



**Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ KATALİZÖRÜ ÜZERİNDE
ACİD RED 27 BOYARMADDESİNİN
FOTOKATALİTİK BOZUNMA
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Büşra TÜKENMEZ

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı
Prof. Dr. Taner TEKİN**

2019

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ KATALİZÖRÜ ÜZERİNDE ACİD RED 27
BOYARMADDESİNİN FOTOKATALİTİK BOZUNMA KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ

Büşra TÜKENMEZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

ERZURUM
2019

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ ONAY FORMU



**Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ KATALİZÖRÜ ÜZERİNDE ACİD RED 27
BOYARMADDESİNİN FOTOKATALİTİK BOZUNMA
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Taner TEKİN danışmanlığında, Büşra TÜKENMEZ tarafından hazırlanan bu çalışma, 29/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Taner TEKİN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Fatih DEMİR

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hikmet ÇİÇEK

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **05.09./2019** tarih ve **35/60** nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ KATALİZÖRÜ ÜZERİNDE ACİD RED 27 BOYARMADDESİNİN FOTOKATALİTİK BOZUNMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Büşra TÜKENMEZ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Taner TEKİN

Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ ve Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompozit fotokatalizörleri tez kapsamına sentezlenmiştir. Sentezlenmiş olan nanokompozitlerin yapısal özelliklerinin incelenebilmesi için TEM, SEM-EDS, XRD, FT-IR ve Dönüşümlü Voltametri analizlerinden faydalanılmıştır. Sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik özellikleri ve bozunma kinetiği Acid Red 27 boyası üzerinde incelenmiştir.

Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ ve Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompozit fotokatalizörlerin oluşumlarını tamamladığı, düzgün dağılım sergilediği ve ortalama çaplarının sırasıyla 210, 220 ve 240 nm olduğu TEM ve SEM analizleri yardımıyla belirlenmiştir. XRD analizleri yardımıyla, nanokompozit fotokatalizörlerin içerikleri birebir olarak her bir malzemenin karakteristik piklerini gösterdiği belirlenmiştir. Dönüşümlü voltametri ölçümleriyle 1,8 mA/cm²'lik en yüksek akım yoğunluğa sahip nanokompozit fotokatalizörün Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ olduğu tespit edilmiştir.

Nanokompozitlerin kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitelerini ölçmek amacıyla, 20ppm'lik Acid Red 27 boya çözeltisindeki bozunma incelenmiştir ve en iyi giderim gösteren Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompozit fotokatalizörü boyanın tamamını 90-105 dk içerisinde parçalamıştır.

Boya gideriminde en iyi performansı göstermiş olan Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompozit fotokatalizörü ile gerçekleştirilen kinetik denemelerde başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve ışık şiddeti parametreleri incelenmiştir. Acid Red 27 boyarmaddesinin Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompozit fotokatalizörü üzerinde bozunması kinetiğine en uygun modelin Network kinetik model olduğu belirlenmiştir.

2019, 101 sayfa

Anahtar Kelimeler: Çekirdek-kabuk yapılı fotokatalizör, TiO₂, fotokatalitik aktivite, bozunma kinetiği

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION KINETICS OF ACID RED 27 DYES ON $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ CATALYST

Büşra TÜKENMEZ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Division of Process and Reactor Design

Supervisor: Prof. Dr. Taner TEKİN

Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanocomposite photocatalysts were synthesized within the scope of the thesis. In order to investigate the structural properties of synthesized nanocomposites, TEM, SEM-EDS, XRD, FT-IR and Cyclic Voltammetry analyzes were used. The photocatalytic properties and degradation kinetics of synthesized nanocomposites were investigated on Acid Red 27 dye.

It was determined that Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanocomposite photocatalysts completed their formation, exhibited uniform distribution and average diameters were 210, 220 and 240 nm, respectively. With the help of XRD analysis, it was determined that the contents of nanocomposite photocatalysts showed characteristic peaks of each material. The cyclic voltammetry measurements showed that the nanocomposite photocatalyst with the highest current density of 1.8 mA/cm^2 was $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.

In order to measure the photocatalytic activity of the nanocomposites in the batch reactor, decomposition of 20 ppm Acid Red 27 dye solution was investigated and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanocomposite photocatalyst degraded the whole dye within 90-105 min.

In the kinetic experiments performed with $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanocomposite photocatalyst which showed the best performance, initial dye concentration, temperature and light intensity parameters were examined. It was determined that the most suitable model for the decomposition of Acid Red 27 dyestuff on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanocomposite photocatalyst is the Network kinetic model.

2019, 101 pages

Keywords: Core-shell photocatalyst, TiO_2 , photocatalytic activity, degradation kinetics

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, yüksek lisans öğrenimim boyunca değerli bilgilerini bizlerle paylaşan, çalışma süresince teşvik, hoşgörü ve fedakârlığını hiçbir zaman esirgemeyen, rahat bir çalışma ortamı sunan ve kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Taner TEKİN'e,

Ayrıca çok değerli hocam Doç. Dr. Derya TEKİN'e, tez çalışmalarım boyunca kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli hocam Sayın Arş. Gör. Dr. Hakan KIZILTAŞ'a, laboratuvar ortamında, mutlu, mutsuz her anımızı beraber paylaştığımız değerli arkadaşlarım Sayın Kimya Mühendisi Burcu METİN, Sayın Yüksek Lisans Öğrencisi Tuğçe BAHÇECİ, Sayın Yüksek Lisans Öğrencisi Derya BİRHAN, Sayın Yüksek Lisans Öğrencisi Sevgi BAĞIRTAN'a tüm yardımları ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Son olarak bugünlere gelmem de sonsuz emeğe sahip olan hayatım boyunca maddi, manevi desteklerini esirgemeyen kariyer ve kazanımlarıma paydaş olan annem Mine TÜKENMEZ'e, babam Habip TÜKENMEZ'e ve her zaman yanımda olan ablalarım Doktora Öğretim Üyesi Nurgül KARAYAZI ile Tuğba TÜKENMEZ'e teşekkür ederim.

Büşra TÜKENMEZ

Ağustos, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Fotokatalizör.....	5
2.2. Yarı İletken Fotokatalizörler	9
2.2.1. Yarı iletken katalizörlerde bant teorisi	10
2.2.2. Katkılı yarı iletkenler.....	12
2.2.2.a. n-tipi yarı iletkenler	12
2.2.2.b. p-tipi yarı iletkenler	13
2.3. Farklı Tiplerde Sentezlenen TiO ₂ Fotokatalizörler.....	14
2.3.1. İnce film fotokatalizörler.....	14
2.3.2. Nanotüp fotokatalizörler.....	15
2.3.3. Toz halindeki Fotokatalizörler	16
2.3.4. Çekirdek-kabuk yapıları fotokatalizörler	17
2.4. Çekirdek-Kabuk (core-shell) Nanoparçacıklarının Sınıflandırılması	19
2.4.1. İnorganik çekirdek-inorganik kabuk nanopartikülleri.....	19
2.4.2. İnorganik çekirdek-organik kabuk nanopartikülleri.....	19
2.4.3. Organik çekirdek-inorganik kabuk nanopartikülleri	20
2.4.4. Organik çekirdek-organik kabuk nanopartiküller	21
2.4.5. Çekirdek-Çok Kabuklu Nanopartiküller	22
2.5. Çekirdek-Kabuk (core-shell) Nanoparçacıklarının Önemi	22
2.6. Demir (II, III) Oksitin Özellikleri.....	24
2.6.1. Yapısal özellikleri.....	24

2.6.2. Fiziksel özellikler	25
2.6.3. Termal ve elektriksel özellikler	26
2.6.4. Manyetik özellikler.....	26
2.6.5. Demir oksit nanopartiküllerin sentez yöntemleri	27
2.6.5.a. Birlikte çökelme yöntemi	28
2.6.5.b. Hidrotermal sentez yöntemi	29
2.6.5.c. Mikroemülsiyon yöntem.....	30
2.6.5.d. Termal bozunma.....	31
2.7. Silisyum Dioksitin Özellikleri.....	32
2.7.1. Yapısal özellikleri.....	34
2.7.2. Fiziksel özellikleri	35
2.7.3. Kimyasal özellikleri	36
2.8. Titanyum Dioksit'in Özellikleri	37
2.8.1. TiO_2 'nin Yapısı	38
2.9. Kinetik Model.....	41
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	44
3.1. Materyal.....	44
3.1.1. Fe_3O_4 sentezinde kullanılan malzemeler	44
3.1.2. $Fe_3O_4@SiO_2$ sentezinde kullanılan malzemeler.....	44
3.1.3. $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ sentezinde kullanılan malzemeler	44
3.1.4. Fotokatalitik aktivitelerin belirlenmesinde kullanılan malzemeler	45
3.1.5. Fotokatalizör karakterizasyonunda kullanılan cihazlar	46
3.1.5.a. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	46
3.1.6.b. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	46
3.1.6.c. X-Işını kırınımı (X-ray diffraction, XRD).....	47
3.1.6.d. Dönüşümlü voltametre	47
3.1.6.e. Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)	48
3.2. Yöntem	48
3.2.1. Fe_3O_4 sentezi	48
3.2.2. $Fe_3O_4@SiO_2$ sentezi	49
3.2.3. $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ sentezi.....	50
3.2.4. Nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitelerinin ve kinetiğinin belirlenmesi ...	50

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	52
4.1. Fe ₃ O ₄ Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu.....	52
4.1.1. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin TEM analizi.....	52
4.1.2. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin SEM analizi	54
4.1.3. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin XRD analizleri	55
4.1.4. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin doğrusal taramalı voltametri analizi.....	56
4.1.5. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin FT-IR analizi	57
4.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Nanokompozitinin Karakterizasyonu	58
4.2.1. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitlerinin TEM analizi	58
4.2.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitlerinin SEM analizi	59
4.2.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitlerinin XRD analizi	61
4.2.4. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri analizi	62
4.2.5. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitlerinin FT-IR analizi.....	63
4.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ Nanokompozit Fotokatalizörünün Karakterizasyonu.....	63
4.3.1. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozit fotokatalizörünün TEM analizi.....	64
4.3.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozit fotokatalizörünün SEM analizi.....	65
4.3.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozit fotokatalizörünün XRD analizi	66
4.3.4. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozit fotokatalizörünün doğrusal taramalı voltametri analizi	67
4.3.5. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozit fotokatalizörünün FT-IR analizi.....	68
4.4. Nanokompozitlerin Kesikli Reaktörde Fotokatalitik Aktivitelerin İncelenmesi	69
4.5. Fotokatalitik Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi.....	72
4.6. Kinetik Model.....	76
4.6.1. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ fotokatalizörü üzerinde Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma kinetiği.....	77
4.6.2. Kinetik modele başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi.....	80
4.6.3. Kinetik modele sıcaklığın etkisi	81
4.6.4. Kinetik modele ışık şiddetinin etkisi	82
5. SONUÇLAR.....	85
KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ.....	102

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°	Derece
C	Santigrat
nm	Nanometre
β	Beta
λ	Dalga boyu
μ	Mikro

Kısaltmalar

UV	Ultraviyole
İOP	İleri oksidasyon prosesleri
KOI	Kimyasal oksijen ihtiyacı
h^+	Pozitif elektron boşlukları
e^-	Elektron
TOC	Toplam organik karbon
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EDS	Enerji dağılım spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Fotokatalitik bozunma reaksiyonlarının şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.2. İletken, yalıtkan ve yarı iletken için bant enerji seviyeleri	11
Şekil 2.3. (a) n-tipi yarı iletken için kovalent bağ oluşumu (b) n-tipi için safsızlık enerji düzeyi	12
Şekil 2.4. (a) p-tipi yarı iletken için kovalent bağ oluşumu (b) p-tipi için safsızlık enerji düzeyi	13
Şekil 2.5. Demir (II, III) oksit (manyetit) sentezi reaksiyonu.....	24
Şekil 2.6. Manyetitin yapısı ve birim hücresi	25
Şekil 2.7. Manyetitin ferrimanyetik davranışı	27
Şekil 2.8. Fe_3O_4 'ün sentezi üzerine yayınlanan çalışmaların karşılaştırılması.....	28
Şekil 2.9. Hidrotermal yöntemde sıvı-katı-solüsyon stratejisi	30
Şekil 2.10. SiO_2 'nin yapısı.....	33
Şekil 2.11. TiO_2 yarı iletken için kristal formları.....	38
Şekil 2.12. TiO_2 'nin Rutil ve Anataz formlarına ait bağ uzunluk ve açıları.....	39
Şekil 3.1. Acid Red 27 boyasına ait spektrum analizi	45
Şekil 3.2. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin sentez aşamasının şematik gösterimi.....	49
Şekil 3.3. $Fe_3O_4@SiO_2$ sentezinin şematik gösterimi.....	49
Şekil 3.4. $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ sentezinin şematik gösterimi	50
Şekil 3.5. Acid Red 27 boyar maddesinin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek.....	51
Şekil 4.1. Fe_3O_4 nanopartiküllerine ait TEM görüntüsü	53
Şekil 4.2. Fe_3O_4 nanopartiküllerine ait TEM görüntüsü ve partikül çapı dağılımı.....	53
Şekil 4.3. Fe_3O_4 nanopartiküllerine ait SEM görüntüsü	54
Şekil 4.4. Fe_3O_4 fotokatalizörüne ait EDS analizi	54
Şekil 4.5. Fe_3O_4 nanopartikülüne ait XRD diyagramı analizi	55
Şekil 4.6. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu- potansiyel eğrisi.....	56
Şekil 4.7. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin FT-IR analizi spektrumu.....	57
Şekil 4.8. $Fe_3O_4@SiO_2$ nanokompozitine ait TEM görüntüsü	58

Şekil 4.9. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine ait TEM görüntüsü ve patikül çapı dağılımı	59
Şekil 4.10. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine ait SEM görüntüsü	60
Şekil 4.11. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ fotokatalizörüne ait EDS analizi	60
Şekil 4.12. (a) SiO_2 ve (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine ait XRD analizi	61
Şekil 4.13. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitlerinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	62
Şekil 4.14. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu	63
Şekil 4.15. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine fotokatalizörüne ait TEM görüntüsü	64
Şekil 4.16. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörüne ait TEM görüntüsü ve partikül çapı dağılımı	64
Şekil 4.17. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörüne ait SEM görüntüsü	65
Şekil 4.18. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörüne ait EDS analizi.....	66
Şekil 4.19. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörüne ait XRD analizi	67
Şekil 4.20. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörünün ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	68
Şekil 4.21. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörüne ait FT-IR analizi spektrumu	69
Şekil 4.22. Sentezlenmiş nanokompozitler üzerinde karanlık ortamda Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunması	70
Şekil 4.23. Fe_3O_4 , TiO_2 nanopartüllerine ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitlerine ait fotokatalitik Acid Red 27 çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği	72
Şekil 4.24. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma denemelerine ait farklı zamanlarda Boya konsantrasyonları için konsantrasyon-zaman grafiği	73
Şekil 4.25. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma denemelerine ait farklı sıcaklıklar için konsantrasyon-zaman grafiği	74

Şekil 4.26. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma denemelerine ait farklı ışık şiddetleri için konsantrasyon-zaman grafiği	75
Şekil 4.27. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma denemelerine ait farklı başlangıç boya konsantrasyonu için $\ln(C_0/C_{\text{Boya}})$ -zaman grafiği.....	76
Şekil 4.28. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma denemelerine ait farklı başlangıç boya konsantrasyonu için $t/(C_{B0}-C_{\text{Boya}})-\ln(C_{B0}/C_{\text{Boya}})/(C_{B0}-C_{\text{Boya}})$ grafiği	78
Şekil 4.29. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma denemelerine ait farklı sıcaklıklar için $t/(C_{B0}-C_{\text{Boya}})-\ln(C_{B0}/C_{\text{Boya}})/(C_{B0}-C_{\text{Boya}})$ grafiği	78
Şekil 4.30. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma denemelerine ait farklı ışık şiddetleri için $t/(C_{B0}-C_{\text{Boya}})-\ln(C_{B0}/C_{\text{Boya}})/(C_{B0}-C_{\text{Boya}})$ grafiği	79
Şekil 4.31. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunmasında başlangıç boya konsantrasyonu $(C_{B0}) - 1/k_a$ grafiği	81
Şekil 4.32. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunmasında $1/T - \ln(k_a)$ grafiği.....	82
Şekil 4.33. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunmasında ışık şiddeti- k_a grafiği.....	83
Şekil 4.34. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörü için, deneysel k_a model sabiti ile istatistiksel analiz ile hesaplanan teorik k_a model sabiti arasındaki değişim	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Sentez yöntemlerinin karşılaştırılması.....	32
Çizelge 2.2. SiO ₂ 'nin fiziksel özellikleri	35
Çizelge 2.3. SiO ₂ 'nin kimyasal özellikleri.....	36
Çizelge 2.4. TiO ₂ 'nin yapısal parametreleri	41
Çizelge 3.1. Acid Red 27'nin kapalı ve açık formülleri	45
Çizelge 3.2. Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunması için kullanılan parametreler ve değerleri.....	51
Çizelge 4.1. Sentezlenmiş nanokompozitlerin karanlık ortamda Acid Red 27 boyarmaddesi giderimi deneme sonuçları.....	70
Çizelge 4.2. Sentezlenmiş nanokompozitlerin UV ışınlama altında Acid Red 27 boyarmaddesi giderimi deneme sonuçları.....	71
Çizelge 4.3. Başlangıç Boya Konsantrasyonu parametresi için, Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozit fotokatalizörün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma deneme sonuçları.....	73
Çizelge 4.4. Sıcaklık parametresi için, Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozit fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma deneme sonuçları	74
Çizelge 4.5. Işık şiddeti parametresi için, Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozit fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma deneme sonuçları	75
Çizelge 4.6. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ fotokatalizörünün kullanıldığı bozunma denemelerine ait k _a ve k _b model sabitleri	79
Çizelge 4.7. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ fotokatalizörünün kullanıldığı denemeler için k _{ap} değerlerini hesaplamak için istatistiksel analizde kullanılan veriler	83

1. GİRİŞ

Dünya genelinde gerçekleşen sürekli nüfus artışı, insanoğlunun gündelik ihtiyaçlarının da artışıyla sonuçlanmaktadır. Gündelik ihtiyaçlardaki bu artış birçok tekstil ve endüstri kuruluşlarında teknolojik gelişmelere neden olmakta ve bunun sonucu olarak çevreye salınan atık düzeyi sürekli artmaktadır. İnsanların hayatlarını renklendiren ve kolaylaştıran kozmetikler, makyaj malzemeleri, renkli kumaşlar ve plastikler, implant ve medikal ürünler ve boyalar gibi inorganik ve organik kimyasallar canlı yaşamını tehdit eden kirliliklerin en temel kaynaklarıdır. Özellikle boya, kâğıt, kozmetik ve tekstil gibi endüstri kuruluşları doğal su kaynaklarının biraz daha fazla kirlenmesine sebep olmakta ve ekosistemin sürekli temiz tutulmasını kaçınılmaz hale getirmektedir. Bahsi geçen endüstri kuruluşların atık içeriği genel olarak boyarmaddeler, bakteriler ve kötü kokular gibi organik bileşiklerdir. Bu atıklar yüksek maliyetli yeni teknolojik arıtım cihazları yardımıyla arıtılabilir veya giderilebilir duruma getirilebilmektedirler. Ancak bu atıkların içerisinde bulunan kanserojen ve kararlı yapıya sahip olan ağır metal iyonları ve organik maddeler büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Çevresel atıkların büyük çoğunluğunu oluşturan boyarmaddelerin büyük bir çoğunluğu biyolojik bozunmalara karşı son derece dayanıklı olduklarından dolayı geleneksel biyolojik prosesler ile bertaraf edilmeleri son derece zor olmasına rağmen adsorpsiyon, mikrofiltrasyon, ozonlama ve klorlama gibi farklı kimyasal, fiziksel ve biyolojik süreçler atıkların bertarafı için yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanılan bu proseslerin bazılarının ikincil bir kirlilik ortamı meydana getirmesi ve maliyetlilerinin yüksek olmaları nedeniyle etkin olarak kullanılmaları sınırlıdır. Uygulanan proseslerin bu dezavantajlarından dolayı, endüstriyel atıklar, ekosistem üzerinde ölümcül derecede zarara sahip kirliliklerin giderilmesi için etkin alternatif çözümlerin üretilmesi ve yeni tür malzemelerin üretilme çabası dünya genelinde en çok ilgi uyandıran konulardandır.

Son yıllarda atıkların giderilmesi yöntemlerinin arasında en etkin alternatif yöntemin geniş kullanıma sahip, verimli olmaları ve seçici olmamaları nedeniyle “Heterojen Fotokatalitik Prosesleri” olduğu belirlenmiştir. Bu yöntem, düşük enerjilere sahip yarı iletkenlerin UV ışığıyla aktif hale getirilerek suda bulunan organik kirlleticileri

uzaklaştırması ilkesine dayanır. Maruz kaldığı UV ışınlamanın etkisi ile yüzeyinde kuvvetli oksitleyici (yükseltgen) bir ortam oluşturan yarı iletkenlere fotokatalizör adı verilmektedir. Fotokatalizörler yardımıyla, doğal ve doğal olmayan su kaynaklı sistemlerin kirliliklerinden bertaraf edilmesi masraf gerektirmeyen güneş ışığı yardımıyla gerçekleştirilir. Çünkü gün ışınları, büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonunda H_2O , CO_2 ve mineral tuzları gibi ürünlerin oluşmasını sağlar.

Heterojen Fotokatalitik Bozunma sistemlerinde, genellikle fotokatalizör olarak metal oksitlerin kullanımları tercih edilmektedir (Peral *et al.* 1997). Fotokatalizör olarak kullanılan yarı iletken 390 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip ışınlar vasıtasıyla uyarıldığında iletkenlik bandında da elektron yoğunluğu (e_{IB}^-) oluştururken, valans bandından bir elektron iletkenlik bandına geçerek valans bandında pozitif elektron boşluğu (h_{VB}^+) oluşur. Oluşan bu elektron-boşluk çiftleri, metal oksit yüzeyinde redoks tepkimelerini başlatabilme yeteneğine sahiptir. Sulu süspansiyon sistemlerinde, boşluklar yüzeydeki OH^- gruplarıyla reaksiyon vererek, OH radikalleri oluştururlar. OH radikalleri bilinen en iyi oksitleyicilerdir.

Metal oksit fotokatalizörlerin organik bileşikler fotokatalitik olarak parçalama özellikleri olmasına rağmen bu süreç yavaş bir şekilde ilerleyebilmektedir. Bu yavaş işleyiş temel olarak üç ana başlıkta açıklanabilir. i) Fotokatalizör olarak kullanılan yarı iletkenlerin bant genişlikleri 3,0-3,2 eV aralığında olduğundan düşük enerjili UV ışık altında uyarılarak etkin hale gelebilirler. ii) Doğal yani gün ışığı altında gerçekleştirilen deneylerde, güneş ışınlarının sadece %5'ten az kısmı fotokatalizörler tarafından soğurulabilmektedir. iii) Işınlama altında fotokatalizörün valans ve iletkenlik bandında oluşan elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme oranlarının yüksek olması nedeniyle, oluşan çiftlerin organik kirleticilerin parçalanmasında kullanılamadığından fotokatalizörün, fotokatalitik etkinliğinde büyük düşüşlere sebep olmaktadır.

Yukarıda belirtilmiş olan fotokatalizörlerin verimliliğinde olumsuz etkide bulunan sebeplerin üstesinden gelebilmek için katalizör yüzeylerinin farklı geçiş metalleri ile

modifiye edilmesi, metal oksitlerle çift oluşturulması, polimerlerle yüzey modifikasyonu ve bazı ametallerin katkılanması gibi yöntemler sıklıkla kullanılmaktadır (Kızıltas and Tekin 2017). Farklı tür geçiş metallerinin fotokatalizörlerin yüzeyine katkılanması, bant genişliğini değiştirerek absorblama bölgesini görünür bölgeye taşıyabilmekte, dolayısıyla güneş ışınlarından daha fazla yararlanabilmeyi artırmakta ve ayrıca elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmeleri için bariyer etkisi meydana getirebilmektedir.

Heterojen Fotokatalitik Degradasyon sistemleri için fotokatalizör olarak kullanılabilen yarı iletkenler arasında en uygun olanının TiO_2 'nin anataz formu olduğu bilim dünyasında kabul edilmektedir (Luttrell *et al.* 2014). Kimyasal maddelere karşı dayanıklılığının fazla olması, maliyetinin düşük olması, toksik olmaması ve doğada kolaylıkla bulunabilmesi TiO_2 'nin en iyi fotokatalizör olarak kabul edilmesini destekleyen en önemli özelliklerdir. Bu özelliklere ek olarak, TiO_2 'nin yüzey modifikasyonu ile çok yönlü uygulanabilirliği, redoks özelliklerinin ve bozunma kinetiğinin iyileştirebilmesi, buna bağlı olarak fotokatalitik bozunum etkinliğinin artırılması gibi özellikleri de söz konusudur.

Fotokatalizör kullanımlarında en çok kullanılan yarı iletkenlerin TiO_2 olduğu belirlenmiş olsa da, ticari anlamda bu katalizörlere olan ilgi son yıllarda büyük ölçekte azalmıştır. Bunun en büyük nedeni, toz yapıda olmalarından dolayı reaksiyon sonunda çözelti ortamından uzaklaştırılmalarındaki zorluklardır. Filtrasyon yöntemleri gibi fiziksel ayırma yöntemleriyle çözelti ortamlarından uzaklaştırılmaya çalışılsa da, tam bir ayırıştırma yapılamadığından miktarlarında meydana gelen kayıplar aktivitelerinin düşmesine sebep olmaktadır. Son beş yıl içerisinde, bu sorunun ortadan kaldırılabilmesi için ince film ve nanotüp levha fotokatalizörlerin kullanılması ön plana çıkmıştır (Indira *et al.* 2015). Etkin hidrofilik yüzey ve fotokatalitik etkinliklerinden dolayı, TiO_2 ve ZnO tabanlı ince filmler ve levha şeklindeki TiO_2 nanotüpler, antibakteriyel yüzeylerin oluşturulması, koku giderimi ve kendi kendini temizleme gibi özelliklerinden dolayı bilim dünyasında ilgi odağı olmuştur (Roy *et al.* 2011). Levha tipi ve ince filmler, UV ışın altında ışıktandırıldıklarında, yüzeye tutunan organik maddelerin parçalanmasına ve su moleküllerinin yüzeyden akarak uzaklaşmasını sağlayarak çözelti ortamından kolaylıkla ayrılabilmelerine olanak sağlamaktadır.

Her ne kadar bu tip fotokatalizörler çok fazla ilgi uyandırsalarda, ince filmlerde kaplanan fotokatalizör miktarında toz fotokatalizör kullanıldığında daha yüksek verim elde edildiği ortaya konulmuş ve tekrarlanan deneyler sonucunda film yüzeylerinde fotokatalizör kayıpları meydana gelmiştir. Levha şeklinde nanotüp fotokatalizörlerde ise kısıtlı yüzey alanı, üretim aşamasında ortama salınan (flor, klor gibi) zehirli gazlar ve büyük miktarda üretimler için elverişli üretim yöntemlerinin bulunmayışı nedeniyle ilgisini kaybetmektedir.

Bilim dünyası son dönemlerde bu fotokatalizörleri etkin bir şekilde kullanabilmek için çeşitli şekillerde sentez yöntemleri kullanmaya başlamışlardır. Çekirdek-kabuk yapıları fotokatalizörler bu sentez yöntemlerinden en etkin şekilde kullanılanlardan biridir (Ullah *et al.* 2015). Bu tip fotokatalizörlerde bir nano kristal (çekirdek), genellikle bir başka malzeme (kabuk) tabakası ile muntazam bir şekilde sarılır. Bu tür fotokatalizörlerin en büyük avantajları, yüksek yüzey alanına sahip olmaları ve daha az fotokatalizör yardımıyla daha yüksek verim elde edilebilmesidir (Dhanalekshmi and Meena 2014).

2. KURAMSAL TEMELLER

Çevre kirliliği doğadaki canlı yaşamı üzerinde olumsuz sonuçlar doğuran en önemli etkenlerin başında gelmektedir. Günümüz dünyasının en büyük araştırma merkezi haline gelen organik ve inorganik kirleticilerin zararsız veya daha az zararlı bileşiklere parçalanmasının temel sebebi canlı yaşamı üzerindeki zararlı etkileri ortadan kaldırmaktır. Çağımızın en büyük sorunu haline gelen ekolojik problemlerin temelini, insanoğlunun ihtiyaçlarından ortaya çıkan organik bileşiklerin ve ağır metallerin bilinçsiz ve kontrolsüz bir şekilde doğaya verilmesi oluşturmaktadır. Günümüzde sanayide kullanılan kirleticilerin geleneksel arıtma yöntemleriyle parçalanmaları genellikle mümkün değildir, ayrıca biyolojik olarak giderimleri çok yavaştır. İleri oksidasyon prosesi yöntemlerinden en çok uygulanan fotokatalitik uygulamalar, yarı iletken malzemelerin UV ışığı altında toksit bileşikleri zararsız ürünlere parçalanmasını sağlayan sistemlerdir (Chatterjee and Dasgupta 2005). Fotokatalitik sistemlerin sıklıkla kullanılmalarındaki en büyük nedenler, yarı iletkenlerin; toksik olmaması, maliyetinin düşük olması, bulunabilirliğinin ve yüzey alanının yüksek olması, farklı sentez yöntemleriyle çok küçük tane boyutlarında sentezlenebilmesi, modifiye edilmelerinin katkılama gibi yöntemlerle kolayca yapılabilmesi, çoklu elektron transferine uygun olmaları ve yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olmalarıdır (Legrini *et al.* 1993; Fujishima and Zhang 2006).

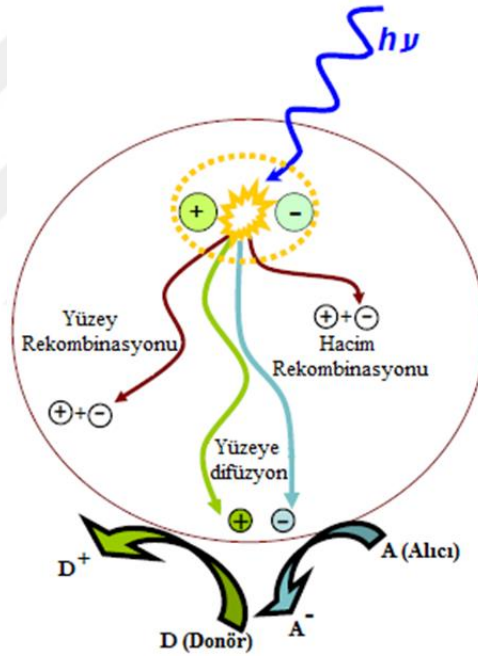
2.1. Fotokatalizör

Katalizör kimyasal tepkimelerin daha düşük enerji seviyelerinde ve tepkimenin ilerleyişinde ara radikaller oluşturarak daha hızlı gerçekleşmesini sağlayan, tepkime sonunda herhangi bir kimyasal değişime uğramadan ve miktarında azalma olmadan çıkan maddelere verilen isimdir. Fotokatalizör ise katalizörlerin işlevlerini UV ışık altında gerçekleştirebilen maddelere denir. Diğer bir tanım ile fotokatalizör, UV ışık altında yüzeyinde kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) bir tabaka oluşturabilen yarı iletkenler olarak adlandırılabilir.

Fotokatalizör yüzeyine adsorblanan organik bileşikler fotokatalizör yüzeyinde oluşan yükseltgenler yardımıyla daha az zararlı veya zararsız bileşiklere indirgenebilmektedir. UV ışınlama altında fotokatalizörler foton enerjilerini absorbe ederek yüksek enerji seviyelerine yükselir ve bu enerjisini reaktif maddelere aktararak kimyasal tepkimelerin başlamasına neden olur. Bu tür yarı iletkenler veya metal kompleksleri fotokatalizör olarak kullanılabilirler. TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , ZnS , SrTiO_3 , SnO_2 , WSe_2 , Fe_2O_3 gibi yarı iletkenler fotokatalizör olarak kullanılabilen maddelerdendir (Bhatkhande *et al.* 2002). Bu yarı iletken metaloksitlerin aktif olduğu optik spektrum aralığı, optik aktivasyonun güneş ışığı altında mümkün olup olmadığını belirlemek için önemlidir. Üstün fotokatalitik özelliklere sahip yarı iletkenler, TiO_2 ve ZnO gibi geniş bant aralıklarına sahip olan metal oksitlerdir. Fotokatalitik performansları, UV ışık altında meydana gelen fotonların optik olarak absorbe edilmesi ve bununla birlikte iletkenlik ve valans bantlarında benzer değişim sergileyen ve düşük rekombinasyon oranlarına yol açan elektron-boşluk çiftlerinin oluşumları ile belirlenir (Banerjee *et al.* 2006). Öte yandan, gün ışığında yüksek bir fotokatalitik aktivite, güneş spektrumunun önemli bir kısmını kapsayacak şekilde 3 eV'den daha düşük bant aralığı enerjisine sahip fotokatalizörlerle elde edilebilir, ancak dar bant aralığına sahip yarı iletkenlerinin fotokatalitik aktiviteleri düşük olmaktadır (Sato *et al.* 1996).

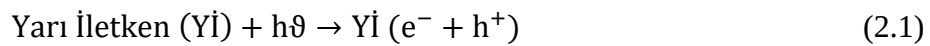
Bir fotokatalizör yüzeyinde organik kirletici maddelerin bozulması, yarı iletken fotokatalizörün bant aralığı enerjisinden daha büyük foton enerjisine sahip olan UV ışığı, oksijen ve su varlığında gerçekleşebilir (Shangguan 2007). Fotokatalizörler, dış bir etki ile enerji seviyesi değişebilen elektronların bulunduğu bir valans bandı (VB) ve uyarılan valans bandı elektronlarının sıçrama yaptığı bir iletkenlik bandından (İB) oluşur. Dış ortamdan çözeltiliye verilen ışığın foton enerjisi yarı iletkenin bantları arasındaki enerji farkından büyük olduğu durumlarda yarı iletkenin elektronları, foton ile etkileşime girer ve valans bandından bir elektron ayrılarak iletkenlik bandına geçiş yapar. Böylece valans bandında bir pozitif boşluk h^+_{VB} bırakarak yarı iletken yüzeyinde redoks reaksiyonlarını başlatacak olan elektron-boşluk, $e^-_{\text{IB}}/h^+_{\text{VB}}$ çiftleri oluşturur.

Fotokataliz mekanizması, Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Işığın emilmesinden sonra ortaya çıkabilecek dört durum söz konusudur. Elektron-boşluk çifti, organik moleküllerin oksidasyonuna ve indirgenmesine yol açan yüzeye göç eder veya rekombine olabilir. Rekombinasyonlar, yüzeyde veya fotokatalizörün hacmi içinde meydana gelebilir. Dolayısıyla, optik ışınlama üzerine, yarı iletken yüzeyindeki adsorbe edilmiş türlere yük transferi için elektron-boşluk çifti için yeterli bir ömür vardır. Bu ömür nanosaniye mertebesinde (Nosaka and Fox 1988). Bu tür alıcı ve donörlerin yokluğunda, elektron deliği çifti birkaç nanosaniye içinde rekombine olur (Bhatkhande *et al.* 2002; Banerjee *et al.* 2006).

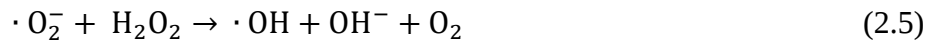
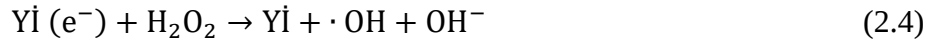
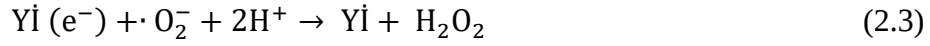


Şekil 2.1. Fotokatalitik bozunma reaksiyonlarının şematik gösterimi

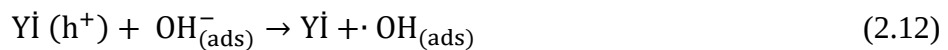
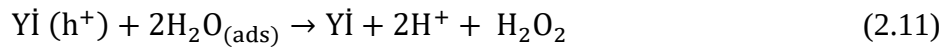
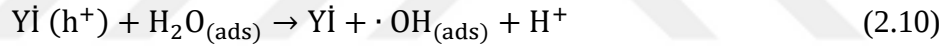
Su ve oksijenin varlığında, bir reaksiyon zinciri meydana gelir. Su pozitif boşluklar ile oksitlenir ve iletim bandının fotoelektronuyla oksijen indirgenir. H_2O_2 , $\cdot O_2^-$ ve hidroksil radikal $\cdot OH$ gibi reaktif oksijen türleri üretilir. Fotonun ($h\nu$) emilimi ile oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Banerjee *et al.* 2006).



İletken bant elektronu (e^-) ile başlatılan reaksiyonlar aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Valans bandı boşluğu (h^+) ile başlatılan reaksiyonlar aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Elde edilen yüksek oranda reaktif oksijen türleri (H_2O_2 ve $\cdot O_2^-$ gibi) ve hidroksil radikali ($\cdot OH$), yüzeydeki organik kirleticilerle reaksiyona girerek kirleticilerin bozulmasına neden olur. Böylece optik olarak ışınlanmış fotokatalist yarı iletken, bir dizi oksidasyon reaksiyonu yoluyla organik bileşikleri bozabilir ve mineralize edebilir (Banerjee *et al.* 2006). Fotokatalizörlerin ideal bir şekilde kullanılabilmeleri için aşağıda belirtilen özellikleri taşıması gerekmektedir:

- Kimyasal stabilitesi yüksek olmalıdır ve çevre şartlarından etkilenmemelidir.
- Sentez maliyeti ucuz olmalı, kolay sentezlenebilmeli ve toksit özellik göstermemelidir.
- UV veya görünür ışığa yakın ışınlama altında aktif hale gelebilmeli ve yüksek fotoaktivite gösterebilmelidir.

- Çok küçük boyutlarda kristal yapıya ve yüksek yüzey alanına sahip olmalıdır.

2.2. Yarı İletken Fotokatalizörler

Katı maddeler elektriksel özelliklerine (özdirencine) göre üç ana gruba ayrılırlar: iletkenler (en iyi iletkenlerden gümüşün özdirenci $\rho=1,6 \times 10^{-6}$ ohm.cm), yarı iletkenler (özdirenci $\rho=10^{-2}$ - 10^9 ohm.cm), yalıtkanlar (en iyi yalıtkanlardan kehribarın özdirenci $\rho=10^{19}$ - 10^{22} ohm.cm) şeklindedir. Yarı iletkenlerin elektriksel özellikleri farklı metal veya metal oksit katkılama, optiksel olarak uyarılma, ısı işlem uygulanarak kristal yapısının değiştirilmesi gibi metotlar uygulanarak değiştirilebilirler. Bundan dolayı yarı iletken malzemeler diyot, transistör, sensör ve dedektör, gibi pek çok elektriksel cihaz yapımında kullanılmaktadır (Reyes-Coronado *et al.* 2008).

Bir yarı iletken, UV ışığı, oksijen ve suyun bulunduğu ortamda kirletici maddelerin giderilmesi yani fotokatalitik bozunma, birçok toksit madde ve organik kirleticilerin giderilmesinde çok önemli bir yöntemdir. Fotokatalitik sistemlerde başlıca oksidanlar hidroksil radikalleridir (Bahnmann *et al.* 1991). Yarı iletkenlerin fotokatalitik sistemlerinde genellikle metal oksit bileşikler fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Bunun temel sebebi, yarı iletken metal oksitlerin valans bandında diğer yarı iletkenlere göre daha fazla pozitif olmasıdır. Yüksek oksidasyon özelliğine sahip $\bullet\text{OH}$ radikalleri suyun oksidasyonu sonucunda meydana gelmektedir.



Fotokatalitik çalışmalarda birçok metal oksit yarı iletkenin, katalizör olarak kullanılması çalışılmış olmasına rağmen, 1970'li yıllardan itibaren en fazla ilgi çeken ve üzerinde en fazla çalışılan fotokatalizörün titanyum dioksit (TiO_2) olduğu bilinmektedir. Buradaki en önemli etken, yarı iletkenlerin sahip olduğu “bant boşluk” enerjisidir. Fujishima ve arkadaşlarının TiO_2 ile UV ışığı altında hidrojen üretimi denemeleri esnasında TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi tesadüfen bulunmuştur (Fujishima and Honda 1972). TiO_2 ile yapılan denemeler neticesinde olumlu sonuçlar elde edilince, UV ışık altında organik

bileşiklerin parçalanabileceği tezi ortaya konulmuş ve detaylı bir şekilde denemeler yapılmıştır.

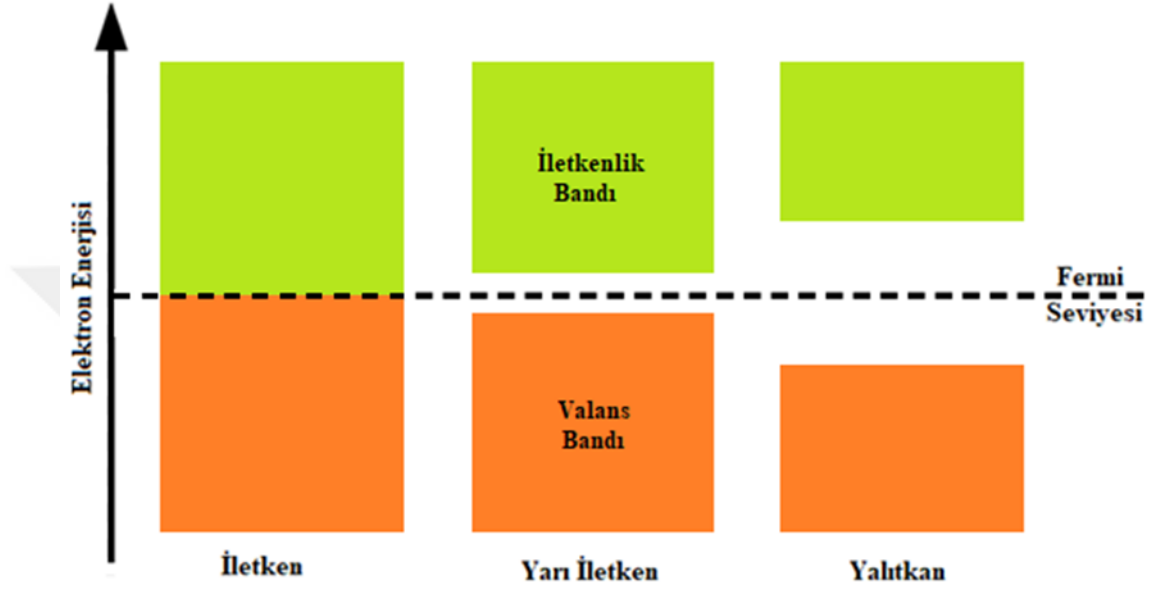
Günümüzde TiO_2 varlığında fotokatalitik bozunma; ekonomik oluşu, kolay işlenebilirliği, yüksek etki gücü ve oldukça düşük organik kirletici seviyesi sağlayabildiğinden dolayı ticari olarak önem kazanmaktadır. Fotokatalitik bozunma iki yöntemle uygulanır. TiO_2 bir destek malzemesi üzerine immobilize edilir ya da sulu ortamda süspansiyon halinde bulunur.

Heterojen proseslerde bozunma hızını arttıracak yöntemlerden bir tanesi de araştırmacıların üzerinde çalıştıkları kompozit yapılardır. Bu yapının amacı, fotokatalitik aktivitesi oldukça yüksek olan iki veya daha fazla yarı iletken kullanılarak verimliliklerini incelemektir. Buna göre iki yarı iletkenin eş zamanlı çalışarak bozunma tepkimelerinin sayısının artırılması ve dolayısıyla bozunma hızının da artırılması hedeflenmektedir (Chen *et al.* 2010). Bu amaca uygun olarak şimdiye kadar yapılan çalışmalar arasında fotokatalitik aktiviteleri katkısız olarak ölçülen yarı iletkenler arasında TiO_2 , aktivitesi en fazla olan yarıiletken olarak belirlenmiştir (Sobczynski and Dobosz 2001; Hernandez-Alonso *et al.* 2009).

2.2.1. Yarı iletken katalizörlerde bant teorisi

Bant teorisine göre bütün maddeler, “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır (Lubkin 1996). Bant teorisine göre, tüm maddeler bant adı verilen farklı enerji seviyelerinden meydana gelmektedir. Maddelerin sınıflandırılması, bu bantlar arasındaki enerji seviyesi farkına göre yapılmaktadır. İletken olarak adlandırılan maddelerde valans bandı ile iletkenlik bandı birbirine çakışık durumda, yarı iletkenlerde ise bant aralığı yalıtkanlara nazaran daha düşüktür ve son olarak yalıtkanlarda bantlar arasında oldukça büyük bir enerji farkı mevcuttur. Valans bandında bulunan elektronların iletkenlik bandına geçebilmesi harici bir etkinin (elektiriksel, termal veya ışık gibi) madde üzerine enerji aktarmasıyla gerçekleşmektedir. Elektronun valans bandından iletkenlik bandına geçebilmesine olanak sağlayan etkinin

ışık olması durumunda kullanılan maddelere “fotokatalizör” adı verilmektedir. İletken, yarı iletken ve yalıtkan maddelerin bant enerjilerine ait şematik gösterim Şekil 2.2’de verilmiştir.



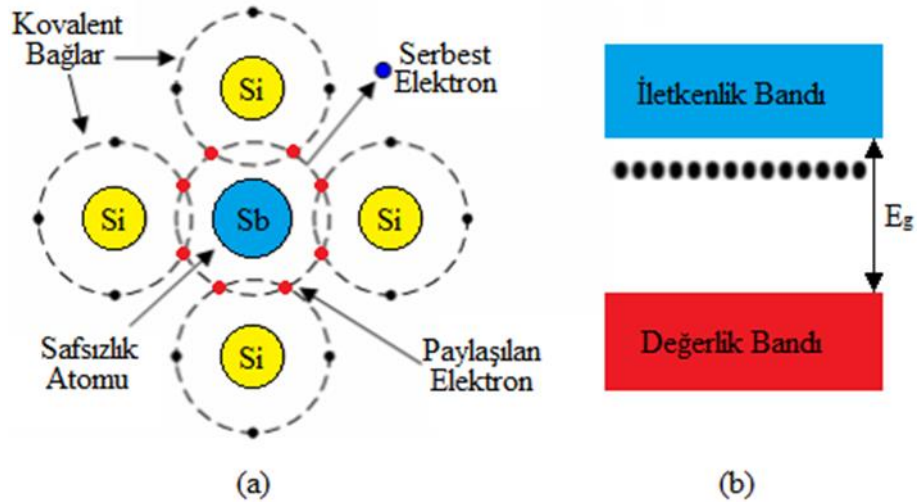
Şekil 2.2. İletken, yalıtkan ve yarı iletken bant enerji seviyeleri

Valans bandı (VB), bant teorisine göre uygulanan herhangi enerji ile uyarılabilecek elektronların bulunduğu enerji seviyesi olarak tanımlanır. Elektronların uyarılıp valans bandından ayrılarak geçtikleri bir üst seviye iletkenlik bandı (İB) olarak tanımlanmaktadır. E_f (Fermi enerjisi) ise Şekil 2.2’de gösterilen valans ile iletkenlik bandı aralığının ortasındaki kesikli çizgi ile gösterilen enerji seviyesidir. Fermi enerji seviyesi, yarı iletkenin sentezlenmesi aşamasında yâda sentezlendikten sonra yapılan katkılama sonrası ilave edilen katkı maddesinin cinsine ve konsantrasyonuna göre değişiklik göstermektedir. Genellikle, yarı iletken katkılanan geçiş metal iyonu yapısına göre, n-tipi yarı iletken veya p-tipi yarı iletken özelliği kazanmaktadır.

2.2.2. Katkılı yarı iletkenler

2.2.2.a. n-tipi yarı iletkenler

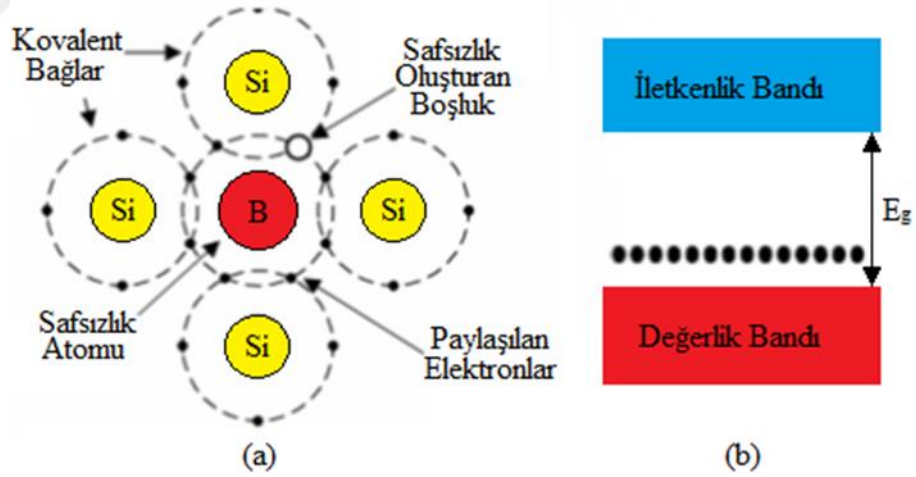
Periyodik cetvelin IVA grubu dört değerlikli silisyum (Si) ve germanyum (Ge) gibi bir yarı iletkende bir atomun elektronları diğer atomunkilerle kovalent bağ yapmaktadır. Bu yapıya VA grubu beş değerlikli (N, P, As, Sb, Bi) bir atom katkılılandırıldığında atomun dört elektronu kovalent bağ yapar, besinci elektron zayıf bir bağla safsızlık atomuna bağlı kalır. Bağ yapamayan elektronlar iletkenlik bandının hemen altında bir enerji seviyesi oluşturur. Bu tip safsızlıklara verici (donor), oluşan enerji seviyesine de verici (donor) seviyesi denir. Verici seviyedeki bu elektronlar az bir enerjiyle iletkenlik bandına geçer ve bu değerlik bandında katkısız yarı iletkenlerde olduğu gibi boşluklar oluşmaz. Buna ilaveten saf atomda değerlik bandından iletkenlik bandına elektron geçişleri de olabilir. Ancak iletkenlik bandındaki elektron sayısı değerlik bandındaki boşluklardan fazla olacağından iletkenlikte çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olmaktadır. Böyle yarı iletkenlere n- tipi yarı iletkenler denir. n- tipi yarı iletkenlerde fermi seviyesi Şekil 2.3'te gösterildiği gibi verici seviyeye doğru yaklaşır.



Şekil 2.3. (a) n-tipi yarı iletken için kovalent bağ oluşumu (b) n-tipi için safsızlık enerji düzeyi

2.2.2.b. p-tipi yarı iletkenler

Periyodik cetvelin IVA grubu dört değerlikli Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) gibi yarı iletkenler IIIA grubu elementlerinden biri (B, Al, Ga, In) ile katlandırıldığında kovalent bağ oluşumunda ana elementin bir elektronu bağ yapamayacaktır. Bu bağı tamamlayabilmek için kristal örgü de yapılmış bağdan bir elektron alır ve geride bir boşluk oluşur. Değerlik bandta bu şekilde boşluk oluşması karşılığında iletim bandına elektron çıkmaz. Bu boşluk safsızlık atomu içerisinde hareket eder ve iletkenliğe katkıda bulunur. Oluşan boşluklar valans bandına yakın bir enerji seviyesi oluşturur. Bu tip safsızlıklara alıcı (acceptor) ve bant aralığında meydana gelen yeni seviyeye de alıcı seviyesi denir. Boşluk sayısı elektron sayısından fazla olduğundan burada çoğunluk taşıyıcıları boşluklar olmaktadır. Böyle yarı iletkenlere p-tipi yarı iletkenler denir. p- tipi yarı iletkenlerde fermi seviyesi Şekil 2.4'te gösterildiği gibi alıcı seviyesine yakın bulunmaktadır.



Şekil 2.4. (a) p-tipi yarı iletken için kovalent bağ oluşumu (b) p-tipi için safsızlık enerji düzeyi

2.3. Farklı Tiplerde Sentezlenen TiO₂ Fotokatalizörler

Fotokatalizör olarak yüksek etkinliğe sahip TiO₂ yarı iletkeni farklı şekillerde ve farklı uygulama amaçlı olarak ince film, nanotüp ve farklı yapıları nanopartiküller olarak sentezlenmektedir.

2.3.1. İnce film fotokatalizörler

İnce film fotokatalizörler, destek malzemesi olarak seçilen bir katı malzeme üzerine fotokatalizörün iyonik, atomik veya moleküler türlerinin kontrollü olarak kimyasal yada elektrokimyasal reaksiyonlarla veya doğrudan bir fiziksel işlemle oluşturulan fotokatalizör türleridir. Diğer bir deyişle, katı destek yüzey üzerine kaplanan film kalınlığı 1 µm'yi geçmeyen metal oksit filmler olarak da tanımlanabilir. Malzemelerin ömür süresinin artırılması, ısı ve sıcaklığa dayanımı yüksek malzeme kaplama işlemleri ve korumalı giysiler, atmosfer basıncına ve ısı ve sıcaklığa karşı malzemelerin korunması, elektronik ve optik devreler, güneş pilleri, bilgisayar hafıza elemanları gibi farklı üretim alanları için farklı kalınlıklarda, yapılarda ve işlemlerde üretimler sağlanmaktadır.

Yapısal özellik mükemmeliyetlerinin azalmasına bağlı olarak yarı iletkenler üç temel grupta incelenirler. Bunlar;

- Tek tabakalı (homoepitaksiyel) ince filmler olarak adlandırılan aynı materyalin tek kristal tabanı üzerine çöktürülen tek kristal filmler.
- Çok tabakalı (heteroepitaksiyel) olarak adlandırılan farklı materyalin tek kristali üzerine büyütülen tek kristal filmler.
- Amorf tabanların üzerine (cam, kuartz gibi) çöktürülen polikristal filmlerdir.

Taşıyıcılar, filmin kaplandığı dilim ya da yaprak şeklinde malzemelerdir. Filmlerin dayanıklılığı, üzerlerine kaplandıkları taşıyıcılara da bağlıdır. Bu nedenle taşıyıcı yüzeylerin dayanıklı olması gerekir. Ayrıca, bu yüzeylerin üzerlerine kaplandıkları film dışındaki malzemelerle etkileşmemeleri istenir.

Tüm taşıyıcılarda aranan ortak özellikler kısaca aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- En az sayıda yüzey kusuru olması.
- Isısal genleşme katsayısı film ile uyumlu olması.
- Filme oranla daha küçük örgü sabitine sahip olması.
- Kimyasal, ısısal ve mekanik açıdan dayanıklı olması.

İnce filmlerinin özellikleri seçilen kaplama yöntemine, kaplama şartlarına, filmin kalınlığına ve malzeme cinsine göre değişir. İnce filmlerin istenilen kullanım alanı özelliklerine uygun olarak çeşitli kaplama yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemlerden sıklıkla kullanılanları aşağıda sıralanmıştır.

- Daldırarak Kaplama (Dip-Coating) Tekniği
- Döndürerek Kaplama (Spin Coating) Tekniği
- Püskürterek Kaplama (Spray Coating) Tekniği
- Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Tekniği
- Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Tekniği
- Termoforez
- Elektroforez
- Yerleştirme

2.3.2. Nanotüp fotokatalizörler

Fotokatalizör olarak kullanım amaçlı sentezlenen titanyum dioksit genellikle toz, polar veya apolar çözelti ortamında elde edilmiş şeffaf soller yâda ince filmler şeklinde kullanılmaktadır. Fotokatalitik reaksiyon sistemlerinde toz olarak TiO_2 fotokatalizörü reaksiyon sonunda çözelti ortamdan süzülerek veya santrifüjleme ile ayrılmaktadır. Bu ayırma işlemi hem oldukça zor hem de maliyeti yüksektir. Ayırma zorluğunun temel sebebi ise, reaksiyon ortamına bağlı olarak TiO_2 partikülleri çözelti içerisinde dağılmış olabildiği gibi, parçacıkların tane boyutu nanometre mertebesinde olduğundan süzme ve santrifüjleme işlemleri ile ayrılması zor ve zaman kaybına neden olmaktadır. Ayrıca bu

ayırma işlemlerinin sonucun fotokatalizör çözelti ortamından ayrıştırılabilse bile, miktarında kayıplar meydana gelmekte ve fotokatalitik aktivite üzerinde azalmalara neden olmaktadır.

Bu tip dezavantajları ortadan kaldırmak için araştırmacılar son yıllarda "fotokatalitik nanotüp fotokatalizör" üzerine çalışmalar yapmaktadır. Saf titanyum levhalar üzerinde oluşturulan nanotüpler fotokatalitik reaksiyonların ardından çözelti ortamından kolaylıkla uzaklaştırılabilirdikleri ve kazandırılmış olan fotokatalitik aktivite yeteneği zamanla çok az azaldığından en fazla tercih edilen kullanım şekillerinden biridir.

Düzenli TiO₂ nanotüp fotokatalizörlerin üretilmesi için en etkili sentez metodunun anodik oksidasyon yöntemi olduğu çalışmalarla ortaya konmuştur.

Bu yöntem son derece düzenli yapıya sahip nanotüplerin elde edilmesi için diğer üretim yöntemlerine göre daha kolay bir yöntemdir. Bu yöntemle nanotüp oluşturma temel olarak, numunenin asidik bir çözelti içerisinde kontrollü olarak oksitlenmesine dayanmaktadır (Yang *et al.* 2010). TiO₂ nanotüplerin anodik oksidasyon ile titanyum levhadan florür iyonları içeren çözeltiden sentezi ilk olarak Gong ve arkadaşları tarafından 2001 yılında rapor edilmiştir. Gong ve arkadaşlarının bu çalışmaları sonucunda farklı gerilimler altında gerçekleştirilen Anodizasyon işlemlerin 200-400 nm boylarında, 22-127 nm çaplarında farklı ebatlarda TiO₂ nanotüpler üretmişlerdir (Gong *et al.* 2001). Aynı zamanda reaksiyon süresince tüplerin levhayla birleştiği bölgede yaklaşık 50 nm kalınlığında olan bariyer tabakası oluşmuş ve tüplerle titanyum levhanın etkileşimi engellenmiştir. Deneyler sonucunda oluşan nanotüpler amorf yapıda sahip olup farklı kalsinasyon sıcaklıkları için anataz ve rutil fazlarını elde etmek mümkün olmaktadır (Gong *et al.* 2001).

2.3.3. Toz halindeki Fotokatalizörler

Nanomalzemeler, tanım olarak, nanometre ölçeğinde (~100 nm) bir veya daha fazla boyuta sahip olmakta ve nano boyutlu olmayan aynı malzemelerden farklı ve yeni

özellikler göstermektedirler. Nanopartiküllerin sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları, genel “nanoteknoloji” şemsiyesi altında kalan geniş yelpazedeki nanoteknoloji alanlarının en önemli bölümleri arasındadır. Son yıllarda, nanopartiküller, mikropartiküllerden nanopartiküllere geçişin bir maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde büyük değişikliklere yol açtığından, bu alandaki araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Nano ölçekteki birçok özellik arasında en önemli özellikler şöyledir: Birincisi, parçacıkların küçük boyutu, birim hacim başına artan bir yüzey alana sahip olmasına yol açar ve bunun sonucu olarak kuantum etkilerinin baskın olduğu alana girilir. İkincisi, artan yüzey alanı/hacim oranına, nanopartikülün yüzey atomlarının kendi içlerindeki yüzey hâkimiyetinde bir artışa yol açar.

Nanopartiküllerin sentezi karmaşık bir süreçtir ve bu nedenle farklı türde nanopartiküllerin üretilmesi için çok çeşitli teknikler mevcuttur. Bunun sonucu olarak, mevcut olan tüm sentez tekniklerini genelleştirmek imkânsızdır. Bununla birlikte, genel olarak tüm bu teknikler esas olarak üç kategoriye ayrılmaktadır: (i) buhardan yoğunlaşma, (ii) kimyasal reaksiyon ile sentez ve (iii) öğütme gibi katı hal süreçleri. Belirtilen teknikler kullanılarak, sadece saf nanoparçacıklar değil, aynı zamanda hibrid veya kaplamalı nanopartiküller (uygulamaların uygunluğuna bağlı olarak hidrofilik veya hidrofobik malzemeler ile) sentezlenebilir.

2.3.4. Çekirdek-kabuk yapılı fotokatalizörler

Fotokatalizörlerin keşfedilmesiyle birlikte araştırmacılar tekli nanopartiküller üzerinde çalıştılar, çünkü bu tür parçacıklar dökme malzemelere göre çok daha iyi özelliklere sahiptir. 1980'lerin sonunda, araştırmacılar heterojen, kompozit veya sandviç kolloidal yarı iletken parçacıkların, tek tek parçacıklardan daha iyi verimliliğe sahip olduklarını bulmuşlardır (Spanhel *et al.* 1987; Henglein 1989). Daha yakın zamanlarda, 1990'ların başlarında, araştırmacılar, bu tür yarı iletken malzemelerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla, eş merkezli çok katmanlı yarı iletken nanopartiküllerini sentezlemişlerdir. Daha sonra sentezlenen eş merkezli çok katmanlı yapılar için “Çekirdek-Kabuk (Core-Shell)” terminolojisinin kullanılması kabul görmüştür (Hoener *et al.* 1992; Honma *et al.*

1993; Zhou *et al.* 1994). Son yıllarda, modern teknolojinin taleplerine bağılı olarak daha gelişmiş malzemelere yönelik muazzam talep nedeniyle araştırma faaliyetlerinde kademeli bir artış olmuştur. Aynı zamanda, karakterizasyon tekniklerinin ilerlemesi de, bu farklı çekirdek-kabuk nanoyapılarının oluşturulmasına büyük ölçüde yardımcı olmuştur. Bu tez kapsamında yapılacak sentezleme bu yöntemlerle gerçekleştirildiğinde daha detaylı incelenmiştir.

Yeni sentez tekniklerindeki ilerlemeler sadece simetrik (küresel) şekilli nano parçacıkların sentezlenmesini değil, aynı zamanda küp (Ahmed *et al.* 2009), prizma (Hu *et al.* 2011), altıgen (Ren *et al.* 2008), sekizgen (Schmidt *et al.* 2009), disk (Qu *et al.* 2008), tel (Cao and Liu 2008), çubuk (Bok *et al.* 2008), tüp (Shelimov and Moskovits 2000) vb. gibi çeşitli şekilleri sentezlemeyi mümkün kılmaktadır.

Farklı şekilli nanopartiküller ile ilgili çalışmalar son zamanlarda dikkat çekmektedir. Basit küresel olmayan nanopartiküller için olduğu gibi, farklı şekillendirilmiş çekirdek-kabuk nanoparçacıklar da son zamanlarda bazı makalelerde bildirildiği gibi oldukça ulaşılabilir (Han *et al.* 2008; Libor and Zhang 2009; Min *et al.* 2010). Nanopartiküllerin özellikleri sadece boyuta bağılı değildir, aynı zamanda şeklide büyük önem taşımaktadır. Örneğin, manyetik doyumluk ve kalıcı mıknatıslanma gibi manyetik nanokristallerin belirli özelliklerinin hepsi parçacık boyutuna bağılıdır, ancak nanokristallerin manyetik özelliğini kaybetmeye karşı direnci tamamen yüzey anizotropi etkileri nedeniyle partikül şekline bağılıdır (Chen *et al.* 2005). Farklı şekilli manyetik nanokristaller, sadece manyetizmanın değil, aynı zamanda yüksek yoğunluklu bilgi deposu gibi alandaki teknolojik uygulamaların temel anlayışına yardımcı olmada muazzam bir potansiyele sahiptir (Song and Zhang 2004). Katalitik aktivite ve seçicilik (Zheng *et al.* 2006), elektrik (Libor and Zhang 2009), optik özellikleri (Stuart *et al.* 2005) ve erime noktası (Gupta *et al.* 2008) gibi diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri de tamamen şekle bağılı olmaktadır. Ayrıca, yüzey güçlendirilmiş Raman saçılma (SERS) ve altın veya gümüş parçacıkların plazmon rezonans özellikleri gibi diğer özellikler de parçacık morfolojisine bağılıdır.

2.4. Çekirdek-Kabuk (core-shell) Nanoparçacıklarının Sınıflandırılması

Çok çeşitli uygulamalar ile bugüne kadar mevcut olan çekirdek-kabuk nanopartiküllerinin birçok çeşiti bulunmaktadır. Sonuç olarak, endüstriyel uygulamalara bağlı olan ya da başka özelliklere dayanan mevcut tüm çekirdek-kabuk nanopartiküllerinin sınıflandırılması çok zordur. Genel anlamda, bir çekirdek-kabuk partikülündeki çekirdek veya kabuk materyalleri, ya inorganik ya da organik malzemelerden yapılmıştır. Malzeme özelliklerine bağlı olarak, çekirdek-kabuk nanoparçacıkları dört ana grupta sınıflandırılabilir: (i) inorganik-inorganik; (ii) inorganik-organik; (iii) organik-inorganik; (iv) organik-organik.

2.4.1. İnorganik çekirdek-inorganik kabuk nanopartikülleri

İnorganik çekirdek-inorganik kabuk nanopartikülleri, çekirdek-kabuk nanopartiküllerinin en önemli sınıfıdır. Bu tip parçacıklar yarı iletken verimliliğinin geliştirilmesi, bilgi depolama, optoelektronik, kataliz, kuantum noktaları, optik biyo-görüntüleme, biyolojik etiketleme gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, farklı inorganik-inorganik nanopartikül türlerinin, genel olarak hem çekirdeklerin hem de kabukların metal, metal oksit, diğer inorganik bileşikler veya silikadan meydana geldiği görülebilir. Kabuk malzemesinin doğasına bağlı olarak, çekirdek-kabuk parçacıkları silika içerenler ve başka herhangi bir inorganik malzemeden oluşanlar olarak iki kategoriye ayrılabilir.

2.4.2. İnorganik çekirdek-organik kabuk nanopartikülleri

İnorganik çekirdek-organik kabuk nanoparçacıkları, metalden, metalik bir bileşikten, metal oksitten veya bir polimer kabuklu veya diğer yüksek yoğunluklu organik malzemeden yapılmış bir kabuktan yapılmış bir silika çekirdekten yapılır. İnorganik malzeme üzerindeki organik kaplamanın birçok avantajı vardır. Metal çekirdeğin yüzey atomları normal bir ortamda metal okside oksitlenebildiği zaman metal çekirdeğin oksidasyon stabilitesini artırır (Salavati-Niasari *et al.* 2008). Ek olarak, biyolojik uygulama için geliştirilmiş biyoyumluluk sergilerler (Li *et al.* 2005). Polimer kaplı

inorganik malzemeler, katalizden katkı maddelerine, pigmentlere, boyalara, kozmetik ürünlere ve mürekkeplere kadar birçok endüstride geniş bir uygulama alanına sahiptirler (Sommertune *et al.* 2015). Birçok uygulamada, parçacıklar, bunları süspansiyon ortamında stabilize etmek için kaplanır ve bu tür bir kolloidal süspansiyonun stabilitesi esas olarak parçacıklar arasındaki çekici ve itici kuvvetlere bağlıdır. Dört farklı güç türü vardır: (i) van der waals kuvvetleri, (ii) kısa menzilli izotropik konumlar, (iii) elektrostatik itme ve (iv) sterik itme.

Sentez ortamına bağlı olarak, elektrostatik ve sterik itme kuvvetleri kontrol edilebilir ve dolayısıyla nanopartiküllerin agregasyonu önlenabilir (Laurent *et al.* 2008). Sulu ortam elektrostatik ve organik ortam için, partikül stabilizasyonu söz konusu olduğunda, sterik itme kuvvetleri baskındır. Bu nedenle, bu kuvvetleri kontrol etmek için uygun bir malzemenin homojen olarak kaplaması esastır. Yüksek yoğunluklu polimer veya aşırı dallı polimer kabuk kaplamaları ile metal, yarı iletken veya metal veya metaloid oksit çekirdek nanoparçacıkların konusu kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Advincula 2003). Çekirdek parçacıklarının malzeme özelliklerine bağlı olarak, (i) manyetik-organik ve (ii) manyetik olmayan organik çekirdek-kabuk nanopartikülleri iki farklı gruba ayrılabilir.

2.4.3. Organik çekirdek-inorganik kabuk nanopartikülleri

Organik çekirdek-inorganik kabuk nanopartikülleri yapısal olarak yukarıda açıklanan önceki türlerin tersidir. Bu çekirdek-kabuk nanopartikül sınıfının çekirdeği polistiren (Yang *et al.* 2008), poli(etilen oksit) (Sung and Lee 2004), poliüretan (Chen *et al.* 2006), poli(vinil benzil klorür) (Cheng *et al.* 2008), poli(vinil pirolidon) (Wang *et al.* 2006), ve dekstroza (Nadagouda and Varma 2006) gibi bir polimerden yapılmıştır. Kabuk, metaller, (Cheng *et al.* 2008), metal oksitler (Song *et al.* 2010), metal kalgojenitler (Song *et al.* 2010) veya silika (Kai *et al.* 2004) gibi farklı malzemelerden de yapılabilir. Bu tip parçacıklar, genel olarak, hem inorganik hem de organik materyallerin ikili özelliklerine sahiptir (Kai *et al.* 2004). İnorganik malzeme, özellikle organik bir materyal üzerindeki metal oksit kaplama, genel malzemenin artan mukavemeti (Mahdavian *et al.* 2009), oksidasyona karşı direnç, termal ve kolloidal stabilite (Feng *et al.* 2009) ve aşınma direnci

(Zhou *et al.* 2003) gibi çeşitli açılardan faydalıdır. Aynı zamanda, bu parçacıklar aynı zamanda mükemmel optik özellikler, esneklik ve sertlik gibi polimerik özellikler gösterir ve ayrıca inorganik parçacıkların kırılgenliğini geliştirebilirler (Mahdavian *et al.* 2007). Son zamanlarda, bu tür nanoparçacıklar, boyalar, manyetik sıvılar, kataliz, mikroelettronik ve biyoteknoloji dâhil olmak üzere farklı malzeme bilimi alanlarındaki geniş uygulamaları nedeniyle büyük bir araştırma alanının olduğunu göstermiştir. Polimer malzemeler üzerine kaplanan altın ve gümüş gibi soy metaller, proteinin immobilizasyon özelliklerini artırır; sonuç olarak bu parçacıklar farklı biyoteknoloji, bağışıklık sensörü ve biyomedikal uygulama alanlarında kullanılabilir (Xie *et al.* 2004).

2.4.4. Organik çekirdek-organik kabuk nanopartiküller

Bu kategoride, hem çekirdek hem de kabuk parçacıkları bir polimerden veya başka bir organik materyalden yapılır. Farklı ısıya duyarlı çekirdek-kabuk polimer nanopartikülleri için farklı sentez yolları gözden geçirilmiştir (Ballauff and Lu 2007). Bu parçacık sınıfları “akıllı parçacıklar” olarak bilinmekte ve ilaç dağıtımı (Soppimath *et al.* 2005), biyosensör (Hu *et al.* 2011), kimyasal ayırma, biyomateryal (Sahiner *et al.* 2006) ve katalizör (Lu *et al.* 2006) gibi farklı alanlarda geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bir polimer kaplamanın bir başka polimer üzerinde bulunmasının avantajları, sertlik veya cam geçiş sıcaklığı gibi malzemenin fiziksel özelliklerinin modifiye edilmesidir (Wu *et al.* 2004). Polimer çekirdek-polimer kabuk tipi nanopartikülleri için amaçlanan uygulamaya bağlı olarak, cam geçiş sıcaklıkları (T_g) esas alınarak seçilirler. Cam geçiş sıcaklığı polimerin önemli bir özelliğidir çünkü bu sıcaklık altında polimerler için “camsı hal” denen durum söz konusudur. Malzemenin sıcaklığı cam geçiş sıcaklığını geçtiğinde, polimerlerin mekanik özellikleri bir camdan (kırılgen) bir lastik (elastik) malzemeye dönüşür. Örneğin, lateks bazlı boyaları modifiye etmek için farklı bir cam geçiş sıcaklığına sahip bir polimer üzerinde yine bir polimer kaplama kullanılır. Yüksek bir cam geçiş sıcaklığına sahip çekirdek malzemesi, mekanik stabiliteyi geliştirmenin etkisine sahipken, düşük bir cam geçiş sıcaklığına sahip kabuk malzemesi, film oluşturma yeteneğini geliştirir. Polimer çekirdek-polimer kabuk partikülleri aynı zamanda, biyolojik olarak iyi parçalanabilen ve

ilaç kapsülleme özelliklerinden dolayı *in vivo* sistemlerde kontrollü ilaç salma uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Polimer ile inorganik maddelerin bir harmanı da, polimer çekirdek-polimer kabuk nano parçacıklarındaki iki polimer arasındaki yapışma yeteneğini arttırdığı bulunmuş; sonuç olarak, mekanik özelliklerin geliştiği ortaya konmuştur. Örneğin, PMMA çekirdek-PVC kabuk partikülleri için PMMA çekirdeğinin sentezi sırasında bir harman maddesi olarak Sb_2O_3 nano parçacıklarının eklenmesi, PVC'nin sertliğinin ve mekanik mukavemetinin artmasına neden olmuştur (Xie *et al.* 2004). İnorganik malzemelerin katkısı sadece polimerin özelliklerini değil, aynı zamanda inorganik malzemelerin özelliklerini de etkilemektedir. Bir polistiren çekirdekteki kabuk malzemesi üzerindeki katkılı Ag metalinin termal hassasiyeti ve katalitik aktivitesi, bisakrilamid kabuk ile çapraz bağlanan bir poli (N-izopropilakrilamid) ağı normal Ag metaliyle karşılaştırıldığında çok daha yüksektir (Lu *et al.* 2006).

2.4.5. Çekirdek-Çok Kabuklu Nanopartiküller

Çekirdek-çok kabuklu nanopartiküller arasında, bimetaller çok önemlidir. Çok kabuklu bimetalik nanopartiküller için son şeklinin, çekirdek metali seçimine bağlı olduğu birçok araştırma tarafından gösterilmiştir (Rodríguez-González *et al.* 2005). Au-Ag bimetalik çok kabuklu nanopartiküller için, Ag'deki Au'nun birikmesi, yarı küresel bir geometri oluşturur. Bununla birlikte, Au'nun Ag üzerindeki birikimi, keskin köşelere sahip çok köşeli parçacıkların oluşumuna yol açar. Metal ve dielektrik malzemenin alternatif çok katmanlı çekirdek-kabuk parçacıklarının optik plazmonik rezonansı incelenmiştir (Radloff and Halas 2004).

2.5. Çekirdek-Kabuk (core-shell) Nanoparçacıklarının Önemi

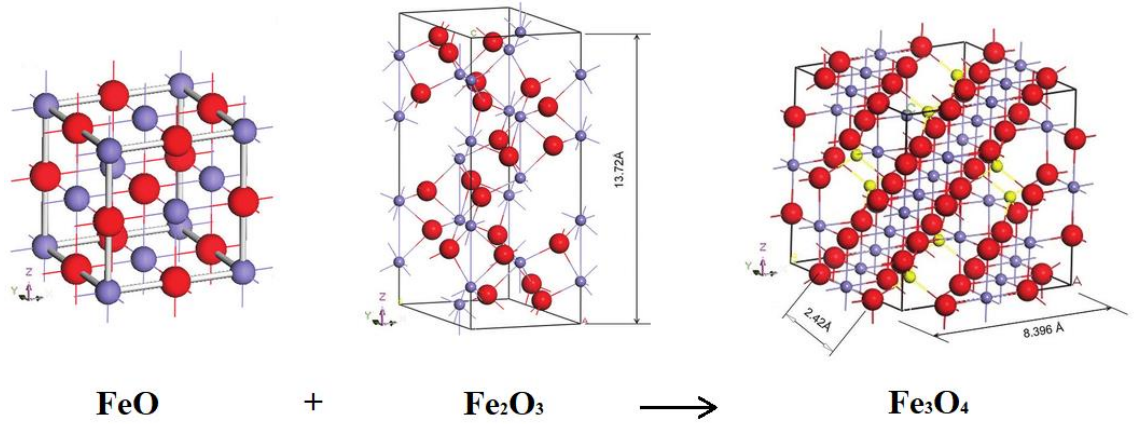
Çekirdek-kabuk nanoparçacıkları giderek daha fazla dikkat çekmektedir, çünkü bu nanopartiküller malzeme kimyası ile elektronik, biyomedikal, farmasötik, optik ve kataliz gibi diğer alanlar arasındaki sınırdaki sınırdaki ortaya çıkmıştır. Çekirdek-kabuk nanoparçacıkları,

modifiye edilmiş özelliklere sahip son derece işlevsel malzemelerdir. Bazen çekirdek veya kabuk malzemelerinden kaynaklanan özellikler oldukça farklı olabilir. Özellikleri, oluşturan malzemeleri veya çekirdek-kabuk oranını değiştirerek değiştirilebilir (Oldenburg *et al.* 1998; Caruso 2001). Kabuk malzeme kaplamasından dolayı, çekirdek parçacıkların reaktivite azalması veya termal kararlılık gibi özellikleri değiştirilebilir, böylece çekirdek parçacıklarının genel parçacık stabilitesi ve dağılılabirliği artar. Sonuç olarak, parçacıklarla birlikte kullanılan farklı malzemelerin ayırt edici özelliklerini gösterir. Bu, özellikle farklı uygulama gereksinimlerini karşılamak için yüzey fonksiyonlarını manipüle etme becerisi için son derece önemlidir (Caruso 2001). Çekirdek parçacık üzerindeki kaplamanın amacı, yüzey modifikasyonu, işlevsellik, stabilite ve dispersiyonun artırılması, çekirdeğin kontrollü salınımı, değerli malzemelerin tüketiminde azalma gibi pek çok özelliği rahatlıkla kullanılabilmesidir. Farklı araştırmacılardan alınan bireysel sonuçlar ayrıca çekirdek-kabuk nanopartiküllerinin biyomedikal (Balakrishnan *et al.* 2009) ve eczacılık uygulamaları (Caruso 2001), kataliz (Kortan *et al.* 1990; Phadtare *et al.* 2003), elektronik (Kortan *et al.* 1990), arttırıcı foto ışımaya (Mews *et al.* 1994; Scodeller *et al.* 2008), fotonik kristaller (Scodeller *et al.* 2008) oluşturma gibi farklı uygulamalarda yaygın olarak kullanıldığını göstermektedir. Özellikle biyomedikal alanda, bu parçacıkların çoğunluğu biyogörüntüleme (Babes *et al.* 1999), kontrollü ilaç salımı (Dresco *et al.* 1999), hedefli ilaç taşıma (Yan *et al.* 2009), hücre etiketleme (Michalet *et al.* 2005) ve doku mühendisliği uygulamalarında (Salata 2004) kullanılmaktadır.

Geliştirilmiş malzeme özelliklerine ek olarak, çekirdek-kabuk malzemeleri ekonomik açıdan önemlidir. Kıymetli malzemenin tüketimini azaltmak için, aynı büyüklükteki saf malzemeyle karşılaştırıldığında, pahalı olmayan bir malzeme üzerine kıymetli bir malzeme kaplanabilir. Çekirdek-kabuk nanoparçacıkları, aynı zamanda, çekirdeğin çözülmesinden veya kalsinasyondan arındırılmasından sonra içi boş partiküllerin hazırlanması için bir şablon olarak kullanılır. Nano ve mikro boyutlu içi boş parçacıklar mikro damarlar, katalitik destekler (Sakanishi *et al.* 1996), adsorban (Zhao *et al.* 1998), hafif yapısal malzeme ve termal ve elektrik izolatörleri gibi farklı amaçlar için kullanılmaktadır.

2.6. Demir (II, III) Oksitin Özellikleri

Mıknatısların navigasyon cihazları olarak kullanılması 8. yüzyıla kadar Çin'e uzanmaktadır; Ancak, yükyaşları lakaplı doğal mıknatıslar, 200 M.Ö'den beri falcılık cihazları olarak kullanılmıştır (Mills 2004). Manyetotaktik bakteriler olarak bilinen doğal organizmalar, eski zamanlardan beri nano ölçekli (30-100 nm) manyetik partiküller kullanarak, jeomanyetik alanları uygun habitatlara doğru yönlendirmek ve göç etmek için kullanılmıştır. Çinli denizciler ve magnetotaktik organizmalar tarafından kullanılan manyetik parçacıklar kimyasal olarak Fe_3O_4 veya manyetitten oluşur; “Manyetit”, büyük manyetit depozitlerinin bulunduğu Küçük Asya bölgesindeki Magnesia bölgesinden türemiştir. Hem indirgenmiş demir hem de oksitlenmiş demir türleri içeren manyetit çoğu zaman demir (II, III) oksit olarak tanımlanır. Basitleştirilmiş sentez reaksiyonu Şekil 2.5'te verilmiştir. Bu doğal olarak oluşan manyetik bileşik, çeşitli uygulamalar için birçok ilginç özellik ve potansiyel içermektedir.

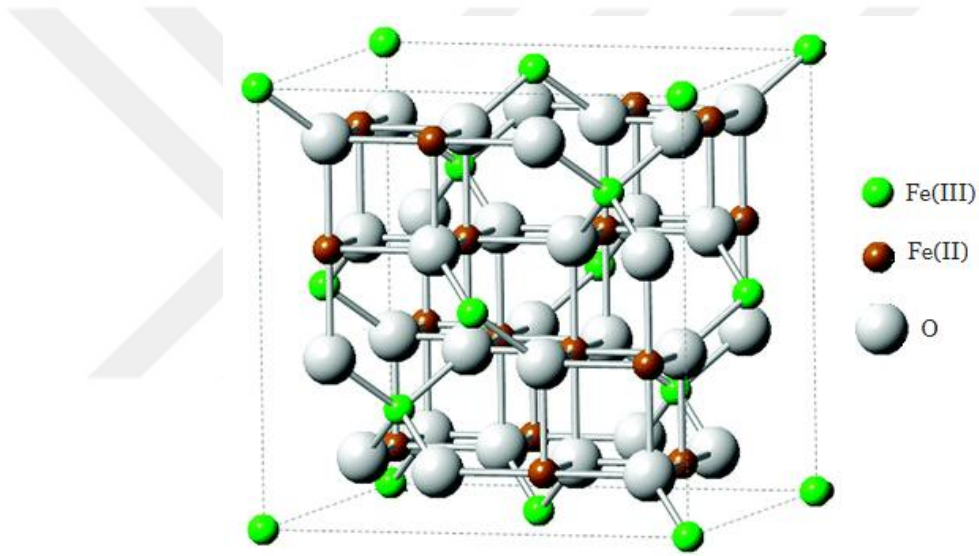


Şekil 2.5. Demir (II, III) oksit (manyetit) sentezi reaksiyonu

2.6.1. Yapısal özellikleri

Manyetitin kristal yapısı, değişen oktahedral ve tetrahedral-oktahedra katmanları ile ters bir spinel paterni izler (Hill *et al.* 1979). Şekil 2.6'dan, demir (II) türlerin daha büyük demirli kristal alan stabilizasyon enerjisi nedeniyle oktahedral kafes alanlarının yarısını

işgal ettiği gözlemlenmiştir; diğer taraftan, demir (III) türler diğer oktahedral kafes bölgelerini ve tüm tetrahedral kafes bölgelerini işgal eder. Bu üstünlük, köşeli parantezlerin tetrahedral bölgeleri temsil ettiği köşeli ayraçların oktahedral bölgeleri temsil ettiği Y(Song *et al.*)O₄ kimyasal formülünün uygulanmasına izin verir; Sonuç olarak, X ve Y sırasıyla demir (II) ve demir (III) içerir. Ayrıca, manyetit birim hücreler, kristal kafes parametresi, $a=0,8396$ nm ile merkeze giren kübik desene yapışır. Ayrıca, Şekil 2.6, her bir manyetit birim hücresinde sekiz formül biriminin (z parametresi) varlığını göstermektedir.



Şekil 2.6. Manyetitin yapısı ve birim hücresi

2.6.2. Fiziksel özellikler

Doğal ve sentezlenmiş manyetit mikro ölçekli kristaller, metalik parlaklık ve opak siyah renk sergilemektedir. Manyetitin yoğunluğu $5,18 \text{ g/cm}^3$ olup, kırmızımsı kahverengi hematitten ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $5,26 \text{ g/cm}^3$) az daha hafif ve hafifçe sarımsı-turuncu ferrihidritten ($\alpha\text{-FeOOH}$; $4,26 \text{ g/cm}^3$) daha ağırdır; saf demir ($\alpha\text{-Fe}$) $7,87 \text{ g/cm}^3$ 'lük yoğunluğa sahiptir. Ortam sıcaklıklarında, manyetit parçacıkları, cam ile aynı olan, 5,5'lik bir sertlik sergilemektedir.

Manyetit etkili yüzey alanları, sentez yöntemine göre değişir, çünkü bazı prosedürler daha iri ve ince parçacıklar oluşturur; bununla birlikte, yaklaşık çapları 0,2 μm olan tipik mikro ölçekli parçacıklar yaklaşık $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ yüzey alanlarını sergilemektedir. Manyetit parçacıkları gözenekli bir yapıya sahip değildir. Manyetit oluşumunun standart Gibb's serbest enerjisi $-1012,6 \text{ kJ/mol}$ 'dür; bu nedenle, manyetit oluşumu termodinamik olarak elverişlidir. Ek olarak, manyetit oluşumunun standart entalpi ve entropisi, literatürde sırasıyla $-1115,7 \text{ kJ/mol}$ ve $146,1 \text{ kJ/mol.K}$ 'dir (Robie and Hemingway 1995). Çözünürlük ürünleri, uygulanabilir çözünme reaksiyonuna bağlı olarak farklılık gösterir; bununla birlikte, genel olarak manyetit çözünmesi, diğer saf demir oksitlerden daha hızlıdır (Sweeton and Baes 1970).

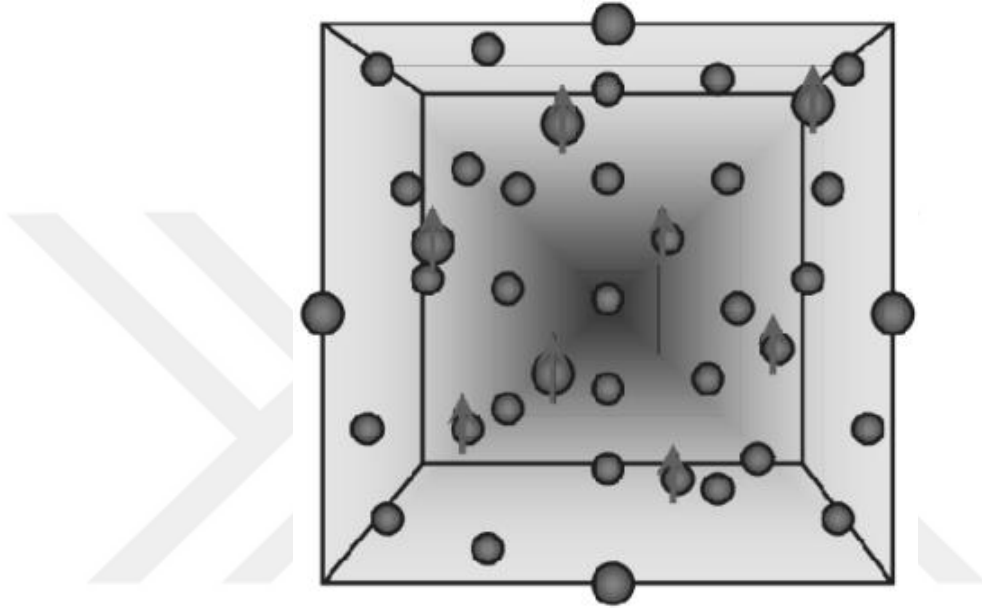
2.6.3. Termal ve elektriksel özellikler

Manyetit erime ve kaynama noktaları sırasıyla 1590 ve 2623°C 'dir. Füzyon, ayrışma ve buharlaşma ısıları sırasıyla $138,16$, $605,0$ ve $298,0 \text{ kJ/mol}$ (2623°C 'de)'dür. Daha önce de belirtildiği gibi manyetit yapısındaki oktahedral alanlar, demir ve demir türlerini içerir. Bu demir türleri ile koordine edilen elektronlar termal olarak delokalize edilir ve yüksek iletkenlik değişmez sabitlerine neden olan manyetit yapısı içinde sırasıyla -28 ile 3 J.K arasında, tetrahedral/oktahedral alanlar ve oktahedral/oktahedral alanlar arasında geç eder. Magnetit'in Verwey geçiş sıcaklığı (VGS) (118 K), oktahedral sitelerinde düzenli bir demir (II) ve demir (III) iyonları düzenlemesi sergiler ve sıcaklıklar VGS'nin altına düştüğünde elektron delokalizasyonunu engeller. Ayrıca, elektron delokalizasyon etkileri nedeniyle manyetit oktahedral bölgelerinde metal eksik olabilir; Böyle bir eksiklik n ve p tipi manyetit yarı iletkenlere izin verir. Ortaya çıkan iletkenlikler $102\text{-}103 \text{ }\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ arasındadır.

2.6.4. Manyetik özellikler

Manyetit Curie sıcaklığı 850 K 'da gözlenmiştir. Curie sıcaklığının altında, demir (III) türlerin işgal ettiği tetrahedral bölgelerdeki manyetik momentler ferromanyetik olarak sıralanırken, demir (II) ve demir (III) türleri tarafından kaplanan oktahedral bölgelerdeki

manyetik momentler antiferromanyetik ve birbirini n  t  rl  r; bu tür kombine davranışlar ferrimanyetik olarak adlandırılır. Bu nedenle, oda sıcaklığında, manyetit ferrimanyettir. Şekil 2.7, tetrahedral bölgelerin ferro-manyetik davranışını gösterir ve oktahedral alanların antiferro-manyetik davranışından bahseder.

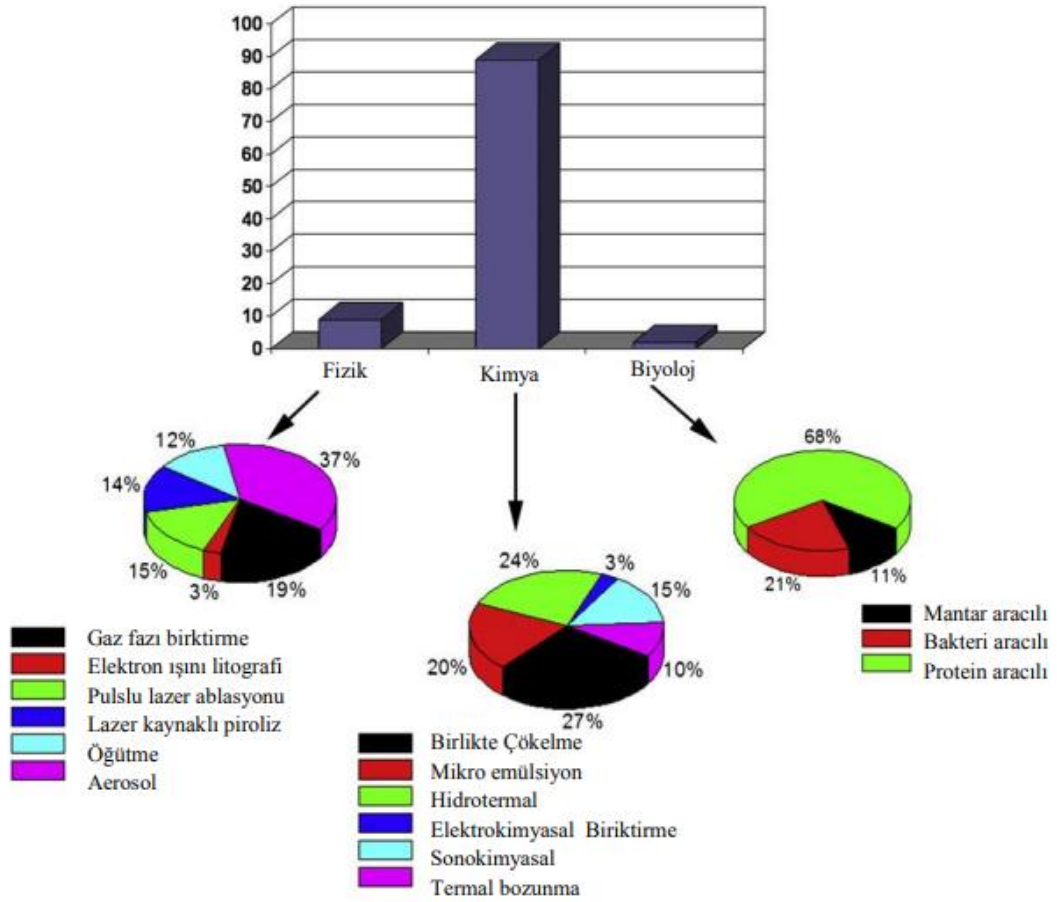


Şekil 2.7. Manyetit  n ferrimanyetik davranışı

2.6.5. Demir oksit nanopartiküllerin sentez yöntemleri

Çok sayıda sentez yöntemine sahip olan demir oksit nanopartikülleri fizik, kimya ve biyoloji gibi alanlar baŐ ta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Şekil 2.8’de bu nanopartiküllerin hangi alanlarda, hangi yöntemlerin   retildiği ve kullanılma oranı verilmiŐ tir.

Son yıllarda özellikle, şekil kontrollü, yüksek kararlı ve monodispers manyetik nanopartiküller sentezlemek için etkili yollar araŐ tırılmaktadır. Yaygın olarak, birlikte çökelme, mikroemülsiyon ve hidrotermal yöntemleri kullanılmaktadır. Bunun dışında literatürde elektrokimyasal biriktirme, sonokimyasal, termal bozunma, hibrit indirgenmesi, sol-jel methodu ve polyol yöntemleri yer almaktadır.



Şekil 2.8. Fe₃O₄'ün sentezi üzerine yayınlanan çalışmaların karşılaştırılması

2.6.5.a. Birlikte çökelme yöntemi

Birlikte çökelme, oda sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıklarda inert atmosfer altında bir bazın Fe⁺²/Fe⁺³ eklenmesi ile demir oksitlerin (ya Fe₃O₄ yâda γ-Fe₂O₃) sentezlenmesinde kullanılan ucuz ve kolay bir yöntemdir. Manyetik nanopartiküllerin boyutu, şekli ve bileşimi, kullanılan tuzların çeşidine (kloritler, sülfatlar, nitratlar), Fe⁺²/Fe⁺³ oranına, reaksiyon sıcaklığına, pH değerine, karıştırma hızına ve ortamın iyonik gücüne bağlıdır. Bu yöntemde reaksiyon şartları değiştirilerek istenilen özellik elde edilebilir.

Birlikte çökelme ile demir oksit nanopartiküllerin genel oluşum mekanizması aşağıda verilmiştir.

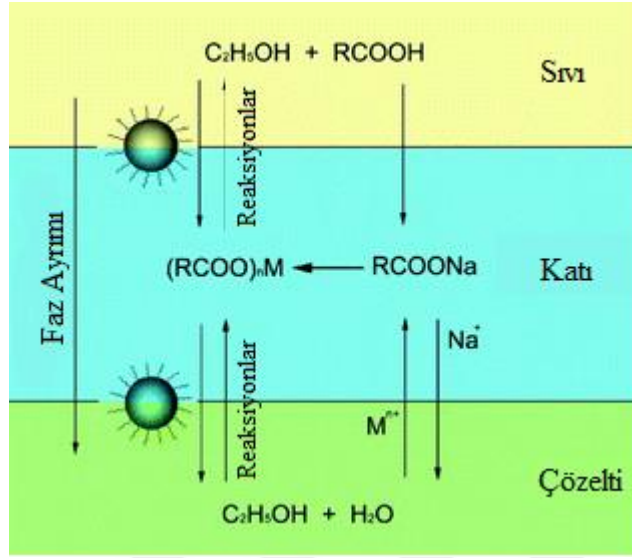


Manyetik nanopartiküller çevre şartları altında çok kararlı değildir, bundan dolayı kolayca maghemite okside olabilirler ve asidik bir ortamda çözünebilirler. Maghemite bir ferrimanyetik olduğu için oksidasyon problemi daha azdır. Bu yüzden, manyetik partiküller oksidasyona maruz kaldığı zaman maghemite dönüşür.

Bu yöntem ile optimum şartlar altında 2-8 nm arasında manyetik nano partiküller sentezlemek mümkündür.

2.6.5.b. Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal yöntemde başlangıç maddeleri ve çözücü kapalı bir kap içerisine konularak, belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılır. Çözücü su olursa hidrotermal, alkol ya da başka bir organik çözücü olursa solvotermal yöntem olarak adlandırılır. Hidrotermal şartlar altında, nanoyapılı metaryallerin geniş bir kısmı sentezlenebilir. Genel hidrotermal yönteminde farklı nano kristallerin sentezi için sıvı-katı solüsyon reaksiyonu kullanılmaktadır. Sistem hidrotermal şartlar altında, farklı reaksiyon sıcaklıklarında, katı faz olarak metal-linoleat, sıvı faz olarak etanol-linoik asit ve solüsyon fazında su-etanol karışımını içermektedir. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi bu strateji, sentez boyunca sıvı, katı ve solüsyon fazlarının ara yüzeylerinde meydana gelen genel faz transferi ve ayırma mekanizmasına dayanır. FeCl_3 , etilen glikol, sodyum asetat ve polietilen glikol içeren bir sistem, güçlü bir şekilde karıştırıldıktan sonra 200°C sıcaklıkta reaksiyon 8-72 saat devam ettirilir. Bu yol ile monodispers ferrit kürelerin boyutu 200-800 nm arasında ayarlanabilir (Lu *et al.* 2007).



Şekil 2.9. Hidrotermal yöntemde sıvı-katı-solüsyon stratejisi

2.6.5.c. Mikroemülsiyon yöntem

Bir mikroemülsiyon, birbirini içerisinde karışmayan iki sıvının termodinamik olarak kararlı izotropik dispersiyonudur. Burada, her iki sıvının mikro domaini surfaktan moleküllerinin ara yüz filmi ile stabilize edilir. Yağ içinde su mikro emülsiyonlarında, sulu faz devamlı hidrokarbon fazında surfaktan moleküllerinin monotabakası ile çevrelenen mikro damlacıklar (tipik olarak 1-50 nm boyutunda) olarak dağıtılır. Bu sistemde surfaktan ve suyun molar oranı değiştirilerek ters misel yapılmaktadır. İstenilen reaktifleri içeren her iki sistemde de sürekli koloidal sistem sağlanır. Sonuç olarak çöken ürün misellerin içinde oluşmaktadır. Mikro emülsiyona aseton veya etanol gibi çözücülerin eklenmesi ile oluşan çökelti, santrifüj veya filtreleme yapılarak ayrıştırılır. Bu yöntem ile mikro emülsiyonların şekli kullanılan surfaktanın cinsine ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişir (Lu *et al.* 2007). Böylece istenilen morfolojide malzeme sentezlemek mümkündür. Yani, bir mikro emülsiyon nanopartiküllerin oluşumu için nanoreaktör olarak kullanılabilir.

2.6.5.d. Termal bozunma

Termal bozunma, yüksek kaliteli yarı iletken nanokristal ve oksitlerin sentezinden esinlenilerek, susuz ortamda, manyetik nanopartiküllerin boyut ve şekil kontrolü için geliştirilen bir yöntemdir. Daha küçük boyutta monodispers manyetik nanokristaller temelde, stabilize edici surfaktan içeren yüksek kaynama noktasına sahip organik solventler içinde orgonometalik bileşenlerin termal bozunması yoluyla sentezlenmektedir. Orgonometalik öncüller metilasetilasetonatlar, $[M(acac)_n]$, ($M=Fe, Co, Ni, Mn, Cr$; $n=2$ veya 3 , $acac=$ asetilasetonat), metal cupferronatlar $[M_xCup_x]$ ($M=$ metal iyonu; $Cup=N$ -nitrosopenilhidroksilamin ($C_6H_5N(NO)O^-$)) veya karbonillerdir. Surfaktan olarak genelde yağ asidi, oleik asit ve hekzadesilamin kullanılmaktadır. Temelde, orgonometalik bileşen içeren başlatıcı reaktiflerin oranı, surfaktan ve solvent parametreleri manyetik nanopartiküllerin boyut ve morfolojisi için belirleyicidir. Ayrıca reaksiyon sıcaklığı ve süresi de boyut ve morfolojinin kontrolü üzerinde belirleyici rol oynayan parametrelerdir.

Eğer öncül içinde bulunan metal sıfır değerliğe sahipse, termal bozunma ilk olarak metalin oluşumuna yol açar. Ancak oksit nanopartiküllerin sentezi için iki basamaklı prosedür kullanılır. Örneğin demirpentakarbonil, $100^\circ C$ 'de oleik asit ve oktil eterin karışımında ayrıştırılır. Daha sonra sıcaklık yükseltilerek trietilamin oksit $(CH_3)_3NO$ eklenir. Reaksiyon, yaklaşık olarak 13 nm boyutunda $\gamma-Fe_2O_3$ nanokristallerin oluşumu ile sonuçlanır. Katyonik metal merkezler ile öncüllerin direk olarak bozunması ise oksit yapıların, yani Fe_3O_4 nanoyapıların oluşumunu sağlar.

Yukarıda açıklanan sentez yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.1'de karşılaştırma yapılarak, özetlenmiştir (Cheng *et al.* 2005).

Çizelge 2.1. Sentez yöntemlerinin karşılaştırılması

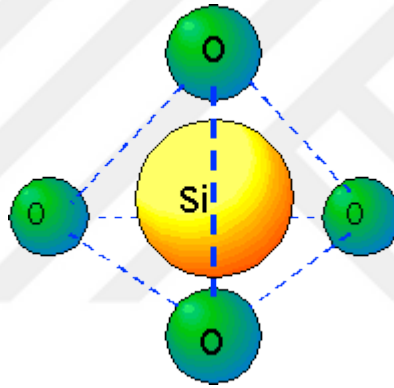
Sentez Metodu	Birlikte Çöktürme	Termal Bozunma	Mikro Emülsiyon	Hidrotermal
Sentez	Çok basit, uygun şartlar	Komplike, inert atmosferinde	Komplike, inert atmosferinde	Basit, yüksek basınç
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	20-90	100-320	20-50	220
Reaksiyon Süresi	Dakikalar	Saatler-Günler	Saatler	Saatler
Çözücü	Su	Organik Bileşik	Organik Bileşik	Su, Etanol
Yüzey Kaplayıcı Ajanlar	Gerekli sentez sürecinde veya sonrasında	Gerekli, sentez sırasında	Gerekli, sentez sırasında	Gerekli, sentez sırasında
Boyut Dağılımı	Nispeten dar	Çok dar	Nispeten dar	Çok dar
Şekil Kontrolü	Yüksek ölçeklenebilir.	Yüksek ölçeklenebilir.	Düşük	Orta
Verim	İyi değil	Çok iyi	İyi	Çok iyi

2.7. Silisyum Dioksitin Özellikleri

Yer kabuğundan en bol bulunan silisyum dioksit (SiO_2), nano yapılı malzemelerin sentezinde en çok kullanılan bileşiktir. Kayaların, değerli ve değersiz taşların, minerallerin yapılarında genellikle SiO_2 bulunmaktadır ve genellikle amorf formdadır. Amorf formundan farklı olarak, kuvars, kristobalit veya tridimit divi farklı kristal formları mevcuttur. Silika çok iyi bir yarı iletken olup, suda çözünmezler ve yüksek sıcaklıklarda kararlılığını sürdürebilmektedir. Silika genel manada kimsayal olarak inert olmasına rağmen, yüksek sıcaklıklarda HF, NaOH ve KOH bileşiklerinin sulu çözeltileriyle reaksiyona girebilmektedir. Heksafluorosilikik asit üretiminde silika-HF reaksiyonu kullanılarak yüksek verim elde edilebilmektedir (Wiberg *et al.* 2001). Nanoyapıların sentezinde ve yarı iletken endüstrisinde silika-HF reaksiyonu silisyum dioksit tabakalarının aşındırılması veya kaldırılması için sıklıkla kullanılmaktadır. Yarı iletken ve metalürji sanayi, güneş pilleri cam ve seramik imalatı ve benzer alanlarda silika bu özelliği nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadır. Çekirdek malzeme destekli sabit fazlarda kimyasal bağlı amorf (gözenekli) silika yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip

olduğundan katalizör ve adsorban olarak kullanılması oldukça yaygındır. Farklı çaplar arasında (5-1000 nm) değişen silika nanopartikülleri 545 ile 2,73 m²/g aralığında değişen özgül yüzey alanına sahiptir. Silisyum dioksit nanopartikülleri genellikle pirojenik silika ve silika soler olarak kimya endüstrilerinde sıklıkla kullanılmaktadır (Jankiewicz *et al.* 2012).

SiO₂, Şekil 2.10'da gösterildiği gibi, polimerik silisik asit içerisinde tetrahedral yapıda ara bağlara sahip SiO₄ şeklinde bulunmaktadır. Silika jel ise amorf geniş gözenek çapına sahip yüksek basınç altında ağırlıkça %35-45 nem adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.



Şekil 2.10. SiO₂'nin yapısı

Silika yüksek adsorpsiyon yeteneği ve geniş gözenek çaplarına sahip olmasından dolayı çekirdek-kabuk (core-shell) yapılarında destek malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Çekirdek-kabuk (core-shell) yapılarında silika kullanılmasıdaki bazı avantajlar aşağıdaki gibidir.

- Kabuk malzeme olarak silika kullanımı silikanın organik çözücülere karşı direnç sahibi olmasından dolayı sentezlenen çekirdek-kabuk yapısının organik çözücülere karşı direnç kazanmasını sağlar.
- Silikanın yüksek termal kararlılığı ve kabarma özelliğine sahip olmaması çekirdek-kabuk yapılarının şekillerinin bozulmasını engellemektedir.

- Silanlayıcı çeşitli maddeler eklenerek silika yüzeyinden istenilen fonksiyonelleştirmeler sağlanabilmektedir.
- Organik destekler çok fazla çapraz bağ gerektirdiklerinden silika yüzeyine bağlanma daha kolaydır.
- Silika sabit bileşimi ve yüksek spesifik yüzey alanına sahipliği nedeniyle yüzey çalışmaları için en popüler maddedir.

Kullanım alanını geniş kılan avantajlarının yanı sıra, kullanım alanını kısıtlayan bir dezavantaj olan seçiciliği vardır. Homojen yapıya sahip, 100-1000 nm aralığında ve etkili silika sentezi için stöber yöntemi kullanılmaktadır (Stöber *et al.* 1968).

2.7.1. Yapısal özellikleri

Silika yâda silisyum dioksit (SiO_2), doğada her biri diğerinden biraz farklı olan on üçten fazla farklı yapıda bulunmaktadır. Fiziksel özellikler farklı olmasına rağmen, yapıdan bağımsız olarak kimyasal özellikler aynı kalmaktadır. Birçok özelliğini daha iyi anlayabilmek için, silisyum dioksitin moleküler yapısı hakkında temel bir fikre sahip olmamız önemlidir.

Silika yapısının yapı taşı SiO_4 birimidir. Kristalin silika formlarının yapısı SiO_4 ünitesinin sürekli bağlantıları olarak temsil edilir. Silisyum atmosferdeki oksijene maruz kaldığında silisyum dioksit oluşur. Şekil 2.10'da gösterildiği gibi, silisyum dioksit atom modeli dört oksijen atomunun (yeşille gösterilen) merkezde silisyum atomundan çok uzakta (sarı olarak gösterilmiştir) bulunduğunu görülmektedir.

- Her bir -O-Si-O- bağı arasında oluşan açı $109,5^\circ$ olmasına rağmen, kuartz da bu açı yaklaşık 144° 'dir.
- Düzgün dört yüzlüde yüksek derecede pozitif yüklü merkeze ve güçlü negatif köşelere sahip eşit olmayan yük dağılımı vardır.
- Gaz halinde silisyum dioksit yapısı doğrusal $\text{O}=\text{Si}=\text{O}$ molekül yapısına sahiptir.

- Her bir SO_4 düzgün dörtyüzlüsü, köşegenlerde bitişik dörtyüzlü ile bağlanır ve üç boyutlu bir yapı oluşturur.
- Oksijen atomları tarafından, bitişik düzgün dörtyüzlü ile silisyum atomları arasında oluşturulan "köprü", silisyum dioksitin benzersiz özelliklerinden olan sertliğini belirler. Si-O bağının uzunluğu 0,16 nm'dir.

Silisyum dioksitin molekül formülünde, silisyumu çevreleyen dört oksijen atomu ile gösterilmesinin nedeni, her bir düzgün dört yüzlünün dört oksijen atomunun her birini komşu dörtyüzlü ile paylaşılması net kimyasal formülünün SiO_2 olmasını sağlar. Silisyum dioksit yüksek sıcaklık koşullarında silika triadmit ve kristobalit formunda bulunurken, yüksek basınç bölgelerinde sifertit ve kolezit olarak bulunur.

2.7.2. Fiziksel özellikleri

Silisyum dioksitin erime noktası düzgün dört yüzlü yapısından dolayı çok yüksektir. Güçlü silisyum-oksijen kovalent bağları 1700 °C civarındaki çok yüksek sıcaklıklarda kırılır. Ayrıca, silisyum ve oksijen arasındaki güçlü kovalent bağdan dolayı, silisyum dioksit çok sert ve esnek olmayan bir katıdır. Moleküler yapıda serbest elektronlarının bulunmaması nedeniyle, silisyum dioksit çok zayıf bir elektrik iletkenidir ve hemen hemen bir yalıtkan olarak işlev görür. Silisyum dioksit suda ve organik solventlerin hiç birinde çözünmez. Ancak, alkali ve hidroflorik asitte çözünür. Aşağıda verilen Çizelge 2.2, hem kristal hem de amorf olan silisyum dioksitin bazı fiziksel özelliklerine ait değerleri içermektedir.

Çizelge 2.2. SiO_2 'nin fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellik	Kristal SiO_2	Amorf SiO_2
Erime Noktası	Yaklaşık 1700°	Yaklaşık 1700°
Yoğunluk	2,6 g.cm ⁻³	2,2 g.cm ⁻³
Kırılma İndisi	1,46	1,46
Özdirenç	10 ¹² -10 ¹⁶ ohm.cm	10 ¹⁶ ohm.cm'den fazla
Termal İletkenlik	1,3 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	1,4 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Termal Genleşme Katsayısı	7,64 x 10 ⁻⁷ K ⁻¹	5,4 x 10 ⁻⁷ K ⁻¹

2.7.3. Kimyasal özellikleri

Silisyum dioksit aşırı kararlı yapıda olduğundan, çok az madde ile reaksiyona girer. Çizelge 2.3'te silisyum dioksitin yaygın reaksiyonlarının bazıları ve bunların her biri tarafından oluşturulan ürünler verilmiştir.

Çizelge 2.3. SiO₂'nin kimyasal özellikleri

Tepkime Maddesi	Reaksiyon Koşulları	Oluşan Ana Ürün	Reaksiyonlar
Sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) gibi güçlü alkaliler	Kristalli silisyum dioksit, sıcak alkali çözeltilerde çok yavaş çözülürken, amorf formu, oda sıcaklığında alkaliler ile reaksiyona girer.	Potasyum veya sodyum silikatları	$\text{SiO}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Hidroflorik asit (HF)	Kuvars diğer asitlerle reaksiyona girmez, ancak hidroflorik asit içinde çözülür ve reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleşir.	Hidrofluorosilik asit (H ₂ SiF ₆)	$\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$
Sodyum Karbonat (Na ₂ CO ₃) ve potasyum karbonat (K ₂ CO ₃)	Silisyum dioksit, sodyum ve potasyumun erimiş karbonatları ile reaksiyona girer.	Sodyum ve potasyum silikatları (K ₂ SiO ₃ ve Na ₂ SiO ₃)	$\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$ $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$
Kalsiyum karbonat (CaCO ₃)	600 °C'nin üzerindeki çok yüksek sıcaklıklarda, kuvars kireçtaşı veya kalsiyum karbonat gibi alkali maddeler ile reaksiyona girer.	Yaygın olarak vollastonit olarak bilinen kalsiyum silikat (Ca ₃ Si ₃ O ₉)	$3\text{SiO}_2 + 3\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9 + 3\text{CO}_2$
Su	Yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında, silis, yüksek oranda kararsız olan silisyum hidroksit oluşturmak için su ile hidrolize edilir.	Silikon hidroksit (Si(OH) ₄)	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si(OH)}_4$

2.8. Titanyum Dioksit'in Özellikleri

Titanyum dioksit (TiO_2) toz formda, beyaz, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilebilmesi için alüminyum veya silika gibi maddelerle küçük miktarlarda kaplanan bileşiktir. Su ve organik çözücülerde çözünmeyen ve hidroflorik asitte çok az çözünen titanyum dioksitin ısı ve ışık stabilitesi oldukça yüksektir. Yaygın olarak beyaz pigment olarak kullanılan titanyum dioksit yüksek refraktif indekse (2,4) sahiptir. UV ışık altında renginin solmamasından dolayı, başlıca kozmetik, eczacılık ve gıda ürünleri olmak üzere boya ve kâğıt endüstrilerinde opaklık ve beyazlık sağlamak için kullanılmaktadır.

Fotokatalitik giderim sistemlerinde, fotokatalizör olarak metal oksitlerin sıklıkla kullanılmasının temel sebebi metal oksitlerin valans bantlarının diğer yarı iletken maddelere göre daha pozitif olmasıdır. Yarı iletkenler arasında, TiO_2 'nin anataz formu fotokatalitik sistemlerde daha yüksek giderim yüzdelere sahip olmasından dolayı, fotokatalitik giderim sistemleri için en uygun fotokatalizör olduğu kabul edilmektedir (Ollis *et al.* 1991). TiO_2 'nin valans bant boşluğunun diğer yarı iletkenlere göre daha pozitif olması, kimyasal maddelere karşı dayanıklılığının çok fazla olması, toksik özelliğinin bulunmaması ve de maliyetinin düşük olması bu kabulü destekleyen önemli parametrelerdir.

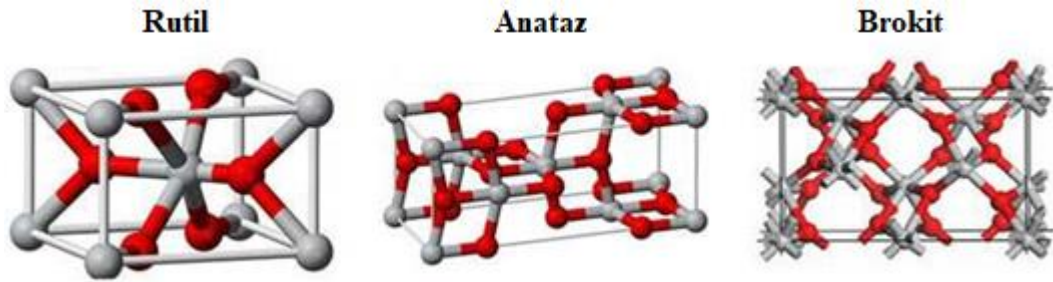
TiO_2 yarı iletkeninin diğer yarı iletkenlerden üstün özelliklere sahip olmasına rağmen, fotokatalitik aktivitesini sınırlayan iki önemli dezavantajı mevcuttur. Birincisi, TiO_2 yaklaşık olarak 3,0-3,2 eV yasak enerji bant aralığına sahiptir ve bundan dolayı düşük enerjili UV ışık ($\lambda < 387\text{nm}$) ile uyarılabilir, bu da güneş sisteminin sadece %4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. İkinci olarak, TiO_2 'de ışınlama altında meydana gelen elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon oranının yüksek olmasıdır. Son yıllarda yarı iletken ve metallerin yüzey kimyası, partikül boyutunun ve partikül düzenlerinin kontrolü, kimyasal reaktivitelerinin ve katalitik aktivitelerinin artırılması bakımından büyük ilgi görmektedir. TiO_2 'nin anataz formu da, yukarıda sayılan nedenlerden dolayı, bu konuda en geniş ilgiyi gören fotokatalitik maddedir.

2.8.1. TiO₂'nin Yapısı

Fotokatalitik, gaz algılama, güneş pilleri ve fotonik cihazlardaki potansiyel uygulamalar için kullanılan en önemli yarı iletkenlerden biri olan titanyum dioksitin yapısı ve özellikleri bilimsel çalışmalarda en çok araştırılan konulardandır

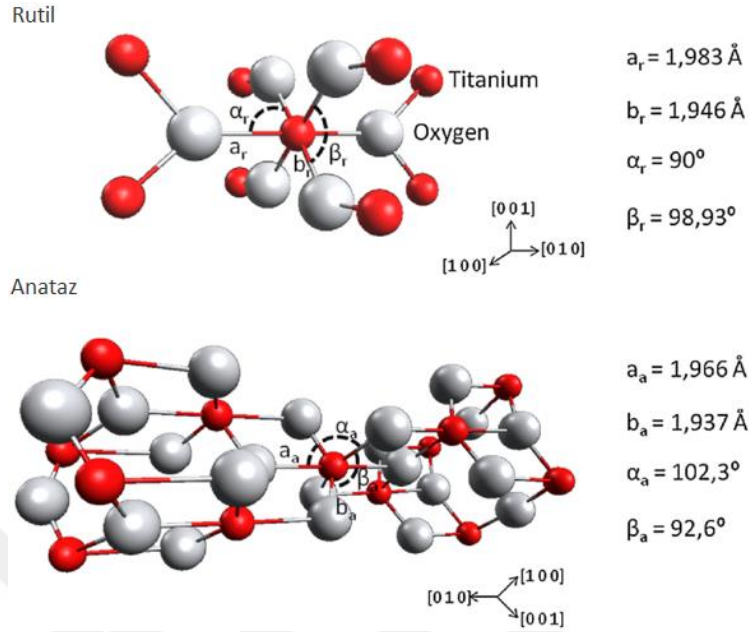
TiO₂ kristalleri doğada amorf, rutil, anataz ve brokit fazları olmak üzere dört atı formda bulunabilmektedir. Brokit formu çok nadir bulunur ve fotokatalizör olarak hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. Amorf fazında bulunan TiO₂ XRD piki vermediği gibi, fotokatalizör olarak hiçbir etkinliği yoktur.

TiO₂'nin bulunabildiği diğer fazlar olan anataz ve rutil, fotokatalizör olarak kullanılabilir, ancak anataz fazdaki TiO₂'nin en yüksek fotokatalitik etkinlik gösterdiği çalışmalar ile ortaya konmuştur. Anataz ve Rutil fazın yapısı TiO₆ oktahedral zincir yapısıyla açıklanabilir. Zincir kristal yapısı her bir oktahedronun deformasyonu ve oktahedral zincirde toplanan örnekleriyle birbirinden ayrılırlar. Şekil 2.11, rutil, anataz ve brokit kristallerinin birim hücrelerini göstermektedir (Augustynski 1993).



Şekil 2.11. TiO₂ yarı iletkenine ait kristal formları

Her üç fazın da sahip olduğu farklı bant aralığı enerjileri (rutil için 3,00 eV, brokit için 3,13 eV ve anataz için 3,21 eV) ile buna bağlı olarak farklı fotokatalitik aktiviteyi açıklamaktadır (Li *et al.* 2007).



Şekil 2.12. TiO_2 'nin Rutil ve Anataz formlarına ait bağ uzunluk ve açıları

Şekil 2.12'de de görüldüğü gibi her iki fazın kristal yapısında altı adet O^{2-} iyonu tarafından her bir Ti^{+4} iyonu çevrelenmiştir. Anataz fazının kristal yapısındaki oktahedral yapı ortorombik şekilden daha az olan bir simetride daha büyük oranda bozulma sergilemiştir. Rutil fazının kristal yapısındaki oktahedral yapı düzenli değildir ve az miktarda da olsa ortorombik bükülme göstermektedir. Anataz kristal formunda Ti-Ti arasındaki bağ uzunluğu (3.79 Å ve 3.04 Å) rutil formundakinden (3.57 Å ve 2.96 Å) daha büyüktür. Ancak anataz fazdaki Ti-O arasındaki bağ uzunluğu ise (1.934 Å ve 1.980 Å) rutil ile kıyaslandığında (1.949 Å ve 1.980 Å) daha kısadır. TiO_2 'nin kafes yapılarındaki farklar bu iki form arasında farklı kütle yoğunluklarına ve elektronik bant yapılarına neden olmaktadır. Bu farklılıklar, anataz faz yapısına sahip TiO_2 'nin rutil faza sahip TiO_2 'den daha aktif olmasının nedenlerinden biridir.

Yüksek sıcaklıklarda Rutil fazındaki TiO_2 anataz fazındaki TiO_2 'den daha kararlı yapıya sahip olduğu bilinmektedir. Bu yüzden volkanik kayalarda yaygın olarak bulunmaktadır. Bu nedenle de TiO_2 'nin bu formu pigment, boya ve kozmetik gibi endüstriyel alanlarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Anataz formu düşük sıcaklıklarda daha karardır ve yüksek sıcaklıklarda rutil forma dönüşmektedir. Şekil 2.12'de görüldüğü gibi, rutil kristal

kafes birimleri anataz fazından daha kısadır fakat daha geniştir. Bu yüzden spesifik çekimi anataz fazından daha büyüktür. Rutil'in sertliği de yine bu kristal örgüsüyle açıklanabilir. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi (band gap; E_g), materyalin elektrik iletkenliğini sağlayan minimum ışık enerjisi olduğu veya UV ışınlamayla uyarılan yarı iletken partiküllerinin valans bandında boşluklar (h^+_{VB}) oluşturmak için, elektronun valans bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir.

Anataz ve rutil fazlarının bant boşluğu enerjileri sırasıyla 3,2 eV ve 3,0 eV olup, bu bant boşluğu enerjileri için kullanılması gereken dalga boyları 388 nm ve 413 nm'ye karşılık gelmektedir. Valans bant enerjileri her iki faz için de aynı değere sahip olup, anataz kristal formunun iletkenlik bant enerjisi, rutil fazın enerjisinden yaklaşık 0,2 eV daha büyüktür. 413 nm'de aktif hale gelebilen rutil formunun bu dalga boyu görünür bölgede olmasından dolayı avantaj gibi görünse de kristal yapısında bulunan kusurların fazla olması nedeniyle uyarılmış halde bulunan elektronların iletkenlik bandında bulunma süreleri çok kısa olmasından dolayı fotokatalizör olarak kullanımını sınırlamaktadır. Sonuç olarak da, anataz formun iletkenlik bant elektronları rutil fazının iletkenlik bant elektronlarından daha fazla indirgeme gücüne sahip olduğu anlamını taşımaktadır. Kristal yapısındaki bozukluklardan dolayı rutil fazı yüzeyinde adsorbe olabilecek madde miktarı da azdır. Az miktarda adsorbe olabilen madde miktarı fotokatalitik aktivitenin azalmasına neden olmaktadır. Fotokatalizörlerin kristal yapısı ne kadar düzenli ise fotokatalitik aktivite de anataz fazda olduğu gibi daha fazladır (Michael. Schindler and Kunst 1990).

Brokit yapısının ısıtıldığında 750°C üzerinde, anataz yapısının ise 1000°C civarında rutile dönüştükleri bilinmektedir. Bu dönüşüm, yapılarındaki simetrinin TiO_6 oktahedralarının düzen değiştirmesiyle gerçekleşmektedir. Bu mekanizma eski yapıdaki TiO_6 oktahedra zincirleri arasındaki Ti-O bağlarının kırılarak titanyumların daha kararlı alanlara geçerek yeni düzen oluşturması, yani yeni bir TiO_6 oktahedrası oluşturmasıyla gerçekleşir. Bu düzen aynı zamanda her bir yapı türünün birbirine kıyasla farklı elektronik düzenlerinin olmasını sağlar (Reyes-Coronado *et al.* 2008).

Son yıllarda TiO_2 'nin fotokatalizör olarak kullanımını sınırlayan tüm negatifliklerin aşılması amacıyla, katalizör yüzeyine askorbik asit, 5-sülfosalisilik asit (Li *et al.* 2005) veya bir polimer modifiye edilmesi, katalizör yüzeyine bir geçiş metalinin katılması (Zhou *et al.* 1994), katalizöre metal iyonu aşılması (Zheng *et al.* 2006) gibi yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Yüzey modifiye edicileri ile yüzey davranışı değiştirilerek TiO_2 'nin fotokatalitik reaktivitesi artırılabilir, optik ve redoks özellikleri iyileştirilebilmektedir. Çizelge 2.4'de TiO_2 'nin yapı parametreleri verilmiştir.

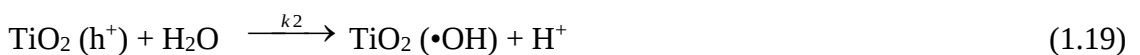
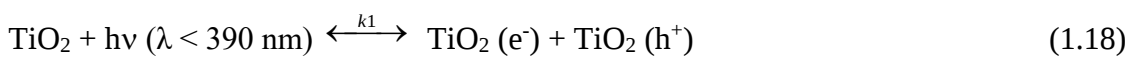
Çizelge 2.4. TiO_2 'nin yapısal parametreleri

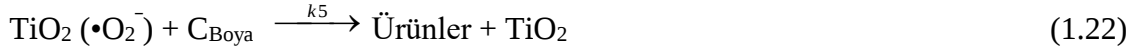
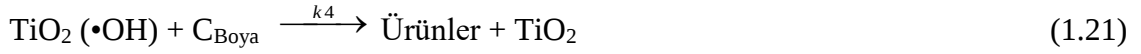
	Rutil	Anataz	Brokit
Kristal Yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Örgü Sabitleri	a = 4,584 Å b = 4,584 Å c = 2,953 Å	a = 3,782 Å b = 3,782 Å c = 9,502 Å	a = 9,166 Å b = 5,436 Å c = 5,135 Å
Molekül/Birim Hücre	2	4	8
Hacim/Molekül	31,2160 Å ³	34,061 Å ³	32,172 Å ³
Yoğunluk	4,13 g/cm ³	3,79 g/cm ³	3,99 g/cm ³

2.9. Kinetik Model

TiO_2 ultraviyola ışığına maruz bırakıldığında oluşan hidroksil radikalleri kuvvetli oksitleyici maddeler olup, organik bileşiklere etki edip parçalayarak ara ürünleri oluştururlar. Oluşan bu ara ürünler $\bullet\text{OH}$ radikalleriyle reaksiyona girerek son ürünleri meydana getirirler. Hidroksil radikalleri inaktif türlerle tüketilebilirler (Linsebigler *et al.* 1995; Konstantinou and Albanis 2004).

Boyarmaddelerin TiO_2 fotokatalizörü, UV ışınlama ve su molekülleri varlığında fotokatalitik bozunma mekanizması basit olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Linsebigler *et al.* 1995; Konstantinou and Albanis 2004):





UV ışınıyla TiO_2 varlığında boyarmaddelerin fotokatalitik bozunmasında hızı belirleyen basamağın boya ile adsorplanan $\bullet\text{OH}$ radikallerinin arasındaki (1.21) nolu reaksiyonun olduğu kabul edilmektedir (Byun and Kwak 2005). Buna göre sonuç olarak, boyarmaddenin fotokatalitik bozunması için aşağıda verilen yalancı 1. mertebe kinetik denklemi elde edilir.

$$r_B = \left(\frac{dC_{\text{Boya}}}{dt} \right) = -k_p C_{\text{Boya}} \quad (1.23)$$

Bu eşitlikte; k_p , ışık şiddeti (I_a) ve başlangıç boya konsantrasyonu (C_{B0}) ile değişimini gösteren aşağıdaki eşitlik ile tanımlanmaktadır (Daneshvar *et al.* 2004).

$$k_p = \left(\frac{k_{ap} I_a}{1 + K_B C_{B0}} \right) \quad (1.24)$$

Burada k_{ap} , reaksiyon hız sabiti, K_B ise boya adsorpsiyon denge sabitidir.

Boyarmaddelerin bozunma kinetiği için kullanılan yalancı birinci mertebe kinetik model çeşitli literatürlerde kinetik verileri tanımlamak için yeterli olmadığı ve aşağıda verilen yeni bir kinetik kullanılarak daha doğru sonuçların elde edildiği ortaya konmuştur (Lu *et al.* 2011; Tekin 2014).

$$-\frac{dC_{\text{Boya}}}{dt} = \frac{k_a C_{\text{Boya}}}{1 + k_b C_{\text{Boya}}} \quad (1.25)$$

Bu eşitlikte k_a ve k_b model sabitleridir. Network model olarak tanımlanan bu kinetik model, boyarmaddelerin bozunma kinetiği için daha iyi uyum gösterdiği belirtilmektedir (Lu *et al.* 2011; Tekin 2014).



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Fe₃O₄ sentezinde kullanılan malzemeler

Solvothermal yöntem kullanılarak sentezlenen Fe₃O₄ sentezinde demir (III) klorür hegzahidrat (FeCl₃.6H₂O, Sigma Aldrich, %98), etilen glikol (C₂O₆H₂, Sigma Aldrich, %98), sodyum asetat (C₂H₃NaO₂, Sigma Aldrich, %99), polietilen glikol (C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}, Sigma Aldrich, M_r 7000-9000) kimyasalları ve distile su kullanılmıştır. Ultrasonik karıştırma işlemi için SONICS marka VCX750 model ultrasonikasyon cihaz kullanılmıştır.

Solvothermal iyileştirme için 200 ml'lik teflon otoklav reaktörü kullanılmıştır ve ısı iyileştirmeler için PH050A model etüv kullanılmıştır.

3.1.2. Fe₃O₄@SiO₂ sentezinde kullanılan malzemeler

Elde edilen Fe₃O₄ nanopartiküllerinin SiO₂ ile katkılanması için etanol (C₂H₅OH, Sigma Aldrich, %99,8), tetraetil ortosilikat (SiC₈H₂₀O₄, Sigma Aldrich, %99), amonyum hidroksit (NH₄OH, Sigma Aldrich, %25) kimyasalları ve distile su kullanılmıştır.

3.1.3. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ sentezinde kullanılan malzemeler

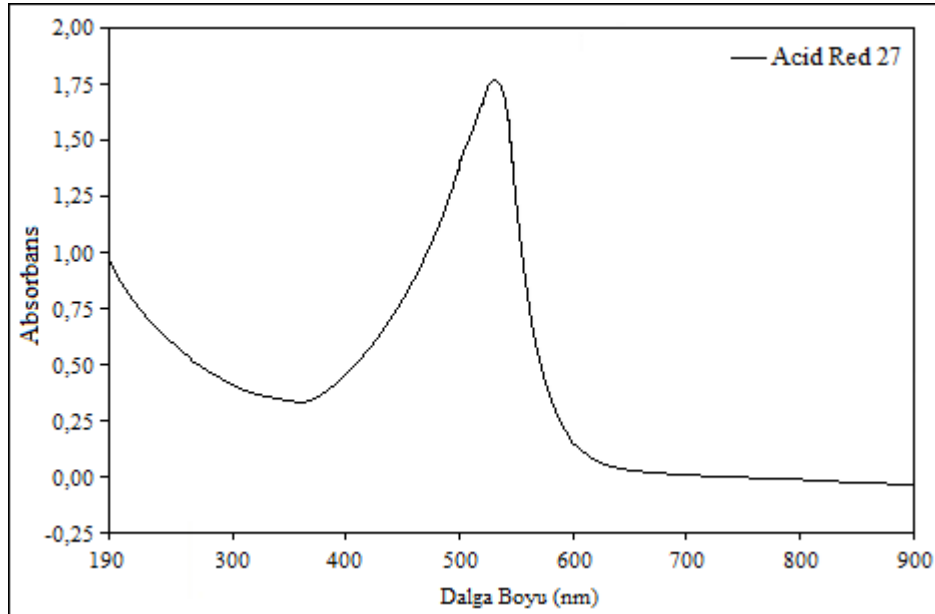
Üretilen Fe₃O₄@SiO₂ nanopartiküllerinin TiO₂ ile katkılanması için etanol (C₂H₅OH, Sigma Aldrich, %99,8), titanyum bütoksit (C₁₆H₃₆O₄Ti, Sigma Aldrich, %97) kimyasalları ve distile su kullanılmıştır.

3.1.4. Fotokatalitik aktivitelerin belirlenmesinde kullanılan malzemeler

Boyarmaddelerin fotokatalitik reaksiyonunun incelenmesi için gerekli olan boyar madde, Acid Red 27, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Çalışmaya başlamadan önce, bu boya için spektrum taramaları yapılmış olup bu boyaya ait bilgiler Çizelge 3.1 ve Şekil 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Acid Red 27’nin kapalı ve açık formülleri

Kullanılan Boyanın			
Adı	Formülü	Açık Formülü	Dalga Boyu
Acid Red 27	$C_{20}H_{11}N_2 Na_3O_{10}S_3$		520 nm



Şekil 3.1. Acid Red 27 boyasına ait spektrum analizi

3.1.5. Fotokatalizör karakterizasyonunda kullanılan cihazlar

3.1.5.a. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu, kırınım ve görüntüleme tekniklerini kullanarak, analiz edilen malzemelerin kristal yapılarını ve mikro yapısal özelliklerinin belirlenmesini bir arada sağlayabilen özel bir karakterizasyon cihazıdır. Diğer bir deyişle, nanometreler mertebesinde ince ve küçük alanlarda milyonlar mertebesinde büyütmeyle malzemelerin kristalagrofik ve morfolojik özelliklerine aynı anda ulaşılmasına olanak sağlayan bir tekniktir. TEM’de görüntü ve kırınım bilgisini elde etmenin temel prensibi, ortasında çok küçük bir delik bulunan numuneye paralel bir elektron demeti göndermek, numuneden doğrudan geçen kırınımına uğramamış ışınları ve numunenin belirli düzlemlerinden Bragg şartlarına uygun açılarda kırınımına uğramış ışınları numunenin altında toplamak esasına dayanır. Sırasıyla sadece geçen ışın demetini ve kırınımına uğramış ışınlardan birini kullanarak yapılan görüntüleme teknikleri olan aydınlık ve karanlık alan görüntüleri numunelerdeki mikron altı boyutlardaki oluşumların incelenmesinde, var olan ikinci fazların ayırt edilmesinde en çok kullanılan yöntemlerdir.

Nanopartiküllerin boyut dağılım analizi için Scion Image for Windows programı kullanılarak, elde edilmiş olan görüntülerden nanopartiküllerin boyut analizi yapılmıştır.

Bu tez kapsamında üretilen nanokompozitlerin TEM analizleri Hitachi firmasının HT7700 model cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1.6.b. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) yüksek enerjili elektronların numune üzerinde çok küçük bir alana odaklandırılıp yüzey taranması yapılması prensibiyle çalışmaktadır. Numunedeki atomların dış yörünge atomları ile yüksek enerjili elektronlar elastik olmayan girişim sonucunda düşük enerjiye sahip elektronlar oluşur. Düşük enerjiye sahip bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi

taşıır. Yine yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune dış yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanmalar meydana gelir. Numune yüzeyinde toplanan bu elektronlara ikincil elektron adı verilir. Cihazın numune bölümünde bulunan sintilatörde bu ikincil elektronlar toplanarak elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. Numunenin yüksek çözünürlüğe sahip görüntülerinin elde edilebilmesi için oluşan bu ikincil elektronlar büyük bir öneme sahiptir.

Bu tez kapsamında üretilen nanokompozitlerin SEM analizleri Zeiss firmasının Sigma 300 model cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tüm nanokompozitlerin EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) analizi ile bileşimleri tayin edilmiştir.

3.1.6.c. X-Işını kırınımı (X-ray diffraction, XRD)

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD) numunenin sahip olduğu kristallerin fazlarının atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarının karakteristik kırınimleri esasına dayanmaktadır. Kristallerin sahip olduğu fazların kırınım profilleri sadece o faza ve kristale aittir ve o kristali tanımlar. XRD analiz metodu analiz esnasında numune zarar ve tahrip görmez ve sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki düşük miktarlardaki numunelerin analizlerinin kolaylıkla yapılmasını sağlar. XRD cihazıyla numunelerin nicel ve nitel analizleri de yapılabilir.

Bu tez kapsamında üretilen nanokompozitlerin XRD analizleri PANalytical firmasının Empyrean model cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1.6.d. Dönüşümlü voltametre

Dönüşümlü voltametre taraması, ileri yönde daha önceden belirlenmiş gerilim değerine doğrusal bir artışla ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalarak bir çevrim meydana getirmesi ile tamamlanır. İleri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları farklı şekillerde ayrı ayrı ayarlanabilmektedir. Buna ek olarak, ileri ve geri yöndeki gerçekleştirilen tarama bir kez (tek döngülü voltametre), veya birçok kez de (çok döngülü voltametre)

uygulanabilmektedir. Bu tez kapsamında dönüşümlü ışık altında aynı tarama hızı ile tek döngülü olarak uygulanmıştır. Uygulanan potansiyel malzemeye göre farklılık göstermekle birlikte 0-1,2 volt arasında değişmektedir. Tarama hızı 10 mV/s olacak şekilde çalışılmıştır.

Bu tez kapsamında üretilen nanokompozit analizleri AMEDEK firmasının VersaSTAT3 cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

3.1.6.e. Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi, görünür ile mikrodalga bölgesi arasında kalan ışın enerjilerinin, malzemelerin molekülleri tarafından absorplanması temeline dayanan bir yöntemdir. FT-IR yöntemi ile hazırlanan numunelerin kimyasal yapıları hakkında bilgi alınır. Malzeme tarafından absorplanan ışınlar numune yapısını oluşturan moleküllerde titreşimlere sebep olur ve her örnek kendi kimyasal yapısına has bir spektrum verir.

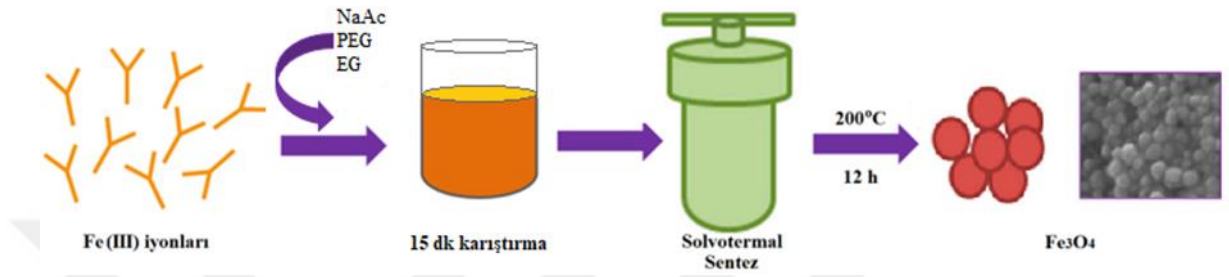
Bu tez kapsamında üretilen nanokompozitlerin FT-IR analizleri Vertex firmasının 80v model cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Fe₃O₄ sentezi

Fe₃O₄ sentezi solvotermal yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Yang *et al.* 2016). Genel prosedürde, 5,6 gr FeCl₃.6H₂O 80 ml etilen glikol (EG) içerisinde ultrasonik karıştırıcı altında çözülür. Çözelti açık sarı renk elde edilinceye kadar ultrasonikasyon altında karıştırıldıktan sonra, 14,4 gr sodyum asetat (NaAc) ve 4 gr polietilen glikol (PEG) solüsyona eklenir ve 15 dk süre ile karıştırılmaya devam edilir. Daha sonra elde edilen solüsyon 200 ml'lik teflon otoklav reaktöre aktarılarak 12 saat süreyle etüv içerisinde

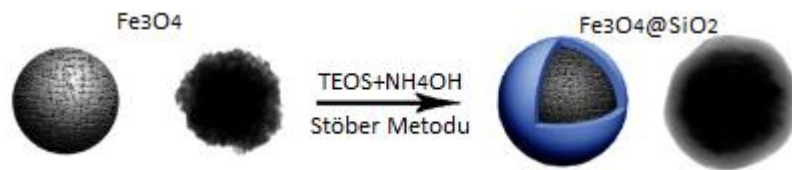
200°C’de tutulur. Reaksiyon süresi tamamlanmış otoklav reaktör oda sıcaklığına kadar soğutularak harici mıknatıslama yardımıyla çözelti ortamından ayrıştırılır. Sırasıyla distile su ve etanol ile 5 kere yıkanarak, 60°C’de 3 saat süreyle kurumaya bırakılır. Fe₃O₄’ün sentez aşamasının şematik gösterimi Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Fe₃O₄ nanopartiküllerinin sentez aşamasının şematik gösterimi

3.2.2. Fe₃O₄@SiO₂ sentezi

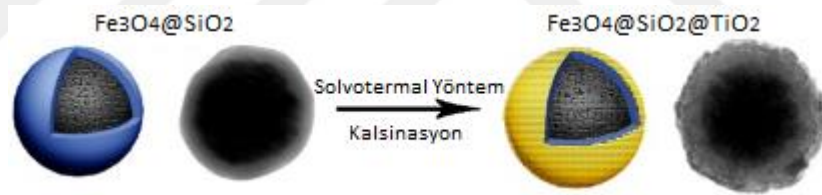
Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitleri Stöber metodu yardımıyla sentezlemiştir (Stöber *et al.* 1968). Daha önceden sentezlenmiş ve kurutulmuş olan 0,1 gr Fe₃O₄, 80 ml etanol + 20 ml diyonize sudan oluşan çözelti içerisinde 15 dakika süre ile ultrasonikasyon altında karıştırılır. Homojen bir çözelti elde edilmesinin ardından 5 ml %25’lik (w/w) NH₄OH eklenerek 5 dakika süreyle karıştırılmaya devam edilerek, 1 ml TEOS çözelti ortamına damlalık yardımıyla eklenir. Çözelti 3 h süreyle % 45’lik amplitüd altında karıştırılmasının ardından, harici mıknatıs yardımıyla çözelti ortamından uzaklaştırılıp, sırasıyla distile su ve etanol ile 5 kere yıkanarak, 60°C’de 3 saat süreyle kurumaya bırakılır. Ardından, 200°C’de 2 saat süre ile kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Fe₃O₄@SiO₂’nin sentez aşamasının şematik gösterimi Şekil 3.3’te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Fe₃O₄@SiO₂ sentezinin şematik gösterimi

3.2.3. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ sentezi

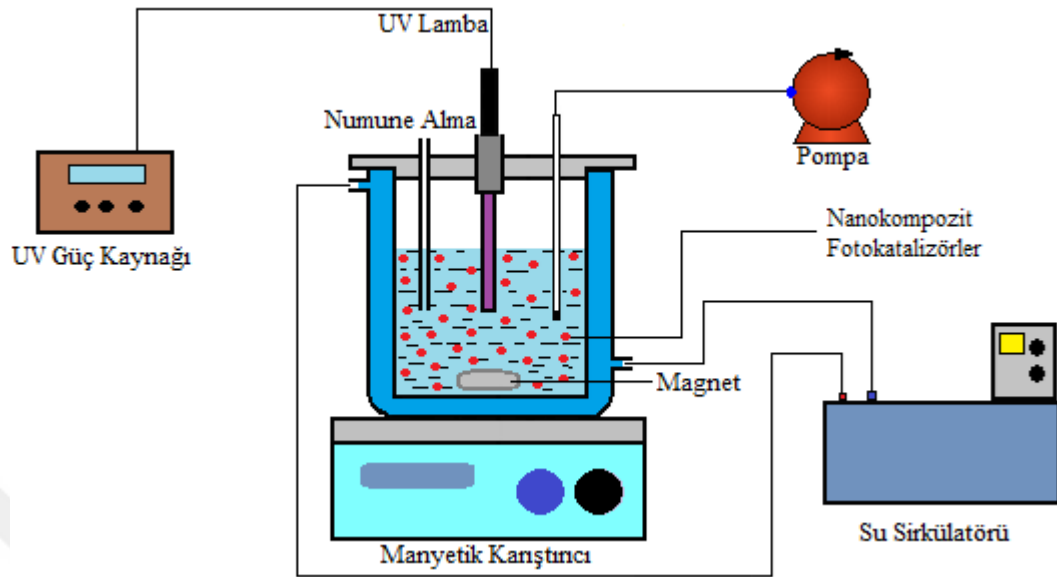
Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompozit fotokatalizörleri solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir (Zielińska-Jurek *et al.* 2017). Daha önceden sentezlenmiş ve kurutma işlemine tabi tutulmuş olan 1 gr Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitleri 56 ml etanol + 3,5 ml titanyum bütoksit (TBT) çözeltisi içerisine eklenerek, 15 dakika süre ile ultrasonikasyon altında karıştırılır. Daha sonra 200 ml'lik teflon otoklav reaktöre yerleştirilir. 14 ml distile su çözeltiye temas etmeyecek şekilde bir beher yardımıyla reaktör içerisine yerleştirilerek 12 saat süreyle etüv içerisinde 150°C'de tutulur. Isıtma işlemi tamamlanmış otoklav reaktör oda sıcaklığına kadar soğutulurken harici mıknatıs yardımıyla çözelti ortamından uzaklaştırılır. Sırasıyla distile su ve etanol ile 5 kere yıkanarak, 60°C'de 3 saat süreyle kurumaya bırakılır. Ardından, 500°C'de 2 saat süre ile kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂'ün sentez aşamasının şematik gösterimi Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ sentezinin şematik gösterimi

3.2.4. Nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitelerinin ve kinetiğinin belirlenmesi

Üretilmiş nanokompozitlerin fotokatalitik denemeleri için kullanılan deney düzeneği Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Denemeler, ışığa karşı dış yüzeyi iyice yalıtılmış, ısı kontrolünün rahatlıkla yapılabilmesi için ceketli bir kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, programlanabilir sabit sıcaklık su sirkülatörü yardımıyla istenilen sıcaklıklarda sabit tutulmuştur. Reaktöre üst kısımdan, ışın kaynağı olarak 44 W/m²'lik (257 nm) UV lambalar çözeltiye daldırılmıştır. Reaksiyon ortamına O₂, bir pompa vasıtasıyla doymuş konsantrasyon sağlayacak şekilde sabit debide hava gönderilerek sağlanmıştır.



Şekil 3.5. Acid Red 27 boyar maddesinin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek

Fotokatalitik aktivite denemeleri 100 mg'lık fotokatalizörlerle, 400 ml 20 ppm boyarmadde çözeltisi, 25°C sıcaklığında ve 44 W/m²'lik ışık şiddetlerin gerçekleştirilmiştir. Üretilmiş olan nanokompozit fotokatalizörler ile karıştırılan Acid Red 27 çözeltisi, 500 rpm karışıma altındaki reaktör içerisinde dengeye gelmesi için 30 dk süre ile karanlıkta bekletilmiş ve deneme başlatıldıktan sonra belirli zamanlarda (15 dk aralıklarla) reaktörden numune çekilip UV spektrofotometrede (Optizenα spectrophotometer) kullanılarak boya konsantrasyonları tayin edilmiştir. Acid Red 27 boyarmaddesinin kinetik çalışmasında fotokatalitik bozunması için kullanılan parametreler ve değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunması için kullanılan parametreler ve değerleri

Parametre	Değer
Başlangıç Boya Konsantrasyonu (ppm)	15-20-25-30
Sıcaklık (°C)	20-25-30-35
Işık şiddeti (W/ m ²)	44-88-132
O ₂ (mg/L)	Doygun (sabit)
pH	Boyanın pH'ı kullanıldı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Sentezlenen Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörünün yüzey morfolojisini ve elementel analizini tayin etmek için SEM-EDS ve TEM, kristal yapılarının analizi için XRD, fotokatalizörlerin fotoelektrokimyasal özelliklerini belirlemek için doğrusal taramalı voltametri, nanokompozitlerinin bileşimini ve yapısını doğrulamak için FT-IR analizlerinden yararlanılmıştır. Üretilen fotokatalizörün fotokatalitik aktiviteleri, Acid Red 27 boyarmadde fotokatalitik bozunma reaksiyonunda test edilmiştir.

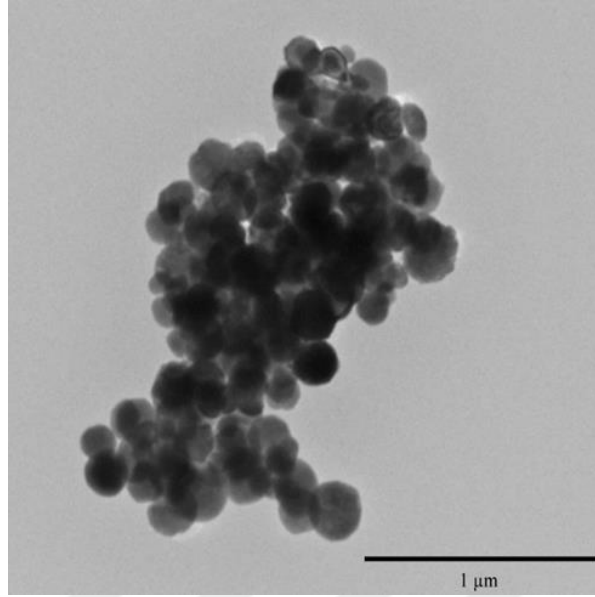
4.1. Fe_3O_4 Nanopartiküllerinin Karakterizasyonu

Sentezlenmiş olan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin TEM, SEM-EDS, XRD, Voltmetre, FT-IR analiz sonuçları ve nanopartiküllerin çap dağılım analizleri sırasıyla incelenmiştir. Voltmetre analizi için ölçümler 0 ile 1,2 V gerilimleri arasında yapılmış olup, FT-IR analizleri için de ölçümler 400 ile 4000 cm^{-1} arasında gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin TEM analizi

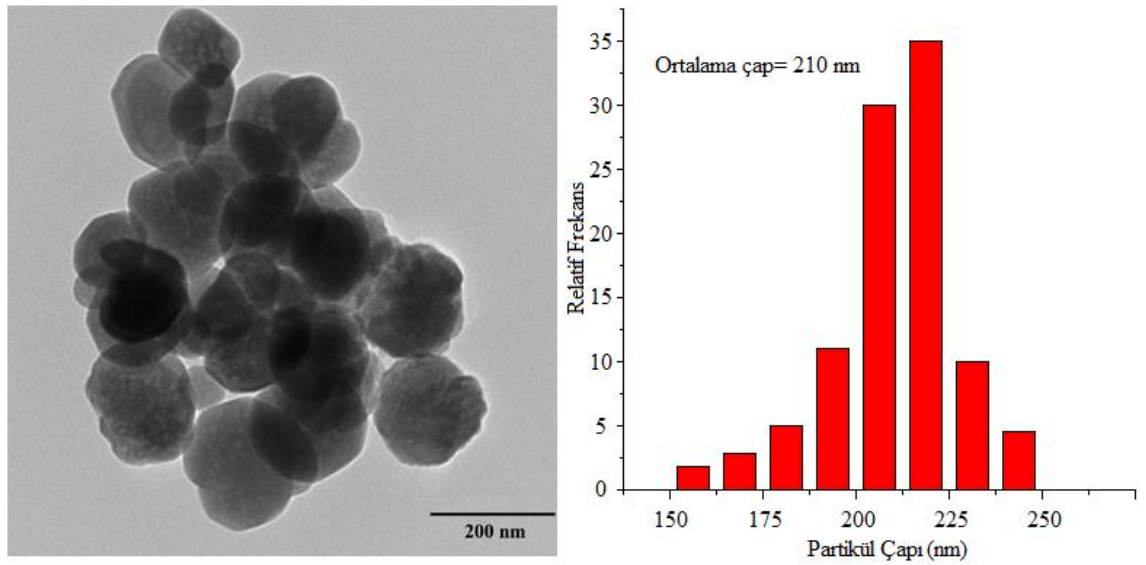
Solvotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin karakterizasyonu için yapılan TEM analizi görüntüleri Şekil 4.1-4.2’de verilmiştir.

Şekil 4.1’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan Fe_3O_4 nanopartikülleri homojen dağılmış, küresel olarak oluşumunu tamamlamış, aynı şekil ve hemen hemen aynı boyuta sahiptir. Partiküllerin yüzeyi tamamıyla pürüzsüz olmayışı, daha küçük çaplara sahip Fe_3O_4 nanopartiküllerinin tarafından bir araya gelerek oluşturulduğunu göstermektedir. Fe_3O_4 kürelerinin oluşumu genellikle nanokristal nükleasyon, kristal büyümesi ve kendi kendine birleşmeyi içermektedir (Zhu and Diao 2011).



Şekil 4.1. Fe_3O_4 nanopartiküllerine ait TEM görüntüsü

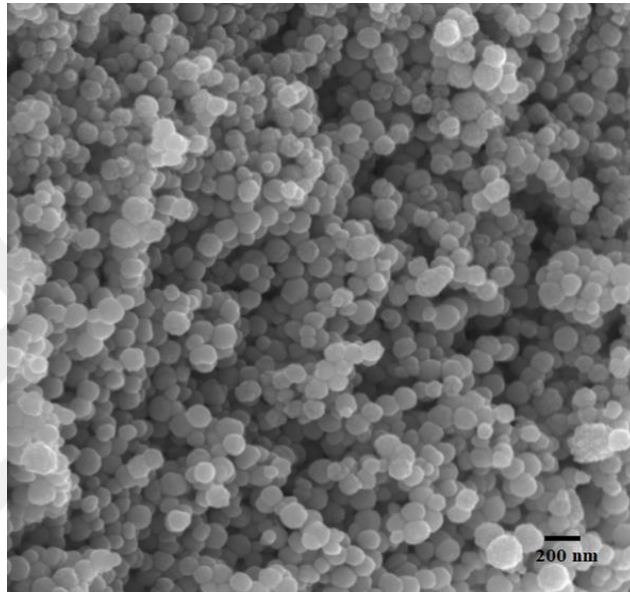
Şekil 4.2’de gösterildiği gibi, yapılan partikül çapı dağılım analizini sonucunda, Fe_3O_4 nanopartikülleri 150 ile 250 nm aralığındaki çaplara ve 210 nm’lik ortalama çapa sahip olduğu belirlenmiştir.



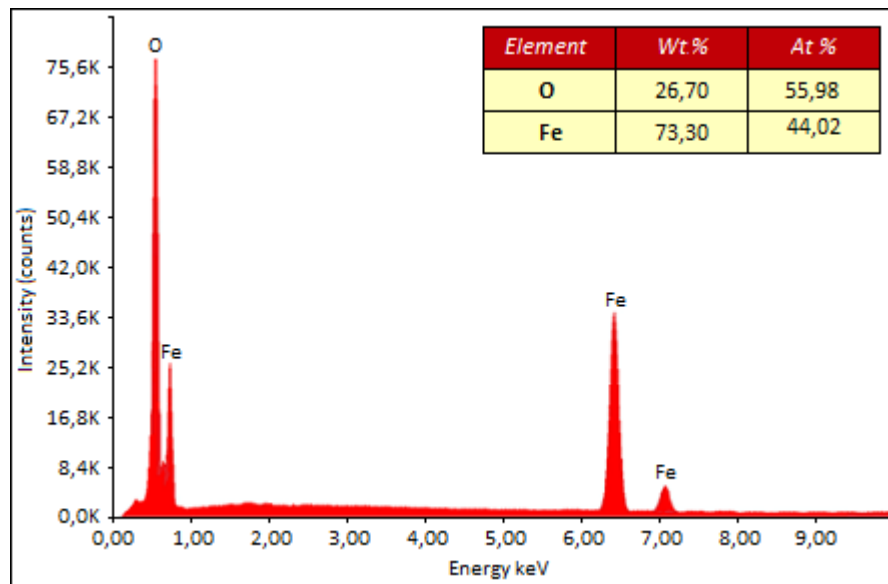
Şekil 4.2. Fe_3O_4 nanopartiküllerine ait TEM görüntüsü ve partikül çapı dağılımı

4.1.2. Fe₃O₄ nanopartiküllerinin SEM analizi

Solvotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan Fe₃O₄ nanopartiküllerinin karakterizasyonu için yapılan SEM analizi görüntüleri Şekil 4.3'te ve EDS sonuçları Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Fe₃O₄ nanopartiküllerine ait SEM görüntüsü

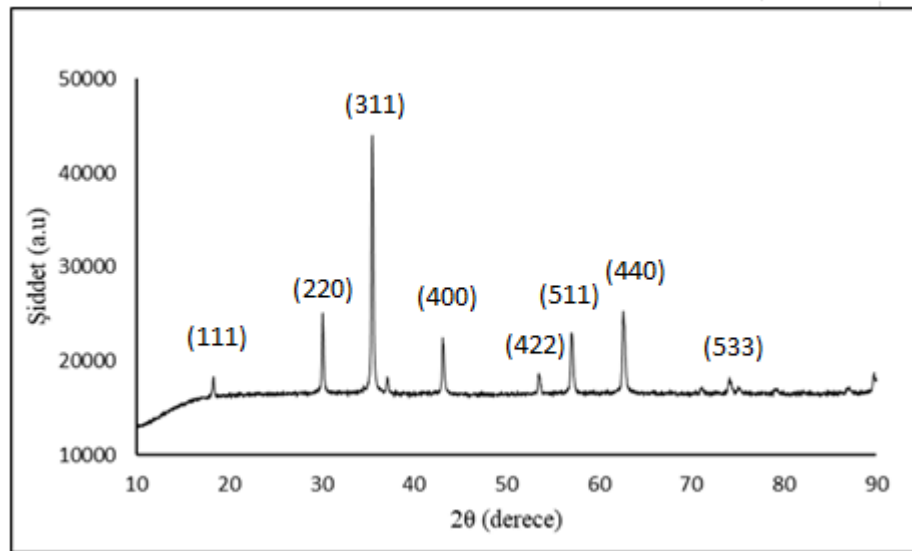


Şekil 4.4. Fe₃O₄ fotokatalizörüne ait EDS analizi

Şekil 4.3’de gösterildiği gibi, solvotermal yöntemle sentezlenmiş olan Fe_3O_4 nanopartikülleri iyi bir monodispersiyon göstermektedir ve küresel olarak oluşumunu tamamlamıştır. Fe_3O_4 nanopartikülleri 150 ile 250 nm aralığındaki çaplara sahiptir ve ortalama çapı yaklaşık olarak 210 nm’dir. Fe_3O_4 nanopartiküllerine ait EDS analizi Şekil 4.4’de verilmiş ve nanopartiküldeki demir ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır. Üretimde kullanılan EG, kaynama noktası yüksek olan çözücü indirgeyici madde olarak görev yapmıştır (Zheng *et al.* 2012). Fe(III) iyonları, EG tarafından kısmen Fe(II) 'ye indirgenir ve daha sonra temel ortamda Fe(OH)_3 ve Fe(OH)_2 'ye dönüşür (Lin and Lo 1997). Daha sonra hidroksitler hidrotermal muamele altında Fe_3O_4 çekirdeklerine dönüşmüştür (Laurent *et al.* 2008). Yüksek yüzey enerjisiyle çekirdeklenen çok sayıda küçük Fe_3O_4 nanopartikülleri PEG yardımıyla, hızla toplanma eğilimi göstermiştir (Xuan *et al.* 2009).

4.1.3. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin XRD analizleri

Şekil 4.5’te solvotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin XRD analiz sonuçları görülmektedir.



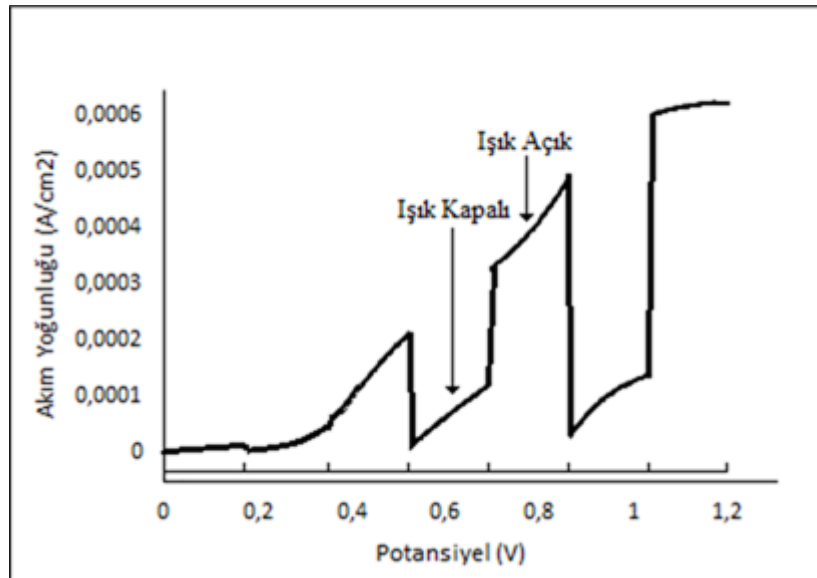
Şekil 4.5. Fe_3O_4 nanopartikülüne ait XRD diyagramı analizi

Şekil 4.5'te gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan Fe_3O_4 nanopartikülünün 18,5, 30,4, 35,7, 43,4, 53,8, 57,4, 63 ve 74,5°'deki kırınım pikleri, Fe_3O_4 'ün (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (533) düzlemlerini göstermektedir. Sentezlenmiş olan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin pik ve düzlemleri, Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi tarafından sağlanan JCPDS:19-0629 nolu referans ile bire bir örtüşmektedir (Ma *et al.* 2013). Sonuçlar, literatür sonuçları ile bire bir manyetik çekirdeğin ana fazlarının kübik spinel yapılı saf manyetit olduğunu ve safsızlık belirtisi olan hiçbir pikin bulunmadığını göstermektedir (Guo *et al.* 2011).

4.1.4. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin doğrusal taramalı voltametri analizi

Şekil 4.6'da solvotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan ışık altında ve karanlık ortamda akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir.

Fe_3O_4 nanopartiküllerinin fotoelektrokimyasal özellikleri doğrusal taramalı voltametri tekniği ile belirlenmiştir. Analizlerde bahsedilen voltaj değerleri Ag/AgCl referans elektrota göre belirtilmiştir.

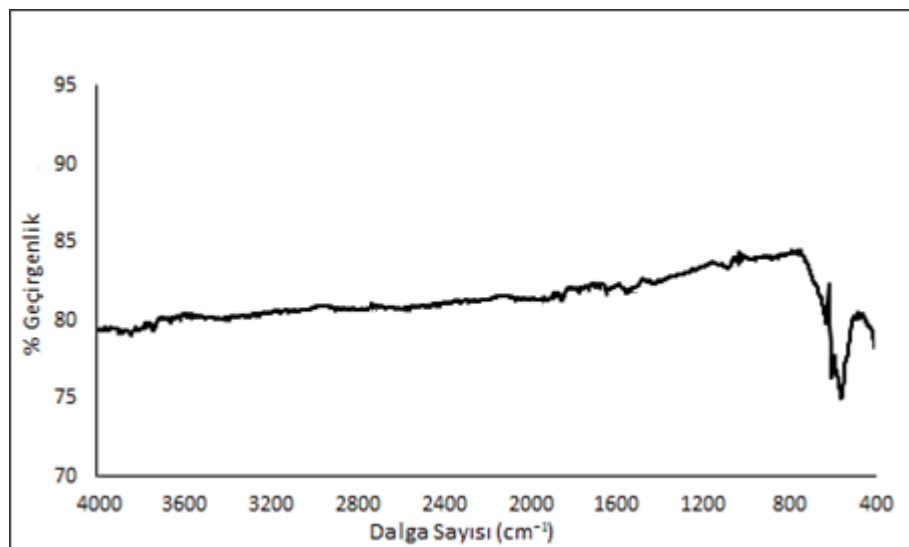


Şekil 4.6. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.6’da tek döngülü voltametri ışık ve karanlık altında gerçekleştirilmiş ve görüldüğü gibi akım değeri karanlıkta yaklaşık sıfıra düşerek küçük salınımlar yapmıştır. Bu durum edilen akımın ışık etkisiyle oluştuğunun bir göstergesidir. Buradan oluşan akımın tamamının fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesinden kaynaklandığı ve yük transferinin çok hızlı olduğu sonucunu çıkarabiliriz. Sentezlenen nanopartiküllerin akım yoğunluğu $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur. Şekilde 1 volt değerinden sonra akım yoğunluğunda hızlı bir düşüş görülmektedir. Fakat bu noktadan sonra oluşan akımın fotoakımın ışık etkisiyle değişmediği yani ışık etkisiyle uyarılan elektron ve hollerin oluşabilecekleri maksimum noktaya ulaştığı göstermektedir (Yin et al. 2017). 0,6 ve 0,8 volt değerinden sonra ise ışık olmadığı durumda da belirli bir akım görülmüş ve bunun fotoakım olmadığı sonucuna varılmıştır. Oluşan bu akımın, ışık altında enerji absorplamış numunede oluşmuş ve henüz birleşimini tamalamamış olan elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonlarından kaynaklandığı literatür çalışmalarından elde edilmiştir (Zhu *et al.* 2017).

4.1.5. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin FT-IR analizi

Şekil 4.7’de solvotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin FT-IR analizi spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.7. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin FT-IR analizi spektrumu

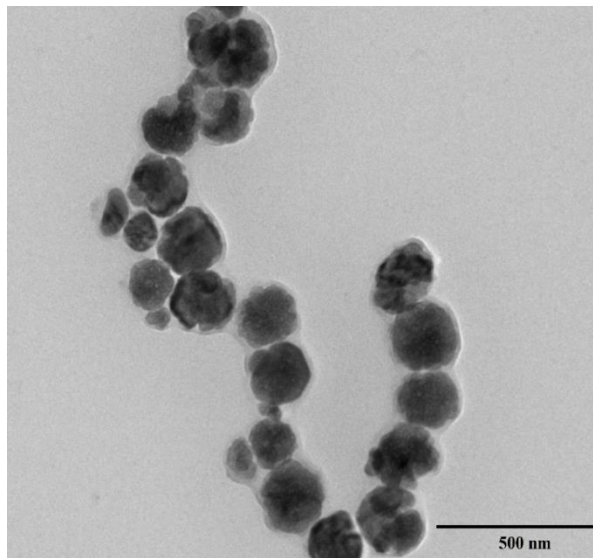
Şekil 4.7’de gösterildiği gibi, Fe_3O_4 nanopartikülünün ana karakteristik bantlarını açıkça görülebilmektedir. Karboksilat gruplarının varlığını 1635 ve 1406 cm^{-1} ’de karboksilat ile ilişkili absorpsiyon bantları göstermektedir (Yang *et al.* 2010). Literatür çalışmalarıyla bire bir örtüşen, $\text{Fe}_A\text{-O}$ ve $\text{Fe}_B\text{-O}$ esneme titreşimlerine bağlı olarak sırasıyla yaklaşık 542 ve 400 cm^{-1} ’dir. Bu iki pik Fe_3O_4 nanopartiküllerinin tetrahedral ve oktahedral Fe-O yapısal kovalent bağ yapısını göstermektedir (Rezayan *et al.* 2016)

4.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Nanokompozitinin Karakterizasyonu

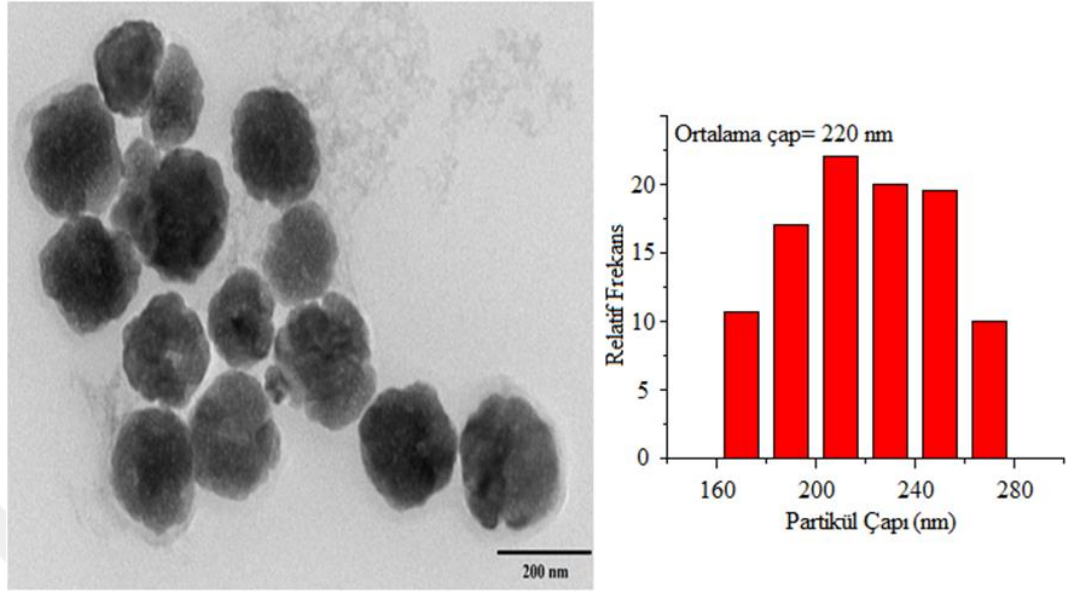
Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitinin TEM, SEM-EDS, XRD, Voltmetre, FT-IR analiz sonuçları ve nanopartikülün çap dağılım analizleri sırasıyla incelenmiştir. Voltmetre için ölçümler 0 ile $1,2\text{ V}$ gerilimleri arasında yapılmış olup, FT-IR analizleri için de ölçümler 400 ile 4000 cm^{-1} arasında gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitlerinin TEM analizi

Stöber metodu yardımıyla sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitlerinin karakterizasyonu için yapılan TEM analizi görüntüleri Şekil 4.8-4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.8. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine ait TEM görüntüsü

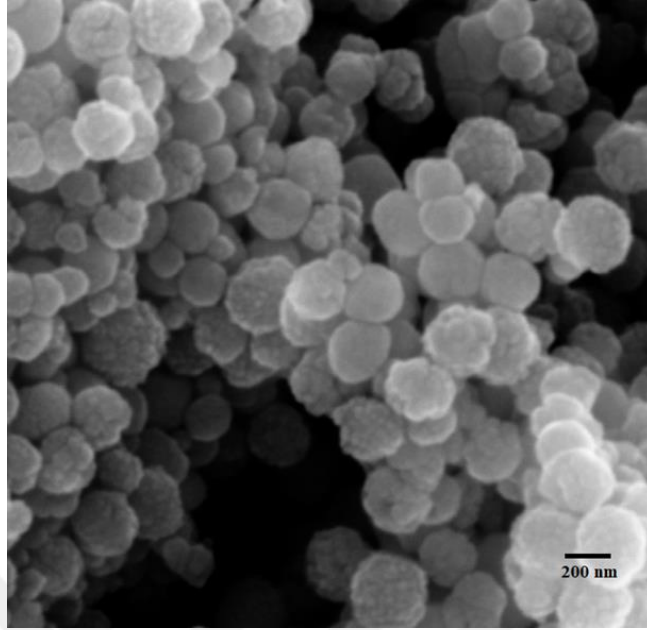


Şekil 4.9. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine ait TEM görüntüsü ve partikül çapı dağılımı

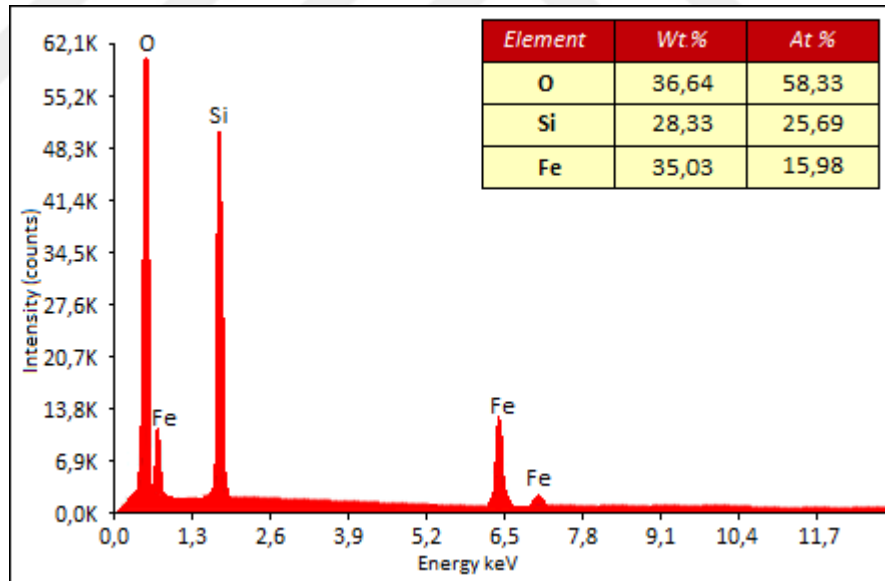
Şekil 4.8 ve 4.9’da gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitleri Fe_3O_4 nanopartikülleri gibi homojen dağılmış, küresel olarak oluşumunu tamamlamıştır. Şekil 4.8, SiO_2 ’nin Fe_3O_4 yüzeyinde daha ince bir düz tabaka ile bir araya geldiğini göstermektedir ve amorf yapıda olduğundan dolayı Fe_3O_4 yüzeyine göre daha düz bir yüzeye sahiptir. Yumuşak SiO_2 kabuğu, manyetik nanoparçacıkların oksidasyona karşı korunmasında ve diğer işlevselleştirilmiş nanomateriyallerle kovalent olarak bağlanmamasında önemli bir rol oynamaktadır. Yapılan partikül çapı dağılım analizini sonucunda, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitleri 160 ile 260 nm aralığında değişen çaplara sahip olduğu, ortalama çapın yaklaşık olarak 220 nm olduğu belirlenmiştir ve Fe_3O_4 nanopartiküllerinden daha büyüktür.

4.2.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitlerinin SEM analizi

Stöber metodu yardımıyla sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitlerinin karakterizasyonu için yapılan SEM analizi görüntüleri Şekil 4.10’da ve EDS analizi Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.10. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine ait SEM görüntüsü



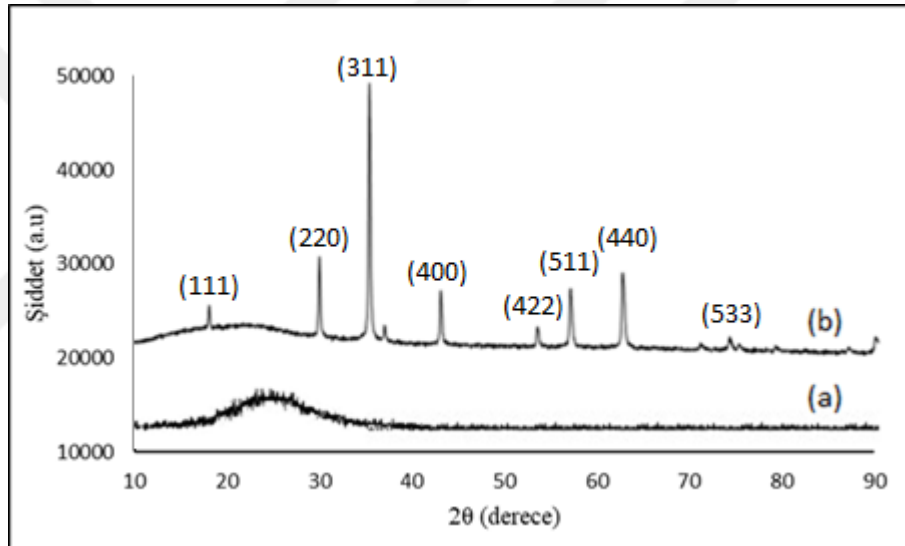
Şekil 4.11. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ fotokatalizörüne ait EDS analizi

Şekil 4.10’da gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompoziti, Fe_3O_4 gibi iyi bir monodispersiyon göstermektedir ve küresel olarak oluşumunu tamamlamıştır. Fe_3O_4 yüzeyine kaplanmış olan SiO_2 nanopartikülleri granüller şeklinde görülmektedir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompoziti 160 ile 260 nm aralığındaki çaplara sahip, ortalama çapı

yaklaşık olarak 220 nm'dir ve Fe_3O_4 nanopartiküllerine kıyasla daha büyüktür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine ait EDS analizi Şekil 4.11'de verilmiş ve nanokompozitteki demir, silisyum ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır.

4.2.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitlerinin XRD analizi

Şekil 4.12'de SiO_2 ve Stöber metodu yardımıyla sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitlerinin XRD analiz sonuçları görülmektedir.

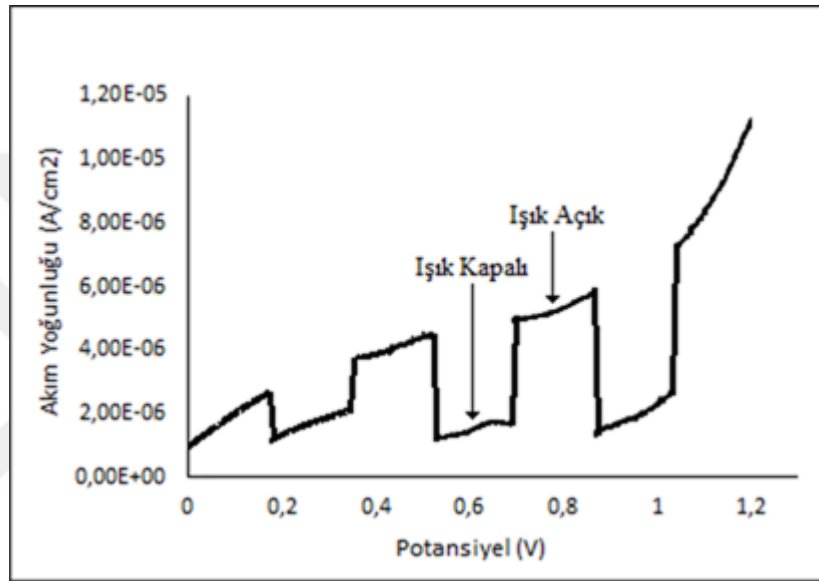


Şekil 4.12. (a) SiO_2 ve (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine ait XRD analizi

Şekil 4.12a'da gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan SiO_2 nanopartikülünün amorf yapıya sahip olması gerçeği nedeniyle SiO_2 'ye karşılık gelen herhangi bir keskin pik gözlenmemiştir, ancak 20° ile 30° 'lik bir düşük kırınım açısındaki geniş zirve görülmektedir. Şekil 4.12b'de gösterildiği gibi, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitide Fe_3O_4 nanopartiküllerine ait JCPDS:19-0629 nolu kartı ile bire bir örtüşmektedir ve farklı herhangi pik bulunmamaktadır (Wang *et al.* 2012). Amorf kabuk SiO_2 nanopartiküllerinden dolayı 20° ile 30° 'lik bir düşük kırınım açısındaki geniş zirve görülmektedir (Xiao and Xiao 2009).

4.2.4. Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri analizi

Şekil 4.13’de Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan ışık altında ve karanlık ortamda akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir.

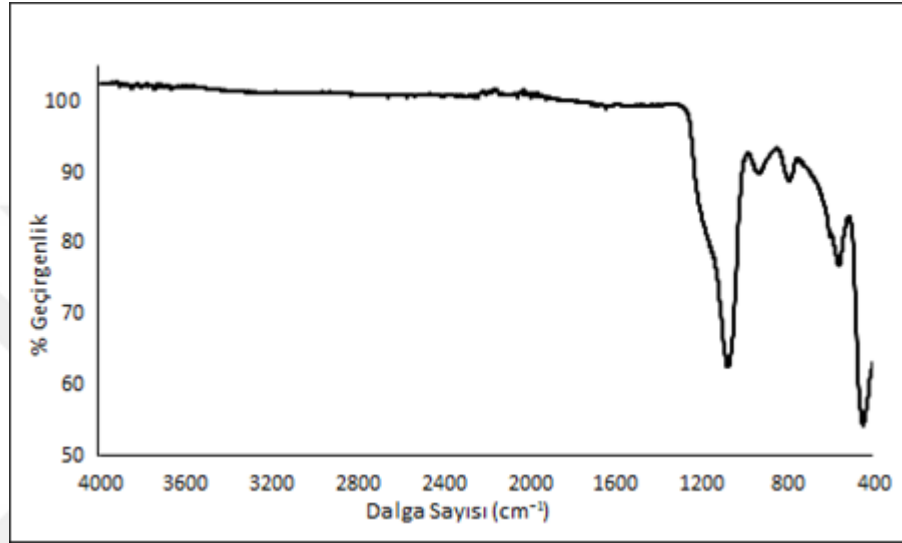


Şekil 4.13. Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.13’de Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerine ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi anodik fotoakım 0 volt değerinden başlamış fakat malzeme de fotoakım dışında karanlıkta da gözlenen bir akım üretimi söz konusudur. Burada sentezlenen fotokatalizörün akım yoğunluğu 12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur. Beklendiği üzere Fe₃O₄ çekirdeğinin SiO₂ ile kaplanması, SiO₂’nin yalıtkan özelliğinden dolayı fotoelektrokimyasal etkinlikte kayda değer bir düşüşe neden olmuştur (Hu et al. 2011). Işığın kapalı olduğunda, yine düşük miktarlarda sızıntı akımının bulunduğu görülmektedir. Bu durum, birleşimini tamamlamamış olan elektron-boşluk çiftlerinin karanlık altında birleşmesinden kaynaklandığı literatür çalışmalarından belirlenmiştir (Zhu et al. 2017).

4.2.5. Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin FT-IR analizi

Şekil 4.14’de Stöber yöntemiyle hazırlanmış Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.14. Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu

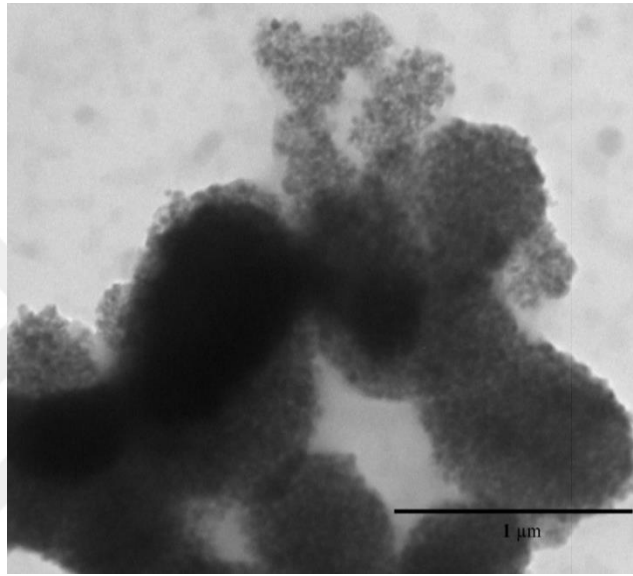
Şekil 4.14’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitleri de Fe₃O₄ nanopartikülüne ait ana karakteristik bantlarını göstermektedir (Rezayan *et al.* 2016). Bu piklere ek olarak yaklaşık 1130 cm⁻¹’de geniş absorpsiyon bandı ve 795 cm⁻¹ civarındaki yeni bantlar Si-O-Si bağlarının asimetrik titreşimi ile ilgilidir (Dewi *et al.* 2016). Bu pikler, SiO₂’nin Fe₃O₄ nano küreciklerinin yüzeylerinde sabitlendiğini göstermektedir (Gao 2011).

4.3. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ Nanokompozit Fotokatalizörünün Karakterizasyonu

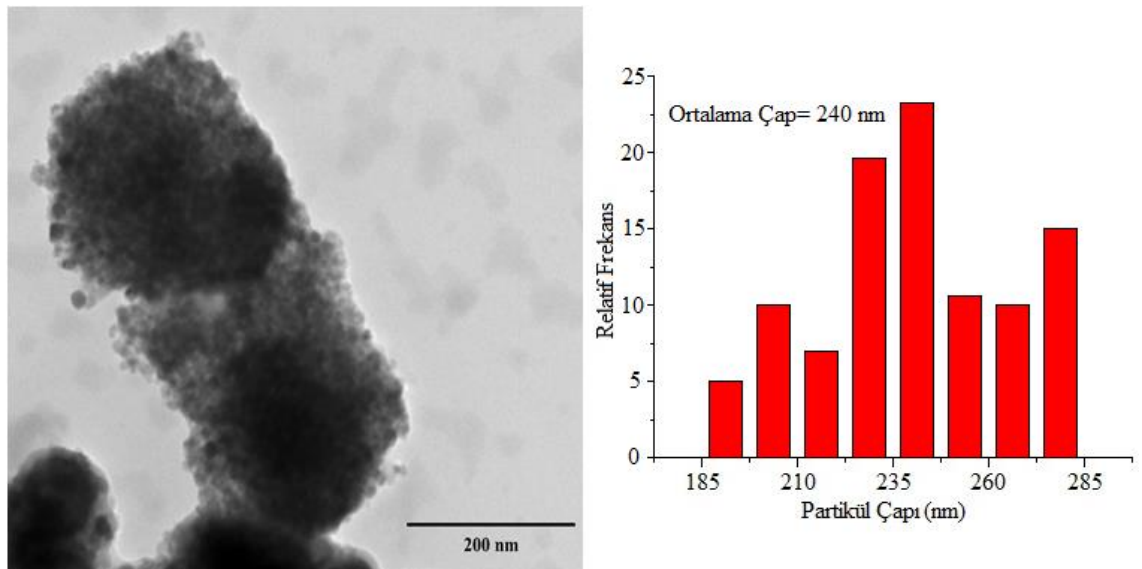
Sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompozitinin TEM, SEM-EDS, XRD, Voltmetre, FT-IR analiz sonuçları ve nanopartikülün çap dağılım analizleri sırasıyla incelenmiştir. Voltmetre için ölçümler 0 ile 1,2 V gerilimleri arasında yapılmış olup, FT-IR analizleri için de ölçümler 400 ile 4000 cm⁻¹ arasında yapılmıştır.

4.3.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörünün TEM analizi

Solvotermal yöntem yardımıyla sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitlerinin karakterizasyonu için yapılan TEM analizi görüntüleri Şekil 4.15-4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.15. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine fotokatalizörüne ait TEM görüntüsü

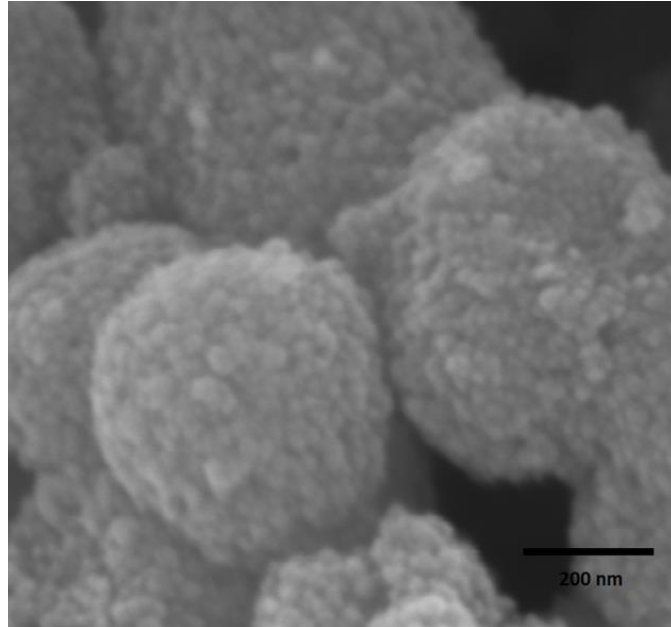


Şekil 4.16. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörüne ait TEM görüntüsü ve partikül çapı dağılımı

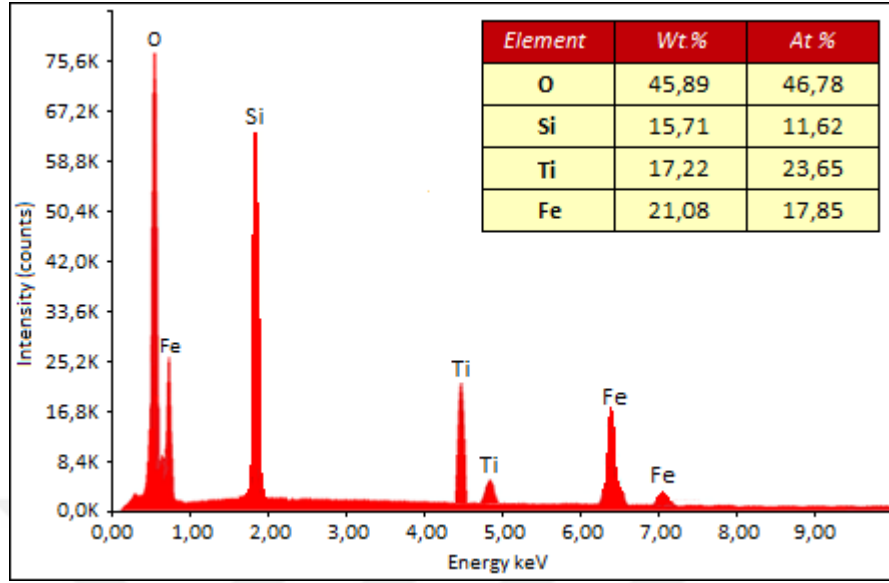
Şekil 4.15 ve 4.16’da gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörü $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitleri gibi homojen dağılıma sahip değildir ve TiO_2 nanopartikülleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yüzeyine heterojen bir şekilde dağılmıştır. TiO_2 dağılımının heterojen olması sebebiyle küresel şekle sahip olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompoziti şekilsel bozukluklara uğramış ve aglomerasyon meydana gelmiştir. Yapılan partikül çapı dağılım analizini sonucunda, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitleri 185 ile 285 nm aralığında değişen çaplara sahip, ortalama çapın yaklaşık olarak 240 nm olduğu belirlenmiştir ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitinden daha büyüktür.

4.3.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörünün SEM analizi

Solvotermal yöntem yardımıyla sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörünün karakterizasyonu için yapılan SEM analizi görüntüleri Şekil 4.17’de ve EDS analizi Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.17. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörüne ait SEM görüntüsü

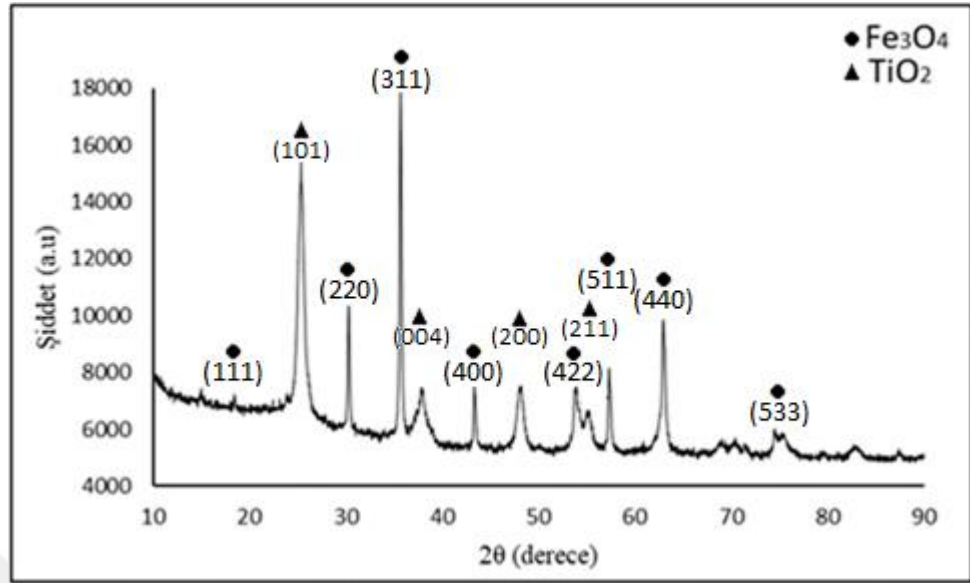


Şekil 4.18. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörüne ait EDS analizi

Şekil 4.17’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompoziti, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ gibi homojen bir dağılım göstermektedir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yüzeyine kaplanmış olan TiO_2 nanopartikülleri granüller şeklinde yüzeye dağılmış görülmektedir. Bu gözenekli yapı temas yüzey alanını artırdığından fotokatalitik bozunmalardaki verimi artırmaktadır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompoziti 185 ile 285 nm aralığındaki çaplara sahip, ortalama çapı yaklaşık olarak 240 nm’dir ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine kıyasla daha büyüktür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine ait EDS analizi Şekil 4.18’de verilmiş ve nanokompozitteki demir, silisyum, titanyum ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır.

4.3.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörünün XRD analizi

Şekil 4.19’da solvotermal yöntem yardımıyla sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörüne ait XRD analiz sonucu görülmektedir.

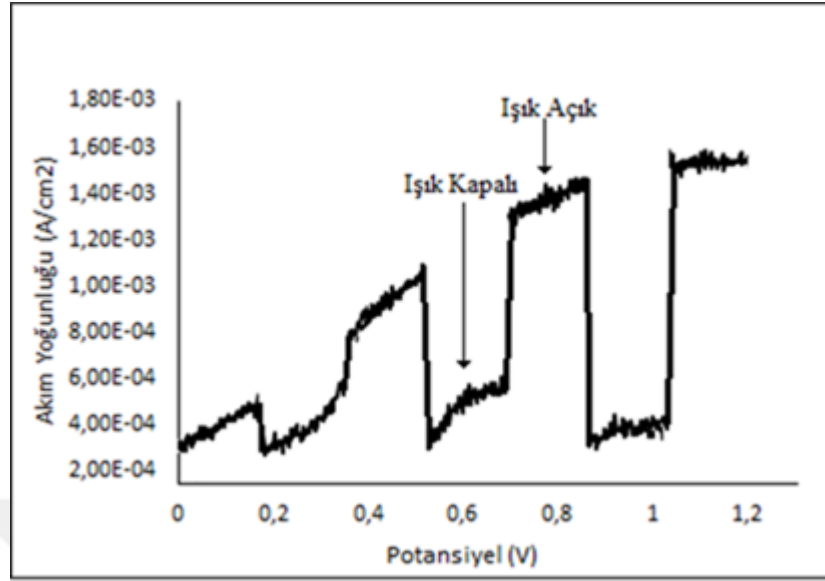


Şekil 4.19. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörüne ait XRD analizi

Şekil 4.19’da gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompoziti Fe_3O_4 nanopartiküllerine ait JCPDS:19-0629 nolu kartı ile örtüşen piklerin dışında, 25,3, 37,5, 48,9 ve 58,3°’deki kırınım pikleri, TiO_2 ’nin sırasıyla (101), (004), (200) ve (211) tetragonal anataz düzlemlerini göstermektedir (Khojasteh *et al.* 2016). Sonuçlar, TiO_2 ’ye ait JCPDS:21-1272 kartı ile birebir örtüşmektedir (Wenbing and Tingying 2013).

4.3.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörünün doğrusal taramalı voltametri analizi

Şekil 4.20’de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan ışık altında ve karanlık ortamda akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir.

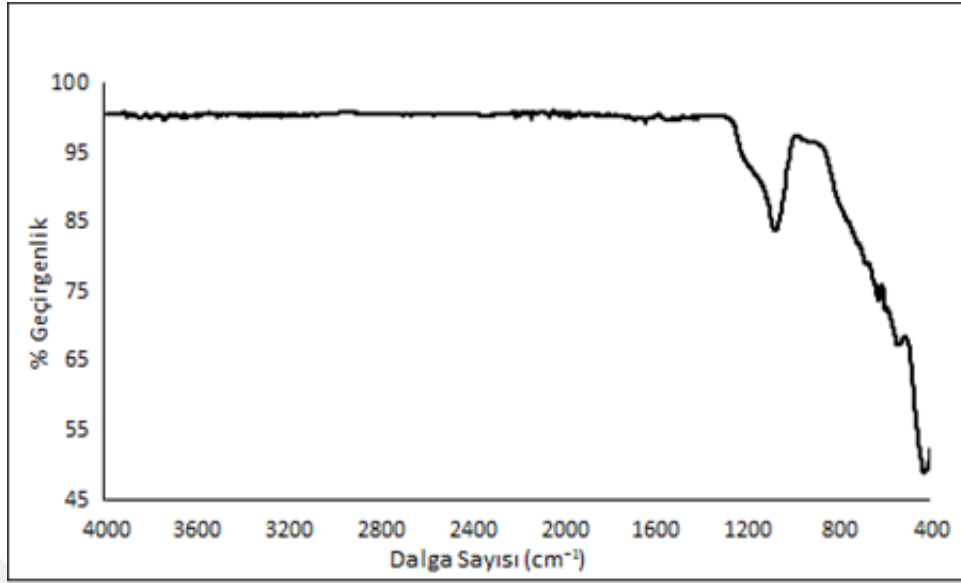


Şekil 4.20. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörünün ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.20’de gösterilen karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrisinden de görüleceği üzere fotoakım oluşumu 1 volta kadar devam etmiş ve elde edilen en yüksek akım yoğunluğu değerinin $1,8 \text{ mA/cm}^2$ olduğu görülmüştür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitinin akım yoğunluğu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozite göre yüksek bir artış göstermiştir, bunun sebebi de yarı iletken TiO_2 ’nin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompoziti yüzeyini kaplamasından kaynaklanmaktadır (Hu *et al.* 2011). Işığın kapalı olduğu durumlarda, elde edilen akımın absorblanmış enerjiden kaynaklanan ve rekombinasyonunu tamamlamamış olan elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir (Zhu *et al.* 2017).

4.3.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörünün FT-IR analizi

Şekil 4.21’de solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.21. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörüne ait FT-IR analizi spektrumu

Şekil 4.21’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitleri de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine ait ana karakteristik bantlarını göstermektedir (Gallard *et al.* 1998). Bu piklere ek olarak, yaklaşık $940\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ ’de ki dalga sayısı aralığında Si-O-Ti titreşimini ve $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ civarındaki yeni bantlar ise Ti-O-Ti bağlarının titreşimi ile ilgilidir (Habila *et al.* 2016). Bu pikler, literatür çalışmalarında elde edildiği gibi, TiO_2 ’nin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nano küreciklerinin yüzeylerinde sabitlendiğini göstermektedir (Xu *et al.* 2011).

4.4. Nanokompozitlerin Kesikli Reaktörde Fotokatalitik Aktivitelerin İncelenmesi

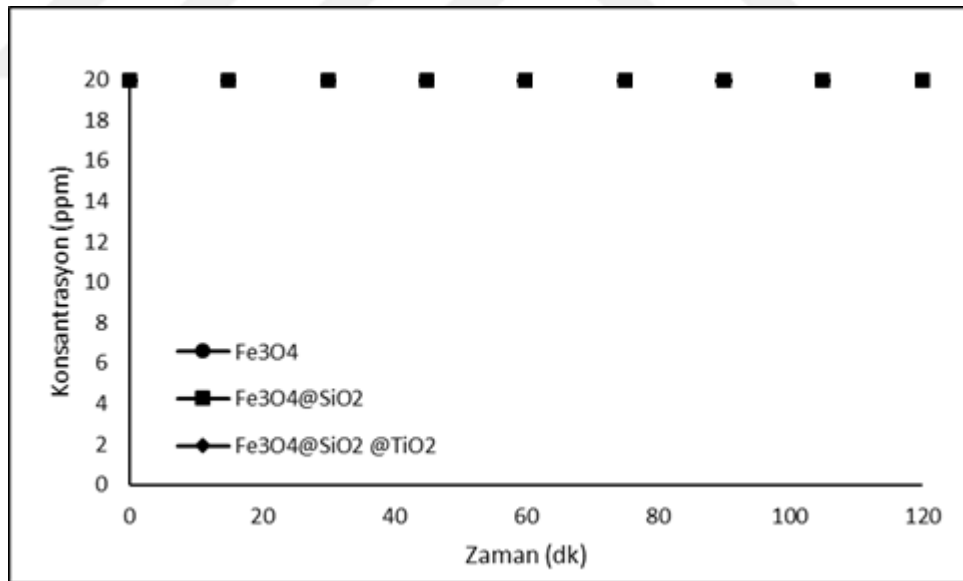
Acid Red 27 çözeltisinin fotokatalitik olarak incelenmesi için sentezlenmiş olan Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitleri kullanılmıştır. Fotokatalitik denemelerde; boya konsantrasyonu 20 ppm, çözelti hacmi 400 ml, ışık şiddeti 44 W/m^2 , sıcaklık 25°C ve katalizör miktarı 100 mg olarak sabit tutulmuştur.

Karanlık ortamda gerçekleştirilen denemeler sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir ve Şekil 4.22’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenmiş nanokompozitlerin karanlık ortamda Acid Red 27 boyarmaddesi giderimi deneme sonuçları

Zaman (dk)	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂
0	20,000	20,000	20,000
15	19,998	19,999	19,999
30	19,993	19,995	19,997
45	19,990	19,991	19,994
60	19,985	19,988	19,992
75	19,981	19,985	19,989
90	19,976	19,982	19,986
105	19,972	19,978	19,983
120	19,968	19,974	19,981

Sentezlenmiş nanokompozitler üzerinde, karanlık ortamda kesikli reaktörde Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma grafiği Şekil 4.22’de gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Sentezlenmiş nanokompozitler üzerinde karanlık ortamda Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunması

Sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesi karanlık ortamda kesikli bir reaktörde Acid Red 27 boyası ile yapılmıştır. Şekil 4.22’de sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesi karanlık ortamda kesikli reaktörde boya

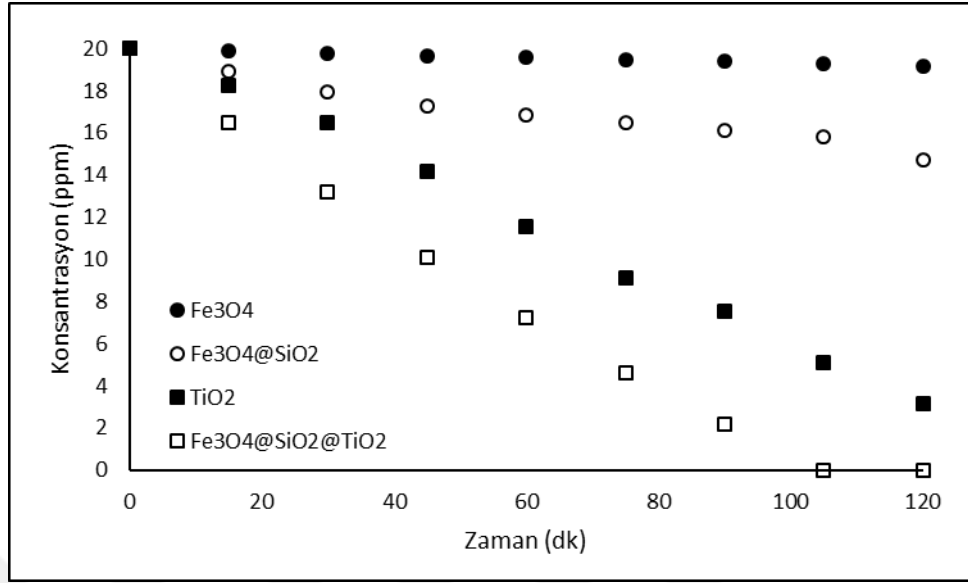
giderimi grafiği gör÷lmektedir, 120 dakikalık süre içerisinde boya konsantrasyonunda çok b÷y÷k bir değişim meydana gelmemiştir. Buradan, karanlık ortamda üretilmiş olan nanokompozit malzemelerin boya giderimi g÷stermediği ve UV ışınlama altında meydana gelen boya giderimlerinin adsorpsiyondan kaynaklanmadığı sonucuna ulaşılmaktadır (Kiziltas and Tekin 2017).

Sentezlenen Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitleri ve TiO_2 (Degussa, P25) nanopartik÷lleri üzerinde, kesikli reakt÷rde UV ışınlama altında Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma sonuçları izelge 4.2’de g÷sterilmiştir.

Çizelge 4.2. Sentezlenmiş nanokompozitlerin UV ışınlama altında Acid Red 27 boyarmaddesi giderimi deneme sonuçları

Zaman (dk)	Fe_3O_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	TiO_2	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$
0	20,000	20,000	20,000	20,000
15	19,882	18,931	18,245	16,469
30	19,755	17,921	16,507	13,163
45	19,665	17,265	14,139	10,082
60	19,580	16,850	11,524	7,226
75	19,485	16,466	9,115	4,595
90	19,379	16,122	7,526	2,189
105	19,259	15,796	5,081	0
120	19,129	14,694	3,129	0

Sentezlenmiş nanokompozitler ve TiO_2 zerinde, UV ışınlama altında kesikli reakt÷rde Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma grafiği şekil 4.23’de g÷sterilmiştir.



Şekil 4.23. Fe₃O₄, TiO₂ nanopartüllerine ve Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompozitlerine ait fotokatalitik Acid Red 27 çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

Şekil 4.23’de Fe₃O₄, TiO₂ nanopartüllerine ve Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompozitlerine ait fotokatalitik Acid Red 27 çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde her bir nanokompozitin giderimleri arasındaki fark gözle görülebilir seviyededir. TiO₂ (Degussa, P25) nanopartiküllerine ait 120 dakikalık giderim %84,36 iken Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompoziti 90-105 dakikalık zaman aralığı içerisinde %100’lük giderim göstermiştir, Fe₃O₄, TiO₂ (Degussa, P25) ve Fe₃O₄@SiO₂’ye göre boya giderimi daha iyi seviyededir. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompozitinin TiO₂’ye göre daha yüksek giderim göstermesinin temel sebebi SiO₂-TiO₂ etkileşiminden kaynaklandığı literatür çalışmalarında ortaya konmuştur. Nanokompozit içindeki SiO₂’nin varlığı sadece foto-çözünme etkisini engellemek için değil, aynı zamanda suda bulunan Acid Red 27 boyarmaddesini parçalama etkisinin bulunmasıdır (Fisli *et al.* 2017).

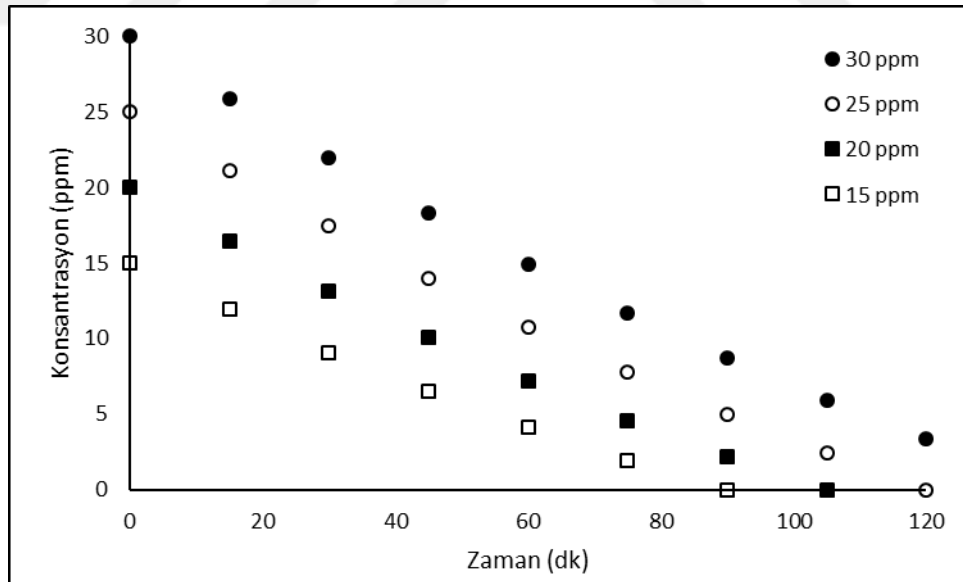
4.5. Fotokatalitik Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi

Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ çekirdek-kabuk nanokompozit fotokatalizörü kullanılarak yapılan Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunması denemelerinde, başlangıç boya

konsantrasyonu, ışık şiddeti ve sıcaklık deneme parametreleri için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3-4.5’de verilmiş ve Şekil 4.24-4.26’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Başlangıç Boya Konsantrasyonu parametresi için, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma deneme sonuçları

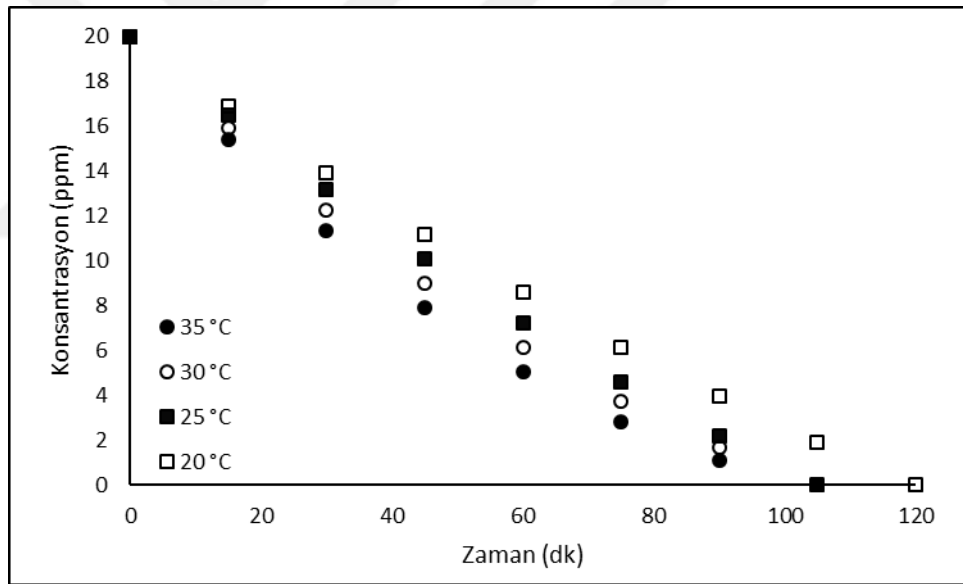
Zaman (dk)	Başlangıç Boya Konsantrasyonu			
	15 ppm	20 ppm	25 ppm	30 ppm
0	15,000	20,000	25,000	30,000
15	11,939	16,469	21,1	25,889
30	9,102	13,163	17,425	22,002
45	6,491	10,082	13,975	18,341
60	4,104	7,226	10,75	14,904
75	1,943	4,595	7,75	11,693
90	0	2,189	4,975	8,706
105	-	0	2,425	5,945
120	-	-	0	3,408



Şekil 4.24. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma denemelerine ait farklı zamanlarda Boya konsantrasyonları için konsantrasyon-zaman grafiği

Çizelge 4.4. Sıcaklık parametresi için, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma deneme sonuçları

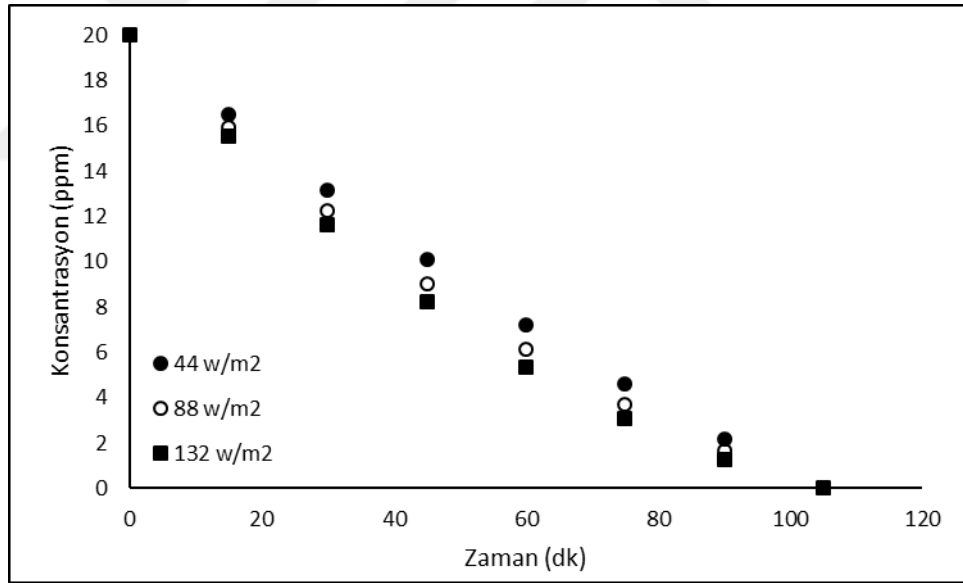
Zaman (dk)	Sıcaklık			
	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
0	20,000	20,000	20,000	20,000
15	16,871	16,469	15,929	15,389
30	13,922	13,163	12,263	11,363
45	11,153	10,082	9,002	7,922
60	8,564	7,226	6,146	5,066
75	6,155	4,595	3,695	2,795
90	3,926	2,189	1,649	1,109
105	1,877	0	0	0
120	0	-	-	-



Şekil 4.25. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma denemelerine ait farklı sıcaklıklar için konsantrasyon-zaman grafiği

Çizelge 4.5. Işık şiddeti parametresi için, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozit fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma deneme sonuçları

	Işık Şiddeti		
	44 W/m ²	88 W/m ²	132 W/m ²
Zaman (dk)	Konst. (mg/L)	Konst. (mg/L)	Konst. (mg/L)
0	20	20	20
15	16,469	15,929	15,532
30	13,163	12,263	11,603
45	10,082	9,002	8,215
60	7,226	6,146	5,366
75	4,595	3,695	3,058
90	2,189	1,649	1,289
105	0	0	0
120	-	-	-



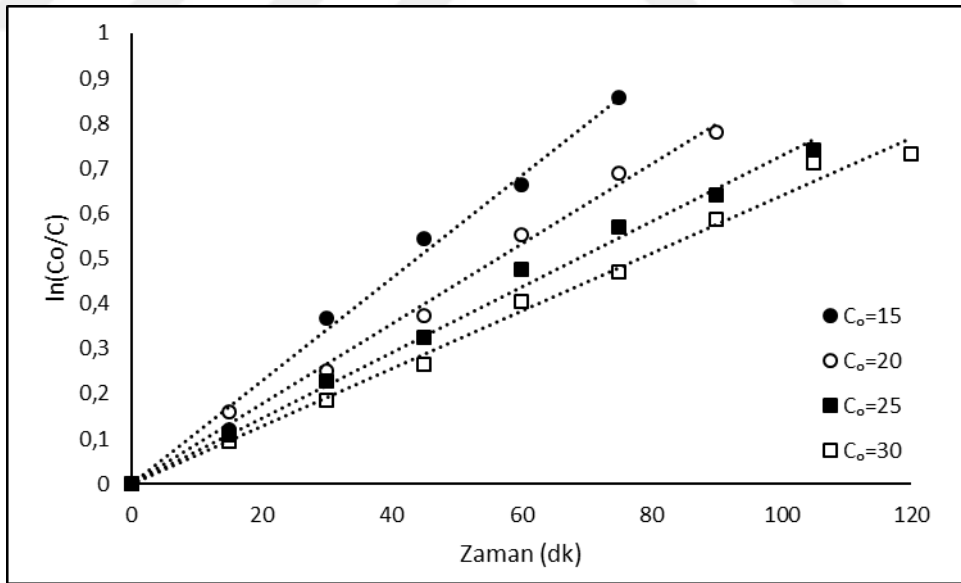
Şekil 4.26. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma denemelerine ait farklı ışık şiddetleri için konsantrasyon-zaman grafiği

4.6. Kinetik Model

Boyarmaddenin fotokatalitik bozunması kinetik modeli için ilk olarak (1.23) eşitliği ile verilen yalancı 1. mertebe kinetik denklemi kullanılmıştır (Daneshvar *et al.* 2004; Byun and Kwak 2005). Bu denklemin integrali alındığında;

$$\ln\left(\frac{C_{B0}}{C_{Boya}}\right) = k_p \cdot t \quad (4.1)$$

eşitliği elde edilir. Deneysel verilerin yalancı 1. mertebe kinetik denklemine uyumluluğunu test etmek için, üretilen tüm fotokatalizörler için, zaman (t) değerlerine karşı $\ln(C_{B0}/C_{Boya})$ değerleri grafik edilmiş ve örnek olarak, üretilen tüm fotokatalizörlerin kullanıldığı başlangıç boya konsantrasyonu etkisi için çizilen grafikler Şekil 4.27’de gösterilmiştir.



Şekil 4.27. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma denemelerine ait farklı başlangıç boya konsantrasyonu için $\ln(C_0/C_{boya})$ -zaman grafiği

Şekil 4.27’den de görüldüğü gibi bozunma kinetiği için verilen yalancı 1. mertebe kinetik eşitliğinde, başlangıç boya konsantrasyonları deney parametresinin yüksek değerlerinde lineerlikten sapmalar söz konusudur. Bu nedenle üretilen tüm fotokatalizörlerin kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma denemeleri için, literatürlerde verilen (1.25) eşitliği, kinetik model olarak kullanılmıştır (Lu *et al.* 2011; Tekin 2014).

Network Model eşitliğinde, k_a ve k_b model sabitleridir. Bu eşitliğin $t = 0$ için $C_{Boya} = C_{B0}$ başlangıç şartları integrali alınırsa;

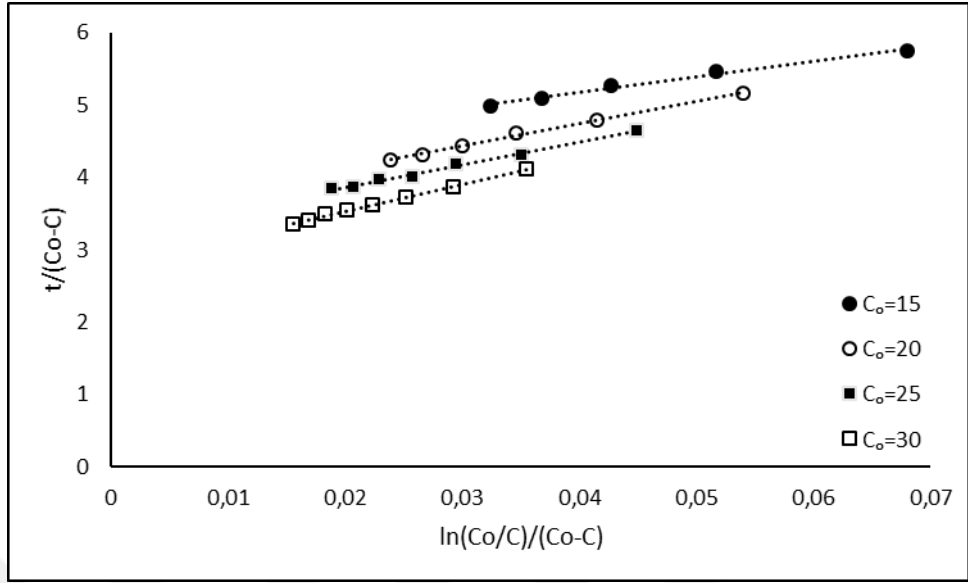
$$t = \frac{k_b}{k_a} (C_{B0} - C_{Boya}) + \frac{1}{k_a} \ln \left(\frac{C_{B0}}{C_{Boya}} \right) \quad (4.2)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik lineerleştirilerek elde edilen aşağıda verilen (4.3) eşitliği ile model sabitleri (k_a ve k_b) hesaplanmış ve modele uyumluluk test edilmiştir.

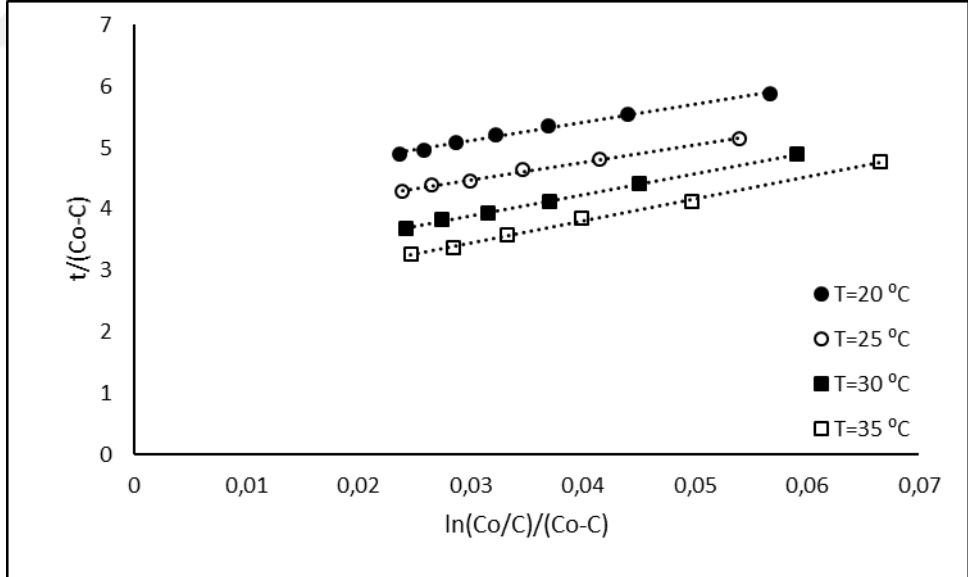
$$\frac{t}{(C_{B0} - C_{Boya})} = \frac{k_b}{k_a} + \frac{1}{k_a} \frac{\ln(C_{B0}/C_{Boya})}{(C_{B0} - C_{Boya})} \quad (4.3)$$

4.6.1. $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ fotokatalizörü üzerinde Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma kinetiği

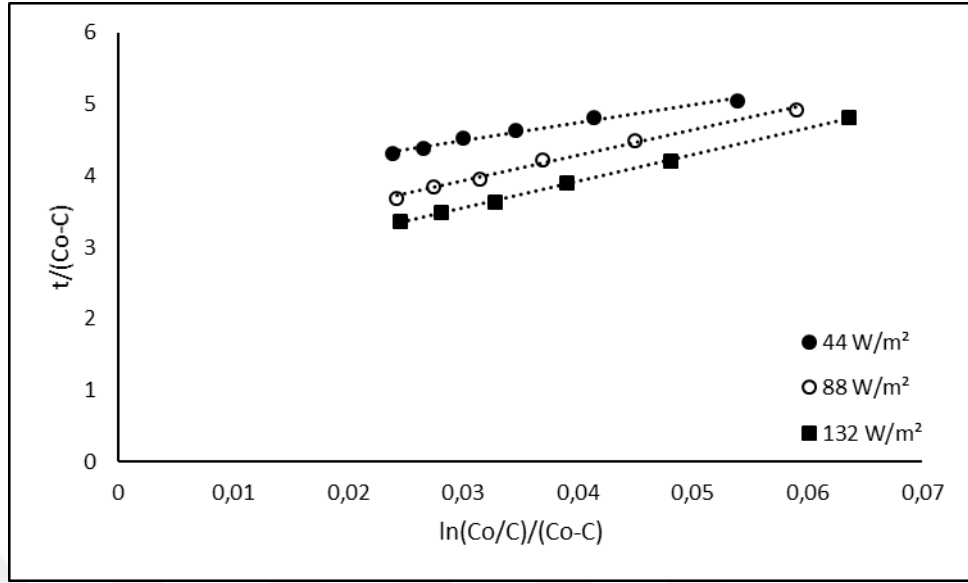
$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ nanokompozit fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunmasında, Başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve ışık şiddeti deneme parametreleri için Çizelge 3.3- 3.5’de verilen değerler kullanılarak, Şekil 4.28-4.30’da $\ln(C_{B0}/C_{Boya})/(C_{B0}-C_{Boya})$ değerlerine karşı $t/(C_{B0}-C_{Boya})$ değerleri grafik edilmiştir. Grafiklerin kayma ve eğim değerleri kullanılarak, k_a ve k_b model sabitleri hesaplanmış ve Çizelge 4.6’da verilmiştir. Tüm deney parametreleri için grafiklerin lineer olması Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma kinetiğinin Network Kinetik modele uyumluluğunu göstermektedir.



Şekil 4.28. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma denemelerine ait farklı başlangıç boya konsantrasyonu için $t/(C_{B0}-C_{\text{Boya}})-\ln(C_{B0}/C_{\text{Boya}})/(C_{B0}-C_{\text{Boya}})$ grafiği



Şekil 4.29. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma denemelerine ait farklı sıcaklıklar için $t/(C_{B0}-C_{\text{Boya}})-\ln(C_{B0}/C_{\text{Boya}})/(C_{B0}-C_{\text{Boya}})$ grafiği



Şekil 4.30. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunma deneylerine ait farklı ışık şiddetleri için $t/(C_{B0}-C_{\text{Boya}})-\ln(C_{B0}/C_{\text{Boya}})/(C_{B0}-C_{\text{Boya}})$ grafiği

Çizelge 4.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı bozunma deneylerine ait k_a ve k_b model sabitleri

Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	k_a model sabiti (dak ⁻¹)	k_b model sabiti (L/mg)
15	0,0433	0,1418
20	0,0381	0,1414
25	0,0327	0,1419
30	0,0291	0,1416
Sıcaklık (°C)		
20	0,0335	0,1411
25	0,0381	0,1414
30	0,0439	0,1415
35	0,0493	0,1419
Işık Şiddeti (W/ m²)		
44	0,0381	0,1414
88	0,0489	0,1417
132	0,0581	0,1419

Çizelge 4.6'dan da görüldüğü gibi, hesaplanan k_a ve k_b değerlerinden sadece k_a model sabitinin, deney parametreleri ile değiştiği, k_b değeri ise sabit kaldığı tespit edilmiştir. k_b değerine model parametrelerin etki etmemesi nedeniyle, k_a değeri için, araştırmacılar tarafından önerilen hız sabitinin model parametreleriyle değişimini veren aşağıdaki (4.4) eşitlik kullanılabilir (Daneshvar *et al.* 2004; Byun and Kwak 2005).

$$k_a = \frac{k_{ap} I_a}{1 + K_B C_{B0}} \quad (4.4)$$

4.6.2. Kinetik modele başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

Langmiur adsorbsiyon modelini kullanarak türetilen reaksiyon hız sabiti k_a için verilen (4.4) eşitliğinden görüldüğü gibi, denemelerde parametrelerin etkisi incelenirken diğer tüm parametreler sabit tutulduğundan, başlangıç boya konsantrasyonu ile k_a ters orantılı olduğunu görülmektedir (Daneshvar *et al.* 2004; Byun and Kwak 2005; Dhanalekshmi and Meena 2014).

$$k_a \approx \left(\frac{k_1}{1 + K_B C_{B0}} \right) \quad (4.5)$$

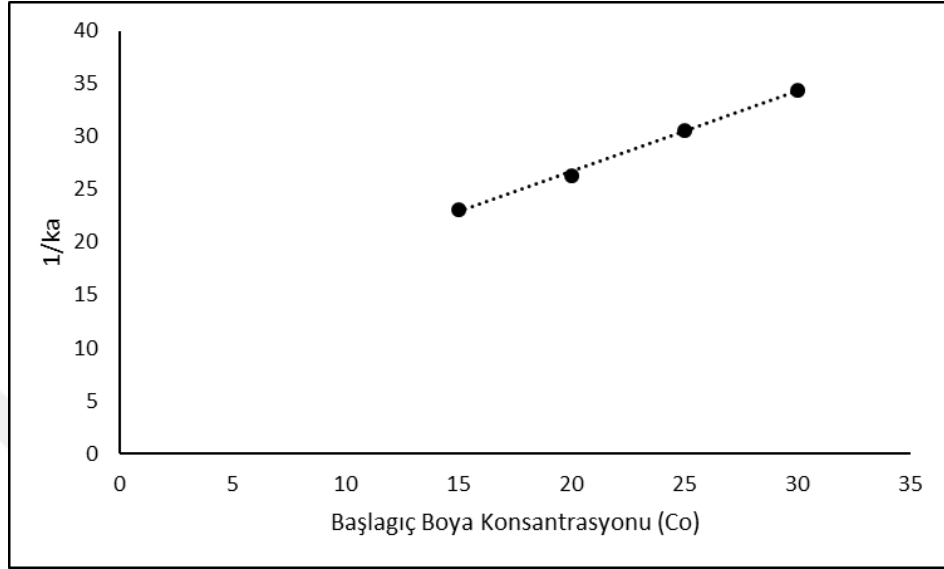
Bu denklem lineerleştirildiğinde;

$$\frac{1}{k_a} = \frac{1}{k_1} + \frac{K_B}{k_1} C_{B0} \quad (4.6)$$

denklemini elde edilir.

$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma kinetiği denemelerinde, 15, 20, 25 ve 30 ppm başlangıç boya konsantrasyonları için hesaplanan k_a değerleri kullanılıp, başlangıç boya konsantrasyonlarına (C_{B0}) karşı $1/k_a$ değerleri grafik edilerek, Şekil 4.31'de

gösterilmiştir. Grafiğin eğim ve kayma değerleri kullanılarak adsorbsiyon denge sabiti (K_B) değeri 0,865 olarak hesaplanmıştır.



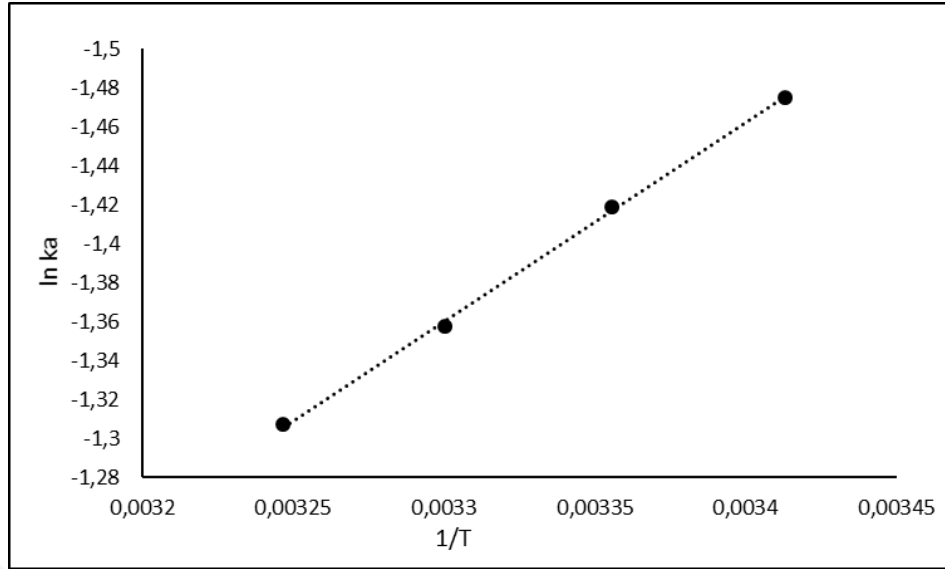
Şekil 4.31. $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunmasında başlangıç boya konsantrasyonu (C_{B0}) - $1/k_a$ grafiği

4.6.3. Kinetik modele sıcaklığın etkisi

$Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ fotokatalizörü üzerinde kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin hesaplanması için aşağıda verilen Arrhenius denklemi kullanıldı.

$$k_a = A \cdot \exp(-E_a/R \cdot T) \quad (4.7)$$

Sıcaklık parametresinin etkisini incelemek için yapılan fotokatalitik denemelerden elde edilen k_a model sabiti değerleri kullanılarak, $\ln(k_a)$ ye karşı $1/T$ değerleri grafik edilerek (Şekil 4.32), grafiğin eğiminden $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ fotokatalizörü için bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi E_a , 4000,48 J/mol olarak hesaplandı.

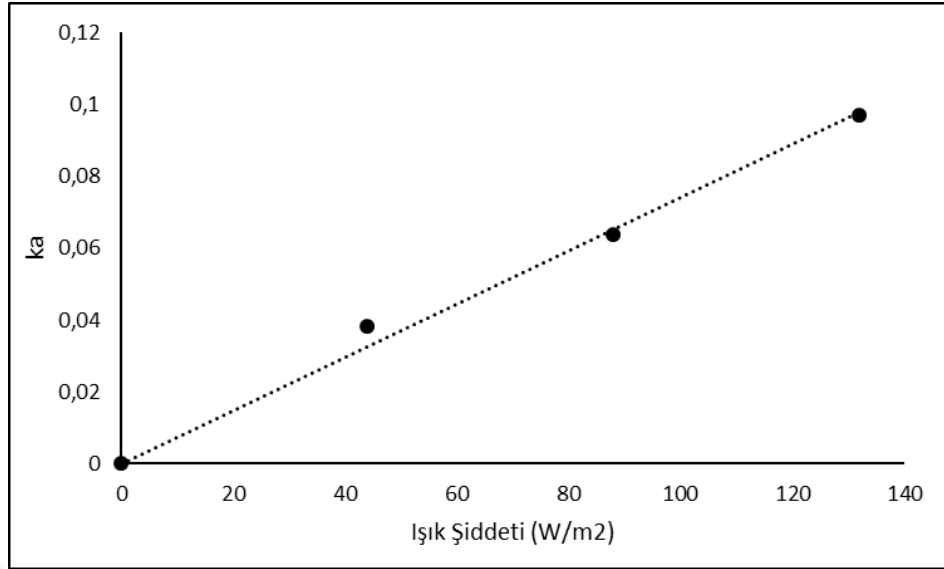


Şekil 4.32. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunmasında $1/T - \ln(k_a)$ grafiği

4.6.4. Kinetik modele ışık şiddetinin etkisi

Işık şiddeti (I_a) , (4.4) eşitliğinden de görüldüğü gibi k_a ile lineer olarak değişmektedir. Bu nedenle, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma denemelerinde değişik ışık şiddetlerine (44, 88, 132 W/m^2) karşı, bu denemeler için elde edilen k_a değerleri grafik edildiğinde (Şekil 4.33) kayma değeri bulunmayan lineer eğrilerin elde edilmesi modelin doğruluğunu göstermektedir.

Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunmasında, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı denemeler için kullanılan kinetik modeldeki k_a model sabitinin deney parametreleriyle ilişkisini veren (4.4) eşitliğindeki k_{ap} değerleri, Çizelge 4.7’de verilen değerler kullanılarak Levenberg-Marquardt metodu ile non-lineer regresyon analizi yapılarak hesaplanmıştır. İstatistik analiz sonucu hesaplanan k_{ap} değeri, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörü için $0,0558 \pm 0,006$ olarak belirlenmiştir.

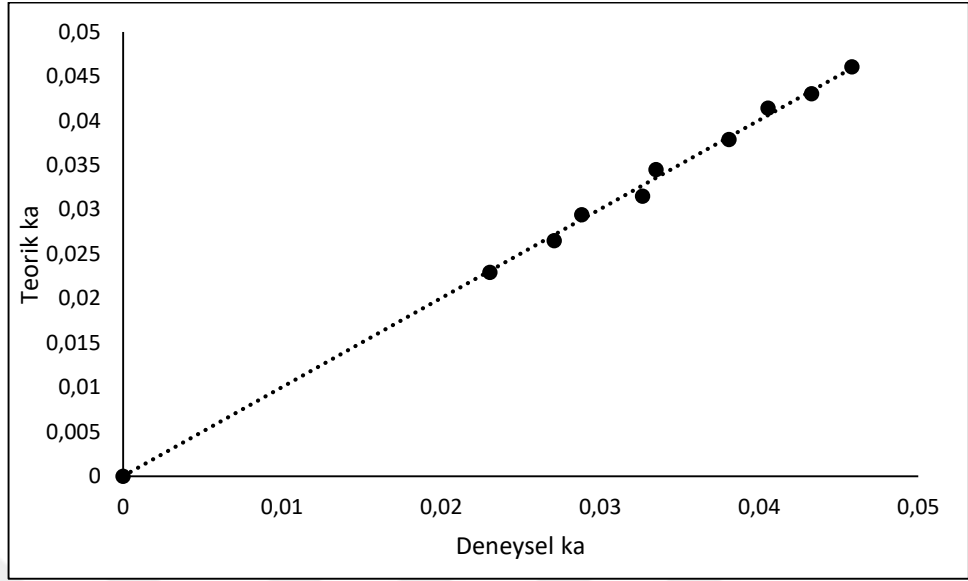


Şekil 4.33. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı Acid Red 27 boyarmaddesinin bozunmasında ışık şiddeti- k_a grafiği

Çizelge 4.7. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı denemeler için k_{ap} değerlerini hesaplamak için istatistiksel analizde kullanılan veriler

Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	Sıcaklık (K)	Işık Şiddeti (W/m ²)	Model Sabiti (k _a) (dak ⁻¹)
15	298	44	0,04331
20	298	44	0,03811
25	298	44	0,03268
30	298	44	0,02911
20	293	44	0,03351
20	303	44	0,04392
20	308	44	0,04928
20	298	88	0,06386
20	298	132	0,09711

Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunmasında, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörün kullanıldığı denemeler için kullanılan kinetik modeldeki k_a model sabitinin deney değerleriyle, istatistiksel analiz sonucunda hesaplanan teorik k_a model sabiti değerleri grafik edilerek, Şekil 4.34'de gösterilmiştir. Elde edilen grafiktende görüldüğü gibi teorik eşitlik deneysel verilerle uyum göstermektedir.



Şekil 4.34. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörü için, deneysel k_a model sabiti ile istatistiksel analiz ile hesaplanan teorik k_a model sabiti arasındaki değişim

5. SONUÇLAR

Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ çekirdek-kabuk yapıları nanokompozitleri sentezlenerek, fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi ve bozunma kinetiğinin belirlenmesi için boyarmadde olarak Acid Red 27 kullanılmıştır. Sentezlenmiş olan çekirdek-kabuk nanokompozitlerinin karakterizasyon çalışmalarında TEM, SEM, XRD, Doğrusal Taramalı Voltametri ve FT-IR kullanılmıştır.

Yapılan TEM ve SEM analizleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Sentezlenmiş olan Fe_3O_4 nanopartikülleri homojen dağılmış, küresel olarak oluşumunu tamamlamış, aynı şekil ve hemen hemen aynı boyuta sahip olduğu görüntülenmiştir. Yapılan partikül çapı dağılım analizini sonucunda, Fe_3O_4 nanopartikülleri 150 ile 250 nm aralığındaki çaplara ve 210 nm'lik ortalama çapa sahip olduğu belirlenmiştir. Yapılan EDS analizi yardımıyla, sentezlenmiş olan nanopartiküllerin içeriğinde demir ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır.
- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitleri Fe_3O_4 nanopartikülleri gibi homojen dağılmış, küresel olarak oluşumunu tamamlamış olduğu belirlenmiştir. SiO_2 'nin Fe_3O_4 yüzeyinde daha ince bir düz tabaka ile bir araya geldiğini görülmüştür ve amorf yapıda olduğundan dolayı Fe_3O_4 yüzeyine göre daha düz bir yüzeye sahiptir. Yumuşak SiO_2 kabuğu, manyetik nanoparçacıkların oksidasyona karşı korunmasında ve diğer işlevselleştirilmiş nanomateriyallerle kovalent olarak bağlanmamasında önemli bir rol oynamaktadır (Zhang *et al.* 2013; Hsieh *et al.* 2015). Yapılan partikül çapı dağılım analizini sonucunda, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitleri 160 ile 260 nm aralığında değişen çaplara ve 220 nm'lik ortalama çapa sahip olduğu ortaya konmuştur ve Fe_3O_4 nanopartiküllerinden daha büyüktür. Yapılan EDS analizi yardımıyla, sentezlenmiş olan nanokompozitlerin içeriğinde demir, silisyum ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır.

- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartikülleri gibi homojen dağılıma sahip olmadığı ve dolayısıyla TiO_2 nanopartikülleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yüzeyine heterojen bir şekilde dağıldığı belirlenmiştir. TiO_2 dağılımının heterojen olması sebebiyle küresel şekle sahip olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompoziti yüzeyinde aglomerasyon meydana gelmiş ve bu yüzden şekilsel bozukluklara uğramıştır. Yapılan partikül çapı dağılım analizini sonucunda, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitleri 185 ile 285 nm aralığında değişen çaplara sahip, ortalama çapın yaklaşık olarak 240 nm olduğu belirlenmiştir ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartiküllerinden daha büyüktür. Yapılan EDS analizi yardımıyla, sentezlenmiş olan nanokompozitlerin içeriğinde demir, silisyum, titanyum ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır.
- Sentezlenmiş nanokompozitlerin ortalama çap değerleri karşılaştırıldığında, ortalama çap sıralaması $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4$ olarak belirlenmiştir.

Yapılan XRD analizleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Sentezlenmiş olan Fe_3O_4 nanopartikülünün 18,5, 30,4, 35,7, 43,4, 53,8, 57,4, 63 ve 74,5°'deki kırınım pikleri, Fe_3O_4 'ün (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (533) düzlemlerini göstermiştir. Bu pik ve düzlemler, Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi tarafından sağlanan JCPDS kartı 19-0629 nolu referans ile bire bir örtüşmüştür (Ma *et al.* 2013). Sonuçlar, literatür sonuçları ile bire bir manyetik çekirdeğin ana fazlarının kübik spinel yapılı saf manyetit olduğunu ve safsızlık belirtisi olan hiçbir pikin bulunmadığını göstermektedir (Guo *et al.* 2011).
- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ile karşılaştırma amaçlı, sentezlenmiş olan SiO_2 nanopartikülünün amorf yapıya sahip olması gerçeği nedeniyle SiO_2 'ye karşılık gelen herhangi bir keskin pik gözlenmemiştir, ancak 20° ile 30°'lik bir düşük kırınım açısındaki geniş zirve görülmüştür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitide Fe_3O_4 nanopartiküllerine ait JCPDS:19-0629 nolu kartı ile bire bir örtüşmüştür ve farklı herhangi pik bulunmamıştır (Wang *et*

al. 2012). Amorf kabuk SiO_2 nanopartiküllerinden dolayı 20° ile 30° 'lik bir düşük kırınım açısındaki geniş zirve görülmektedir (Xiao and Xiao 2009).

- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompoziti Fe_3O_4 nanopartiküllerine ait JCPDS:19-0629 nolu kartı ile örtüşen piklerin dışında, 25,3, 37,5, 48,9 ve $58,3^\circ$ 'deki kırınım pikleri, TiO_2 'nin sırasıyla (101), (004), (200) ve (211) tetragonal anataz düzlemlerini göstermiştir (Khojasteh *et al.* 2016). Sonuçlar, TiO_2 'ye ait JCPDS:21-1272 kartı ile birebir örtüşmektedir (Wenbing and Tingying 2013).

Yapılan doğrusal taramalı voltametri analizleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Sentezlenen Fe_3O_4 nanopartiküllerinin akım yoğunluğu $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur. Ancak 1 volt değerinden sonra akım yoğunluğunda hızlı bir düşüş göstermiştir, bu noktadan sonra oluşan akımın fotoakımın ışık etkisiyle değişmediği yani ışık etkisiyle uyarılan elektron ve hollerin oluşabilecekleri maksimum noktaya ulaştığı göstermektedir (Yin *et al.* 2017). Sentezlenen Fe_3O_4 nanopartiküllerinin tek döngülü voltametri ışık ve karanlık altında gerçekleştirilmiş ve akım değeri karanlıkta yaklaşık sıfıra düşerek küçük salınımlar yapmıştır. Bu durum edilen akımın ışık etkisiyle oluştuğunun bir göstergesidir. Buradan oluşan akımın tamamının fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesinden kaynaklandığı ve yük transferinin çok hızlı olduğu sonucunu çıkarılmıştır. 0,6 ve 0,8 volt değerinden sonra ise ışık olmadığı durumda da belirli bir akım görülmüş ve bunun fotoakım olmadığı sonucuna varılmıştır. Oluşan bu akımın, ışık altında enerji absorplamış numunede oluşmuş ve henüz birleşimini tamalamamış olan elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonlarından kaynaklandığı literatür çalışmalarından elde edilmiştir (Zhu *et al.* 2017).
- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitlerine ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisinde, akım yoğunluğu $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur. Beklendiği üzere Fe_3O_4 çekirdeğinin SiO_2 ile kaplanması fotoelektrokimyasal etkinlikte kayda değer bir düşüşe neden olmuştur

(Hu *et al.* 2011). Işığın kapalı olduğunda, yine düşük miktarlarda sızıntı akımının bulunduğu elde edilmiştir. Bu durum, birleşimini tamamlamamış olan elektron-boşluk çiftlerinin karanlık altında birleşmesinden kaynaklandığı literatür çalışmalarından belirlenmiştir (Zhu *et al.* 2017).

- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisinde, anodik akım oluşumu 0 volt değerinden başlamış, 1 volt değerine kadar akım artışı kaydedilmiş ve 1 volt değerinden sonra sabit bir akım yoğunluğuna gelmiştir. Karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrisinde fotoakım oluşumu 1 volta kadar devam etmiş ve elde edilen en yüksek akım yoğunluğu değerinin $1,8 \text{ mA/cm}^2$ olduğu görülmüştür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitinin akım yoğunluğu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozite göre yüksek bir artış göstermiştir, bunun sebebi de yarı iletken TiO_2 'nin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompoziti yüzeyini kaplamasından kaynaklanmaktadır (Hu *et al.* 2011). Işığın kapalı olduğu durumlarda, elde edilen akımın absorblanmış enerjiden kaynaklanan ve rekombinasyonunu tamamlamamış olan elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir (Zhu *et al.* 2017).
- Sentezlenmiş nanokompozitlerin gerilime karşı akım yoğunluğu değerleri karşılaştırıldığında, akım yoğunluğu sıralaması $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ olarak belirlenmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine TiO_2 katkılanması akım yoğunluğu değerlerini arttırdığından dolayı boya gideriminde artışa neden olacağı ve yasak bant aralığı enerjisinin TiO_2 'ye göre daha düşük olacağını göstermektedir.

Yapılan FT-IR analizleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Sentezlenmiş olan Fe_3O_4 nanopartikülü, Fe_3O_4 'ün ana karakteristik bantlarını açıkça göstermiştir. Karboksilat gruplarının varlığını 1635 ve 1406 cm^{-1} 'de karboksilat ile ilişkili absorpsiyon bantlarını göstermiştir. (Yang *et al.* 2010). Literatür çalışmalarıyla bire bir örtüşen, $\text{Fe}_A\text{-O}$ ve $\text{Fe}_B\text{-O}$ esneme titreşimlerine bağlı olarak sırasıyla yaklaşık

542 ve 400 cm^{-1} 'dir. Bu iki pik Fe_3O_4 nanopartiküllerinin tetrahedral ve oktahedral Fe-O yapısal kovalent bağ yapısını göstermektedir (Rezayan *et al.* 2016).

- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitleri de Fe_3O_4 nanopartikülüne ait ana karakteristik bantlarını göstermiştir (Rezayan *et al.* 2016). Bu piklere ek olarak yaklaşık 1130 cm^{-1} 'de geniş absorpsiyon bandı ve 795 cm^{-1} civarındaki yeni bantlar Si-O-Si bağlarının asimetrik titreşimi ile ilgilidir (Sari Hasnah *et al.* 2016). Bu pikler, SiO_2 'nin Fe_3O_4 nano küreciklerinin yüzeylerinde sabitlendiğini göstermiştir (Gao *et al.* 2011).
- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitleri de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine ait ana karakteristik bantlarını göstermiştir (Gao *et al.* 2011). Bu piklere ek olarak, yaklaşık 940-960 cm^{-1} 'de ki dalga sayısı aralığında Si-O-Ti titreşimini ve 500-900 cm^{-1} civarındaki yeni bantlar ise Ti-O-Ti bağlarının titreşimi ile ilgilidir (Habila *et al.* 2016). Bu pikler, literatür çalışmalarında elde edildiği gibi, TiO_2 'nin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nano küreciklerinin yüzeylerinde sabitlendiğini göstermiştir (Xu *et al.* 2011).

Yapılan fotokatalitik aktivite denemeleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesi kesikli bir reaktörde Acid Red 27 boyası üzerinde yapılmıştır.

- Sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesi karanlık ortamda kesikli reaktörde boya giderimi grafiğinde 120 dakikalık süre içerisinde boya konsantrasyonunda çok büyük bir değişim meydana gelmemiştir. Buradan, karanlık ortamda, sentezlenmiş nanokompozit malzemelerin boya giderimi göstermediği ve UV ışınlama altında meydana gelen boya giderimlerinin adsorpsiyondan meydana gelmediği sonucuna ulaşılmaktadır (Kiziltaş and Tekin 2017).
- Solvotermal yöntem yardımıyla sentezlenen Fe_3O_4 nanopartiküllerinin boya giderimi 120 dakikada % 4,36 olarak gerçekleşmiştir. Fe_3O_4 nanopartikülleri için elde edilen

giderim sonucu, literatür çalışmaları ile benzer özellikler göstermektedir (Fisli *et al.* 2017; Mohamed *et al.* 2017). Bu durumun temel sebebi, Fe_3O_4 'ün temel anlamda iletken olmasına rağmen, yüzeyinde meydana gelen Fe_2O_3 ince filminden dolayı yarı iletken gibi davramasından kaynaklanmaktadır (Wei *et al.* 2011).

- Stöber metodu kullanılarak sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitinin boya giderimi 120 dakikada % 11,53 olarak gerçekleşmiştir ve Fe_3O_4 nanopartiküllerine göre boya giderimi daha iyi seviyededir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitlerinin Fe_3O_4 nanopartiküllerinden daha iyi performans göstermesi SiO_2 'nin yarı iletken özelliğinin olmasından kaynaklanmaktadır ve literatür bilgileri de bu durumu desteklemektedir (Wei *et al.* 2011).
- TiO_2 (Degussa, P25) nanopartiküllerine ait 120 dakikalık giderim % 84,4 iken, solvotermal yöntemi kullanılarak sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompoziti 90-105 dakikalık zaman aralığı içerisinde % 100'lük giderim göstermiştir, Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 'ye göre de boya giderimi daha iyi seviyededir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitinin TiO_2 'ye göre daha yüksek giderim göstermesinin temel sebebi SiO_2 - TiO_2 etkileşiminden kaynaklandığı literatür çalışmalarında ortaya konmuştur. Nanokompozit içindeki SiO_2 'nin varlığı sadece foto-çözünme etkisini engellemek için değil, aynı zamanda suda bulunan Acid Red 27 boyarmaddesini parçalama etkisinin bulunmasıdır (Fisli *et al.* 2017).
- Sentezlenmiş nanokompozitlerin fotokatalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında, fotokatalitik etkinliği sıralaması $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4$ olarak belirlenmiştir.

Yapılan kinetik model belirleme denemleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Nanopartiküllerinin aktivitesi kesikli bir reaktörde Acid Red 27 boyası üzerinde yapılmıştır.

- Acid Red 27 boyarmaddesinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörü üzerindeki bozunma kinetiği için yalancı 1. mertebe kinetik eşitliğinde, başlangıç boya konsantrasyonu deney parametresinin yüksek değerlerinde lineerlikten sapmalar söz konusu olduğundan kinetik model olarak, (1.25) eşitliği ile verilen, Network kinetik model kullanılmıştır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörü için başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve ışık şiddeti deneme parametrelerinin kinetik model üzerindeki etkisi incelenmiştir. Model lineerleştirilerek k_a ve k_b model sabitleri hesaplanmış ve tüm deney parametreleri için grafiklerin lineere yakın olması Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma kinetiğinin Network kinetik modeline uyumluluğunu göstermiştir.
- Kinetik model için, hesaplanan k_a ve k_b değerlerinden sadece k_a model sabitinin, deney parametreleri ile değiştiği, k_b değeri ise sabit kaldığı tespit edilmiştir. k_b değerine model parametrelerin etki etmemesi nedeniyle, k_a değeri için, literatürde önerilen hız sabitinin model parametreleriyle değişimini veren (4.4) nolu eşitlik kullanılmıştır.
- Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma denemelerinde, 15, 20, 25 ve 30 mg/L başlangıç boya konsantrasyonları için hesaplanan k_a değerleri kullanılıp, (4.4) eşitliği için, başlangıç boya konsantrasyona (C_{B0}) karşı $1/k_a$ değerleri grafik edilerek, katalizörün kullanıldığı denemeler için eşitlikteki adsorbsiyon denge sabiti (K_B) değeri hesaplanmıştır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörü için bu değer 0,865 L/mg olarak hesaplanmıştır.
- Sıcaklık parametresinin etkisini incelemek için yapılan fotokatalitik denemelerden elde edilen k_a model sabiti değerleri kullanılarak, Arrhenius eşitliğinden, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörü için bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi E_a 4000,48 J/mol olarak hesaplanmıştır.
- Işık şiddeti parametresi için k_a model sabiti değerleri ile ışık şiddetinin lineer değişimi, seçilen modelle olan uyumu göstermektedir.

- Sonuç olarak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ fotokatalizörünün kullanıldığı, Acid Red 27 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma kinetiği için aşağıda verilen genel hız denklemleri belirlenmiştir.

$$-\frac{dC_{\text{Boya}}}{dt} = \frac{0,0558 \cdot I_a(e^{-481,17/T})}{(1 + 0,141C_{\text{B0}})} \frac{C_{\text{boya}}}{(1 + 0,865C_{\text{Boya}})} \quad (5.1)$$

KAYNAKLAR

- Advincula, R.C., 2003. Surface initiated polymerization from nanoparticle surfaces. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 24(3-4), 343-361.
- Ahmed, J., Sharma, S., Ramanujachary, K.V., Lofland, S.E. and Ganguli, A.K., 2009. Microemulsion-mediated synthesis of cobalt (pure fcc and hexagonal phases) and cobalt-nickel alloy nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(2), 814-819.
- Augustynski, J., 1993. The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO_2 . *Electrochimica Acta*, 38(1), 43-46.
- Babes, L., Denizot, B.t., Tanguy, G., Le Jeune, J.J. and Jallet, P., 1999. Synthesis of iron oxide nanoparticles used as mri contrast agents: A parametric study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212(2), 474-482.
- Bahnemann, D., Bockelmann, D. and Goslich, R., 1991. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO_2 suspensions. *Solar Energy Materials*, 24(1), 564-583.
- Balakrishnan, S., Bonder, M.J. and Hadjipanayis, G.C., 2009. Particle size effect on phase and magnetic properties of polymer-coated magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(2), 117-122.
- Ballauff, M. and Lu, Y., 2007. "Smart" nanoparticles: Preparation, characterization and applications. *Polymer*, 48(7), 1815-1823.
- Banerjee, S., Gopal, J., Muraleedharan, P., Tyagi, A.K. and Rai, B., 2006. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. *Current Science*, 90(10), 1378-1383.
- Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V.G. and Beenackers, A.A.C.M., 2002. Photocatalytic degradation for environmental applications - a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(1), 102-116.
- Bok, H.M., Kim, S., Yoo, S.H., Kim, S.K. and Park, S., 2008. Synthesis of perpendicular nanorod arrays with hierarchical architecture and water slipping superhydrophobic properties. *Langmuir*, 24(8), 4168-4173.
- Byun, K.-T. and Kwak, H.-Y., 2005. Degradation of methylene blue under multibubble sonoluminescence condition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 175(1), 45-50.
- Cao, G.Z. and Liu, D.W., 2008. Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays. *Advances in Colloid and Interface Science*, 136(1-2), 45-64.
- Caruso, F., 2001. Nanoengineering of particle surfaces. *Advanced Materials*, 13(1), 11-22.
- Chatterjee, D. and Dasgupta, S., 2005. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 6(2-3), 186-205.
- Chen, J.Y., Herricks, T. and Xia, Y.N., 2005. Polyol synthesis of platinum nanostructures: Control of morphology through the manipulation of reduction kinetics. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(17), 2589-2592.
- Chen, X.B., Shen, S.H., Guo, L.J. and Mao, S.S., 2010. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical Reviews*, 110(11), 6503-6570.

- Chen, Y.C., Zhou, S.X., Yang, H.H. and Wu, L.M., 2006. Interaction and microstructure of polyurethane/silica hybrid films prepared by sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 37(1), 39-47.
- Cheng, Q., Peng, T.Z. and Liu, A.L., 2005. Preparation of functional magnetic nanoparticles and its application in diagnostic analysis.
- Cheng, Z., Zhang, L., Zhu, X., Kang, E.T. and Neoh, K.G., 2008. Organic/inorganic hybrid nanospheres coated with palladium/p4vp shells from surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 46(6), 2119-2131.
- Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N. and Behnajady, M.A., 2004. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of acid red 27 in uv/tio₂ process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168(1), 39-45.
- Dewi, S.H., Sutanto, Fisli, A. and Wardiyati, S., 2016. Synthesis and characterization of magnetized photocatalyst fe₃o₄/sio₂/tio₂ by heteroagglomeration method. *Journal of Physics: Conference Series*, 739, 012113.
- Dhanalekshmi, K.I. and Meena, K.S., 2014. Comparison of antibacterial activities of ag@tio₂ and ag@sio₂ core-shell nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128, 887-890.
- Dresco, P.A., Zaitsev, V.S., Gambino, R.J. and Chu, B., 1999. Preparation and properties of magnetite and polymer magnetite nanoparticles. *Langmuir*, 15(6), 1945-1951.
- Feng, L.B., Wang, Y.L., Wang, N. and Ma, Y.X., 2009. Preparation of poly(ethylene glycol)-grafted silica nanoparticles using a facile esterification condensation method. *Polymer Bulletin*, 63(3), 313-327.
- Fisli, A., Ridwan, R., K. Krisnandi, Y. and Gunlazuardi, J., 2017. Preparation and characterization of fe₃o₄/sio₂/tio₂ composite for methylene blue removal in water.
- Fujishima, A. and Honda, K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38.
- Fujishima, A. and Zhang, X.T., 2006. Titanium dioxide photocatalysis: Present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5-6), 750-760.
- Gallard, H., de Laat, J. and Legube, B., 1998. Influence du ph sur la vitesse d'oxydation de compose's organiques par feii/h₂o₂. *Me'canismes re'actionnels et mode'lisat*ion. *New Journal of Chemistry*, 22(3), 263-268.
- Gao, M., 2011. Synthesis and characterization of superparamagnetic fe₃o₄@sio₂ core-shell composite nanoparticles.
- Gao, M., Li, W., Dong, J., Zhang, Z. and Yang, B., 2011. Synthesis and characterization of superparamagnetic fe₃/sub>o₄/sub>@sio₂/sub> core-shell composite nanoparticles. *World Journal of Condensed Matter Physics*, Vol.01No.02, 4.
- Gong, D., Grimes, C.A., Varghese, O.K., Hu, W.C., Singh, R.S., Chen, Z. and Dickey, E.C., 2001. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 16(12), 3331-3334.
- Guo, X.M., Guo, B., Zhang, Q. and Sun, X., 2011. Absorption of 10-hydroxycamptothecin on fe₃o₄ magnetite nanoparticles with layer-by-layer self-assembly and drug release response. *Dalton Transactions*, 40(12), 3039-3046.

- Gupta, S.K., Talati, M. and Jha, P.K., 2008. Shape and size dependent melting point temperature of nanoparticles. *Metastable and Nanostructured Materials* Iii, 570, 132-+.
- Habila, M.A., Alothman, Z.A., El-Toni, A.M., Labis, J.P. and Soylak, M., 2016. Synthesis and application of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ for photocatalytic decomposition of organic matrix simultaneously with magnetic solid phase extraction of heavy metals prior to icp-ms analysis. *Talanta*, 154, 539-547.
- Han, W., Yi, L.X., Zhao, N., Tang, A.W., Gao, M.Y. and Tang, Z.Y., 2008. Synthesis and shape-tailoring of copper sulfide/indium sulfide-based nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 130(39), 13152-13161.
- Henglein, A., 1989. Small-particle research - physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chemical Reviews*, 89(8), 1861-1873.
- Hernandez-Alonso, M.D., Fresno, F., Suarez, S. and Coronado, J.M., 2009. Development of alternative photocatalysts to TiO_2 : Challenges and opportunities. *Energy & Environmental Science*, 2(12), 1231-1257.
- Hill, R.J., Craig, J.R. and Gibbs, G.V., 1979. Systematics of the spinel structure type. *Physics and Chemistry of Minerals*, 4(4), 317-339.
- Hoener, C.F., Allan, K.A., Bard, A.J., Campion, A., Fox, M.A., Mallouk, T.E., Webber, S.E. and White, J.M., 1992. Demonstration of a shell core structure in layered CdSe-ZnSe small particles by x-ray photoelectron and auger spectroscopies. *Journal of Physical Chemistry*, 96(9), 3812-3817.
- Honma, I., Sano, T. and Komiyama, H., 1993. Surface-enhanced raman scattering (sers) for semiconductor microcrystallites observed in silver-cadmium sulfide hybrid particles. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(25), 6692-6695.
- Hsieh, P.-W., Tseng, C.-L. and Kuo, D.-H., 2015. Preparation of SiO_2 -protecting metallic Fe nanoparticle/ SiO_2 composite spheres for biomedical application. *Materials*, 8(11), 7691-7701.
- Hu, X., Yang, J. and Zhang, J., 2011. Magnetic loading of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles on electrode surface for photoelectrocatalytic degradation of diclofenac. *J Hazard Mater*, 196, 220-227.
- Hu, X.Y., Yang, J. and Zhang, J.D., 2011. Magnetic loading of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles on electrode surface for photoelectrocatalytic degradation of diclofenac. *Journal of Hazardous Materials*, 196, 220-227.
- Indira, K., Mudali, U.K., Nishimura, T. and Rajendran, N., 2015. A review on TiO_2 nanotubes: Influence of anodization parameters, formation mechanism, properties, corrosion behavior, and biomedical applications. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 1(4), 28.
- Jankiewicz, B.J., Jamiola, D., Choma, J. and Jaroniec, M., 2012. Silica-metal core-shell nanostructures. *Advances in Colloid and Interface Science*, 170(1), 28-47.
- Kai, Z., Zhang, X.H., Chen, H.T., Xin, C., Zheng, L.L., Zhang, J.H. and Bai, Y., 2004. Hollow titania spheres with movable silica spheres inside. *Langmuir*, 20(26), 11312-11314.
- Khojasteh, H., Salavati-Niasari, M., Mazhari, M.-P. and Hamadani, M., 2016. Preparation and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Pd}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Pd-Ag}$ nanocomposites and their utilization in enhanced

- degradation systems and rapid magnetic separation. *Rsc Advances*, 6(81), 78043-78052.
- Khojasteh, H., Salavati-Niasari, M., Mazhari, M. and Hamadani, M., 2016. Preparation and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Pd}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Pd-Ag}$ nanocomposites and their utilization as enhanced degradation system and rapid magnetic separation.
- Kiziltas, H. and Tekin, T., 2017. Increasing of photocatalytic performance of TiO_2 nanotubes by doping Ags and Cds. *Chemical Engineering Communications*, 204(8), 852-857.
- Konstantinou, I.K. and Albanis, T.A., 2004. TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1-14.
- Kortan, A.R., Hull, R., Opila, R.L., Bawendi, M.G., Steigerwald, M.L., Carroll, P.J. and Brus, L.E., 1990. Nucleation and growth of CdSe on ZnS quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media. *Journal of the American Chemical Society*, 112(4), 1327-1332.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Elst, L.V. and Muller, R.N., 2008. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, 108(6), 2064-2110.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L. and Muller, R.N., 2008. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, 108(6), 2064-2110.
- Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A.M., 1993. Photochemical processes for water-treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671-698.
- Li, J.-G., Ishigaki, T. and Sun, X., 2007. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: Phase-selective synthesis and physicochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(13), 4969-4976.
- Li, Z., Zhu, S.G., Gan, K., Zhang, Q.H., Zeng, Z.Y., Zhou, Y.H., Liu, H.Y., Xiong, W., Li, X.L. and Li, G.Y., 2005. Poly-L-lysine-modified silica nanoparticles: A potential oral gene delivery system. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(8), 1199-1203.
- Libor, Z. and Zhang, Q., 2009. The synthesis of nickel nanoparticles with controlled morphology and SiO_2/Ni core-shell structures. *Materials Chemistry and Physics*, 114(2), 902-907.
- Libor, Z. and Zhang, Q., 2009. The synthesis of nickel nanoparticles with controlled morphology and SiO_2/Ni core-shell structures. *Materials Chemistry and Physics*, 114(2-3), 902-907.
- Lin, S.H. and Lo, C.C., 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, 31(8), 2050-2056.
- Linsebigler, A.L., Lu, G. and Yates, J.T., 1995. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 95(3), 735-758.
- Lu, A.-H., Salabas, E.L. and Schüth, F., 2007. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222-1244.

- Lu, L.-A., Ma, Y.-S., Kumar, M. and Lin, J.-G., 2011. Photochemical degradation of carbofuran and elucidation of removal mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 150-156.
- Lu, Y., Mei, Y., Drechsler, M. and Ballauff, M., 2006. Thermosensitive core-shell particles as carriers for ag nanoparticles: Modulating the catalytic activity by a phase transition in networks. *Angew Chem Int Ed Engl*, 45(5), 813-816.
- Lubkin, G.B., 1996. Power applications of high-temperature superconductors. *Physics Today*, 49(3), 48-51.
- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J.G., Kramer, A., Sutter, E. and Batzill, M., 2014. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - model studies on epitaxial tio₂ films. *Scientific Reports*, 4.
- Ma, J., Xu, Y., Li, W., Zhao, J., Zhang, S. and Basov, S., 2013. Experimental investigation into the forced convective heat transfer of aqueous fe₃o₄ nanofluids under transition region.
- Mahdavian, A.R., Ashjari, M. and Makoo, A.B., 2007. Preparation of poly (styrene–methyl methacrylate)/sio₂ composite nanoparticles via emulsion polymerization. An investigation into the compatibilization. *European Polymer Journal*, 43(2), 336-344.
- Mahdavian, A.R., Sarrafi, Y. and Shabankareh, M., 2009. Nanocomposite particles with core–shell morphology iii: Preparation and characterization of nano al₂o₃–poly(styrene–methyl methacrylate) particles via miniemulsion polymerization. *Polymer Bulletin*, 63(3), 329-340.
- Mews, A., Eychemueller, A., Giersig, M., Schooss, D. and Weller, H., 1994. Preparation, characterization, and photophysics of the quantum dot quantum well system cadmium sulfide/mercury sulfide/cadmium sulfide. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(3), 934-941.
- Michael. Schindler, K. and Kunst, M., 1990. Charge-carrier dynamics in tio₂ powders.
- Michalet, X., Pinaud, F.F., Bentolila, L.A., Tsay, J.M., Doose, S., Li, J.J., Sundaresan, G., Wu, A.M., Gambhir, S.S. and Weiss, S., 2005. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *Science*, 307(5709), 538-544.
- Mills, A.A., 2004. The lodestone: History, physics, and formation. *Annals of Science*, 61(3), 273-319.
- Min, M., Kim, C. and Lee, H., 2010. Electrocatalytic properties of platinum overgrown on various shapes of gold nanocrystals. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 333(1-2), 6-10.
- Mohamed, M.M., Bayoumy, W.A., Goher, M.E., Abdo, M.H. and Mansour El-Ashkar, T.Y., 2017. Optimization of α -fe₂o₃@fe₃o₄ incorporated n-tio₂ as super effective photocatalysts under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 412, 668-682.
- Nadagouda, M.N. and Varma, R.S., 2006. Dextrose-templated microwave-assisted combustion synthesis of spongy metal oxides. *Smart Materials & Structures*, 15(5), 1260-1265.
- Nosaka, Y. and Fox, M.A., 1988. Kinetics for electron-transfer from laser-pulse-irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen - dependence of the quantum yield on incident pulse width. *Journal of Physical Chemistry*, 92(7), 1893-1897.

- Oldenburg, S.J., Averitt, R.D., Westcott, S.L. and Halas, N.J., 1998. Nanoengineering of optical resonances. *Chemical Physics Letters*, 288(2), 243-247.
- Ollis, D.F., Pelizzetti, E. and Serpone, N., 1991. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science & Technology*, 25(9), 1522-1529.
- Peral, J., Domenech, X. and Ollis, D.F., 1997. Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 70(2), 117-140.
- Phadtare, S., Kumar, A., Vinod, V.P., Dash, C., Palaskar, D.V., Rao, M., Shukla, P.G., Sivaram, S. and Sastry, M., 2003. Direct assembly of gold nanoparticle “shells” on polyurethane microsphere “cores” and their application as enzyme immobilization templates. *Chemistry of Materials*, 15(10), 1944-1949.
- Qu, X., Omar, L., Le, T.B.H., Tetley, L., Bolton, K., Chooi, K.W., Wang, W. and Uchegbu, I.F., 2008. Polymeric amphiphile branching leads to rare nanodisc shaped planar self-assemblies. *Langmuir*, 24(18), 9997-10004.
- Radloff, C. and Halas, N.J., 2004. Plasmonic properties of concentric nanoshells. *Nano Letters*, 4(7), 1323-1327.
- Ren, T.Z., Yuan, Z.Y., Hu, W.K. and Zou, X.D., 2008. Single crystal manganese oxide hexagonal plates with regulated mesoporous structures. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112(1-3), 467-473.
- Reyes-Coronado, D., Rodriguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M.E., Cab, C., de Coss, R. and Oskam, G., 2008. Phase-pure TiO_2 nanoparticles: Anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, 19(14).
- Rezayan, a.h., Mosavi, M., Kheirjou, S., Amoabediny, G. and Shafiee Ardestani, M., 2016. Monodisperse magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles modified with water soluble polymers for the diagnosis of breast cancer by mri method.
- Rezayan, A.H., Mousavi, M., Kheirjou, S., Amoabediny, G., Ardestani, M.S. and Mohammadnejad, J., 2016. Monodisperse magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles modified with water soluble polymers for the diagnosis of breast cancer by mri method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 420, 210-217.
- Robie, R.A. and Hemingway, B.S., 1995. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. In: *Bulletin*.
- Rodríguez-González, B., Burrows, A., Watanabe, M., Kiely, C.J. and Liz Marzán, L.M., 2005. Multishell bimetallic AuAg nanoparticles: Synthesis, structure and optical properties. *Journal of Materials Chemistry*, 15(17), 1755-1759.
- Roy, P., Berger, S. and Schmuki, P., 2011. TiO_2 nanotubes: Synthesis and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(13), 2904-2939.
- Sahiner, N., Godbey, W.T., McPherson, G.L. and John, V.T., 2006. Microgel, nanogel and hydrogel-hydrogel semi-ipn composites for biomedical applications: Synthesis and characterization. *Colloid and Polymer Science*, 284(10), 1121-1129.
- Sakanishi, K., Hasuo, H.-u., Kishino, M., Mochida, I. and Okuma, O., 1996. Catalytic activity of nimo sulfide supported on a particular carbon black of hollow microsphere in the liquefaction of a subbituminous coal. *Energy & Fuels*, 10(1), 216-219.
- Salata, O.V., 2004. Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of nanobiotechnology*, 2(1), 3-3.

- Salavati-Niasari, M., Davar, F. and Mir, N., 2008. Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition. *Polyhedron*, 27(17), 3514-3518.
- Sari Hasnah, D., Sutanto, Fisli, A. and Wardiyati, S., 2016. Synthesis and characterization of magnetized photocatalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ by heteroagglomeration method. *Journal of Physics: Conference Series*, 739(1), 012113.
- Sato, T., Masaki, K., Sato, K.I., Fujishiro, Y. and Okuwaki, A., 1996. Photocatalytic properties of layered hydrous titanium oxide CdS-ZnS nanocomposites incorporating CdS-ZnS into the interlayer. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 67(4), 339-344.
- Schmidt, E., Vargas, A., Mallat, T. and Baiker, A., 2009. Shape-selective enantioselective hydrogenation on Pt nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 131(34), 12358-12367.
- Scodeller, P., Flexer, V., Szamocki, R., Calvo, E.J., Tognalli, N., Troiani, H. and Fainstein, A., 2008. Wired-enzyme core-shell Au nanoparticle biosensor. *Journal of the American Chemical Society*, 130(38), 12690-12697.
- Shangguan, W.F., 2007. Hydrogen evolution from water splitting on nanocomposite photocatalysts. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8(1-2), 76-81.
- Shelimov, K.B. and Moskovits, M., 2000. Composite nanostructures based on template-grown boron nitride nanotubules. *Chemistry of Materials*, 12(1), 250-254.
- Sobczynski, A. and Dobosz, A., 2001. Water purification by photocatalysis on semiconductors. *Polish Journal of Environmental Studies*, 10(4), 195-205.
- Sommertune, J., Sugunan, A., Ahniyaz, A., Bejhed, R.S., Sarwe, A., Johansson, C., Balceris, C., Ludwig, F., Posth, O. and Fornara, A., 2015. Polymer/iron oxide nanoparticle composites-a straight forward and scalable synthesis approach. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(8), 19752-19768.
- Song, C.X., Yang, M.L., Wang, D.B. and Hu, Z.S., 2010. Synthesis and optical properties of ZnS hollow spheres from single source precursor. *Materials Research Bulletin*, 45(8), 1021-1025.
- Song, Q. and Zhang, Z.J., 2004. Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 126(19), 6164-6168.
- Song, Y., Sun, X. and Liu, Y., 2012. Effect of TiO_2 nanoparticles on the microstructure and corrosion behavior of Mg coatings on magnesium alloy. *Materials and Corrosion*, 63(9), 813-818.
- Soppimath, K.S., Tan, D.C.-W. and Yang, Y.-Y., 2005. pH -triggered thermally responsive polymer core-shell nanoparticles for drug delivery. *Advanced Materials*, 17(3), 318-323.
- Spanhel, L., Weller, H. and Henglein, A., 1987. Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron ejection from illuminated cadmium sulfide into attached titanium and zinc oxide particles. *Journal of the American Chemical Society*, 109(22), 6632-6635.
- Stöber, W., Fink, A. and Bohn, E., 1968. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1), 62-69.

- Stuart, D.A., Haes, A.J., Yonzon, C.R., Hicks, E.M. and Van Duyne, R.P., 2005. Biological applications of localised surface plasmonic phenomena. *IEE Proc Nanobiotechnol*, 152(1), 13-32.
- Sung, Y.-M. and Lee, J.-K., 2004. Controlled morphology and crystalline phase of poly(ethylene oxide)-tio₂ nanohybrids.
- Sweeton, F.H. and Baes, C.F., 1970. The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2(4), 479-500.
- Tekin, D., 2014. Photocatalytic degradation kinetics of congo red dye in a sonophotoreactor with nanotube tio₂.
- Ullah, S., Ferreira-Neto, E.P., Pasa, A.A., Alcântara, C.C.J., Acuña, J.J.S., Bilmes, S.A., Martínez Ricci, M.L., Landers, R., Fermino, T.Z. and Rodrigues-Filho, U.P., 2015. Enhanced photocatalytic properties of core@shell sio₂@tio₂ nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 333-343.
- Wang, D.B., Song, C.X., Lin, Y.S. and Hu, Z.S., 2006. Preparation and characterization of tio₂ hollow spheres. *Materials Letters*, 60(1), 77-80.
- Wang, R., Wang, X., Xi, X., Hu, R. and Jiang, G., 2012. Preparation and photocatalytic activity of magnetic fe₃o₄/sio₂/tio₂ composites. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012, 8.
- Wei, X., Xie, T., Peng, L., Fu, W., Chen, J., Gao, Q., Hong, G. and Wang, D., 2011. Effect of heterojunction on the behavior of photogenerated charges in fe₃o₄@fe₂o₃ nanoparticle photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(17), 8637-8642.
- Wenbing, L. and Tingying, Z., 2013. The diffraction rings indexed according to jcpds, card no: 21-1272.
- Wiberg, E., Wiberg, N. and Holleman, A.F., 2001. *Inorganic chemistry*. San Diego; Berlin; New York: Academic Press ; De Gruyter.
- Wu, G., Zhao, J., Shi, H. and Zhang, H., 2004. The influence of core-shell structured modifiers on the toughness of poly (vinyl chloride).
- Xiao, Q. and Xiao, C., 2009. Preparation and characterization of silica-coated magnetic-fluorescent bifunctional microspheres. *Nanoscale research letters*, 4(9), 1078-1084.
- Xie, X.-L., Kwok-Yiu Li, R., Liu, Q.-X. and Mai, Y.W., 2004. Structure-property relationships of in-situ pmma modified nano-sized antimony trioxide filled poly(vinyl chloride) nanocomposites.
- Xie, X.L., Li, R.K.Y., Liu, Q.X. and Mai, Y.W., 2004. Structure-property relationships of in-situ pmma modified nano-sized antimony trioxide filled poly(vinyl chloride) nanocomposites. *Polymer*, 45(8), 2793-2802.
- Xu, X., Ji, F., Fan, Z. and He, L., 2011. Degradation of glyphosate in soil photocatalyzed by fe₃o₄/sio₂/tio₂ under solar light. *Int J Environ Res Public Health*, 8(4), 1258-1270.
- Xuan, S., Wang, Y.-X.J., Yu, J.C. and Cham-Fai Leung, K., 2009. Tuning the grain size and particle size of superparamagnetic fe₃o₄ microparticles. *Chemistry of Materials*, 21(21), 5079-5087.
- Yan, E., Ding, Y., Chen, C., Li, R., Hu, Y. and Jiang, X., 2009. Polymer/silica hybrid hollow nanospheres with ph-sensitive drug release in physiological and intracellular environments. *Chem Commun (Camb)*(19), 2718-2720.

- Yang, K., Peng, H., Wen, Y. and Li, N., 2010. Re-examination of characteristic ftir spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe_3O_4 nanoparticles. *Applied Surface Science*, 256(10), 3093-3097.
- Yang, L., Chen, X., Zhou, Z., Zhang, R., Li, L., Cheng, Z. and Fang, X., 2016. Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{Pd}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{Pd-M}$ ($\text{M}=\text{Ag, Cu and Zn}$) catalysts for selective hydrogenation of phenylacetylene. *ChemistrySelect*, 1(18), 5599-5606.
- Yang, L.X., Luo, S.L., Cai, Q.Y. and Yao, S.Z., 2010. A review on TiO_2 nanotube arrays: Fabrication, properties, and sensing applications. *Chinese Science Bulletin*, 55(4-5), 331-338.
- Yang, Z.H., Yang, L.L., Zhang, Z.F., Wu, N.Z., Xie, J.L. and Cao, W.X., 2008. Hollow spheres of silver synthesized using polyelectrolyte capsules as microreactors. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 312(2-3), 113-117.
- Yin, R., Liu, M., Tang, R. and Yin, L., 2017. Cds nanoparticle-modified $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanorod array photoanode for efficient photoelectrochemical water oxidation. *Nanoscale Research Letters*, 12(1), 520.
- Zhang, S., Zhang, Y., Liu, J., Xu, Q., Xiao, H., Wang, X., Xu, H. and Zhou, J., 2013. Thiol modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ as a robust, high effective, and recycling magnetic sorbent for mercury removal. *Chemical Engineering Journal*, 226, 30-38.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F. and Stucky, G.D., 1998. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279(5350), 548-552.
- Zheng, J., Liu, Z.Q., Zhao, X.S., Liu, M., Liu, X. and Chu, W., 2012. One-step solvothermal synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{C}$ core-shell nanoparticles with tunable sizes. *Nanotechnology*, 23(16), 165601.
- Zheng, Y., Cheng, Y., Wang, Y., Bao, F., Zhou, L., Wei, X., Zhang, Y. and Zheng, Q., 2006. Quasicubic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles with excellent catalytic performance. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(7), 3093-3097.
- Zhou, H.S., Sasahara, H., Honma, I., Komiyama, H. and Haus, J.W., 1994. Coated semiconductor nanoparticles: The CdS/PbS system's photoluminescence properties. *Chemistry of Materials*, 6(9), 1534-1541.
- Zhou, S.X., Wu, L.M., Sun, J. and Shen, W.D., 2003. Effect of nanosilica on the properties of polyester-based polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(1), 189-193.
- Zhu, M. and Diao, G., 2011. Synthesis of porous Fe_3O_4 nanospheres and its application for the catalytic degradation of xylene orange. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(39), 18923-18934.
- Zhu, Y., Ren, J., Yang, X., Chang, G., Bu, Y., Wei, G., Han, W. and Yang, D., 2017. Interface engineering of 3d BiVO_4/Fe -based layered double hydroxide core/shell nanostructures for boosting photoelectrochemical water oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(20), 9952-9959.
- Zielińska-Jurek, A., Bielan, Z., Dudziak, S., Wolak, I., Sobczak, Z., Klimczuk, T., Nowaczyk, G. and Hupka, J., 2017. Design and application of magnetic photocatalysts for water treatment. The effect of particle charge on surface functionality. *Catalysts*, 7(12), 360.

ÖZGEÇMİŞ

1994 yılında İstanbul’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2012 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden, 2017 yılında mezun oldu. 2017 yılında, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nın Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı’nda Yüksek Lisansa başladı.

