla beraber, $MnCO_2O_4$ adında yeni bir karma oksit fazının da oluştuğu belirlendi. Ancak düşük şiddette bazı pikler MnO_2 'nin az miktarda hâlâ yapıda bulunduğunu gösterdi; yani alaşımlama tam olarak tamamlanmamış olabilir.

Özellikle, tüm örneklerde benzer XRD desenleri gözlenirken, en yüksek pik şiddetleri %5 MnO_2 içeren 0.5MCO örneğinde ortaya çıktı. Bu, bu orandaki kompozitin kristal yapısının daha düzenli ve fazların daha iyi gelişmiş olduğunu gösteriyor. Ayrıca, bu homojenlik ve kristalinlik fotokatalitik performans için de büyük avantaj demek. Çünkü fazla MnO_2 eklenmesi kristal yapıyı bozabilir, ama düşük oranlar tam tersine destek oluyor.

Sonuç olarak, yapısal analizler ve XRD verileri 0.5MCO kompozitini diğerlerinden ayırdı ve bu örnek fotokatalitik deneylerde kullanılmak üzere seçildi. Bu sayede hem yapısal hem de fonksiyonel açıdan en uygun materyal elde edilmiş oldu.



Şekil 6. 1 MCO Örneklerinin XRD Desenleri

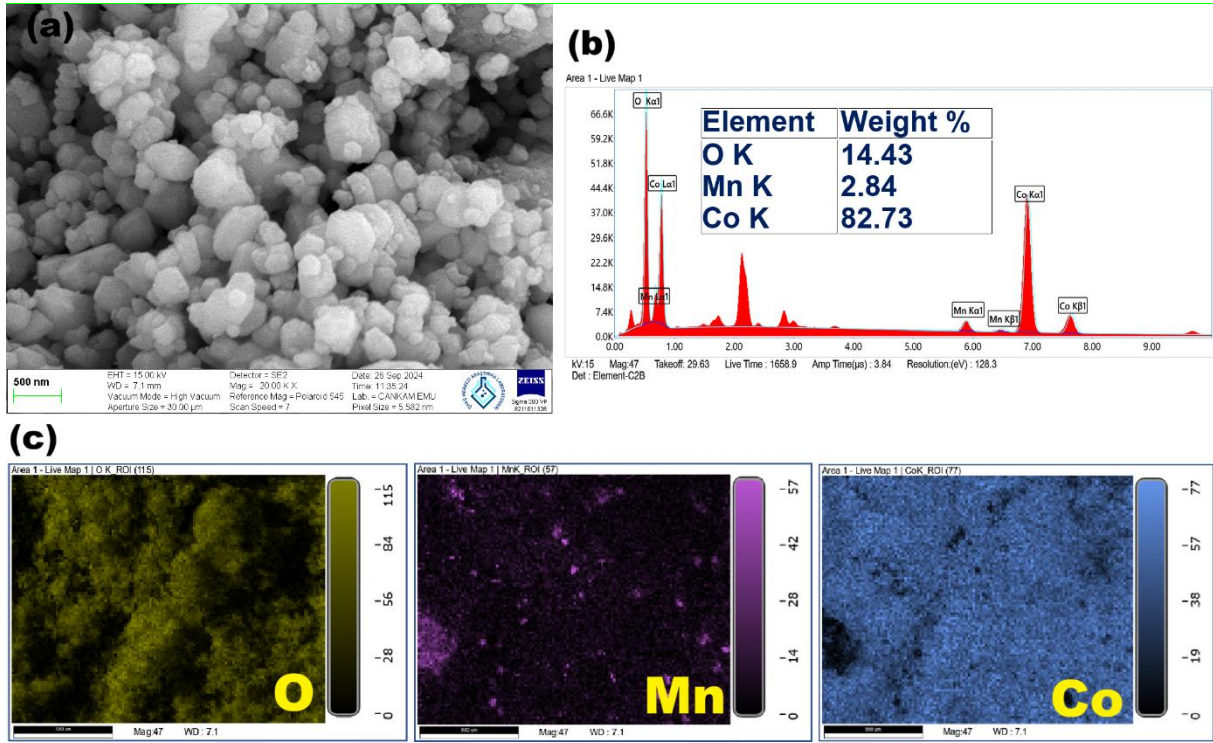
Fotokatalitik giderim çalışmalarında, farklı MCO kompozit örnekleri test edilmiştir ve en yüksek performans %5 mangan oksit içeren 0.5MCO örneğinde gözlemlenmiştir. Bu nedenle, fotokatalitik etkinlik açısından en verimli olan bu örnek detaylı karakterizasyon

çalışmalarına tabi tutulmuştur. Bu sayede, malzemenin yapısal özellikleri ve morfolojisi ayrıntılı olarak incelenerek, fotokatalitik süreçlerdeki üstün performansının nedenleri araştırılmıştır.

Seçilen 0.5MCO örneği üzerinde gerçekleştirilen Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri, malzemenin yüzey morfolojisini ortaya koymuştur. Şekil 6.2’de görüldüğü gibi, örneğin ana matrisi kobalt oksit (Co_3O_4) yapısından oluşmakta olup, üzerine MnCo_2O_4 kompozit fazı homojen şekilde yapışmıştır. Bu iki bileşenin birleşimi, kompozitin kimyasal ve fiziksel özelliklerini zenginleştirerek, fotokatalitik aktivitenin artmasına katkı sağlamaktadır.

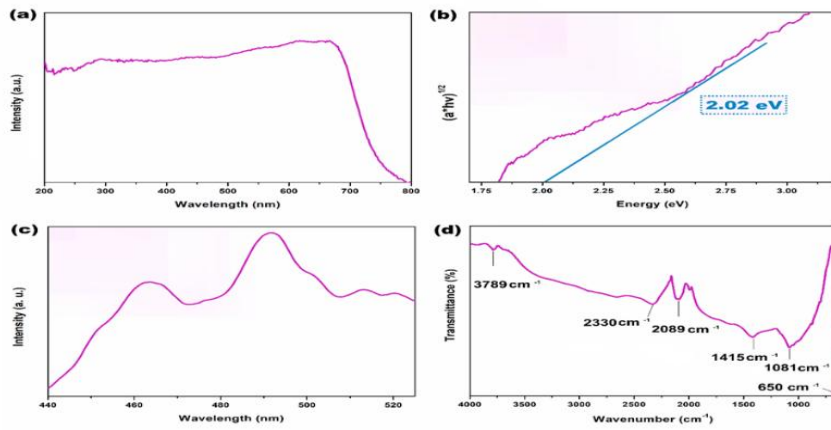
Mekanik alaşımlama işlemi bilyalı değirmende uygulanmış ve bu süreç sonunda ortalama tane büyüklüğü yaklaşık 200 nanometre civarında tespit edilmiştir. Bu nano boyuttaki taneler, yüksek yüzey alanı sağlayarak aktif yüzeylerin artmasına imkân vermektedir. Ayrıca, SEM görüntüleri kompozitin gözenekli ve düzensiz bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir ki bu özellikler, kirleticilerin yüzeye tutunmasını ve fotokatalitik reaksiyonların gerçekleşmesini kolaylaştırmaktadır.

Sonuç olarak, bu gözenekli yapı ve nano boyutlu taneler sayesinde 0.5MCO kompoziti, sudaki kirleticilerin yüzeye etkin biçimde bağlanmasını sağlamakta ve fotokatalitik bozunma işlemini desteklemektedir. Böylece, malzemenin hem yapısal hem de yüzey özellikleri, fotokatalitik uygulamalarda yüksek performans için uygun ortamı oluşturmaktadır.



Şekil 6.2 (a) 0.5MCO örneğine ait SEM mikrografı, (b) EDS spektrumu ve (c) EDX haritalaması.

MnO₂ ve Co₃O₄ bileşenlerinin elementel yapısı ve aralarındaki kimyasal etkileşimleri daha iyi anlamak için X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizleri yapılmıştır. Bu analizler, malzemenin yüzey kimyasını ve oksidasyon durumlarını belirlemede oldukça önemli bilgiler sunar. Şekil 6.3'te sunulan XPS spektrumları, bileşenlerin elektronik yapılarına dair detaylı veriler sağlamaktadır.



Şekil 6.3 (a) 0.5MCO fotokatalizörünün UV-DRS spektrumu (b) 0.5MCO'nun dolaylı enerji bant aralığı (c) 0.5MCO'nun fotoluminesans (PL) spektrumu (d) 0.5MCO'nun Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektrumu.

Öncelikle, Şekil 6.3 (b)'de Co 2p bölgesine ait spektrum yer almaktadır. Burada iki belirgin pik gözlemlenmiştir; biri Co 2p_{1/2} için 779,5 eV, diğeri ise Co 2p_{3/2} için 780,0 eV'da konumlanmıştır. Bu pikler, kobaltın farklı oksidasyon durumlarını temsil eden bağlanma enerjileriyle ilişkilidir. Daha spesifik olarak, 779,8 eV ve 795,5 eV değerleri Co²⁺ iyonlarının varlığını işaret ederken, 780,2 eV ve 795,3 eV'da görülen bağlanma enerjileri Co³⁺ iyonlarının spektral imzası olarak tanımlanmıştır. Bu farklı oksidasyon durumlarının bir arada bulunması, Co₃O₄'ün karma yapısını ve kompleks oksit yapısını yansıtmaktadır.

Devamında, Şekil 6.3 (c)'de Mn 2p spektrumu gösterilmektedir. Burada üç farklı bağlanma enerjisi tespit edilmiştir: 640,0 eV, 641,9 eV ve 642,2 eV. Bu değerler sırasıyla Mn²⁺, Mn³⁺ ve Mn⁴⁺ oksidasyon durumlarını temsil etmektedir. MnO₂ ve MnCO₂O₄ bileşenlerindeki mangan iyonlarının çeşitli oksidasyon seviyelerinde bulunması, malzemenin fotokatalitik özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir. Farklı oksidasyon durumları, malzemenin elektron transfer kapasitesini ve yüzey reaksiyonlarındaki aktivitesini artırabilir.

Son olarak, Şekil 6.3 (d)'de O 1s bölgesine ait spektrum incelenmiştir. Bu spektrumda üç ana oksijen bağlanma enerjisi seviyesi gözlemlenmiştir. İlk pik, 529,4 eV'da yer alan ve kafes oksijeni (lattice oxygen) olarak tanımlanan oksijen türünü temsil eder. Bu oksijen, kristal kafes yapısının ayrılmaz bir parçasıdır ve malzemenin yapısal bütünlüğünü sağlar. İkinci pik, 530,0 eV'da kimyasal olarak adsorbe olmuş oksijeni göstermektedir; bu oksijen türü, yüzeydeki reaksiyonlarda aktif rol oynar ve fotokatalitik süreçlerde elektron veya delik tutucu görevi görebilir. Üçüncü pik ise 531,6 eV'da yüzeydeki su moleküllerine işaret eder. Bu su molekülleri, yüzeyin hidrofilik karakterini ve katalitik reaksiyonların gerçekleştiği ortamı etkileyebilir. Bu bağlamda, yüzeydeki su ve adsorbe oksijen türlerinin varlığı, malzemenin çevresel uygulamalarda su ortamında etkinliğini artırmaktadır [59].

Özetle, XPS analizleri MnO₂ ve Co₃O₄ kompozitinin karmaşık oksidasyon durumları ve çeşitli oksijen türlerini içeren zengin bir yüzey kimyası sergilediğini göstermektedir. Bu özellikler, kompozitin fotokatalitik aktivitelerini artırarak çevresel kirleticilerin ayrışmasında etkili olmasını sağlamaktadır.

6.2 Fotokatalitik Aktivite

Tetrasiklin (TC) molekülünün adsorpsiyon davranışını incelemek ve farklı MCO kompozitlerinin yüzey özelliklerini değerlendirmek amacıyla karanlık adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde, 0.1MCO, 0.5MCO ve 2.0MCO olarak isimlendirilen farklı mangan oksit oranlarına sahip kompozitler kullanılmıştır. Adsorpsiyon süreci, fotokatalitik reaksiyonların başlangıcında kirleticinin yüzeye bağlanması açısından kritik bir rol oynamaktadır.

Deney sonuçları Şekil 6.4 (a)'da gösterildiği üzere, 0.1MCO kompoziti %91 gibi oldukça yüksek bir adsorpsiyon verimliliği sergilemiştir. Bu, tetrasiklin moleküllerinin katalizör yüzeyine güçlü bir şekilde bağlandığını göstermektedir. Buna karşılık, 0.5MCO ve 2.0MCO kompozitlerinin adsorpsiyon verimlilikleri sırasıyla %39 ve %52 ile daha düşük seviyelerde kalmıştır. Bu fark, kompozitlerin yüzey morfolojisi, porozitesi ve fonksiyonel grup dağılımındaki farklılıklara bağlı olarak açıklanabilir.

Adsorpsiyon kapasitesi olarak ise 0.1MCO için 17 mg/g, 0.5MCO için 7 mg/g ve 2.0MCO için 10 mg/g değerleri bulunmuştur. Bu sonuçlar, 0.1MCO'nun hem daha geniş yüzey alanına hem de yüzeyde bulunan oksijen fonksiyonel gruplarına sahip olduğunu, bu sayede tetrasiklinin yüzeyde daha etkin tutunduğunu ortaya koymaktadır.

Katalizör yüzeyindeki oksijen fonksiyonel gruplarının varlığı, tetrasiklin molekülleri ile katalizör arasındaki elektrostatik etkileşimlerin oluşmasını sağlar. Bu elektrostatik bağlar, moleküllerin yüzeyde daha uzun süre kalmasını ve fotokatalitik reaksiyonlar için daha fazla aktif alan oluşturulmasını mümkün kılar. Böylece, adsorpsiyon aşaması fotokatalitik bozunmanın hızını ve verimliliğini doğrudan etkiler.

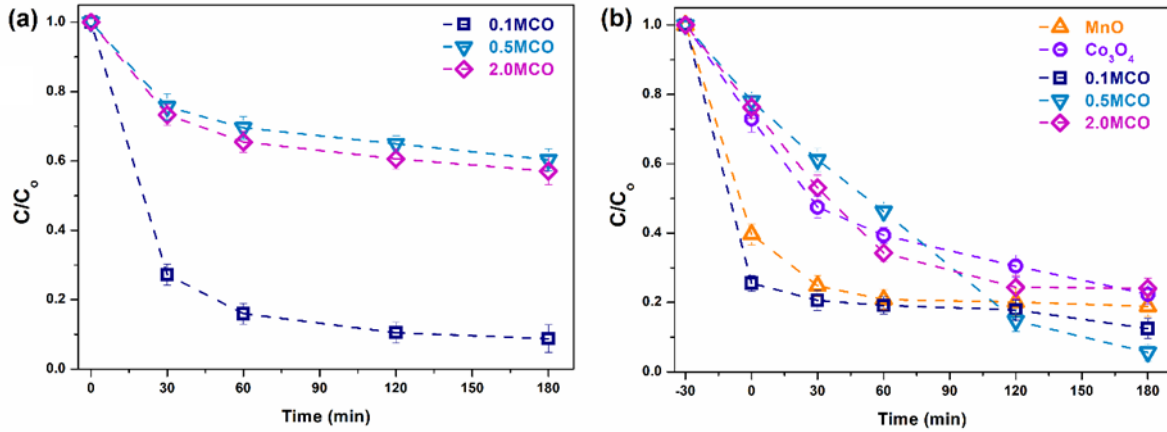
Özetle, karanlık adsorpsiyon deneyleri, fotokatalitik süreçlerde kompozitlerin etkinliğini belirleyen temel faktörlerden birinin adsorpsiyon kapasitesi olduğunu göstermiştir. Özellikle 0.1MCO kompozitinin üstün adsorpsiyon yeteneği, tetrasiklinin yüzeyde yoğun şekilde birikmesini sağlayarak, bozunma reaksiyonlarının etkinliğini artırmaktadır. Bu da su arıtımında kullanılacak fotokatalizör tasarımında yüzey özelliklerinin optimize edilmesinin önemini vurgulamaktadır.

Ayrıca, katalizör yüzeyindeki oksijen fonksiyonel gruplar pozitif yüklü olabilir veya katalizör yüzeyi ile tetrasiklin (TC) molekülü arasında hidrojen bağları oluşturabilir. Bu etkileşimler, adsorpsiyon ve fotokatalitik reaksiyonların TC'nin ayrışmasında sinerjik bir etki göstermesine olanak tanır. Görünür ışık altında gerçekleştirilen fotokatalitik reaksiyon sonuçları Şekil 6.4 (b)'de sunulmuştur.

Ham MnO ve Co₃O₄'ün görünür ışık altında fotokatalitik aktiviteleri, 180 dakika sonunda sırasıyla %81 ve %77 olarak ölçülmüştür. MnO oranının artırılması, kompozit yüzeyindeki aktif bölgelerin artmasına bağlı olarak fotokatalitik aktiviteyi yükseltmiştir; 0.1MCO örneğinde %87, 0.5MCO örneğinde ise %94 değerine ulaşılmıştır. Yüzeydeki aktif bölgelerin artışı, elektron ve delik çiftlerinin rekombinasyonunu engelleyerek fotokatalitik reaksiyonların etkinliğini artırmıştır.

Buna karşın, MnO oranının daha da artırıldığı 2.0MCO kompozitinde, katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin aşırı MnO nedeniyle engellenmesi sonucunda fotokatalitik aktivite 180 dakika sonunda %75'e düşmüştür. Bu durum, aşırı MnO miktarının katalizör yüzeyinde aktif bölgelerin etkinliğini olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir.

Öte yandan, karanlık adsorpsiyon deneyleri, adsorpsiyonun TC'nin fotokatalitik ayrışması üzerinde sınırlı bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu da fotokatalitik bozunma sürecinde yüzey reaksiyonlarının, adsorpsiyondan daha belirleyici olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.4 (a) Karanlık adsorpsiyon ve (b) görünür ışık altında katalizörlerin sonuçları

6.3. Katalizör Dozajının Etkisi

Katalizör dozajının fotokatalitik reaksiyonlardaki etkisini daha iyi anlamak amacıyla, 0.5MCO kompozitinden farklı miktarlarda (5 mg, 10 mg, 15 mg ve 20 mg) örnekler kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu dozaj aralığı, reaksiyon yüzey alanının ve aktif bölgelerin değişimine bağlı olarak tetrasiklin (TC) bozunma verimliliğinde nasıl bir değişiklik olduğunu ortaya koymak için seçilmiştir. Katalizör miktarının artması, fotokatalitik sistemde daha fazla aktif bölge oluşturmakta ve böylece kirleticinin yüzeyde tutunması ve reaksiyona girmesi için daha uygun ortam sağlamaktadır.

Şekil 6.5 (a)'da gösterildiği üzere, katalizör dozajının artırılması TC bozunmasında belirgin bir artışa yol açmıştır. 5 mg katalizör kullanıldığında bozunma oranı nispeten düşük kalırken, dozaj 10 mg ve üzerine çıktıkça fotokatalitik etkinlik kayda değer şekilde artmıştır. Bu artış, elektron ve delik çiftlerinin yüzeyde daha etkin ayrışmasını destekleyen daha geniş bir aktif alanın varlığına bağlanabilir. Böylece, reaktif oksijen türlerinin oluşumu hızlanmakta ve TC moleküllerinin parçalanması daha verimli bir şekilde gerçekleşmektedir. Ancak, katalizör miktarının çok yüksek dozlara çıkarılması, örneğin 20 mg seviyesine ulaşıldığında, aşırı yüklemenin ışık penetrasyonunu engelleyerek fotokatalitik etkinliği

azaltılabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Fazla katalizör partikülleri, ışık katalizör yüzeyine ulaşmasını sınırlayabilir ve partiküller arası gölgelenmeye neden olabilir. Bu nedenle, fotokatalitik süreçlerde en uygun katalizör dozajının belirlenmesi hem reaksiyon verimliliği hem de ekonomik açıdan kritik bir faktördür. Çalışma sonuçları, 0.5MCO için optimal dozajın 15 mg civarında olduğunu işaret etmektedir.

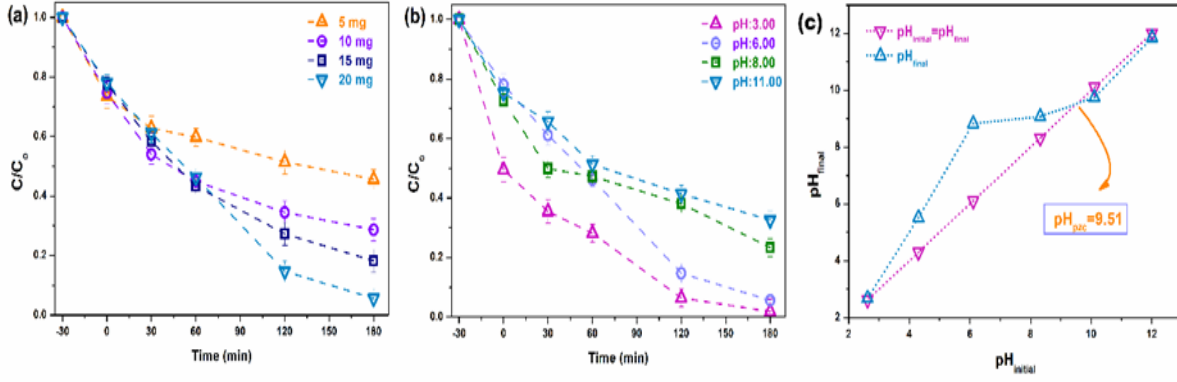
5 mg 0.5MCO katalizör kullanıldığında, fotokatalitik aktivite %54 seviyesinde gerçekleşmiştir. Bu dozajdaki katalizör miktarının sınırlı olması, yüzey alanının ve dolayısıyla aktif reaksiyon bölgelerinin kısıtlı olmasına neden olmuştur. Bu durum, tetrasiklin (TC) moleküllerinin etkin bir şekilde adsorpsiyonunu ve bozunmasını sınırlandırmıştır. Sonuç olarak, düşük katalizör miktarlarında fotokatalitik reaksiyon hızı ve verimlilik nispeten düşük kalmaktadır.

Katalizör miktarı 10 mg'a çıkarıldığında, TC bozunma oranı %71'e yükselmiştir. Bu artış, yüzey alanındaki büyümenin yanı sıra katalizör partiküllerinin daha homojen dağılması ve ışığın daha etkin şekilde absorbe edilmesi ile ilişkilidir. Artan aktif bölge sayısı, valans bandından iletim bandına geçen elektronların sayısını artırarak serbest radikal oluşumunu hızlandırmakta ve böylece fotokatalitik aktiviteyi artırmaktadır.

15 mg dozajda katalizör kullanımı, TC'nin %81 oranında parçalanmasını sağlamıştır. Bu seviyede, yüzey alanındaki artışın etkisi daha belirgin hale gelmiş, daha fazla aktif bölge ışıkla etkileşime girerek reaksiyonu hızlandırmıştır. Elektronların iletim bandına geçişi ve deliklerin ayrışması iyileşmiş, böylece rekombinasyon olasılığı azalmış ve fotokatalitik performans artmıştır.

En yüksek katalizör miktarı olan 20 mg kullanıldığında ise, TC bozunma verimliliği %95'e ulaşmıştır. Bu durum, katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin maksimum seviyede kullanıldığını ve görünür ışık absorpsiyonunun en üst düzeye çıktığını göstermektedir. Artan elektron yoğunluğu, valans bandından iletim bandına geçişle serbest radikal oluşumunu destekleyerek fotokatalitik reaksiyonun etkinliğini artırmıştır.

Ancak, katalizör dozajının artırılması her zaman olumlu sonuçlar doğurmayabilir. Çok yüksek dozajlarda, katalizör partiküllerinin birbirini gölgelemesi ve ışık penetrasyonunun azalması nedeniyle performans düşebilir. Bu nedenle, deneysel sonuçlar 0.5MCO için optimum katalizör dozajının 15-20 mg aralığında olduğunu ve bu dozajların yüksek fotokatalitik aktivite sağladığını ortaya koymaktadır.



Şekil 6.5 (a) Katalizör dozajının etkisi, (b) çözelti pH'sının etkisi ve (c) 0.5MCO'nun pH_{Hzc} grafiği.

6.4 pH Etkisinin İncelenmesi

Şekil 6.5(b)'de, 0.5MCO katalizörü kullanılarak farklı pH değerlerinde hazırlanan tetrasiklin (TC) çözeltisinin fotodegradasyon performansı gösterilmektedir. Deneyler sonucunda, 180 dakika sonunda TC'nin %98'i pH 3.00'te, %95'i pH 6.00'da, %76'sı pH 8.00'de ve %67'si pH 11.00'de giderilmiştir. Bu sonuçlar, çözeltinin pH değerinin TC'nin fotokatalitik bozunmasında belirleyici bir rol oynadığını açıkça ortaya koymaktadır.

TC molekülünün çözeltideki iyonik formu, pH değerine bağlı olarak değişmektedir ve izoelektrik noktası yaklaşık pH 5.3 olarak belirlenmiştir. Asidik ortamda (pH < 3.3) TC protonlanmış ve pozitif yüklü formda bulunurken, nötr pH civarında (yaklaşık pH 6.00) protonlanmış ve nötr moleküller bir arada var olabilir. Bazik koşullarda (pH > 8.00) ise TC, deprotonlanmış yani negatif yüklü formda baskın hale gelmektedir [60].

Bu iyonik form değişimi, katalizör yüzeyi ile TC arasındaki elektrostatik etkileşimleri etkileyerek adsorpsiyon ve fotodegradasyon mekanizmasını yönlendirir. Asidik ortamdaki pozitif yüklü TC molekülleri, negatif yüklü katalizör yüzeyi ile kuvvetli elektrostatik çekim oluşturarak daha etkin adsorpsiyon sağlar ve böylece bozunma verimi artar. Buna karşılık, bazik ortamda negatif yüklü TC molekülleri ile negatif yüklü katalizör yüzeyi arasında oluşan elektrostatik itme, bozunma etkinliğinin azalmasına neden olur.

Ayrıca, pH'ın bozunma performansı üzerindeki etkisi, katalizör yüzeyindeki aktif türlerin oluşumunu ve radikal reaksiyonlarını da dolaylı olarak etkiler. Optimal pH aralığında, hidroksil radikalleri ve diğer aktif oksijen türlerinin üretimi artarken, aşırı asidik veya bazik koşullarda bu reaksiyonlar baskılanabilir. Bu nedenle, pH kontrolü fotokatalitik reaksiyonların etkinliğini artırmak için kritik öneme sahiptir.

Sonuç olarak, bu çalışma 0.5MCO katalizörü ile TC çözeltisinin fotodegradasyonunda asidik ve nötr pH koşullarının daha uygun olduğunu ve yüksek bozunma oranları sağladığını göstermektedir. Bu bulgular, pH'nın fotokatalitik süreçlerdeki rolünü ve kirletici iyonik formunun önemini ortaya koyarak uygulamalı çalışmalara ışık tutmaktadır [60].

Çözelti pH'sındaki değişiklikler, tetrasiklin (TC) moleküllerinin iyonik formunu ve fotokatalizör yüzeyinin yük durumunu etkileyerek fotodegradasyon sürecinin verimliliğini doğrudan değiştirmektedir. Özellikle asidik ortamlarda, örneğin pH 3.00 seviyesinde, TC molekülü protonlanarak pozitif yüke sahip olur. Bu pozitif yük, negatif yüklü fotokatalizör yüzeyi ile güçlü elektrostatik çekim oluşturarak, TC'nin katalizör yüzeyine etkin adsorpsiyonunu sağlar ve fotodegradasyon etkinliğini artırır.

pH 6.00 civarında, TC molekülü hem protonlanmış hem de nötr formların bir karışımı olarak bulunur. Bu pH aralığında, fotokatalizör yüzeyi ile TC arasındaki elektrostatik etkileşimler dengelenir ve bu da yüksek bir TC giderim oranı sağlar. Bu denge sayesinde, hem asidik hem de nötr formdaki TC molekülleri katalizör yüzeyine yeterince bağlanabilir ve fotodegradasyon reaksiyonları verimli şekilde ilerler [61].

Ancak pH 8.00 ve 11.00 gibi daha bazik ortam koşullarında, TC molekülü deprotonlanarak negatif yüke bürünür. Bu durumda, hem TC molekülleri hem de fotokatalizör yüzeyi negatif yüklü olur. Negatif-negatif yüklerin birbirini itmesi sonucunda, katalizör ve TC arasındaki elektrostatik itici kuvvetler artar. Bu durum, TC moleküllerinin katalizör yüzeyine adsorpsiyonunu zorlaştırır ve böylece fotodegradasyon etkinliği azalır.

Fotokatalizör yüzeyinin yük durumunu belirleyen sıfır yük noktası (pHpzc) önemli bir parametredir. Şekil 6.5 (c)'de gösterildiği üzere, 0.5MCO kompozitinin pHpzc değeri yaklaşık 9.51 olarak belirlenmiştir. Bu değer altında, katalizör yüzeyi kısmen pozitif ya da nötr olabilirken, pHpzc'nin üzerinde yüzey negatif yüke bürünür. Dolayısıyla, pH 9.51'in üzerinde fotokatalizör yüzeyi ile TC molekülleri arasındaki itici kuvvetler belirgin şekilde artar.

Bu yüksek pH değerlerinde, negatif yüklerin etkisiyle katalizör ve TC molekülleri arasındaki fizikokimyasal etkileşimler zayıflar. Bu zayıflama, sadece elektrostatik itme ile sınırlı kalmaz; aynı zamanda aktif yüzey alanının etkin kullanımını da azaltarak katalizörün fotokatalitik performansını düşürür. Bu durum, katalizörün etkinliğini doğrudan olumsuz etkileyerek TC giderim oranlarında düşüşe yol açar.

Ek olarak, pH'nın fotokatalitik reaksiyonlarda radikal türlerin oluşumu ve kararlılığı üzerindeki etkisi de göz önünde bulundurulmalıdır. Asidik ortamlarda hidroksil radikalleri

ve diğ er reaktif oksijen türlerinin oluş umu artarken, bazık ortamlarda bu türlerin oluş umu ve etkinliğ i azalabilir. Bu durum, fotodegradasyon reaksiyonlarının kinetiğ ini ve verimliliğ ini dolaylı olarak etkiler.

Bu bağ lamda, fotokatalitik uygulamalarda pH'nın dikkatle kontrol edilmesi gerekmektedir. Optimal pH aralı đında, elektrostatik çekim ve radikal oluş umu desteklenerek adsorpsiyon ve bozunma süreçleri maksimum verimde gerçekleştirilir. Uygun pH şartlarının sağ lanması, özellikle su arıtımı ve kirletici giderimi gibi uygulamalarda, katalizörün etkinliğ ini artırmak için kritik bir parametredir.

Sonuç olarak, bu çalış mada 0.5MCO katalizörü kullanılarak yapılan deneylerde, TC'nin asidik ve nötr pH değerlerinde yüksek giderim sağ landığ ı, bazık pH koş ullarında ise elektrostatik itme nedeniyle performansın dü ştüğ ü gözlemlenmiştir. Bu bulgular, pH'nın fotokatalitik süreçlerdeki etkisini detaylı şekilde ortaya koymakta ve fotokatalizör tasarımı ile uygulamalarında pH kontrolünün önemini vurgulamaktadır [61].

6.5 Reaktif Oksijen Türlerinin (ROS) Etkisi

Fotokatalitik süreçlerde reaktif oksijen türleri (ROS) kirleticilerin ayrış masında kritik öneme sahiptir. Tetrasiklin (TC) gibi organik moleküllerin bozunması sırasında farklı radikallerin etkisi değ iş kenlik gösterir. Bu radikaller, fotokatalizörün yüzeyinde ışık enerjisiyle tetiklenen elektronlar ve deliklerin etkileş iminden ortaya çıkar. TC ayrış masında hangi radikal türlerinin baskın olduğ unu belirlemek için radikal tuzaklayıcı ajanlar kullanılır. Bu çalış mada, pozitif deliklerin (h^+) tuzaklayıcısı olarak EDTA, süperoksit radikallerinin ($\bullet O_2^-$) sö nümlendiricisi olarak BQ ve hidroksil radikallerinin ($\bullet OH$) bastırılması için IPA tercih edilmiştir. Her biri farklı reaktif türlerin etkisini izole etmek için seçilmiş özel kimyasallardır. Bu ajanlar, reaksiyon ortamına eklendiğ inde spesifik radikalleri etkisiz hale getirerek fotokatalitik aktivitedeki değ iş iklikler gözlemlenir. Böylece, hangi radikal türünün TC bozunmasında daha etkin olduğ u anlaş ılır. Deneysel veriler, fotokatalizör etkinliğ ini belirlemede radikal türlerinin rolünü ortaya koyar. Sonuç lar, proses optimizasyonu için temel mekanizmanın anlaş ılmasını sağ lar. Bu yaklaş ım, katalizör tasarımı ve proses geliştirme için kritik önemdedir. Radikal tuzaklayıcı deneyleri, fotokatalitik reaksiyonun ayrıntılarını anlamak için yaygın kullanılan bir yöntemdir. Çalış mada kullanılan ajanların konsantrasyonları da titizlikle belirlenmiştir. EDTA ve IPA için 1 mM, BQ için ise 0.1 mM konsantrasyonları tercih edilmiştir. Bu konsantrasyonlar, radikallerle etkili bir şekilde reaksiyona girmek için optimize edilmiştir. Kullanılan yöntemler literatürde yaygın kabul görmüş protokollere dayanmaktadır. Bu sayede deney sonuç larının güvenilirliğ i ve tekrarlanabilirliğ i sağ lanmıştır. Fotokatalitik bozunma sırasında radikal sö nümleme

etkinliği, malzemenin aktif bölgelerinin işleyişini yansıtır. Aktif radikal türlerinin tanımlanması, fotokatalizör performansını artırmak için kritik ipuçları verir.

DeneySEL sonuçlar, benzoquinonun (BQ) TC ayrışmasını önemli ölçüde engellediğini göstermiştir. BQ'nun eklenmesiyle fotokatalitik aktivite sadece %32 seviyesine düşmüştür. Bu belirgin azalma, süperoksit radikallerinin ($\bullet\text{O}_2^-$) TC bozunmasında başlıca reaktif türlerden biri olduğunu kanıtlamaktadır. BQ, süperoksit radikallerini etkisiz hale getirerek elektron transferini engeller. Böylece, TC moleküllerinin oksidasyonu için gerekli süperoksit konsantrasyonu azalır. Süperoksit radikalleri, fotokatalizör yüzeyinde elektronları kabul ederek oksidatif süreçleri tetikler. Bu radikallerin bastırılması, reaksiyon verimliliğinde dramatik düşüşe neden olur. Sonuç olarak, BQ'nun etkisi fotokatalitik mekanizmanın süperoksit radikallerine büyük ölçüde bağlı olduğunu gösterir. Ayrıca, BQ'nun elektron yakalayıcı olarak işlevi, reaksiyon zincirini koparır. TC molekülleri, elektron kaybı yoluyla parçalanır; bu süreç süperoksit radikallerine bağlıdır. Süperoksit radikallerinin etkinliği, katalizör yüzeyindeki elektronların hareketliliğiyle doğrudan ilişkilidir. Bu yüzden, fotokatalizörlerin yüzey özellikleri süperoksit üretimini ve etkisini belirler. BQ deneyleri, katalizör tasarımında süperoksit radikallerini artırmaya yönelik stratejiler geliştirmek için yol göstericidir. Ayrıca, BQ'nun yüksek seçiciliği deneySEL sonuçların güvenilirliğini artırır. Fotokataliz performansının yükseltilmesi için süperoksit radikallerinin üretim hızının artırılması hedeflenebilir. Süperoksit bastırılması, reaksiyonun önemli bir engelleyicisi olarak ortaya çıkmıştır. Bu da fotokatalitik sürecin hassasiyetini ve radikal dengesini ortaya koyar. BQ deneyleri, fotokatalitik mekanizmanın ayrıntılı analizinde anahtar rol oynar.

EDTA'nın eklenmesi ile TC ayrışma verimi %63'e gerilemiştir. EDTA, pozitif deliklerin (h^+) aktif bölgelerini sönümleyerek elektron-delik rekombinasyonunu etkiler. Pozitif delikler, hidroksil gruplarını oksitleyerek TC moleküllerinin yapısını bozar. Bu oksidatif süreç, fotokatalitik bozunmanın temel adımlarındandır. EDTA ile sönümlenme, h^+ deliklerinin TC ayrışmasındaki önemini ortaya koyar. Pozitif deliklerin etkisi, fotokatalizör yüzeyinde elektronların ayrışmasını destekler. Rekombinasyonun engellenmesi, elektron ve delik çiftlerinin daha uzun süre aktif kalmasını sağlar. Bu durum, ROS üretiminin artmasına katkıda bulunur. EDTA'nın radikal sönümlenme etkinliği, fotokatalitik reaksiyonların kinetiğini etkiler. Deliklerin oksitleyici gücü, katalizör aktivitesinin yüksek olmasında belirleyicidir. EDTA deneyleri, fotokataliz mekanizmasında deliklerin rolünü netleştirir. Pozitif delikler, organik kirleticilerin parçalanmasında kritik oksidatif ajanlardır. Bu türlerin aktivitesinin korunması, verimli su arıtım prosesleri için şarttır. EDTA'nın etkisi,

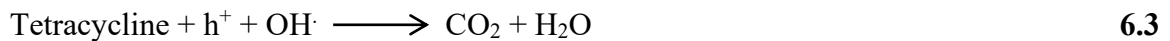
katalizörlerin yüzey kimyasının optimize edilmesi gerekliliğini vurgular. Ayrıca, bu bulgular katalizör modifikasyonunda delik üretimini artırmaya yönelik çalışmaların önemini gösterir. Deliklerin etkisi, diğer ROS türleriyle birlikte fotokatalitik reaksiyonun hızını belirler. EDTA deneyleri, fotokatalitik sistemlerin daha iyi anlaşılmasını sağlar.

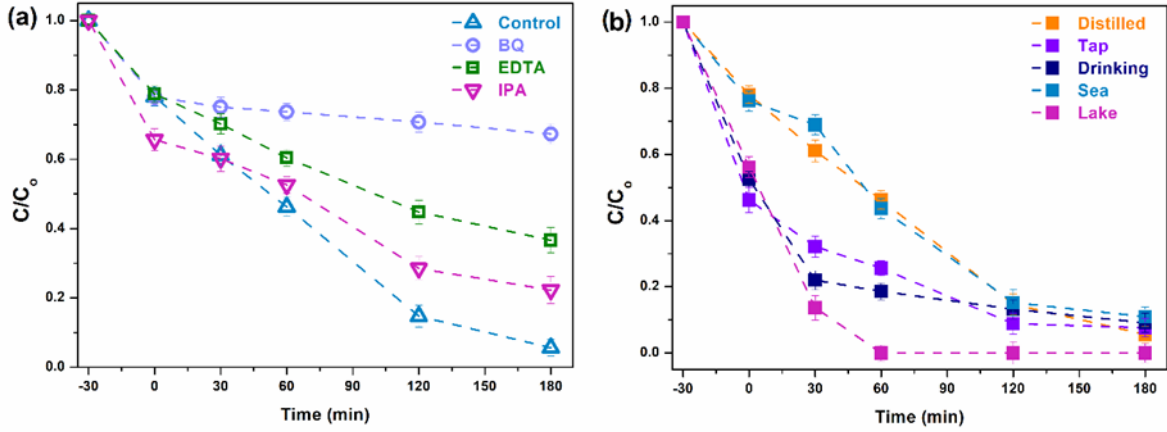
İzopropil alkolün (IPA) kullanıldığı deneylerde TC ayrışması %77 oranında gerçekleşmiştir. IPA, hidroksil radikallerini ($\bullet\text{OH}$) bastırmak için kullanılan etkili bir söndürücüdür. Elde edilen sonuçlar, $\bullet\text{OH}$ radikalinin TC ayrışmasında baskın reaktif tür olmadığını göstermektedir. Bu durum, diğer radikallerin daha etkin olduğunu işaret eder. Hidroksil radikalleri genellikle güçlü oksitleyiciler olarak kabul edilse de, bu sistemde sınırlı rol oynamıştır. IPA'nın sınırlı etkisi, fotokatalizör yüzeyindeki diğer reaktif türlerin baskın olduğunu ortaya koyar. Ayrıca, hidroksil radikalının üretim miktarı veya reaksiyon kinetiği bu sonuçla ilişkilendirilebilir. IPA deneyleri, fotokatalitik reaksiyonun mekanizmasında dengeleyici bilgiler sağlar. Hidroksil radikallerinin sınırlı etkisi, katalizör tasarımında bu tür radikallerin artırılmasının gerekli olmadığını gösterir. Bunun yerine, süperoksit ve pozitif deliklerin optimize edilmesi daha etkili olabilir. IPA'nın etkisi, ROS türleri arasındaki sinerjinin anlaşılmasına katkı sağlar. Fotokatalitik prosesin verimliliği, bu tür dengeleyici etkilere bağlıdır. Ayrıca, IPA deneyleri farklı kirletici türlerinde benzer mekanizmaların olup olmadığını araştırmak için model oluşturabilir. Bu bulgu, su arıtımında kullanılan fotokatalizörlerin hedefe yönelik geliştirilmesine olanak tanır. IPA'nın sınırlı inhibisyonu, hidroksil radikalının reaktivitesinin ortam koşullarına bağlı olduğunu düşündürür. Bu da fotokataliz mekanizmasının çevresel faktörlerden etkilendiğini gösterir.

Fotokatalitik reaksiyonlar, ROS türlerinin ortak ve eşzamanlı etkileri ile yüksek verimlilik sağlar. Süperoksit radikalleri, pozitif delikler ve hidroksil radikalleri farklı mekanizmalarla TC moleküllerini parçalar. Bu türlerin birbirini tamamlayan etkisi, bozunma hızını artırır. Tek bir radikal türü yeterince etkin olmadığında, diğer türler destekleyici rol üstlenir. Deney sonuçları, süperoksit radikallerinin ve pozitif deliklerin baskın olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, hidroksil radikalının sınırlı katkısı da dikkate alınmalıdır. Fotokatalizör yüzeyinde ROS türlerinin dengesinin sağlanması, performansı optimize eder. Bu denge, katalizör kompozisyonu ve ortam şartlarıyla yakından ilişkilidir. Ayrıca, reaksiyon ortamındaki pH, sıcaklık ve ışık yoğunluğu ROS üretimini etkiler. ROS üretimini artıran stratejiler, fotokatalitik prosesin endüstriyel uygulamalarını geliştirir. Bu bağlamda, katalizör modifikasyonları ve destek materyalleri kullanımı önem kazanır. Fotokatalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin artırılması ROS üretimini ve stabilitesini olumlu yönde etkiler. Ayrıca, ROS'ların etkin şekilde kullanılması çevre dostu ve enerji verimli su arıtım

yöntemleri sağlar. Bu çalışma, fotokatalitik mekanizmanın derinlemesine anlaşılması için temel oluşturur. ROS türlerinin saptanması, yeni katalizör tasarımlarına yol açabilir. Ayrıca, fotokatalitik bozunma süreçlerinin daha hızlı ve etkili hale getirilmesini sağlar. Bu sayede, çevresel kirleticilerin gideriminde yeni standartlar belirlenebilir.

Çalışmada kullanılan reaktif tür baskılayıcı kimyasallar ve elde edilen sonuçlar, literatürde bildirilen benzer çalışmalarla uyumludur [62]. Özellikle süperoksit radikallerinin ayrışma mekanizmalarındaki etkinliği birçok çalışmada vurgulanmaktadır. EDTA ve IPA'nın etkileri de daha önceki araştırmalarda benzer şekilde gözlemlenmiştir. Bu paralellik, deneysel yaklaşımın güvenilirliğini ve metodolojinin geçerliliğini destekler. Gelecekte, farklı reaktif türlerin ayrıntılı ve niceliksel analizleri üzerine odaklanılması önem taşımaktadır. Ayrıca, katalizörlerin yüzey özelliklerinin modifikasyonu ile bu tür radikallerin üretiminin optimize edilmesi, yüksek verimlilik için kritik olacaktır. Yeni nesil fotokatalizörler, bu reaktif türlerin kontrollü oluşumunu sağlayarak daha etkili kirlilik giderimi sunabilir. Bu da su arıtma teknolojilerinde önemli bir gelişme anlamına gelir. Aynı zamanda gerçek atık su sistemlerinde bu tür reaktif türlerin performansı ve etkileşimi daha detaylı incelenmelidir. Fotokatalizörlerin uzun süreli stabilitesi ve dayanıklılığı da reaktif tür üretimi açısından ele alınmalıdır. Ayrıca farklı kirletici yapılarında bu türlerin rolü ve önemi üzerine kapsamlı çalışmalar gereklidir. Bu perspektifler, sürdürülebilir çevre teknolojilerinin geliştirilmesinde önemli katkılar sağlayacaktır. Sonuçlar akademik literatüre anlamlı katkı yapmanın yanı sıra uygulama alanlarını da genişletmektedir. Bu alanda disiplinlerarası araştırmaların artması, yenilikçi ve etkili çözümler üretmek için gereklidir. Fotokatalitik mekanizmanın daha derinlemesine anlaşılması, çevresel problemler için yeni malzeme tasarımlarının geliştirilmesini teşvik edecektir. Böylece, çevre kirliliği ile mücadelede daha etkin ve sürdürülebilir yaklaşımlar mümkün hale gelecektir.





Şekil 6.6 (a) Reaktif oksijen türlerinin ve (b) su ortamının tetrasiklin (TC) ayrışması üzerindeki etkileri.

6.6 Farklı Su Ortamlarının Etkisi

Farklı su ortamlarının fotokatalitik reaksiyonların verimliliği üzerindeki etkisini anlamak amacıyla, 0.5MCO fotokatalizörünün tetrasiklin (TC) giderme performansı çeşitli su kaynaklarında test edilmiştir. Deneyler damıtılmış su, musluk suyu, içme suyu, Gemlik'ten alınan deniz suyu, İznik Gölü'nden alınan göl suyu ve Orhangazi Nadır'dan alınan dere suyu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her su ortamı, içerdiği iyonlar, çözünmüş organik/inorganik maddeler, iletkenlik ve pH gibi özgün özellikleriyle fotokatalitik süreçleri farklı şekilde etkilemektedir [63].

180 dakika sonunda elde edilen veriler incelendiğinde, damıtılmış suda %95 oranında TC giderimi sağlanmıştır. Bu yüksek verimlilik, damıtılmış suyun iyonik ve organik bileşenlerden arındırılmış yapısına atfedilmektedir. Bu ortamda fotokatalizörün aktif yüzeyleri herhangi bir engelleyici madde tarafından bloke edilmeden TC ile doğrudan etkileşime girebilmiştir [64].

Musluk suyu ve içme suyu gibi günlük yaşamda sıklıkla kullanılan sularda ise sırasıyla %92 ve %91 giderim oranı gözlenmiştir. Bu ortamlarda bulunan düşük seviyedeki iyonlar (örneğin kalsiyum, magnezyum, bikarbonat) ve çözünmüş maddeler, katalizör yüzeyiyle sınırlı bir etkileşime girmekte, fakat fotokatalitik performansı belirgin ölçüde düşürmemektedir [65].

Gemlik'ten alınan deniz suyuyla yapılan deneylerde %89 giderim elde edilmiştir. Deniz suyunun yüksek tuz içeriği (özellikle Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} gibi iyonlar) fotokatalizör yüzeyinde iyonik rekabet oluşturmakta, bu da aktif bölgelerin kısmen kapanmasına neden olabilmektedir [66]. Buna rağmen, %89 gibi yüksek bir verim oranı, 0.5MCO'nun tuzlu ortamlarda dahi etkili olduğunu göstermektedir.

İzmit Gölü'nden alınan göl suyuyla gerçekleştirilen fotokatalitik deneylerde ise yalnızca 60 dakika içerisinde %100 TC giderimi sağlanmıştır. Bu dikkat çekici sonuç, göl suyunda bulunan doğal organik maddelerin (NOM) katalizörle sinerjik etkileşim göstermesiyle açıklanabilir. NOM'ler, katalizör yüzeyine bağlanarak ROS oluşumunu teşvik edebilir ya da ara ürünlerin ortamdaki uzaklaştırılmasına yardımcı olabilir [67].

Orhangazi Nadr'dan alınan dere suyuyla yapılan uygulamalarda ise %88 giderim elde edilmiştir. Dere suyu, organik ve inorganik içeriğiyle göl ve deniz suyuna göre daha heterojen bir matris oluşturur. Bu bileşenlerin bazıları fotokatalitik aktiviteyi desteklerken, bazıları yüzeydeki aktif noktaları maskeleyerek verimi sınırlı düzeyde azaltabilir [68].

Sonuç olarak, fotokatalitik performansın farklı su matrislerinde değişiklik göstermesi, suyun kimyasal bileşimi ve iyonik yapısının süreç üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır. Özellikle yüksek iyon konsantrasyonu ve rekabetçi adsorbanlar katalizör etkinliğini sınırlandırabilirken, NOM içeriği yüksek sular bu süreci olumlu etkileyebilmektedir [69].

Bu çalışma, yerel su kaynaklarının (Gemlik deniz suyu, İzmit gölü, Orhangazi dere suyu) fotokatalitik uygulamalarda kullanımı açısından umut verici olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen veriler, doğal su ortamlarının seçimi ve uygun katalizör optimizasyonu açısından önemli bilgiler sunmakta; ileri arıtım sistemlerinde bu parametrelerin dikkate alınması gerektiğini vurgulamaktadır.

6.7 Fotokatalizörün Stabilitesi

Fotokatalitik uygulamalarda kullanılan katalizörlerin uzun vadeli kullanıma uygunluğu, ekonomik ve çevresel sürdürülebilirlik açısından oldukça önemlidir. Bu bağlamda, 0.5MCO fotokatalizörünün yeniden kullanılabilirliği değerlendirilmek üzere beş ardışık döngü boyunca fotokatalitik tetrasiklin (TC) giderim performansı incelenmiştir. Şekil 8(a)'da sunulan verilere göre, birinci döngüde %95 oranında TC giderimi sağlanırken, beşinci döngü sonunda bu oran %63'e düşmüştür. Bu sonuçlar, her döngüde belirli bir performans azalmasının olduğunu, ancak bu azalmanın görece sınırlı düzeyde gerçekleştiğini göstermektedir.

Fotokatalizörün performansındaki bu azalma, büyük ölçüde yüzey aktif bölgelerinin zamanla bloke olmasından kaynaklanabilir. Fotokatalitik süreç boyunca, organik maddelerin katalizör yüzeyinde birikmesi veya reaksiyon ürünlerinin yüzeyde kalıntı bırakması, katalitik merkezlerin aktivitesini düşürebilmektedir. Bu tür yüzey kirlenmeleri katalizörün foton absorpsiyon kapasitesini azaltarak fotokimyasal reaksiyonların etkinliğini düşürmektedir.

Bir diğerk olasılık ise fotokatalizörün yapısal bozulmalara uğramasıdır. Uzun süreli ışınlama veya radikal türlerin etkisiyle kristal yapının bozulması, parçacıkların aglomerasyonuna veya yüzey alanının azalmasına yol açabilir. Bu durum, aktif bölgelerin azalmasına ve fotokatalitik performansın düşmesine neden olur [63]. Ancak, 0.5MCO'nun beşinci döngüde bile %63'lük bir verimle çalışabilmesi, yapısal dayanıklılığının oldukça iyi olduğunu ve pratik uygulamalarda yeniden kullanılabilir bir fotokatalizör olduğunu göstermektedir.

Yeniden kullanım denemelerinde gözlemlenen bu performans, 0.5MCO'nun reaktif oksijen türlerini üretme kapasitesinin kısmen korunabildiğine işaret etmektedir. İlk döngüde maksimum performans gösteren katalizör, ilerleyen döngülerde ışık absorpsiyonu ve yük taşıyıcı ayırımı açısından bir miktar verim kaybı yaşasa da, tamamen işlevsiz hale gelmemiştir. Bu da, katalizörün düşük bakım ve temizleme işlemleri ile tekrar kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır [66].

Fotokatalizörün yeniden kullanımı sırasında belirli rejenerasyon işlemlerinin uygulanması, performans kaybını önemli ölçüde azaltabilir. Örneğin, kullanım sonrası yüzeyde biriken kalıntıların distile su veya etanol ile yıkanması, kurutma ve ardından yeniden ısıl işleminden geçirilmesi, katalizörün başlangıçtaki aktivitesine yakın düzeyde çalışmasını sağlayabilir [68]. Bu tür prosedürlerin uygulanması, katalizörün ekonomik ömrünü uzatmakta ve atık oluşumunu azaltmaktadır.

0.5MCO fotokatalizörü, beş ardışık kullanım döngüsünde de yüksek oranda aktifliğini koruyarak %63 seviyesinde tetrasiklin giderimi gerçekleştirmiştir. Bu durum, katalizörün zaman içinde performansında yalnızca sınırlı bir azalma olduğunu ve böylece kabul edilebilir bir stabilite profili sunduğunu göstermektedir. Fotokatalizörün bu dayanıklılığı, özellikle sürekli ve uzun süreli su arıtma uygulamalarında önemli bir avantaj olarak öne çıkmaktadır.

Ayrıca, 0.5MCO'nun yeniden kullanım performansı, çevresel uygulamalarda sürdürülebilirlik ve maliyet etkinlik açısından büyük önem taşımaktadır. Bu özellikleri sayesinde katalizör, hem ekonomik hem de çevre dostu su arıtma çözümleri arayan endüstriyel ve çevresel sektörlerde güvenilir ve etkili bir malzeme olarak değerlendirilme potansiyeline sahiptir. Uzun süreli kullanımlarda sağladığı stabil performans ile 0.5MCO, modern fotokatalitik uygulamalarda tercih edilen bir adaydır.

Fotokatalizörlerin yeniden kullanım potansiyeli yalnızca kimyasal performanslarıyla değil, aynı zamanda yapısal bütünlüklerini uzun vadede koruyup koruyamadıklarıyla da doğrudan ilişkilidir. Bu bağlamda, 0.5MCO fotokatalizörünün beşinci döngü sonrasında yapısal stabilitesini değerlendirmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını

kırınımı (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 8(b,c)). Fotokatalitik işlemlerden sonra katalizör kurutulmuş analizlere uygun hale getirilmiştir.

SEM görüntüleri (Şekil 6.7 b) incelendiğinde, fotokatalizör partiküllerinin yüzey morfolojisinde belirgin bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Parçacık boyutu, yüzey pürüzlülüğü ve mikro yapı parametreleri, ilk kullanımdaki haliyle büyük ölçüde benzerlik göstermiştir. Bu durum, fotokatalitik süreç boyunca yüzeyin büyük ölçüde korunabildiğini ve foton emilimi açısından önemli aktif bölgelerin zarar görmediğini göstermektedir [65]. Özellikle reaktif oksijen türleriyle etkileşim sırasında yüzeyde meydana gelebilecek olası deformasyonların, 0.5MCO yapısında minimal düzeyde olduğu düşünülmektedir.

Benzer şekilde, XRD analiz sonuçları (Şekil 6.7 c), katalizörün kristal yapısında herhangi bir bozulma, faz dönüşümü ya da amorflaşma olmadığını ortaya koymuştur. Difraksiyon desenleri, ilk kullanım öncesinde elde edilen kristal yapı sinyalleriyle büyük ölçüde örtüşmekte ve yapının istikrarını göstermektedir. Bu, fotokataliz sırasında ortaya çıkan yüksek enerjili fotonlara ve ROS'lara rağmen, 0.5MCO'nun kristal kafesinin zarar görmediğini göstermektedir [69]. Bu sonuçlar, hem SEM hem de XRD analizlerinin birlikte değerlendirilmesiyle katalizörün uzun vadeli yapısal bütünlüğünü koruduğunu kanıtlamaktadır.

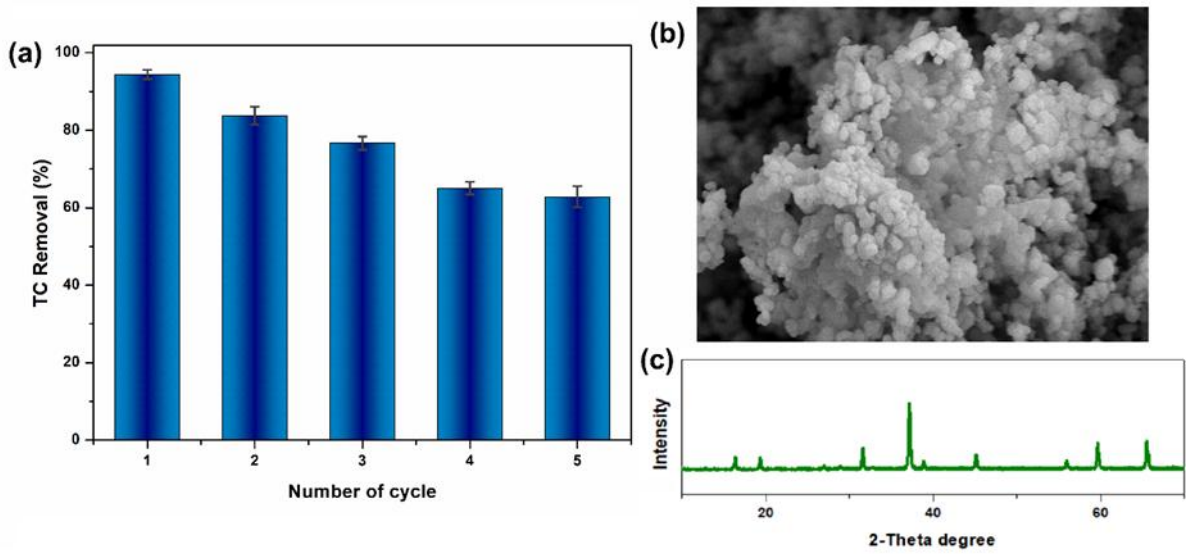
Yapısal bozulmalar genellikle fotokatalizörlerin uzun vadeli kullanımlarında performans kaybına yol açabilen temel nedenlerdendir. Özellikle kristal yapıdaki bozulmalar, yük taşıyıcıların (elektron/hol) efektif ayrışmasını ve taşınmasını engelleyerek reaktif tür üretimini sınırlar. Ancak, 0.5MCO katalizöründe böyle bir bozulma gözlemlenmemesi, yüksek fotokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir [64]. Bu da katalizörün yüksek fotokatalitik aktivitesini yalnızca kısa vadeli deneylerde değil, uzun döngülü uygulamalarda da sürdürebileceği anlamına gelir.

Ayrıca, bu yapısal bütünlük verileri, önceki bölümde sunulan fotokatalitik performansla paralellik göstermektedir. Beşinci döngüde elde edilen %63'lük giderim oranı, performansta belirli bir düşüş olduğunu, ancak yapının bütünlüğünün bu düşüşe neden olmadığını göstermektedir. Performans düşüşü daha çok yüzey adsorpsiyonları ve aktif alanların kısmi kapanması gibi geri döndürülebilir yüzey olaylarına bağlanabilir. Yapı korunduğu sürece, katalizör uygun rejenerasyon işlemleri ile başlangıç performansına yaklaştırılabilir [68].

Yapılan SEM ve XRD analizleri, 0.5MCO fotokatalizörünün uzun süreli kullanım sürecinde yapısal bütünlüğünü koruduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Katalizörün yüzey morfolojisinde ve kristal yapısında gözlenen herhangi bir belirgin bozulma ya da deformasyonun olmaması, malzemenin mekanik ve kimyasal açıdan dayanıklı olduğunu

göstermektedir. Bu sonuçlar, fotokatalizörün tekrar eden kullanım döngülerinde performans kaybını minimize ettiğini ve bu sayede ekonomik ve çevresel açıdan sürdürülebilir bir seçenek olduğunu desteklemektedir.

Bu özellikleriyle 0.5MCO fotokatalizörü, yüksek verimlilikle kirleticileri giderirken aynı zamanda uzun ömürlü olması nedeniyle çevresel fotokatalitik uygulamalarda güvenilir bir alternatif sunmaktadır. Özellikle yapısal dayanıklılık ve kimyasal stabilitenin kritik olduğu su arıtma gibi alanlarda, bu katalizör hem performans hem de sürdürülebilirlik açısından tercih edilebilir. Böylece 0.5MCO, hem çevre dostu hem de ekonomik çözümler gerektiren modern arıtma teknolojilerinde etkin bir şekilde kullanılabilir.



Şekil 6.7 a) Yeniden kullanılabilirlik döngüleri,(b) Kullanılmış fotokatalizöre ait SEM mikrografı, (c) Kullanılmış katalizörün XRD desenleri.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, MnO/Co₃O₄ (MCO) esaslı fotokatalizörler, basit ve etkili bir yöntem olan mekanik alaşımlama tekniği kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. Mekanik alaşımlama, farklı metal oksitlerin fiziksel karışımını sağlayarak bunlar arasında kuvvetli bir etkileşim oluşturmuş ve sonuçta fotokatalitik aktivitesi yüksek yeni bir hibrit yapı ortaya çıkarmıştır. Uygulanan karakterizasyon analizleri (XRD, XPS, SEM, BET vb.), sentezlenen 0.5MCO numunesinin yapısal, morfolojik ve kimyasal açıdan önemli özelliklere sahip olduğunu doğrulamıştır. XRD analizleri, MnO ve Co₃O₄ arasında yeni fazların oluştuğunu göstermiş, XPS verileri ise Mn-Co bütünleşmesinin başarıyla gerçekleştiğini ortaya koymuştur. SEM analizlerinde ise partikül yapılarında düzenli ve homojen bir dağılım gözlemlenmiş, BET analizleri ise yüksek yüzey alanı sayesinde aktif bölgelerin fotokatalitik reaksiyonlara uygun olduğunu kanıtlamıştır.

Sentezlenen hibrit yapının fotokatalitik etkinliği, model kirletici olarak seçilen tetrasiklin (TC) antibiyotikinin bozunma deneyleriyle değerlendirilmiştir. Deneylerde; katalizör miktarı, çözelti pH'ı, aktif oksijen türlerinin etkisi ve farklı su matrislerinin etkisi gibi çeşitli parametreler incelenmiştir. Özellikle 20 mg katalizör dozu kullanıldığında, asidik ve nötr pH koşullarında yüksek bozunma verimleri elde edilmiştir. Asidik ortamda elde edilen %95'lik TC giderimi, 0.5MCO katalizörünün ışık absorpsiyonu, yüzey aktifliği ve reaktif tür üretme kapasitesi açısından oldukça etkin olduğunu ortaya koymuştur. pH değerinin artışıyla birlikte bozunma veriminde sınırlı düşüşler gözlemlenmiş, bu da katalizörün geniş pH aralığında çalışabilirliğini desteklemiştir.

Aktif oksijen türlerinin sürece katkısını ortaya koymak amacıyla radikal tuzaklayıcı ajanlar kullanılmıştır. EDTA (h⁺ kapanımı), benzoquinone (BQ, •O₂⁻ kapanımı) ve izopropil alkol (IPA, •OH kapanımı) yardımıyla yapılan testlerde; özellikle BQ'nun TC giderimini ciddi oranda düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bu durum, •O₂⁻ türlerinin fotokatalitik süreçte baskın rol oynadığını göstermektedir. EDTA da giderimi önemli ölçüde düşürerek h⁺ deliklerinin de süreçte aktif rol aldığını kanıtlamıştır. IPA ise nispeten daha az etki göstermiştir. Bu bulgular, fotokatalitik süreçte birden fazla reaktif oksijen türünün birlikte görev aldığını, ancak •O₂⁻ radikallerinin baskın tür olduğunu göstermektedir. Bu tür bilgiler, mekanizmanın daha net anlaşılması açısından büyük önem taşımaktadır.

Bu hibrit yapının fotokatalitik aktivitesi, tetrasiklin (TC) adsorpsiyonu ve şıkı fotokatalitik bozulma deneyleriyle değerlendirilmiştir. Katalizör dozu, çözelti pH'ı, aktif oksijen türlerinin etkisi ve gerçek su ortamları gibi parametreler üzerinde yapılan sistematik

çalışmalarda 0.5MCO numunesinin göze çarpan bir performans sergilediği ortaya konmuştur. Özellikle 20 mg katalizör dozu kullanıldığında asidik ve nötr pH şartlarında %95'e kadar varan giderim oranları elde edilmiştir. Bu durum, hibrit katalizörün hem ışık absorpsiyon kapasitesi hem de aktif yüzey alanı açasından son derece verimli olduğunu göstermektedir.

Fotokatalitik reaksiyonlarda katalizör dozu, sistemin genel verimliliğini doğrudan etkileyen temel parametrelerden biridir. Katalizör miktarı, foton absorpsiyonu, aktif bölge erişimi ve yüzeyde gerçekteşen reaksiyon mekanizmaları üzerinde belirleyici rol oynar. Uygun dozda katalizör kullanımı, hem adsorpsiyon hem de fotodegradasyon süreçlerinin daha etkin gerçekteşmesini sağlar. Bu nedenle fotokataliz deneylerinde doz optimizasyonu, sistemin reaktif davranışını anlamada kritik bir adımdır.

Çalışmada, 0.5MCO fotokatalizörü kullanılarak farklı katalizör dozlarının (10 mg, 20 mg, 30 mg) tetrasiklin (TC) giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda yapılan deneysel analizler, fotokatalitik performanstaki değişimleri net bir şekilde ortaya koymuştur. Her bir doz seviyesi, sistemdeki aktif yüzey alanı, ışık Emilimi ve reaktif moleküllerin yüzeyle etkileşimi açasından ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Böylece, farklı doz seviyelerinin reaksiyon kinetiğine olan katkısı detaylı biçimde analiz edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, 20 mg katalizör dozunun optimum performansı sağladığını göstermektedir. Bu dozda, TC molekülleri katalizör yüzeyine yeterli düzeyde adsorplanabilmekte ve fotokimyasal olarak etkili şekilde ayrışabilmektedir. Daha düşük dozlarda aktif yüzey alanının yetersizliği nedeniyle moleküllerin etkin teması sağlanamazken, daha yüksek dozlarda parçacıkların birbirini gölgelemesi sonucu ışık penetrasyonu azalmakta ve bu durum fotokatalitik verimi olumsuz etkilemektedir. Bu veriler, doz artışının her zaman daha yüksek verim anlamına gelmediğini açıkça ortaya koymaktadır. Fotokatalitik reaksiyonlarda optimum katalizör dozunun belirlenmesi, sürecin maksimum verimle yürütülebilmesi açasından hayati öneme sahiptir. Gereğinden az katalizör, yüzey reaksiyonları için yetersiz bir ortam sunarken; aşırı doz ise sistemde ışığın etkinliğini azaltarak enerji kaybına yol açabilir.

Dolayısıyla, doz optimizasyonu sadece malzeme tüketimi açasından değil, aynı zamanda reaksiyonun kinetik ve mekanik dengesini sağlama açasından da gereklidir. Bu bağlamda, yapılan bu çalışma, fotokatalitik sistem tasarımında doz ayarlamasının bilimsel temellerle desteklenmesi gerektiğini vurgulamaktadır.

pH değerinin fotokatalitik süreçlerde önemli bir rolü vardır çünkü pH, hem katalizör yüzey yükünü hem de çözeltideki TC moleküllerinin iyonizasyon durumunu etkiler. Çalışmada

asidik, nötr ve bazik pH ortamlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. En yüksek TC giderim oranları, asidik ve nötr pH değerlerinde gözlenmiştir. Bunun nedeni, bu pH aralıklarında katalizör yüzeyinin pozitif yüklü olması ve TC'nin de uygun iyonizasyon formunda bulunmasıdır. Böylece, elektrostatik çekim kuvvetleri artarak TC moleküllerinin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu kolaylaşmakta ve reaksiyon hızlanmaktadır. Bazik ortamlarda ise yüzey yükü ve molekül formu nedeniyle bu etkileşim zayıflamakta ve fotokatalitik aktivite düşmektedir.

Aktif radikal türlerinin fotokatalitik mekanizmada oynadığı rol, radikal kapanma deneyleri ile detaylıca incelenmiştir. Bu amaçla, benzoquinone (BQ), etilendiamintetraasetat (EDTA) ve 2-propanol (IPA) gibi radikal tuzaklayıcı ajanlar kullanılmıştır. BQ, süperoksit anyon radikallerini ($\dot{\text{O}}_2^-$) engellerken, EDTA pozitif delikleri (h^+), IPA ise hidroksil radikallerini ($\dot{\text{O}}\text{H}$) tutar. Deney sonuçları, BQ'nun TC giderimini en fazla engelleyen ajan olduğunu göstermiştir. Bu durum, fotokatalitik bozulmanın büyük ölçüde süperoksit radikalleri aracılığıyla gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. EDTA'nın etkisi de belirgin olup, pozitif deliklerin bozulma sürecinde önemli rol oynadığını ortaya koymuştur. IPA'nın etkisi ise görece daha azdır, bu da hidroksil radikallerinin TC ayrışmasında daha sınırlı bir rolü olduğunu göstermektedir.

Son olarak, gerçek su ortamlarında fotokatalizör performansı test edilerek laboratuvar koşullarının ötesinde etkinliği değerlendirilmiştir. Farklı su matrislerinde bulunan iyonlar, organik ve inorganik maddeler, fotokatalitik reaksiyonların kinetiğini ve mekanizmasını etkileyebilir. Bu bağlamda, damıtılmış su, musluk suyu, içme suyu gibi farklı kaynaklardan alınan sulara 0.5MCO fotokatalizörünün TC giderim verimliliği incelenmiştir. Sonuçlar, doğal su kaynaklarındaki çözünen maddelerin katalizörle etkileşime girerek ya reaksiyonu desteklediğini ya da kısmen engellediğini göstermiştir. Örneğin, doğal organik maddeler içeren İznik Gölü suyu, katalizörle sinerjik etkileşim yaratarak giderim oranını hızlandırmıştır. Bu sonuçlar, fotokatalizörün gerçek uygulamalarda da başarılı performans gösterebileceğini ortaya koymaktadır.

Ayrıca çalışmada 0.5MCO fotokatalizörü farklı su ortamlarında test edilmiş, bu kapsamda damıtılmış su, musluk suyu, içme suyu, Gemlik'ten alınan deniz suyu, İznik Gölü'nden alınan göl suyu ve Orhangazi Nadır'dan alınan dere suyu kullanılmıştır. Damıtılmış suda %95 giderim elde edilirken, İznik Gölü suyunda 60 dakikada %100 giderim sağlanmıştır. Bu durum, doğal organik maddelerin (DOM/NOM) katalizör ile sinerjik bir etkileşime girerek reaksiyon kinetiğini olumlu yönde etkilediğini göstermiştir. Deniz ve dere sularında elde edilen %88-89 seviyesindeki giderimler ise 0.5MCO katalizörünün iyonik ve karmaşık

ortamlarda da etkinliğini koruyabildiğini ortaya koymuştur.

Fotokatalizörün yeniden kullanılabilirliği de ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve 5 ardışık döngü boyunca kullanıldıktan sonra performansı gözlemlenmiştir. Birinci döngüde %95 olan giderim oranı, beşinci döngüde %63'e düşmesine rağmen, katalizörün yapısal stabilitesini SEM ve XRD analizleriyle koruduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, yüzeyde kirlenme veya aktif alanlarda tıkanma olsa da, kristal yapının bozulmadan kaldığını ve katalizörün uzun süreli kullanıma uygun olduğunu teyit etmektedir.

Sonuç olarak, bu çalışma mekanik alaşımlama yöntemiyle sentezlenen MnO/Co₃O₄ esaslı fotokatalizörlerin, suda bulunan tetrasiklin antibiyotikinin etkili giderimi için önemli bir alternatif sunduğunu ortaya koymuştur. Yüksek verim, çevresel dayanıklılık, yeniden kullanılabilirlik ve gerçek şartlarda etkinlik gibi birçok parametreyi bir araya getiren bu hibrit katalizörler, çevresel fotokataliz uygulamalarında çok yönlü bir potansiyele sahiptir. Bu çalışmanın bulguları, ileri düzey su arıtma teknolojilerinde yeni nesil fotokatalizörlerin geliştirilmesi için yol gösterici niteliktedir.

KAYNAKLAR

- [1]- **Andrew, M. and Hunte, S.** (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry 108.1, 1-35.
- [2]- **Sayıłkan, F.** (2007). NANO-TiO₂ fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi. Doktora tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 123s
- [3]- **Avşar, G.,** (2008). Orijinal nitelikte florlanmış fosfin ve rodyum(1) komplekslerinin sentezi ve süperkritik karbon dioksit ortamında hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanımı. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 205s, Adana.
- [4]- **Umar M. And Abdul Aziz H.,** (2010). Photocatalytic Degradation Of Organic Pollutants In Water.
- [5]- **Benli, Yıldız.** (2014). Gümüş ile doplanmış nano-TiO₂'in özelliklerinin incelenmesi. Diss. YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [6]- **Liqliang, Jing, et al.** (2006). Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. Solar Energy Materials and Solar Cells 90.12, 1773-1787.
- [7]- **Tamirci, M.** (2003). Fotokatalizör ve uygulama alanları, Standard Ekonomik ve Teknik Dergi.
- [8]- **Almedeo L.,** (2007), Photocatalytic And Antibacterial Activity Of Tio₂ And Au/Tio₂ Nanosystem.
- [9]- **Skorb,** (2008), Antibacterial Activity Of Thin-Film Photocatalysts Based On Metal-Modified Tio₂ And Tio₂:In₂o₃ Nanocomposite.
- [10] **Pichat, P., Disdier, J., Van, H.-C., Mas, D., Goutailler, G., Gaysse, C.** (2000). Purification/Deodorization Of Indoor Air And Gaseous Effluents By Tio₂ Photocatalysis. Catalysis Today 63, 363-369.
- [11] **Zhang,** (2012), Deodorizing Properties Of Photocatalyst Textiles And Its Effect Analysis.
- [12] **Ren H.,** (2016), Photocatalytic Materials And Technologies For Air Purification.
- [13] **Espíndola,** 2017, Photoelectrocatalytic Inactivation Of Fecal Coliform Bacteria In Urban Wastewater Using Nanoparticulated Films Of Tio₂ And TiO₂/Ag.
- [14] **Luo Y.,** (2013), A Review On The Occurrence Of Micropollutants In The Aquatic Environment And Their Fate And Removal During Wastewater Treatment.
- [15] **Mahmoud,** (2017), Application Of Titanium Dioxide Nanoparticles As A Photocatalyst

For The Removal Of Micropollutants Such As Pharmaceuticals From Water.

[16] **Sarmah, A.K., Meyer, M.R., Boxall, A.B.A.**, (2006). A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment, *Chemosphere*, 65, 725-759.

[17] **Sorensen, H., Nielsen, B., Sengelov, G., Tjornelund, J.**, (2002). Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria, *Achieved Environmental Contamination Toxicology*, 44, 7-16. heterogeneous catalysts", *Catalysis Today*, 77(4): 299-314(2003).

[18] **Ma, J., Chen, Y., Zhou, G., Ge, H., & Liu, H.** (2024). Recent Advances in Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotics. *Catalysts*, 14(11), 762.

[19] **Wang, H. Y., Su, Q., Wang, Y., Liu, B., & Wu, P.** (2021). Tetracycline catalytic photodegradation with mesoporous phosphated TiO₂: characterization, process optimization and degradation pathway. *RSC Advances*, 11, 10975–10985.

[20] **Li, X. et al.** (2023). Photocatalytic degradation using surface defective BTiO₂-ZnO heterostructure. *Heliyon*.

[21] Study on Pd/TiO₂-Vo photocatalysts enhancing visible light response and charge separation for tetracycline degradation (2023).

[22] Critical review on g-C₃N₄-based heterojunctions in photo-Fenton systems (2024).

[23] Bi-based photocatalysts limitations due to carrier recombination (2025).

[24]- **Tasleem, S. ve Tahir, M.** (2020). Current Trends in Strategies to Improve Photocatalytic Performance of Perovskites Materials for Solar to Hydrogen Production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 132:110073.

[25]- **Navrotsky A.**, (1998). Energetics and Crystal Chemical Systematics among Ilmenite, Lithium Niobate, and Perovskite Structures, *Chem. Mater*,10:2787.

[26]- **Alammar T., Hamm I., Wark M., Mudring A.-V.**, (2015). Low-temperature route to metal titanate perovskite nanoparticles for photocatalytic applications, *Appl Catal*, 178, 20-28.

[27]- **Suzuki K, Islam KN, Kaneto H**, et al (2000). The contribution of fructose and nitric oxide to oxidative stress in hamster islet tumor (HIT) cells through the inactivation of glutathione peroxidase. *Electrophoresis: Int J*, 21, 285-288.

[28]- **Pal, M.** (2021). A review on CaTiO₃ photocatalyst, Activity enhancement methods and photocatalytic applications.

[29] **Campanati, M., G. Fornasari, and A. Vaccari.** (2003), "Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts", *Catalysis Today*, 77(4): 299-314.

- [30] **ASM Handbook**, (1998), Powder Metal Technologies and Applications, ASM International Handbook Committee, Volume 7, USA.
- [31] **Suryanarayana C**, (2001), Mechanical Alloying and Milling, Progress in Materials Science, 46, 1-184.
- [32] **Sopicka-Lizer M**, (2010), High Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders, Elsevier, 421p, Cambridge.
- [33] **Kaykılarlı C**, (2018), Toz Metalurjisi yöntemiyle Üretilen Grafen Katkılı Al-Cu Alaşımının Sertlik ve Aşınma Değerlerinin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 98s, İstanbul.
- [34] **Gökçe H**, (2013), Mekanik Alaşımlama Süreçleri ile Al-20Si Esaslı Toz ve Sinter Kompozitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyon Çalışmaları, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 240s, İstanbul.
- [35] **Biçer A B**, (2009), Toz Metalurjisi Yöntemiyle Poroz Alüminyum, Titanyum İntermetalik Kompozitlerin Üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 107s, İstanbul.
- [36] **Cebeci, M.** (2008). *Katı Hal Reaksiyonlarıyla Üretilen Kompozitlerin Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
- [37] **Varol, T.** (2012). *Toz Metalurjisi ile Üretilmiş Al-TiN Kompozitlerinin Mikroyapısal ve Mekanik Özellikleri*. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi.
- [38] **Güler, O.** (2006). *Mekanik Alaşımlama ile Üretilen Cu-Ti Alaşımlarının Mikroyapı ve Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [39] **Webelements**, 2025, <https://www.webelements.com/compounds/manganese/manganeseoxide.html>: [27 Mart 2025].
- [40] **Ray, C., Dutta, S., Negishi, Y., & Pal, T.** (2016). A new stable Pd–Mn₃O₄ nanocomposite as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Chemical Communications*, 52(36), 6095–6098.
- [41] **Chen, Y., Johnson, E., & Peng, X.** (2007). Formation of monodisperse and shape-controlled MnO nanocrystals in non-injection synthesis: Self-focusing via ripening. *Journal of the American Chemical Society*, 129(35), 10937–10947
- [42] **Ahmed, K. A. M., & Huang, K. X.** (2014). Formation of Mn₃O₄ nanobelts through the solvothermal process and their photocatalytic property. *Arabian Journal of Chemistry*.
- [43] **Zeybekoğlu, E.** (2018). Kobalt oksit filmlerinin kimyasal banyo depolama yöntemiyle üretimi ve optik sabitlerinin incelenmesi. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi - B*

Teorik Bilimler, 7(1), 106–120.

[44] **Liang, Y., Li, Y., Wang, H., Zhou, J., Wang, J., Regier, T., & Dai, H.** (2011). Co₃O₄ nanokristallerinin grafen oksit üzerine yerleştirilmesiyle oksijen indirgeme reaksiyonu için sinerjik bir katalizör geliştirilmesi. *Nature Materials*, 10(10), 780–786.

[45] **Yuan, C., Yang, L., Hou, L., Shen, L., Zhang, X., & Lou, X. W.** (2012). Growth of ultrathin mesoporous Co₃O₄ nanosheet arrays on Ni foam for high-performance electrochemical capacitors. *Energy & Environmental Science*, 5(7), 7883–7887.

[46] **Gao, L., Diwu, J., Zhang, Q., Xu, H., Chou, X., Tang, J., & Xue, C.** (2015). A green and facile synthesis of carbon-incorporated Co₃O₄ nanoparticles and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 618492.

[47] **Yakuphanoglu, F.** (2010). *Geçiş metal komplekslerinin elektrik ve elektronik özelliklerinin incelenmesi*. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[48] **Ouyang, S., Li, Y., Wang, X., & Li, Y.** (2021). *Recent advances in metal oxide photocatalysts for hydrogen production*. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(1), 1-24.

[49] **Chen, X., Zhang, L., & Zhang, J.** (2020). *Metal oxide nanomaterials for photocatalytic hydrogen evolution*. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(7), 3315-3335.

[50] **Karabat, S., & Arsel, Z.** (2015). *Demir ve alüminyum oksitlerle yüzey özellikleri geliştirilen zeolitler ile arsenik adsorpsiyonunun incelenmesi*. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[51] **Al-Hazmi, G. A., & Yakuphanoglu, F.** (2018). *Su/Atıksuda ağır metal giderimi için adsorpsiyon tekniğine genel bir bakış: Önemli bir inceleme*. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 3(2), 10–19.

[52] **Pradeep, T., & Anshika, S.** (2018). *Photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO/NiFe₂O₄ nanoparticles*.

[53] **Chakhalian, R., et al.** (2020). *Yarı iletken metal oksit karışım katalizörleri: Tanımlama ve çevre uygulamaları*. Orta Doğu Teknik Üniversitesi.

[54] **Prakash, S., et al.** (2016). *Photocatalytic hydrogen evolution from biomass conversion via visible-light-driven heterogeneous photocatalysis*. *Journal of Catalysis*, 357, 247–256.

[55] **Ong, W.-J.** (2017). *Photocatalytic hydrogen evolution via water splitting: A short review*. *Catalysts*, 8(12), 655.

[56] **Zhang, Y., Heo, Y.-J., Lee, J.-W., Lee, J.-H., Bajgai, J., Lee, K.-J., & Park, S.-J.** (2018). *Photocatalytic hydrogen evolution via water splitting: A short review*. *Catalysts*, 8(12), 655.

[57] **Kumaravel, V., Imam, M. D., Badreldin, A., Chava, R. K., Do, J. Y., Kang, M., &**

Abdel-Wahab, A. (2019). *Photocatalytic hydrogen production: Role of sacrificial reagents on the activity of oxide, carbon, and sulfide catalysts*. *Catalysts*, 9(3), 276.

[58] **Martin, S., Choi, W., & Bahnemann, D. W.** (2020). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 120(9), 5071–5105.

[59] **A. Wang, Y. Chen, Z. Zheng, H. Wang, X. Li, Z. Yang, R. Qiu, K. Yan** (2021), In situ N-doped carbon-coated mulberry-like cobalt manganese oxide boosting for visible light driving photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants, *Chem. Eng. J.* 411 128497.

[60] **N. Kanmaz, P. Demircivi** (2024), Adsorption of tetracycline using one-pot synthesis zirconium metal-organic framework (UiO-66) decorated hydroxyapatite, *J. Mol. Liq.* 397 124171.

[61] **N. Kanmaz, M. Buğdaycı** (2024), Promoting photo-fenton catalytic performance of novel NiZrO₃-type perovskite: Optimization with response surface methodology, *J. Mol. Struct.* 1295.

[62] **Ö. Tuna, Ş. Karadirek, E.B. Simsek, (2022)** Deposition of CaFe₂O₄ and LaFeO₃ perovskites on polyurethane filter: A new photocatalytic support for flowthrough degradation of tetracycline antibiotic, *Environ. Res.* 205.

[63] **Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R., & Hashib, M. A.** (2020). Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*, 261(1-2), 3–18.

[64] **Duan, X., Sun, H., Wang, Y., Kang, J., & Wang, S.** (2016). N-doping-induced nonradical reaction on single-walled carbon nanotubes for catalytic phenol oxidation. *ACS Catalysis*, 5(10), 553–559.

[65] **Liu, S., Yu, J., & Jaroniec, M.** (2018). Tunable photocatalytic selectivity of hollow TiO₂ microspheres composed of anatase polyhedra with exposed {001} facets. *Journal of the American Chemical Society*, 132(34), 11914–11916.

[66] **Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U.** (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. *Water Research*, 139, 118–131.

[67] **Murgolo, S., Petronella, F., García-López, E. I., Palmisano, L., & Comparelli, R.** (2020). Recent advances in the use of photocatalytic TiO₂-based nanomaterials for the removal of pollutants from water. *Catalysts*, 10(5), 656. <https://doi.org/10.3390/catal10060656>

[68] **Wang, Y., Zhao, H., & Wang, X.** (2019). Effects of co-existing ions on photocatalytic degradation of pharmaceuticals in real water matrices: A review. *Science of The Total*

Environment, 677, 451–464.

[69] **Zhao, J., Wu, T., Wu, K., & Oikawa, K.** (2014). Photodegradation of dyes with visible light in the presence of titanium dioxide (TiO₂) loaded on activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 28(2), 143–156.



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Bursa'da tamamladı. 2018 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümünden 2022 yılında mezun oldu.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Aksoy, S., Buğdaycı, M., Kanmaz, N., & Demirçivi, P. (2025). Co₃O₄-MnO hibrit metal oksitlerinin fotokatalitik tetrasiklin gideriminde değerlendirilmesi. In B. Hanedan (Ed.), *Proceedings of the Selçuk 12th International Conference on Applied Sciences* (pp. 95–100). Academy Global Publishing House. ISBN: 978-625-5962-74-4.

