

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AZOT KATKILI İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT/BAKIR/POLİDOPAMİN
İÇEREN ÇOK BİLEŞENLİ MANYETİK NANOKOMPOZİTLERİN
SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Aslıhan ÖZTÜRK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2022**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AZOT KATKILI İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT/BAKIR/POLİDOPAMİN İÇEREN ÇOK BİLEŞENLİ MANYETİK NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Aslıhan ÖZTÜRK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

Bu tez çalışmasında, indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO) temelli manyetik nanokompozitler sentezlenmiş ve fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. rGO-Fe₃O₄ ve NrGO-Fe₃O₄ nanoyapıları solvotermal yöntem ile sentezlenmiş ardından bu yapılar polidopamin (PDA) ile kaplanmış ve birlikte çöktürme yöntemi ile farklı oranlarda bakır oksit (CuO) nanopartikülleri yüzeye çöktürülmüştür. İkili, üçlü ve dörtlü yapıdaki nanokompozitlerin (rGO-Fe₃O₄, rGO-Fe₃O₄-CuO, NrGO-Fe₃O₄, NrGO-Fe₃O₄-CuO, NrGO-Fe₃O₄-PDA-CuO), XRD (X-Işını Kırınımı), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu), UV-VIS (UV-VIS Spektrofotometresi), FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi) ve XPS (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi) ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin görünür LED ışık altında metilen mavisi (MB) boyar maddesi ile fotokatalitik aktivitesi gözlemlenmiştir. Fotokatalitik etkinliğe, hidrojen peroksit (H₂O₂) ve tepkime süresinin etkileri incelenmiştir. Sonuçlar sentezlenen nanokompozitlerin %43 ile %88 arasında değişen fotokatalitik etkinliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Aralık 2022, 117 sayfa

Anahtar Kelimeler: Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit, bakır nanopartiküller, manyetik nanopartiküller, polidopamin, organik boyalar, fotokatalitik aktivite

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF MULTICOMPONENT MAGNETIC NANOCOMPOSITES CONTAINING NITROGEN-DOPED REDUCED GRAPHENE OXIDE/COPPER/POLYDOPAMINE

Aslıhan ÖZTÜRK

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

In this thesis, reduced graphene oxide-based (rGO) and nitrogen doped reduced graphene oxide-based (NrGO) magnetic nanocomposites were synthesized and their photocatalytic activities were investigated. rGO-Fe₃O₄ and NrGO-Fe₃O₄ nanostructures were synthesized by the solvothermal method, then these structures were coated with polydopamine (PDA) and copper oxide (CuO) nanoparticles with different ratios were precipitated on the surface by co-precipitation method. Double, triple and quadruple structured nanocomposites (rGO-Fe₃O₄, rGO-Fe₃O₄-CuO, NrGO-Fe₃O₄, NrGO-Fe₃O₄-CuO, NrGO-Fe₃O₄-PDA-CuO) were characterized with, XRD (X-ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy), UV-VIS (UV-VIS Spectrophotometer), FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) and XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Photocatalytic activity of the prepared nanocomposites was observed with methylene blue (MB) dye under visible LED light. The effect of hydrogen peroxide (H₂O₂) amount and reaction time on photocatalytic activity were investigated. The results show that the synthesized nanocomposites have photocatalytic efficiency ranging from 43% to 88%.

December 2022, 117 pages

Key Words: Nitrogen doped reduced graphene oxide, copper nanoparticles, magnetic nanoparticles, polydopamine, organic dyes, photocatalytic activity

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmasının her adımında beni destekleyen, her sorunda çözüme ulaşmak için motive eden danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nuray YILDIZ'a (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), deneysel çalışmalarında fikirleriyle her zaman yol gösteren ve yardım eden Dr. Öğr.Üyesi Zafer ÇIPLAK (Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) ve Dr. Öğr.Üyesi Furkan SOYSAL'a (Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi), her zaman yardımcı olan Araş. Gör. Dr. Ceren ATİLA DİNÇER'e (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), fotokatalitik deney aşamalarında hem laboratuvarlarını açarak hem de fikirleriyle yardımcı olan Doç. Dr. Nuray ÇELEBİ (Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği) ve Doç. Dr. Kuroş SALİMİ'ye (Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Mühendisliği), çalışmalarım boyunca her sorunumda ve sevincimde yanımda olan Araş. Gör. Bengü GETİREN (İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği), Beray ALYAKUT ve Hasan ALTINIŞIK'a, son olarak bugünlere gelmemi sağlayan ve her zaman beni destekleyen varlıklarını hep hissettiğim canım annem, babam ve kardeşlerime en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunuyorum.

Aslıhan ÖZTÜRK
Ankara, Aralık 2022

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1 Karbon Temelli Nanomalzemeler.....	3
2.1.1 Grafen ve türevleri.....	3
2.1.2 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit.....	6
2.2 Metal Oksit Nanotanecikler	11
2.3 Manyetik Nanotanecikler	12
2.4 Polidopamin	13
2.5 Organik Kirleticiler	15
2.5.1 Metilen mavisi.....	17
2.6 Fotokatalizörler	18
2.6.1 Fotokatalizde hidrojen peroksit etkisi.....	32
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	34
3.1 Materyal	34
3.2 Yöntem	34
3.2.1 rGO-Fe ₃ O ₄ nanokompozitinin sentezi	34
3.2.2 rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO nanokompozitinin sentezi	35
3.2.3 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksitin sentezi	36
3.2.4 NrGO-Fe ₃ O ₄ nanokompozitinin sentezi.....	37
3.2.5 NrGO-Fe ₃ O ₄ -PDA-CuO nanokompozitinin sentezi.....	37
3.3 Karakterizasyon	38
3.4 Nanokompozitlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin Belirlenmesi	38
3.5 Nanokompozitlerin Bant Özelliklerinin Belirlenmesi.....	40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1 rGO-Fe ₃ O ₄ Nanokompozitinin Sentezi	43
4.2 rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO Nanokompozitinin Sentezi.....	48
4.3 NrGO-Fe ₃ O ₄ -CuO Nanokompozitinin Sentezi	57

4.4 NrGO-Fe₃O₄-PDA-CuO Nanokompozitinin Sentezi	69
4.5 Fotokatalitik Etkinliğin Belirlenmesi	72
4.5.1 rGO-Fe₃O₄-CuO örneklerinin fotokatalitik etkinliğinin belirlenmesi	72
4.6 Sentezlenen Nanopartikül ve Nanokompozitlerin Bant Aralığı	89
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	96
KAYNAKLAR	99
EKLER.....	109
EK 1 Fotokatalitik Etkinliğin Belirlenmesi	110
EK 2 Bant Aralığı Enerjisinin Hesaplanması.....	113
EK 3 Mott-Schottky Analizi.....	115
ÖZGEÇMİŞ.....	117



SİMGELER DİZİNİ

C	Coulomb
C	Karbon
°C	Santigrat
C ₂ H ₃ NaO ₂	Sodyum asetat
C ₂ H ₅ OH	Etanol
C ₃ H ₆ N ₆	Melamin
C ₄ H ₅ N	Pirol
C ₆ H ₅ NH ₂	Anilin
C ₈ H ₁₁ NO ₂	Dopamin hidroklorür
CH ₄ N ₂ O	Üre
CuO	Bakır oksit
CuSO ₄	Bakır sülfat
CuSO ₄ .5H ₂ O	Bakır sülfat pentahidrat
dk	Dakika
e	Elektron yükü
ϵ	Malzemenin dielektrik katsayısı
E	Uygulanan voltaj (V)
E _{fb}	Flat bant potansiyeli (V)
F	Farad
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Demir nitrat nonahidrat
Fe ₃ O ₄	Demir oksit
g	Gram
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
h ν	Gelen fotonun enerjisi
k	Hız sabiti
K	Kelvin
k _B	Boltzmann sabiti
L	Litre
m	Metre
M	Molar
mA	Miliamper
mg	Miligram
mL	Mililitre
N	Azot
N ₂ H ₄	Hidrazin
NaOH	Sodyum hidroksit
NH ₃	Amonyak
NH ₄ NO ₂	Amonyum nitrit
nm	Nanometre
O	Oksijen
T	Mutlak sıcaklık (K)
t	Süre
V	Volt
W	Watt
A	Absorpsiyon katsayısı

Kısaltmalar

0D	Sıfır boyutlu
1D	Bir boyutlu
2D	İki boyutlu
3D	Üç boyutlu
Bant aralığı enerjisi	E_g
BET	Yüzey alanı ölçümü analizi
CB	İletim bandı
CR	Kongo kırmızısı
DI	Deiyonize
FTIR	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi
GO	Grafen oksit/grafit oksit
MB	Metilen mavisi
MO	Metil turuncusu
MR	Metil kırmızısı
NrGO	Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit
PDA	Polidopamin
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
RhB	Rhodamin B
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
UV	Ultraviyole
UV-VIS	UV-VIS spektrofotometresi
VB	Değerlik bandı
XPS	X-Işını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-Işını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Grafitten mekanik soyulma yöntemi ile grafen eldesi (Dasari vd. 2017)	3
Şekil 2.2 Novoselov ve Geim tarafından 2004 yılında bildirilen yapışkan bant yöntemi (Randviir vd. 2014)	4
Şekil 2.3 Grafen türevleri a. grafen tabakası (2D), b. fullerene molekülü (0D), c. karbon nanotüpler (1D), d. grafit (3D), e. grafenden oluşan farklı türevlerin şematik yapıları (Banerjee 2018)	5
Şekil 2.4 Grafenden (veya grafitten) grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) oluşumunun şeması (Banerjee 2018).....	6
Şekil 2.5 Heteroatom katkılı grafenin şematik gösterimi (Samad vd. 2018)	7
Şekil 2.6 Azot katkılı grafende azot atomları için bağlanma konfigürasyonları (Yang vd. 2016).....	9
Şekil 2.7 Farklı azot kaynaklarını kullanarak farklı azot bağlanma durumlarına sahip azot katkılı grafenin hazırlanmasına yönelik diyagram (Deng vd. 2016)	10
Şekil 2.8 Manyetik fotokatalizörlerin gösterimi (Jacinto vd. 2020)	13
Şekil 2.9 Oksitlenmiş ve indirgenmiş metilen mavisi (Khan vd. 2022)	17
Şekil 2.10 Metilen mavisi Uv-Vis Spektrumu	18
Şekil 2.11 Görünür ışık altında organik kirleticilerin indirgenmesinin şematik gösterimi (Mai vd. 2020)	21
Şekil 2.12 H ₂ O ₂ 'nin fotolizinin reaksiyon şeması (RH:Organik molekül) (Saha vd. 2018)	33
Şekil 4.1 a) GO ve rGO, b) Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin ve rGO-Fe ₃ O ₄ (1:8) nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumları	44
Şekil 4.2 Farklı rGO:Fe ₃ O ₄ oranlarında (1:2-1:8) (mg GO: mg Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O; 1:2-1:8) hazırlanmış olan nanokompozitlerin UV-görünür bölge spektrumları.....	44
Şekil 4.3 Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin, rGO- Fe ₃ O ₄ (1:8) ve rGO-Fe ₃ O ₄ (1:4) nanokompozitlerinin FTIR spektrumu	45
Şekil 4.4 a) Fe ₃ O ₄ ve b) rGO- Fe ₃ O ₄ örneklerinin XRD kırınım desenleri.....	46
Şekil 4.5 Solvotermal yöntemle sentezlenen rGO yapısının SEM görüntüsü	47
Şekil 4.6 Solvotermal yöntemle sentezlenen Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü	47
Şekil 4.7 Solvotermal yöntemle tek basamakta sentezlenen rGO-Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü	48
Şekil 4.8 CuO nanopartiküllerinin UV-görünür bölge spektrumu.....	49
Şekil 4.9 CuO nanopartiküllerinin FTIR spektrumu.....	49
Şekil 4.10 CuO nanopartiküllerinin SEM görüntüsü	50
Şekil 4.11 CuO nanopartiküllerinin XRD kırınım deseni	50
Şekil 4.12 a)rGO- Fe ₃ O ₄ (1:2) ve rGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:2:1), b)rGO- Fe ₃ O ₄ (1:4) ve rGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:4:1) ve c)rGO- Fe ₃ O ₄ (1:8) ve rGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1) nanokompozitlerinin UV-vis spektrumu	51
Şekil 4.13 rGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:2:1) örneğinin SEM görüntüsü	52
Şekil 4.14 rGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:4:1) örneğinin SEM görüntüsü	53
Şekil 4.15 rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1) örneğinin SEM görüntüsü	53
Şekil 4.16 Farklı rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO oranlarında (1:8:0.5-1:8:2) hazırlanmış olan nanokompozitlerin UV-görünür bölge spektrumları	54

Şekil 4.17 a) CuO nanopartiküllerinin, c) rGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:1) nanokompozitinin ve c) rGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:2) FTIR spektrumu.....	54
Şekil 4.18 rGO- Fe ₃ O ₄ , rGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:0.5-1:8:2) örneklerinin XRD kırınım desenleri.....	55
Şekil 4.19 rGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:0.5) örneğinin SEM görüntüsü	56
Şekil 4.20 rGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1) örneğinin SEM görüntüsü	57
Şekil 4.21 rGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:2) örneğinin SEM görüntüsü	57
Şekil 4.22 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen NrGO yapısının UV-görünür bölge spektrumu	58
Şekil 4.23 GO ve NrGO yapısının FTIR spektrumu.....	59
Şekil 4.24 NrGO örneğinin XRD kırınım deseni.....	60
Şekil 4.25 Hidrotermal yöntemle sentezlenen NrGO yapısının SEM görüntüsü.....	60
Şekil 4.26 NrGO örneğinin XPS analizi survey spektrumu.....	62
Şekil 4.27 NrGO örneğinin XPS C1s spektrumu.....	62
Şekil 4.28 NrGO örneğinin XPS N1s spektrumu	63
Şekil 4.29 NrGO, rGO- Fe ₃ O ₄ (1:8) ve NrGO- Fe ₃ O ₄ (1:8) nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumu.....	64
Şekil 4.30 NrGO, Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin ve NrGO- Fe ₃ O ₄ (1:8) nanokompozitinin FTIR spektrumu.....	64
Şekil 4.31 Hidrotermal ve solvotermal yöntemle sentezlenen NrGO- Fe ₃ O ₄ yapısının SEM görüntüsü	65
Şekil 4.32 rGO- Fe ₃ O ₄ ve NrGO- Fe ₃ O ₄ örneklerinin XRD kırınım desenleri.....	66
Şekil 4.33 NrGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1) örneğinin UV-görünür bölge spektrumu.....	67
Şekil 4.34 rGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1), NrGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1) ve NrGO-Fe ₃ O ₄ (1:8) nanokompozitlerinin FTIR spektrumu	67
Şekil 4.35 NrGO- Fe ₃ O ₄ , NrGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1) örneklerinin XRD kırınım desenleri.....	68
Şekil 4.36 NrGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1) örneğinin SEM görüntüsü	69
Şekil 4.37 NrGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1) ve NrGO-Fe ₃ O ₄ -PDA-CuO (1:8:1) nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumu	70
Şekil 4.38 NrGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1) ve NrGO- Fe ₃ O ₄ -PDA-CuO (1:8:1) nanokompozitlerinin FTIR spektrumu	70
Şekil 4.39 NrGO- Fe ₃ O ₄ -PDA-CuO (1:8:1) örneğinin SEM görüntüsü.....	71
Şekil 4.40 a) rGO- Fe ₃ O ₄ -PDA-CuO (1:8:1), b) NrGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1) ve c) ve d) NrGO- Fe ₃ O ₄ -PDA-CuO (1:8:1) örneklerinin TEM görüntüsü	72
Şekil 4.41 LED ışık altında katalizörsüz ortamda ve H ₂ O ₂ (20 µl) varlığında metilen mavisinin fotokatalitik indirgenme UV-görünür bölge spektrumu	73
Şekil 4.42 LED ışık altında katalizörsüz ortamda ve H ₂ O ₂ (20 µl) varlığında metilen mavisinin fotokatalitik indirgenmesi C/C ₀ 'a karşı zaman grafiği	74
Şekil 4.43 Karanlık ve LED ışık altında katalizörsüz ortamda ve farklı miktarlarda H ₂ O ₂ (20 ve 80 µl, %30) varlığında metilen mavisinin fotokatalitik indirgenme UV-görünür bölge spektrumu.....	75
Şekil 4.44 Karanlık ve LED ışık altında katalizörsüz ortamda ve farklı miktarlarda H ₂ O ₂ (20 ve 80 µl, %30) varlığında metilen mavisinin fotokatalitik indirgenmesi C/C ₀ 'a karşı zaman grafiği	75
Şekil 4.45 rGO-Fe ₃ O ₄ +LED ve MB+LED ile metilen mavisinin fotokatalitik indirgenme UV-görünür bölge spektrumu (20 µL H ₂ O ₂).....	77

Şekil 4.46 LED ışık altında rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:0.5), rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1) ve rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:2) örneklerinin metilen mavisinin fotokatalitik indirgenme UV-görünür bölge spektrumu (40 ml, 10 ppm metilen mavis, 20 µl H ₂ O ₂) .	78
Şekil 4.47 LED ışık altında rGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:0.5), rGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1) ve rGO- Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:2) örneklerinin metilen mavisinin fotodegradasyonunda C/C ₀ 'a karşı zaman grafiği (40 ml, 10 ppm metilen mavis, 20 µl H ₂ O ₂)	79
Şekil 4.48 LED ışık altında rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:0.5), rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1) ve rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:2) örneklerinin metilen mavisinin fotodegradasyonunda ln(C/C ₀)'a karşı zaman grafiği (40 ml, 10 ppm metilen mavis, 20 µl H ₂ O ₂)	80
Şekil 4.49 a) MB+LED, b) MB+LED+ H ₂ O ₂ , c) MB+LED+rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO ve d) MB+LED+H ₂ O ₂ +rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO C/C ₀ 'a karşı zaman grafiği (40 mL, 10 ppm metilen mavis, 20 µL H ₂ O ₂).....	80
Şekil 4.50 LED ışık altında rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1), rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:4:1) ve rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:2:1) örneklerinin metilen mavisinin fotokatalitik indirgenme UV-görünür bölge spektrumu (40 ml, 10 ppm metilen mavis, 20 µl H ₂ O ₂) .	81
Şekil 4.51 LED ışık altında rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1), rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:4:1) ve rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:2:1) örneklerinin metilen mavisinin fotodegradasyonunda ln(C/C ₀)'a karşı zaman grafiği (40 ml, 10 ppm metilen mavis, 20 µl H ₂ O ₂)	83
Şekil 4.52 NrGO örneğinin adsorpsiyon boyunca alınan UV-görünür bölge spektrumu (40 ml, 10 ppm metilen mavis)	84
Şekil 4.53 NrGO-Fe ₃ O ₄ örneğinin adsorpsiyon boyunca alınan UV-görünür bölge spektrumu (40 ml, 10 ppm metilen mavis).....	85
Şekil 4.54 LED ışık altında NrGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1) örneğinin metilen mavisinin fotokatalitik indirgenme UV-görünür bölge spektrumu (40 ml, 10 ppm metilen mavis, 20 µl H ₂ O ₂)	85
Şekil 4.55 LED ışık altında rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1) ve NrGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1) örneklerinin metilen mavisinin fotodegradasyonunda C/C ₀ 'a karşı zaman grafiği (40 ml, 10 ppm metilen mavis, 20 µl H ₂ O ₂).....	86
Şekil 4.56 LED ışık altında NrGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1) örneğinin metilen mavisinin fotodegradasyonunda ln(C/C ₀)'a karşı zaman grafiği (40 ml, 10 ppm metilen mavis, 20 µl H ₂ O ₂)	86
Şekil 4.57 LED ışık altında NrGO-Fe ₃ O ₄ -PDA-CuO (1:8:1) örneğinin metilen mavisinin fotokatalitik indirgenme UV-görünür bölge spektrumu, C/C ₀ 'a karşı zaman grafiği ve ln(C/C ₀)'a karşı zaman grafiği (40 ml, 10 ppm metilen mavis, 20 µl H ₂ O ₂)	87
Şekil 4.58 a) CuO, b) Fe ₃ O ₄ , c)rGO, d) rGO-Fe ₃ O ₄ (1:8) ve e)rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO(1:8:1) örneklerinin Tauc grafiği	92
Şekil 4.59 Fe ₃ O ₄ , rGO-Fe ₃ O ₄ (1:8) ve rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO(1:8:1) örneklerinin Mott-Sckottky Analizi	94
Şekil 4.60 Fotokatalitik mekanizma.....	95

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Grafen ve azot katkılı grafenin (N-grafen) BET yöntemi ile belirlenen spesifik yüzey alanı (Geng vd. 2011).	8
Çizelge 2.2 GO ve NRGGO'nun elementel analizi (%ağırlık) (He vd. 2013).	8
Çizelge 2.3 Literatür Taraması.....	26
Çizelge 4.1 Sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik etkinlikleri.....	88
Çizelge 4.2 Sentezlenen örneklerin literatür ile karşılaştırılması.....	89
Çizelge 4.3 Örneklerin değerlik ve iletim bandı değerleri.....	95



1. GİRİŞ

Yeryüzünde su kaynaklarının tükenmesi ve kirlenmesi son yüzyılda önemli bir küresel sorun haline gelmiş olup gün geçtikçe de su kaynakları kirlenmeye devam etmektedir (Qu vd. 2013, Kunduru vd. 2017). Sanayileşmenin, nüfusun ve kentleşmenin kontrolsüz büyümesi ile organik kirleticilerin artan bir şekilde ortaya çıkması, su kaynakları için ciddi bir tehdit haline gelmekte ve temiz su sorunu sürekli artmaktadır. Bununla birlikte, tekstil, plastik, ilaç, pestisit, gıda, deri, tarım ve benzeri endüstrilerden kaynaklanan sentetik boyalar (rodamin B (RhB), metil turuncusu (MO), metilen mavisi (MB), metil kırmızısı (MR), kongo kırmızısı (CR)) ve pigmentler, çözücüler, yüzey aktif maddeler gibi birçok organik bileşik doğada kararlıdır ve biyolojik olarak parçalanması veya foto bozunması zordur (Saika vd. 2016, Ismail vd. 2018, Akerdi ve Bahrami 2019,). Kirleticilerin neden olduğu bu sorunu ortadan kaldırmak için kullanılan mevcut su ve atık su arıtma teknolojileri artık yeterli olmamaktadır (Qu vd. 2013, Kunduru vd. 2017). Kirleticilerin uzaklaştırılması için adsorpsiyon, filtrasyon, koagülasyon-flokülasyon, ters ozmoz, çökeltme, iyon değişim adsorpsiyonu, membran sistemleri gibi çeşitli kimyasal, fizikokimyasal ve biyolojik yöntemler geliştirilmiştir. Fakat bu teknikler, fazladan arıtma gerektirme, maliyetteki artış gibi nedenlerle genellikle zaman alıcı ve verimsizdir. Bu nedenle, araştırmacılar sürekli olarak yeni ve verimli yöntemler araştırmakta ve bu tehlikeli kirletici maddelerin giderilmesi için basit ve yeşil prosedürler geliştirmektedir (Nasrollahzadeh vd. 2016, Ismail vd. 2018, Taghizadeh ve Moghadam 2018).

Son zamanlarda, yarı iletken fotokatalizörler, yenilenebilir bir enerji kaynağı olan güneş ışığı yardımıyla kirleticilerin giderilmesinde potansiyel uygulamaları ile yeşil bir yol sağlayabildikleri için araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmektedir. Fotokataliz, organik kirleticilerin oda sıcaklığında ve ortam basıncında bozunması, ikincil kirlilik olmadan kirleticinin neredeyse tamamen uzaklaştırılması ve düşük maliyet gibi avantajlar sağlamaktadır. Fotokatalitik uygulamalarda, özellikle büyük ölçekli işlemlerde güneş ışığı veya UV ışığına yakın ışınların kullanılabilmesi en önemli avantajlarından biridir (Pawar ve Lee 2015, Akerdi ve Bahrami 2019, Augugliaro vd. 2019).

Bu tez kapsamında, manyetik azot katkılı indirgenmiş grafen oksit, bakır oksit ve polidopamin içeren nanokompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda hazırlanan nanokompozitlerin görünür LED ışık altında metilen mavisi (MB) boyar maddesi ile fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda sentezlenen nanoyapılarının fotokatalitik etkinliğinin yüksek bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.



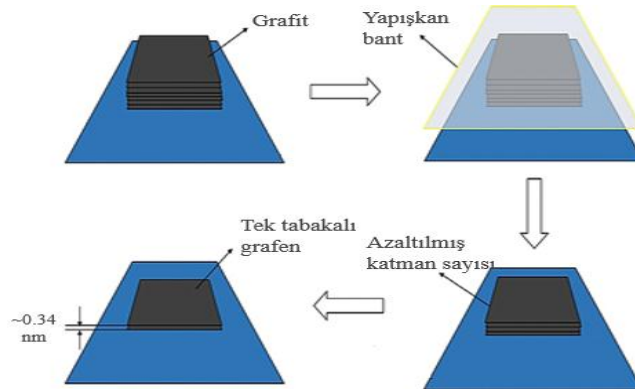
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Karbon Temelli Nanomalzemeler

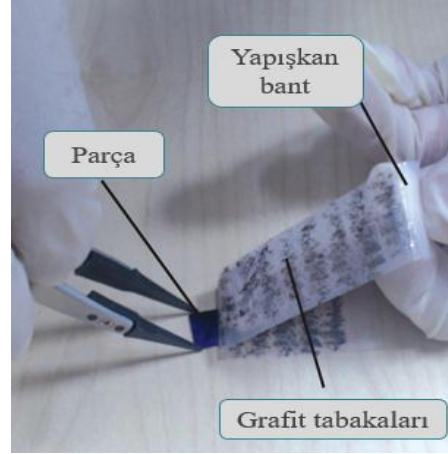
2.1.1 Grafen ve türevleri

2004 yılında Geim ve Novoselov tarafından bant yardımı ve mekanik sıyırma yöntemi ile (Şekil 2.1-2.2) grafitten grafen tabakaları elde edilmiştir. Geim ve Novoselov, kısa süre sonra bu keşif ile 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü'nü kazanmıştır (Randviir vd. 2014, Ren vd. 2018).

Grafen, karbon atomlarının benzen halkası şeklinde dizilmesi sonucu oluşan bal peteği şeklinde dizilimi ile tek atom kalınlığında iki boyutlu yapıdır (Dasari vd. 2017, Ren vd. 2018). Tek atom kalınlığında olması grafeni dünyadaki en ince nesne yapar (Ren vd. 2018). Bu özel ve kararlı kristal yapı, grafene birçok karakteristik ve ayırt edici özellik kazandırır (Ren vd. 2018). Grafen, mükemmel termal ve elektrik iletkenliği, yüksek elektron hareketliliği, mekanik dayanımı (çelikten yaklaşık 200 kat daha güçlü), geniş yüzey alanı, esnek yapısı ile üstün özellikler göstermektedir (Randviir vd. 2014, Dasari vd. 2017, Banerjee 2018, Ren vd. 2018). Bu özellikleri nedeniyle de araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmektedir (Dasari vd. 2017).



Şekil 2.1 Grafitten mekanik soyulma yöntemi ile grafen eldesi (Dasari vd. 2017)

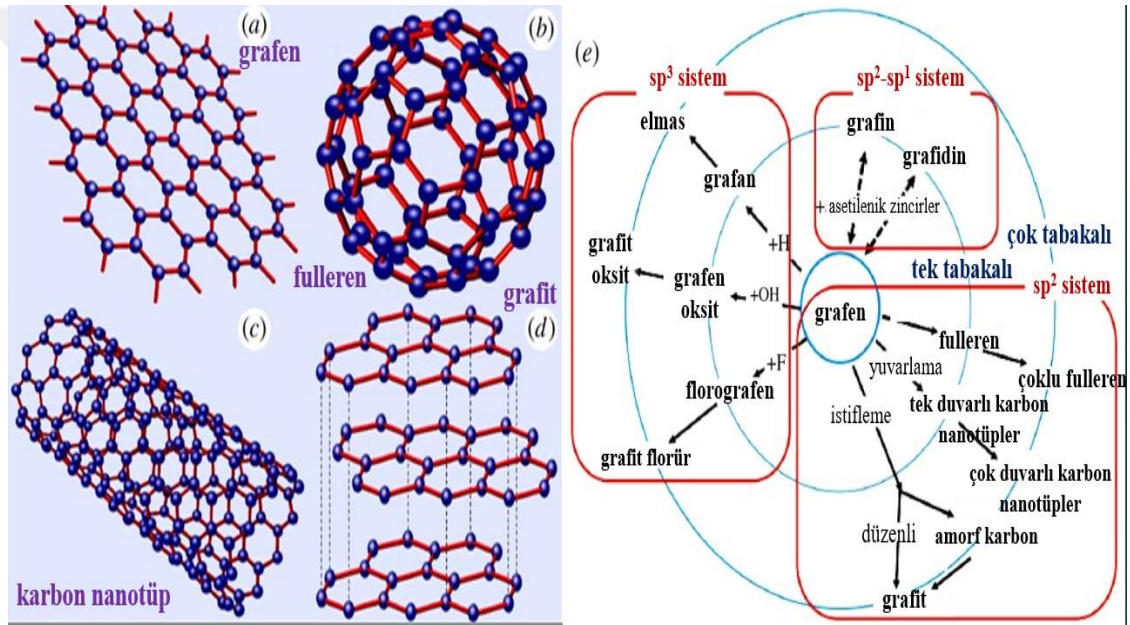


Şekil 2.2 Novoselov ve Geim tarafından 2004 yılında bildirilen yapışkan bant yöntemi (Randviir vd. 2014)

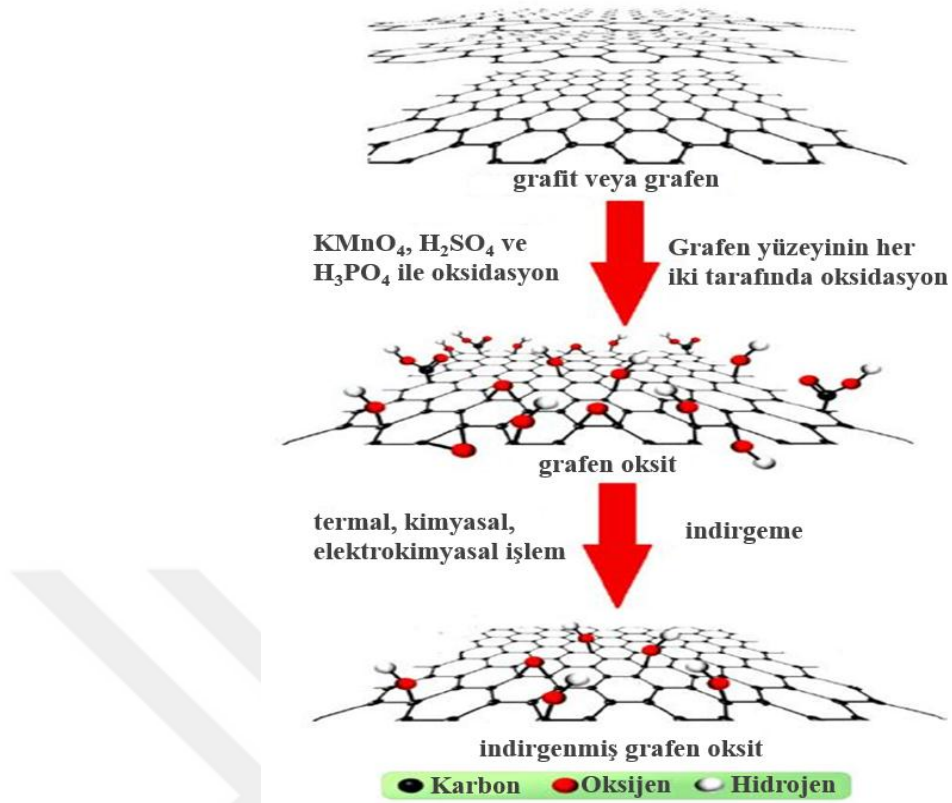
Ancak büyük miktarlarda grafen üretiminde yüksek maliyet nedeniyle araştırmacıların grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit gibi malzemelere ilgisi artmıştır (Dasari vd. 2017, Agarwal ve Zetterlund 2021). Şekil 2.3'te grafen ve türevleri görülmektedir. Bu yapılar arasında fullerene (2D grafen tabakalarının sarılarak 0D moleküle dönüşmesi ile, şekil 2.3-b), karbon nanotüp (2D grafen tabakasının silindirik olarak yuvarlanarak 1D yapıyı oluşturması ile, şekil 2.3-c), grafit (2D grafen tabakalarının üst üste yığılıp 3D yapıyı oluşturması ile, şekil 2.3-d) ve farklı işlemler ve farklı bağlanma yapıları ile oluşturulan formları (şekil 2.3-e) bulunmaktadır.

Bu türevlerin arasında GO ve rGO oldukça ilgi görmüştür. Şekil 2.4'te grafenden (veya grafiten) grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) oluşumunun şeması görülmektedir. Hem GO hem de rGO grafen ailesine ait olmalarına rağmen, kendilerine özgü kimyasal yapıları nedeniyle önemli ölçüde farklılık gösterirler (Liu vd. 2018). Grafenin senteziyle ilgili yüksek maliyetler nedeniyle, GO ekonomik bir alternatiftir (Dasari vd. 2017, Agarwal ve Zetterlund 2021). Grafitin oksitlenmesi ile yapısında, epoksi ($-O-$), hidroksil ($-OH$), karbonil ($C=O$), karboksil ($-COOH$) gruplar gibi oksijen içeren birçok fonksiyonel grup oluşur (Liu vd. 2018, Xia vd. 2019, Agarwal ve Zetterlund 2021). Bu oksijenli fonksiyonel gruplar farklı bir nano yapı sağlayarak doğası gereği hidrofobik olan ve bu nedenle işlevselleştirmede zorluk oluşturan grafene hidrofilik özellik kazandırarak çözeltilerde dağılmasına olanak tanır. (Banerjee 2018,

Xia vd. 2019). Avantajlarına rağmen, grafenin kendine özgü özelliklerini eski haline getirmek için oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgenmesi gerekir (Agarwal ve Zetterlund 2021). Genel olarak rGO, indirgenmiş GO formudur ve oksijen içeren grupların azalması ile GO'ya göre yüksek iletkenliğe sahip olmakla birlikte daha hidrofobiktir. GO'nun rGO'ya indirgenmesi için yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında kimyasal, elektrokimyasal ve termal indirgeme yöntemleri bulunmaktadır. GO ile karşılaştırıldığında rGO, yapı olarak grafene daha benzerdir ve bu nedenle GO'ya göre yüzey alanı, termal kararlılığı ve elektriksel iletkenliği daha iyidir (Liu vd. 2018, Xia vd. 2019). Bu nedenle de rGO araştırmalarda daha çok kullanılmaktadır.



Şekil 2.3 Grafen türevleri a. grafen tabakası (2D), b. fullerene molekülü (0D), c. karbon nanotüpleri (1D), d. grafit (3D), e. grafenden oluşan farklı türevlerin şematik yapıları (Banerjee 2018)



Şekil 2.4 Grafenden (veya grafitten) grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) oluşumunun şeması (Banerjee 2018)

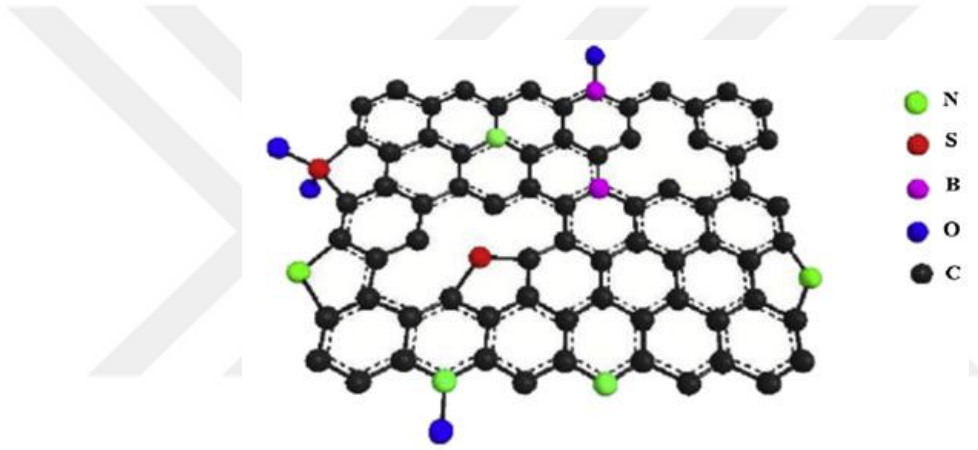
2.1.2 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit

Heteroatomlarla katkılama grafenin; elektrokimyasal özelliklerini, yüzey ve kimyasal özelliklerini (aktif alanlar), katalitik aktivitesini önemli ölçüde artırmak için hem deneysel hem de teorik olarak başarılı bir yöntem olarak gösterilmiştir (Wang vd. 2010, Kong vd. 2014, Rao vd. 2014, Singh vd. 2018, Wang 2019). Farklı elementler arasında B, N, P ve S, grafen için daha uygun katkı maddeleri olarak kabul edilmiştir (Singh vd. 2018, Kumar vd. 2020). Şekil 2.5'te bu elementlerin grafen yüzeyine katkılanması şematik olarak görülmektedir.

Heteroatomların katkılanması, atom boyutu, bağ uzunluğu ve karbon atomları ile katkı maddeleri arasındaki koordinasyondaki farktan dolayı yeni kusurlu bölgelere yol açar (Liu vd. 2017, Hu vd. 2019). Bu nedenle, heteroatom katkısının neden olduğu kusurlar,

aktif bölgeler oluşturabilir ve yükleri reaktanlara aktarabilir. Böylece katalitik tepkimeleri kolaylaştırmak için reaktanları aktive edebilir (Hu vd. 2019).

Elektron açısından zengin bir atom olan azot, karbon sistemlerinde katkı maddesi olarak yoğun şekilde kullanılmıştır (Zhu vd. 2020). C-N (1.41Å) ve C-C (1.42Å) bağlarının aromatik yapılarındaki bağ uzunlukları ve atomik boyutları birbirine yakındır. Bu durum azot atomlarının grafen yüzeyine dahil edilmesini mümkün kılar (Wang vd. 2010, Viet vd. 2016, Zhu vd. 2020). N atomunun C atomundan daha büyük bir elektronegatifliği vardır. Bu durum da elektron transferini kolaylaştırır (Wang vd. 2017, Kaur vd. 2018).



Şekil 2.5 Heteroatom katkılı grafenin şematik gösterimi (Samad vd. 2018)

Azot katkısı, yalnızca grafenin fizikokimyasal ve elektronik özelliklerini değiştirmez aynı zamanda grafen temelli metal/metal oksit nanokompozitlerin üretilmesinde aglomere olabilen metal ya da metal oksitin küçük boyut ve dar dağılım ile stabilize edebilir, koordinasyon yerleri oluşturabilir ve metal-karbon bağlama enerjisini artırabilir. Bu da sonuçta ortaya çıkan grafen destekli katalizörün, katalitik aktivitesini ve tepkime stabilitesini artırır (He vd. 2013, Li vd. 2016).

Azot katkılı grafen, indirgenmiş grafen oksite kıyasla daha yüksek elektriksel iletkenlik, yüzey aktif grupların hacme oranının daha yüksek olması ve çok daha geniş yüzey alanı ile üstün özellikler göstermiştir (Singh vd. 2018). Yüzey alanının arttığı deneysel olarak da gözlemlenmiştir (Çizelge 2.1). Artan yüzey alanı katalizör yüzeyi için önemlidir.

Azot katkılama işleminden sonra, NrGO'nun oksijen içeriği düşer. Sonuçlar, oksijen içeren fonksiyonel grupların azot katkılama işlemi sırasında azaltılabileceğini doğrulamaktadır (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.1 Grafen ve azot katkılı grafenin (N-grafen) BET yöntemi ile belirlenen spesifik yüzey alanı (Geng vd. 2011).

	Spesifik Yüzey Alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Grafen	455.6
N-grafen	595.6

Çizelge 2.2 GO ve NRGO'nun elementel analizi (%ağırlık) (He vd. 2013).

	C	N	O
GO	61.3	–	38.7
NrGO	86.01	5.06	8.93

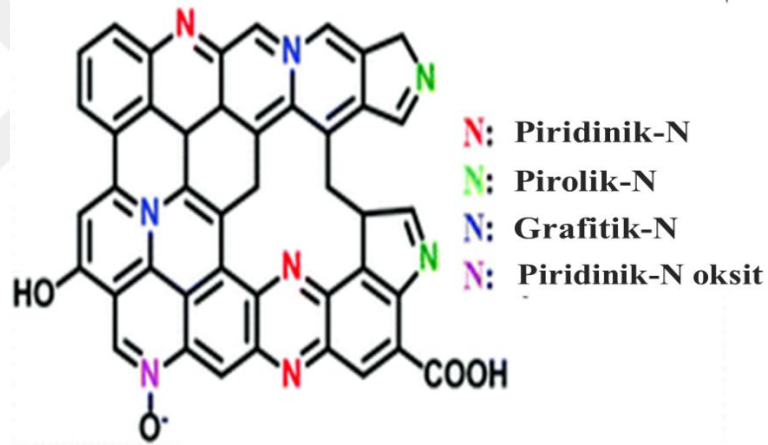
Azot katkılı grafen üretiminde $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (Üre), NH_3 (Amonyak), $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ (Melamin), NH_4NO_2 (Amonyum nitrit), N_2H_4 (Hidrazin), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (Anilin), $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ (Pirrol) gibi azot kaynağı rolü üstlenen kimyasallar kullanılmaktadır. Kullanılan çeşitli reaktifler arasında, NH_3 en sık kullanılan kimyasaldır (Li vd. 2016).

Azot grafen karbon kafesinde esas olarak üç bağlanma konfigürasyonuna sahiptir: piridinik-N, pirolük-N ve grafitik-N (Şekil 2.6). Piridinik-N atomu, grafenin kenarlarında veya kusurlarında iki karbon atomu ile bağlanır. Piridinik-N oksit, piridinik N atomuna bağlı bir oksijen atomuna sahiptir. Pirolük-N, iki karbon atomu ile bağlanır ve beş üyeli bir halka oluşturan azot atomunu ifade eder. Grafitik-N ise, grafen tabakasının içindeki altıgen bir halkada karbon atomlarının yerini alarak üç karbon atomuyla bağ yapar ve grafenin kenarında veya merkezinde bulunabilir. Bu bağlanma konfigürasyonları arasında piridinik-N ve grafitik-N sp^2 hibritlenir ve pirolük-N ise sp^3 hibritlenir. Piridinik

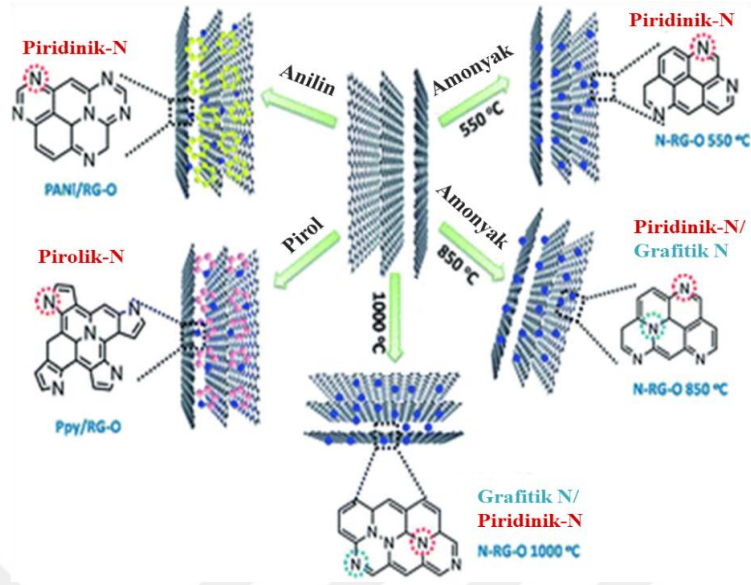
ve grafitik-N, grafen yapısı üzerinde marjinal bir etkiye sahiptir. Buna karşılık, pirolik-N grafenin düzlemsel yapısını bozar (Wang ve Shi 2015, Yang vd. 2016).

Farklı azot kaynakları, sentez yöntemi, sentez koşulları ile farklı bağlanma durumlarına sahip azot katkılı grafen yapıları elde edilebilir (Şekil 2.7). Böylece değişen fizikokimyasal özellikler, gözenek yapıları ve azot bağlanma şekilleri ile, grafen yüzeyi ve metal oksit nanopartiküllerin özellikleri değişerek katalitik performans etkilenmektedir (Deng vd. 2016, Liv vd. 2016).

Azot katkılama ile grafenin özellikleri iyileştirilerek, katalizör, fotokatalizör, süperkapasitör, Li-iyon piller, yakıt hücreleri, elektrokimyasal sensörler gibi çok geniş bir alanda kullanılmaktadır (Geng vd. 2011, Yang vd. 2016, Singh vd. 2018, Kumar vd. 2020)



Şekil 2.6 Azot katkılı grafende azot atomları için bağlanma konfigürasyonları (Yang vd. 2016)



Şekil 2.7 Farklı azot kaynaklarını kullanarak farklı azot bağlanma durumlarına sahip azot katkılı grafenin hazırlanmasına yönelik diyagram (Deng vd. 2016)

Grafenin heteroatomlarla katılanması, fotokatalizör sistemindeki işlevini de artırır. Grafen, sıfır bant aralığına sahip bir malzemedir. Karbon düzleminin son derece düzenli olması ve sıfır bant aralıklı yapısı, grafenin katalitik uygulamalarda kullanımını sınırlar. Bu nedenle, grafenin özelliklerini uyarlamak, fotokatalizdeki uygulamasını genişletmek için çok önemlidir. Grafene yapılan katkılama, grafeni yarı iletkenle dönüştüren bir bant aralığının açılmasına neden olmaktadır. Bant aralığının belirli bir absorpsiyona uyacak şekilde tasarlanması ile grafen yarı iletken özellikleri sergileyecek şekilde uyarlanabilir. Bant aralığının fazla genişlemesi ise foto uyarımda daha kısa dalga boyu gerektirdiği için elverişsiz olmaktadır. Bant aralığı buna göre ayarlanmalıdır. Genel olarak, katkılı grafenin, yetersiz iletkenlik, görünür ışık hassasiyeti ve katalitik aktivite gibi alanlardaki sorunları azaltma konusunda katalizör desteği olarak kullanımda uygun bir malzeme olduğu ortaya konulmuştur. Katkılı grafen, yarı iletken desteği olarak geleneksel rGO'dan daha iyi performans gösterir aynı zamanda bant aralığı açılmasına ve katalitik bölgelerin oluşumuna neden olur. Sonuç olarak, azot katkısı atomik ve bant yapıları açısından fotokatalize birçok fayda sağlar. N katkılı grafen neredeyse grafenin tüm avantajlarını koruyarak ve çeşitli yeni özellikleri barındırarak fotokatalizörler için önemli avantajlar sağlamaktadır. Grafen ve rGO ile karşılaştırıldığında, azot katkılı

grafenin en büyük özelliklerinden biri, açık bant aralığının fotoaktif bir bileşen olmasını mümkün kılmasıdır (Putri vd. 2015, Bie vd. 2021).

2.2 Metal Oksit Nanotanicikler

Katalizörlerin çoğu metalik veya organometalik esastır (Kong vd. 2013, Hu vd. 2015). Metal nanopartiküller de, boyutlarının küçölüp yüzey alanlarının artması ile iyi katalizörler olarak kullanılırlar (Kong vd 2014, Navalon vd. 2016). Metalik nanopartiküller yüksek katalitik aktiviteye sahip olmalarına rağmen, az bulunmaları ve yüksek maliyetleri nedeniyle uygulamaları engellenmektedir (Kong vd. 2014). Au, Ag, Pd ve Pt gibi metal nanopartiküller, katalizör olarak yaygın olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, değerli metal nanopartiküller sınırlı bulunabilirlik ve yüksek maliyet gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu nedenle, Fe, Cu, Ni ve Co gibi değerli olmayan metal nanopartiküller üzerinde ilgi artmaktadır. Bakır nanopartiküller ise, yüksek elektrik ve termal iletkenliği, yüksek erime noktası ve asil metaller ile karşılaştırıldığında daha düşük malzeme maliyeti nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Chandra vd. 2014, Tamilvanan vd. 2014, Vinothkannan vd. 2015, Sánchez vd. 2019).

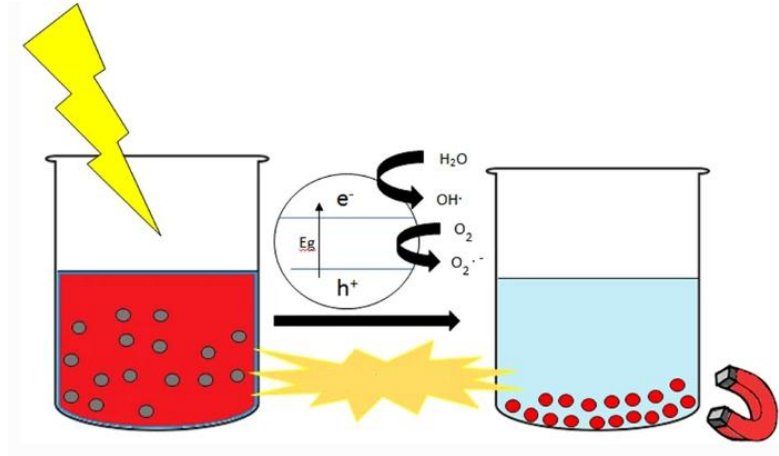
Yarı iletken metal oksit nanomalzemeler, su ve havadaki kirliliklerin azaltılması için yaygın kullanımları nedeniyle uzun yıllardır nanoteknolojinin odağında yer almaktadır. Bu malzemeler dar bant aralığı, toksik olmayan, düşük maliyetli, yüksek termal ve kimyasal kararlılıklarının bir sonucu olarak yaygın olarak kullanılan malzemeler haline gelmektedirler. Boyutu nano ölçeğe indirirken, yüzey-hacim oranı ve özgül yüzey alanı son derece yükselir. TiO_2 , NiO , ZnO , ZrO_2 , WO_3 ve CuO gibi yarı iletken metal oksit nanomalzemeler bu özellikleri ile dikkate değer fotokatalizörler olarak tanımlanmış ve sensörler, kataliz, güneş pilleri, fotokataliz, dedektörler, biyotıp gibi alanlarda uygulamalara sahiptirler (Kannan vd. 2020, Muthuvel vd. 2020).

Metal oksit nanopartiküller arasında yarıiletken bakır oksit (CuO) nanopartikülleri, optik, antibakteriyel, antikanser, sensörler, katalizörler, elektriksel özellikler ve düşük maliyet dahil olmak üzere benzersiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir (Yasin vd.

2022). Üstün katalitik özelliklerinden dolayı atık su arıtımı için en yaygın şekilde kullanılmaktadır. Yüksek elektrokimyasal yetenekleri nedeniyle fotokataliz gibi alanlarda uygulamalara sahiptir. Aynı zamanda 1.35-3.5 eV bant aralığı ile yarı iletken fotokatalizör olarak kullanımı olan CuO nanoparçacıkları, düşük bant aralıkları, toksik olmamaları, kimyasal stabiliteleri ve elektrokimyasal aktiviteleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Singh vd. 2019, Muthuvel vd. 2020, Naseem vd. 2021, Kannan vd. 2022).

2.3 Manyetik Nanotanicikler

Verimli ve yeşil bir katalizör düşük üretim maliyeti, yüksek aktivite, mükemmel seçicilik, yüksek stabilite ve verimli geri kazanım gibi özelliklere sahip olmalıdır. Katalizörün geri kazanımında partiküllerinin nano boyutu nedeniyle geleneksel teknikler (sıvı-sıvı ekstraksiyonu, kromatografi, filtrasyon veya santrifüjleme gibi) verimli değildir. Manyetik ayırma, çözücü ve yardımcı malzeme kullanımını en aza indirdiği, çalışma süresini azalttığı, kütle kaybını ve oksidasyonu önleyerek katalizör kaybını ve kullanılan enerjiyi azalttığı için katalizörlerin ayrılması ve geri kazanılması için çevre dostu bir yöntemdir. Genel olarak, süperparamanyetik nanopartiküller, uygulanan bir manyetik alana güçlü bir şekilde çekildikleri ve manyetik alanın yokluğunda ise manyetik olmayan malzemeler gibi davrandıkları için tercih edilirler. Manyetik bellek olmaması nedeniyle tekrarlanan ayırma ve dağılma döngüleri mümkün olmaktadır (Polshettiwar vd. 2011, Rossi vd. 2014, Tang vd. 2014, Wang ve Astruc 2014, Vinothkannan vd. 2015). Manyetik nanopartikül olarak metaller (Fe, Co, Ni), alaşımlar (FePt, FePt₃), demir oksitler (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄) veya ferritler (CoFe₂O₄, MnFe₂O₄) araştırmacılar tarafından incelenmektedir (Shylesh vd. 2010). Bunların arasında manyetit (Fe₃O₄) düşük maliyeti, kolay hazırlanışı, reaktif yüzeyleri, katalitik reaksiyon sonrası manyetik ayırma (Şekil 2.8) ve daha az kirletici olması nedeniyle katalizde ideal ve en yaygın kullanılan manyetik nanopartiküller olarak ilgi çekmektedir (Polshettiwar vd. 2011, Rossi vd. 2014, Tang vd. 2014, Wang ve Astruc 2014, Vinothkannan vd. 2015).



Şekil 2.8 Manyetik fotokatalizörlerin gösterimi (Jacinto vd. 2020)

2.4 Polidopamin

Fotokatalitik oksidasyon teknolojisinde, yüksek fotokatalitik verimlilik elde etmek için uygun bir katalizör çok önemlidir. Elektron delik çiftlerinin hızlı rekombinasyonu, düşük fotokatalitik aktiviteye yol açar. Bu problemler göz önüne alındığında, polidopamin (PDA), iyi aktivite, stabilite ve geri dönüştürülebilirliğe sahip verimli fotokatalizörler üretmek için sorunları ortadan kaldırma konusunda çözüm sağlar. PDA, UV'den görünür bölgeye kadar geniş bant spektrumu altında ışık absorpsiyonu yeteneğine sahiptir. Katekol yapısı, PDA'ya fotokatalitik süreç için çok önemli olan foto indüklenmiş elektronları ve protonları etkin bir şekilde transfer etme yeteneği kazandırdığından, boyaların katalitik indirgenmesi için PDA ile kaplanmış malzemelerin kullanımı ilgi çekmektedir (Huang vd. 2020). Tüm bu avantajlar, PDA'yı kataliz uygulaması için oldukça uygun hale getirmektedir (Li vd. 2018).

Son zamanlarda polidopamin (PDA), çarpıcı özelliklerinden dolayı dikkat çekici bir malzeme olarak ortaya çıkmıştır. PDA, çarpıcı özellikleri nedeniyle enerji, çevresel ve katalitik alanlar üzerinde büyük ilgi uyandırmıştır. Dopamin kullanılarak, zayıf alkali çözeltide (pH=8.5) kendi kendine polimerizasyon yoluyla elde edilip PDA oluşturularak soy metaller, metal oksitler, yarı iletkenler, seramikler ve sentetik polimerler dahil hemen hemen tüm malzeme yüzeyleri kaplanarak fonsiyonelleştirilebilir. PDA doğada

midyenin yüzeylere yapışmasından esinlenerek sentezlenen biyoyoumlu ve nanopartikülleri stabilize etmek için destekleyici bir ajan olarak mükemmel özelliklere sahip bir biyopolimerdir. Yüksek miktarda katekol, amin ve imin gruplarından dolayı PDA, daha fazla metal oksit nanopartikülü stabil hale getirebilir. Ayrıca PDA ile GO'nun oksijen içeriğini azaltarak rGO'ya hidrotermal olarak indirgenebileceği deneysel olarak gözlemlenmiş ve fonksiyonel PDA grupları sayesinde, metal oksit nanopartiküller herhangi bir indirgeyici ajan kullanılmadan herhangi bir destek üzerinde indirgenebilmektedir (Bakırcı vd. 2017, Huang vd. 2014, Li vd. 2020, Ghorbani ve Namazi 2019, Ye vd. 2014 , Huang vd. 2020, Vincent Ball 2018). PDA ile metal nanopartiküller arasında güçlü bir sinerjik etkileşim vardır ve bu durum metalin katalitik özelliğini büyük ölçüde artırabilir. Bu nedenle, bu avantajlar, PDA'yı kataliz uygulaması için oldukça uygun hale getirmektedir (Liv d. 2018).

Ag, Au ve Pd gibi asil metallerin PDA ile doğrudan indirgenmesi, diğer indirgeyiciler eklenmeden gerçekleşmektedir. Bununla birlikte, redoks potansiyeli nedeniyle PDA varlığında tüm metaller indirgenememektedir. PDA malzemesinin standart redoks potansiyeli değerinin üzerinde standart bir redoks potansiyeli ile karakterize edilen metaller, PDA ile kendiliğinden indirgenebilir (Vincent Ball 2018). Değerli olmayan metal iyonları tek başına PDA ile indirgenemese de başka yöntemler uygulanmaktadır. Bu işlemlerde genellikle metal iyonlarını metallere veya metal oksitlere dönüştürmek için ısı işlem kullanılmıştır (Li vd. 2020).

Tabakaları arasında güçlü van der Waals etkileşimleri bulunan grafen, topaklanma ve aglomere olmaya eğilimlidir. PDA ile kaplamayla grafen tabakalarının daha az toplanması ile daha yüksek bir spesifik yüzey alanı elde edilir (Wang vd 2019). Ayrıca PDA'nın inert atmosferde karbonizasyonu, yalıtkan PDA'yı elektriksel olarak iletken cPDA'ya dönüştürebilir. Bildirilen en yüksek elektriksel iletkenlik indirgenmiş grafen oksitlere benzer özellik gösterir (Li vd. 2020). CPDA'nın yüksek elektriksel iletkenliği muhtemelen grafit benzeri yapısının bir sonucu olarak düşünülmektedir (Zhao vd. 2018).

2.5 Organik Kirleticiler

Son yıllarda, özellikle çeşitli endüstriyel faaliyetler nedeniyle çevre kirliliği her geçen gün artmakta, insan ve su yaşamı olumsuz etkilenmektedir (Yasin vd. 2022). Endüstriyel ve evsel atık sular, insanlar ve suda yaşayan organizmalar için ciddi tehditler oluşturabilir (Singh vd. 2019). Atık su, organik maddeler, mikroorganizmalar, inorganik çözünür bileşikler ve toksik ağır metaller gibi kirletici maddeler içeren bir üründür (Naseem ve Durrani 2021). Patojenlerin toksik etkileri ve atık su kirliliğinin insanlar, tarım ve hayvanlar üzerindeki tehlikeleri nedeniyle atık su arıtımı günümüzde önemli hale gelmiştir. Temiz su, tüm canlı organizmalar için hayati bir unsurdur. Bununla birlikte, mevcut su kaynaklarının kirlenmesi, hızlı sanayileşme ve büyük nüfus artışı nedeniyle temiz su talebi ve tüketimi büyük ölçüde artmıştır. Ana kirletici sınıfları ise ağır metal iyonları ve boyalardır. Bu tür kirleticileri içeren sular arıtılmadan kullanılmamalıdır. Bu nedenle, insanlar ve çevre üzerindeki zararlı etkilerini önlemek için bu kirleticilerin kirli sulardan uzaklaştırılması gerekir (Singh vd. 2019, Naseem ve Durrani 2021).

Organik kirleticilerin başında yer alan boyalar, biyolojik olarak parçalanması çok kolay olmayan ve suya, ışığa ve ayrıca çeşitli kimyasallara maruz kaldığında bozulmaya dirençli olan renkli moleküllerdir. Sentetik kökenleri ve karmaşık kimyasal yapıları nedeniyle doğada kalıcıdırlar. Boyaların yanı sıra fenolik bileşiklerin de kalıcı olduğu ve çevre üzerinde olumsuz etki oluşturduğu bilinmektedir. Nitrofenoller insan sağlığı üzerinde tehlikeli etkiler göstermekte ve öncelikli toksinler olarak kabul edilmektedir (Ismail vd. 2018).

Genellikle tekstil endüstrilerinde boya olarak rodamin B (RhB), metil turuncusu (MO), metilen mavisi (MB), metil kırmızısı (MR), kongo kırmızısı (CR) gibi organik boyalar kullanılmaktadır (Saika vd. 2016, Ismail vd. 2018). Bilim ve teknolojinin birçok alanında ve endüstriyel düzeyde en yaygın kullanılan kimyasal boyalar azo türevleridir. Azo boyalar kimyasal yapılarında, canlı organizmalara zarar veren aromatik halkaya ek olarak azo grupları ($N=N$) bulundurulur. Bu yapı, renklerinde yüksek parlaklığa sahip olmalarını sağlar. Bu nedenle de azo boyalar, en çeşitli ve en büyük sentetik organik

boyalar grubunu oluşturur ve birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak diazo ve bazik boyaların daha yüksek toksisiteye sahip olduğu bilinmektedir (Ismail vd. 2018).

Bir anyonik boya olan MO, azo boyalar grubuna aittir. Düşük biyolojik bozunabilirlik ve MO'da azo grubunun varlığı, onu çevresel tehlikeler açısından önemli bir endişe konusu haline getirmektedir. MO ishal, kusma, mide bulantısı ve nefes almada zorluk gibi sağlık risklerine yol açar. Kumaş boyası RhB, en yaygın kullanılan en eski sentetik boyalardan biridir. Bu katyonik boya, gözlerde yanma, cilt, burun kaşıntısı ve yanma, mide bulantısı, boğazda yanma ve göğüs ağrısına neden olur. Kongo kırmızısı bir anyonik di- azo boyadır. Sulu CR çözeltisi koyu kırmızı bir renge sahiptir ve bu boyayı içeren atıklar da oldukça renkli ve doğası gereği yoğundur. Böylece doğal sulara atılmaları, çözünmüş oksijen derişimini değiştirerek ve ışığın suya geçirgenliğini azaltarak sucul bitkilerin fotosentetik aktivitesini önemli ölçüde azaltır ve suda yaşayan organizmalara zarar verirler. Deri ile teması sonucunda ishal, kusma, iritasyona neden olur (Ismail vd. 2018).

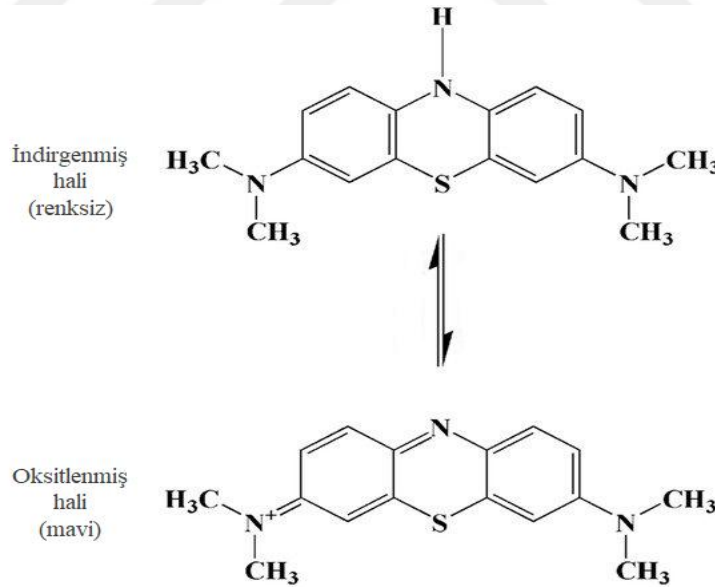
Görüldüğü üzere organik boyalar, potansiyel toksisiteleri ve kanserojen özelliklerinden dolayı son zamanlarda çevre güvenliği için ciddi sorunlardan biri haline gelmektedir. Bu kirleticiler, baskı, deri, tekstil, plastik, gıda, kozmetik, ilaç ve diğer birçok endüstri gibi farklı endüstriler tarafından çevre suyuna salınmaktadır (Nasrollahzadeh vd. 2016, Ismail vd. 2018, Taghizadeh ve Moghadam 2018).

Bu tehlikeli kirletici maddelerin, atık sudan etkili bir şekilde uzaklaştırılması veya salımından önce daha az toksik veya bazı değerli ürünlere dönüştürülmesi son derece önemlidir (Taghizadeh ve Moghadam 2018). şimdiye kadar toksik boyaların ve nitroaromatik kirleticilerin uzaklaştırılması veya dönüştürülmesi için adsorpsiyon, filtrasyon, koagölasyon-flokölasyon, ters ozmoz, çökeltme, iyon değişim adsorpsiyonu, membran sistemleri gibi çeşitli kimyasal, fizikokimyasal ve biyolojik yöntemler geliştirilmiştir. Bu teknikler, fazladan arıtma gerektirme, maliyetteki artış nedenleriyle genellikle zaman alıcı ve verimsizdir (Nasrollahzadeh vd. 2016, Ismail vd. 2018,

Taghizadeh ve Moghadam 2018). Bu nedenle, araştırmacılar sürekli olarak yeni ve verimli yöntemler araştırmakta ve bu tehlikeli kirletici maddelerin giderilmesi için basit ve yeşil prosedürler geliştirmektedir. Bu kapsamda fotokatalizörlerin yüzeyinde organik boyaların dönüşümü büyük ilgi görmüştür.

2.5.1 Metilen mavisi

Metilen mavisi, bazik ve katyonik boyadır. Suda oda sıcaklığında yüksek oranda çözünürdür. Oksitlenmiş halde karakteristik koyu mavi bir renge sahiptir ve indirgenmiş formda renksizdir (Şekil 2.9). Fotokatalitik ve adsorpsiyon çalışmalarında, MB'nin Uv-Vis absorpsiyon spektrumu, MB monomeri ile ilgili absorpsiyon zirvesini gösteren yaklaşık 664 nm'de tepe noktası, MB dimerine atfedilen yaklaşık 612 nm'de bir omuz tepe noktası ve ultraviyole bölgesinde 292 ve 245 nm civarında tepe noktalarından (benzen halkaları ile ilişkili) oluşmaktadır (Şekil 2.10). Bu absorpsiyon zirveleri, fotokatalitik tepkime ilerledikçe kademeli olarak azalır (Khan vd. 2022).

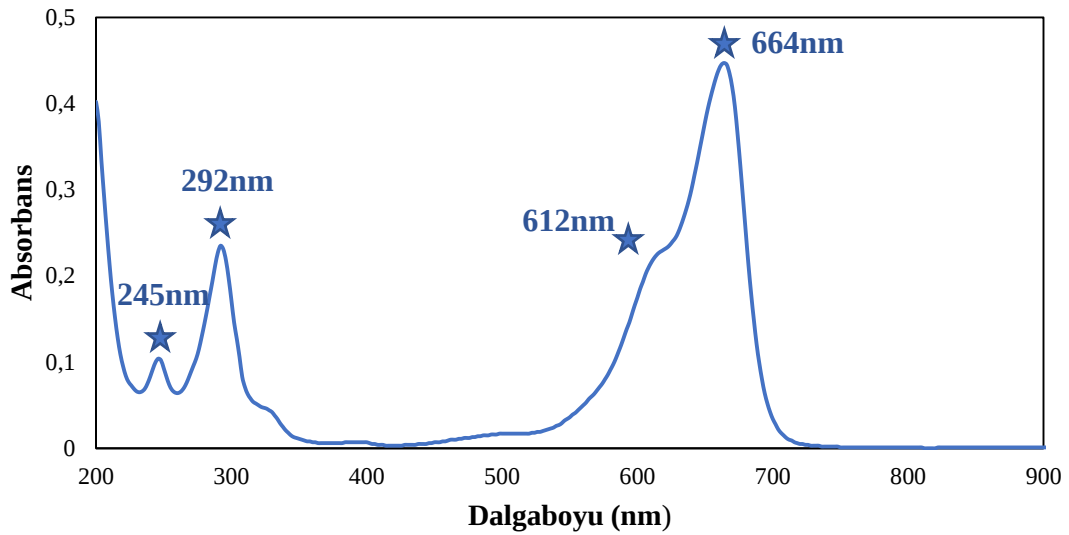


Şekil 2.9 Oksitlenmiş ve indirgenmiş metilen mavisi (Khan vd. 2022)

MB boya, tekstil, ilaç, kağıt, boyama, baskı, boya, ilaç ve gıda endüstrilerinde birçok potansiyel uygulamaya sahiptir. Tekstil endüstrisinde en yaygın kullanılan boyadır ve

en popüler giysi renklendiricilerinden biri olarak kabul edilir. Ayrıca boyaya duyarlı güneş pillerinde, kapasitörlerde, sensörlerde, mikrobiyal yakıt hücrelerinde vb. potansiyel bir malzeme olarak kullanılır (Khan vd. 2022).

MB'nin indirgenmesinin artması için güçlü bir oksidan eklenen çalışmalar bulunmaktadır. Hidrojen peroksit (H_2O_2), hidroksil radikallerinin oluşum hızını artırarak ve düşük derişimlerde kirleticilerin indirgenmesini sağlamaktadır. H_2O_2 , en güçlü oksitleyici potansiyel katalizörlerden biri olarak kabul edilmektedir (Khan vd. 2022).



Şekil 2.10 Metilen mavisi Uv-Vis Spektrumu

2.6 Fotokatalizörler

Ticari olarak üretilen tüm kimyasalların neredeyse %90'ında, katalizörler üretim sürecinin bazı aşamalarında kullanılmaktadır (Julkapli ve Bagheri 2015). Katalizörler, kimyasal tepkimeleri aktivasyon enerjisini düşürerek hızlandırabilen ya/ya da tepkime seçiciliğini kendini tüketmeden geliştirebilen maddelerdir (Avşar 2008, Huang vd. 2012). Katalitik olmayan tepkimelerle karşılaştırıldığında, reaktanların daha verimli kullanılabildiği istenmeyen ürünlerin ve kirleticilerin azaltılmasının mümkün olduğu

daha verimli yollarla gerçekleştirilir (Huang vd. 2012). Tepkimeler katalizörün yüzeyinde gerçekleşir. Bu nedenle katalizör yüzey özellikleri önem kazanmaktadır.

Katalizörler genellikle homojen ve heterojen olmak üzere iki türe ayrılır. Heterojen katalizör, katalizör ve reaktanların farklı fiziksel fazlarda olduğu, homojen katalizör ise her ikisinin de aynı fazda bulunmasıdır. Genel olarak, homojen katalizörler, özellikle yüksek seçicilikle mükemmel katalitik aktiviteler sergiler. Ancak, homojen katalizörün, heterojen katalizöre kıyasla tepkime ortamından ayrılması zordur. Bu nedenle, endüstrilerin çoğu heterojen katalizöre kayma eğilimindedir (Julkapli ve Bagheri 2015).

Katalizörlerde üstün aktivite ve yüksek seçicilik önemlidir. Ayrıca, iyi stabilite, geri dönüşüm kolaylığı ve düşük toksisite de istenen özelliklerdir (Kong vd. 2014). Ancak aktif metal nanopartiküllerin, yüksek yüzey enerjileri nedeniyle aglomerasyon oluşabilir ve bu da aktif yüzeylerin azalmasına ve dolayısıyla katalitik aktivitenin bozulmasına yol açmaktadır. Kullanılan metal miktarını azaltmak ve katalitik aktiviteyi artırmak için stabilize edici destek malzemeleri kullanılarak aglomerasyon önlenabilir (Hu vd. 2015).

Metal ve metal oksit nanopartiküllerin, heterojen katalizörler, fotokatalizör, elektronik, optoelektronik, kimyasal algılama cihazları, tıbbi uygulamalar, ayırmalar, ince filmler, dezenfeksiyon ve antimikrobiyal aktivite dahil olmak üzere çok çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır. Metal oksitlerin yarı iletken doğası, onları güneş enerjisi dönüşümü, fotokataliz, antimikrobiyal ve zehirli boya uygulamaları için önemli kılmaktadır. Metal oksit nanopartiküller arasında, bakır oksit nanopartiküller potansiyel olarak nem algılama, lityum iyon pil, organik sentez, antimikrobiyal aktivite ve biyomedikal alan için kullanılmıştır. CuO nanopartiküller, üstün optik, katalitik, mekanik ve elektriksel özellikleri ile düşük maliyeti, yüksek katalitik etkinliği ve dar bant aralığı nedeniyle fotokatalizör ve antimikrobiyal ajan olarak seçilmiştir (Katwal vd. 2015). Ancak, aktif metal oksit nanopartiküllerin, yüksek yüzey enerjileri nedeniyle aglomerasyon oluşabilir ve bu da aktif yüzeylerin azalmasına ve dolayısıyla katalitik aktivitenin bozulmasına yol açmaktadır. Kullanılan metal miktarını azaltmak ve katalitik aktiviteyi artırmak için stabilize edici destek malzemeleri kullanılarak aglomerasyon önlenabilir (Hu vd. 2015).

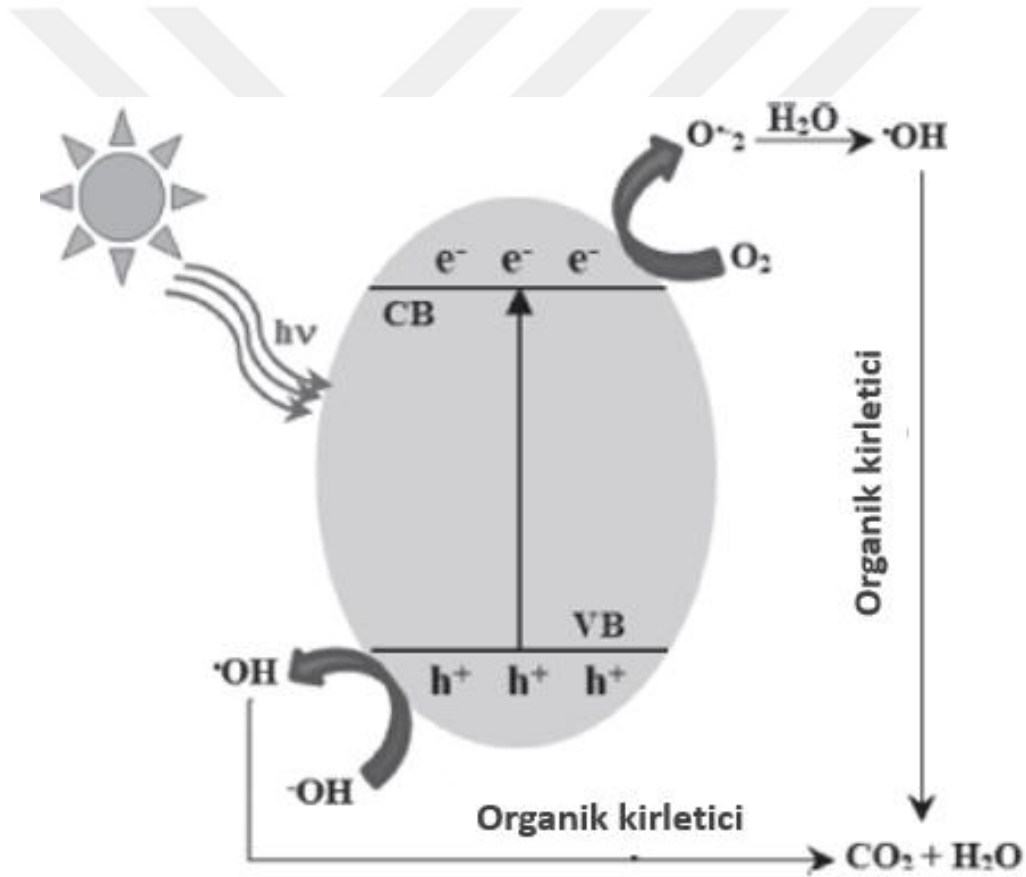
Karbon temelli destekler, yaygın kullanılabilirlikleri, geniş yüzey alanları, fonksiyonel grupları dahil ederek veya çıkararak yüzeylerini kontrol edebilme gibi özellikleri nedeniyle tercih edilen destek malzemeleridir. Karbon temelli malzemelerde üstün özellikleriyle grafen ön plana çıkmaktadır (Navalon vd. 2016). Grafen ve türevlerinin geniş yüzey alanları, fonksiyonel grupların varlığı, reaktiflerin ve ürünlerin difüzyonu kolay olması gibi avantajları bulunmaktadır (Julkapli ve Bagheri 2015, Navalon vd. 2016).

Fotokataliz, geleneksel atık su arıtma yöntemlerine göre organik kirleticilerin aktif fotokatalizörler tarafından oda sıcaklığında birkaç saat içerisinde parçalanması, ikincil toksik ürünler oluşmadan tehlikeli olmayan ürünlere (H_2O ve CO_2) tamamen parçalanması gibi avantajlar sağlar. Boya moleküllerinin fotokatalizör yüzeyine adsorpsiyonundan reaktif radikaller tarafından boya moleküllerinin ayrışmasına kadar tüm süreç, başlangıç boya derişimi, çözeltinin pH'ı, ışık yoğunluğu, tepkime sıcaklığı, fotokatalizör partikül boyutu ve derişimi gibi birkaç parametreden etkilenmektedir (Rafiq vd. 2021).

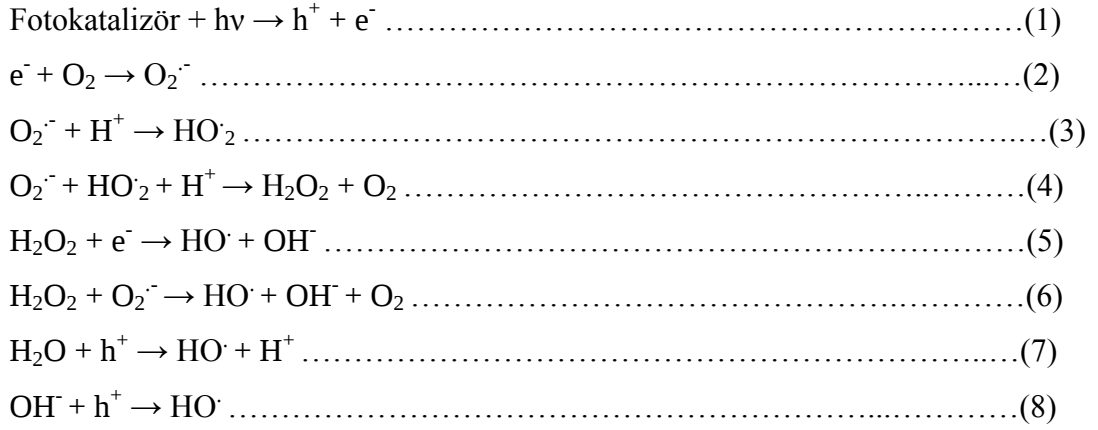
Heterojen fotokatalizin organik moleküllerin radyasyon altında katalizör yüzeyiyle temas ederek bir dizi oksidasyon ve indirgeme (redoks) reaksiyonunun gerçekleştiği ve kirletici molekülleri bozduğu bilinmektedir. Yarı iletken fotokataliz işlemi, üç ana adımı içermektedir: (1) ışık absorpsiyonu ve elektron-delik çiftlerinin oluşturulması; (2) yük taşıyıcılarının ayrılması ve (3) yarı iletkenin yüzeyindeki oksidasyon ve indirgeme reaksiyonları (Pawar ve Lee 2015, Wang vd. 2019, Bie vd. 2021).

Yarı iletkenler, dolu değerlik bandının üstünden boş iletim bandının altına kadar uzanan boş bir bölgeye (band aralığı) sahiptir. Bu nedenle, yarı iletkenlerin elektronik yapısı, dolu bir değerlik bandı (VB) ve boş bir iletim bandı (CB) ile karakterize edilir (Şekil 2.11). Bir yarı iletken, bant aralığı enerjisine (E_g) eşit veya bu enerjiyi aşan bir foton tarafından uyarıldığında, uyarılmış bir elektron (e^-) VB'den CB'ye hareket eder ve arkasında bir delik (h^+) bırakır. Uyarılmış durumdaki CB elektronları ve VB delikleri

yeniden birleşebilir (elektron ve delik çifti rekombinasyonu), foto-katalizli bir reaksiyon tercih edildiğinde elektron ve deliğin rekombinasyonu engellenmelidir (Rafiq vd. 2021). Uyarılmış elektronlar, katalizör yüzeyinde bulunan veya suda çözünen O_2 gibi elektron alıcılarla reaksiyona girebilir ve süperoksit radikal anyonu $O_2^{\cdot-}$ oluşturacak şekilde indirgeyebilir. Delikler ise, nanopartikül yüzeyindeki H_2O ve OH moleküllerini $OH^{\cdot}$ radikallerine dönüştürebilirler. Serbest hidroksil radikalleri, en güçlü oksitleyici maddelerden biridir, böylece parçacık yüzeyine adsorbe edilmiş herhangi bir organik bileşik H_2O ve CO_2 'e indirgenerek zararsız ürünlere dönüştürülüp ortamdan uzaklaştırılabilir (Tepkime 1-8) (Akerdi ve Bahrami 2019, Raizada vd. 2020, Sorekine vd. 2022).



Şekil 2.11 Görünür ışık altında organik kirleticilerin indirgenmesinin şematik gösterimi (Mai vd. 2020)



Fotokatalizörler için en önemli özellik, yarı iletkenin bant aralığı enerjisidir. Güneşin görünür ışık spektrumunun yakalanması, enerji ve çevre sorunları göz önüne alındığında fotokatalizörler için önemlidir. Bu nedenle, güneş spektrumunun görünür bölgesinde bir bant aralığı enerjisine sahip bir yarı iletken tasarlanmalıdır (Pawar ve Lee 2015). Yarı iletkenler genellikle UV bölgesinde (<400 nm) optik absorpsiyon ile geniş bir bant aralığına sahiptir. Çok sayıda araştırma ile, görünür ışık aralığındaki yarı iletkenlerin fotokatalitik performansını, yarı iletken yapıya ek bileşenler ekleyerek veya daha dar bant aralıklı malzemeler kullanarak, görünür veya kızılötesi bölgede absorpsiyonu sağlamak için kompozit yapılar elde etmeye çalışılmaktadır (Akerdi ve Bahrami 2019).

Fotojenere elektronlar ve deliklerin kararsız olması hızlı bir şekilde birleşmelerine, bu sebeple de fotokatalitik performansın düşmesine neden olur. Katkı maddelerinin dahil edilmesi elektronların ve deliklerin yeniden birleşmesini engeller. Bu işlemin temel amacı, indirgenmiş bir ürün oluşturmak için oksidan ile aktive edilmiş elektronlar arasında bir reaksiyon gerçekleştirmek ve oksitlenmiş bir ürün oluşturmak için bir indirgeyici ile oluşturulan delikler arasında bir reaksiyon gerçekleştirmektir. Bununla birlikte, fotokatalizörlerinin yük taşıyıcı ayrımını geliştirmek için birçok yaklaşım kullanılmıştır. Bunlar arasında fotokatalizörlere katı destek olarak grafenin eklenmesi de yük taşıyıcı ayrımını etkili bir şekilde artırabilir. Grafen yüksek elektron iletkenliğine sahip olduğundan, fotojenere edilmiş elektronlar hızla grafen tabakasına göç eder ve böylece fotokatalitik aktiviteyi artırır (Rafiq vd. 2021).

Çevre uygulamalarında, ucuz, kolay sentezlenebilir, dayanıklı, çevre için güvenli ve uygun bir bant aralığına sahip fotokatalizör olarak kullanılabilecek birçok farklı yarı iletken (örn. ZnO, TiO₂, g-C₃N₄, CuO, Cu₂O, CdS, Fe₂O₃, Fe₃O₄ vb.) bulunmaktadır. Bunlar arasında CuO düşük maliyeti, yüksek güneş soğurması ve düşük ısı yayımı nedeniyle fotokatalizör olarak uygulanabilen ve tercih edilen bir yarı iletkenidir (Ding vd. 2016).

Yarı iletkenlerin herhangi bir katkı maddesi kullanılmaksızın yalnız başına kullanımı, genellikle düşük katalitik performans, işlemiden sonra katalizör geri kazanılmasındaki zorluk veya sadece ultraviyole (UV) ışık bölgesinde etkinleşerek pratik uygulamalarını sınırlayan zorluklarla karşı karşıyadır. Son yıllarda, farklı yarı iletkenlerin kombinasyonuna dayanan nanokompozit malzemeler, tek tek yarı iletkenlerin mevcut eksikliklerinin üstesinden gelebildikleri ve sinerjik bir katalitik etki yaratabildikleri için fotokatalitik uygulamalarda çok fazla ilgi görmektedir (Le vd. 2021).

Çizelge 2.3'te farklı katalizörlerin farklı boya ile fotokatalitik aktivitelerinin sonuçları verilmiştir.

Wang vd. (2011), başarıyla sentezledikleri 0.05 g Bakır Ftalosiyenin /Fe₃O₄ kompozitini ortamda 9M, 1 mL H₂O₂ varlığında 10 ppm, 50 mL metilen mavisi ile fotokatalitik etkinliğini incelenmişlerdir. 200 W UV-kesme filtresi kullanarak 120 dk'de %78.7 giderime ulaşmışlardır.

Sorekine vd. (2022), solvotermal yöntemle sentezleyip 400°C'de kalsine ettikleri kübik yapıdaki Cu/Cu₂O/CuO ve tomurcuk şeklindeki CuO nanopartiküllerinin 703 W/m² görünür ışık altında metilen mavisi ile fotokatalitik aktivitelerini incelemişlerdir. 50 mg nanopartikül ile ortamda 1 ml H₂O₂ (%30) varlığında ve 10 ppm, 50 mL metilen mavisi çözeltisi için CuO ve Cu/Cu₂O/CuO nanokompoziti için 120 dk'de sırasıyla %61 ve %78 giderim elde etmişlerdir.

Ding vd. (2016), 500 W Xe lambası ile (UV-kesme filtresi, $\lambda > 420$ nm) sentezledikleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$ -RGO çekirdek-kabuk nanoyapısının 30 ppm, 50 mL metilen mavisi ile Fotokatalitik etkinliğini incelemişlerdir. 10 mg katalizör, 0.4 mL H_2O_2 (3%) varlığında farklı katalizörlerle gerçekleştirilen deneylerde $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$ -RGO40, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ -RGO40, Fe_3O_4 -RGO ve CuO -RGO yapıları için sırasıyla %12.4, %98.7, %61.7, %27.6 ve %45.7 giderimlerine ulaşmışlardır.

Priya vd. (2019), nar, elma, üzüm, portakal ve muz gibi meyve kabuğu atıklarından elde ettikleri özüt ile başlangıç maddesi olarak bakır sülfat (CuSO_4) ve demir sülfat (FeSO_4) kullanarak CuFe_2O_4 nanopartiküllerini sentezlemişlerdir. 500 mg katalizör, 40 ppm, 100 mL metilen mavisini UV ışığı altında fotokatalitik olarak incelemişler ve 120 dk'de %88 giderime ulaşmışlardır.

Din vd. (2020), *Allium sativum* özütü kullanarak CuO Nanopartikülleri sentezlemişlerdir. 10 ppm, 1.6 mL metilen mevisi çözeltisini 0.2 mg CuO Nanopartikülleri ile 50 dk'de %95 giderim sağlamışlardır.

Zhao vd. (2018), kimyasal indirgeme yöntemi ile manyetik $\text{Ag-Cu/Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ yapısını sentezlemişler ve malaşit yeşili ile Fotokatalitik deneyleri gerçekleştirmişlerdir. 300 W Xe lambası ile 20 ppm, 100 mL boya çözeltisini 20 mg katalizör ile 60 dk'de %98 giderim sağlamışlardır.

Dulta vd. (2022), yeşil sentezle *Bergenia ciliata*'nın köksap özünü kullanarak CuO nanopartikülleri sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizör ile 10 ppm, 10 mL MB ve MR boya çözeltilerini güneş ışığı altında 180 dk'de sırasıyla %92 ve %85 oranında indirgemişlerdir.

Tez çalışması kapsamında literatürde ilk kez manyetik azot katkılı indirgenmiş grafen oksit, bakır oksit ve polidopamin içeren nanokompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda

hazırlanan nanokompozitlerin görünür LED ışık altında metilen mavisi (MB) boyar maddesi ile fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir.



Çizelge 2.3 Literatür Taraması

Çalışma	Katalizör	$\frac{mg_{kat}}{V_{çözelti}}$ mg/mL	Boya	Boya Derişimi, mg/L	Katkı	Işık Gücü	Süre, dk	%Giderim
Wang vd. 2011	Bakır Ftalosiyanın /Fe ₃ O ₄		MB	10	1 mL H ₂ O ₂ 9M	200 W UV kesme filtresi	120	78.7 (8.1 katalizörsüz)
Rani vd. 2020	Fe ₃ O ₄ /PVP@Ti O ₂ @Cu	100/100	MB	20	-	Güneş ışığı	150	65
Nasseh vd. 2021	CuS/Fe ₃ O ₄ /GO	12/25	MB	10	-	500-W xenon kesme filtresi ≤ 420 nm	80	90.3
Enayat vd. 2018	Fe ₃ O ₄ /CaCO ₃ /C uWO ₄	20/100	MB	-	-	400 W Osram lambası UV kesme filtresi	180	99 (5 katalizörsüz)
Mohammadi -Aghdam vd. 2017	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂ /Cu	50/100	MB	10	-	400 W Mercury lambası (UV) e	90	86
Singh vd. 2018	Fe ₃ O ₄ -NrGO	20/20	MO+MB	5 (MB)	Cu (II) (1- 10 ppm 2 mL)	UV-Vis spektrofotofe tresi	-	64

Çizelge 2.3 Literatür Taraması (devam)

Çalışma	Katalizör	mg _{kat} / V _{çözelti} , mg/mL	Boya	Boya Derişimi, mg/L	Katkı	Işık Gücü	Süre, dk	%Giderim
Guo vd. 2011	Fe ₃ O ₄ @CuTNP c	50/100	RB+MB	10	-	150W Xenon (28 mW/ cm ²) kesme filtresi λ>400 nm	300	85 RB 91 MB (0 katalizörsüz)
Pakzad vd. 2019	CuO Ni@Fe ₃ O ₄	50/50 (10-60)	RB+MB	10 (10-50)	-	UV	60	MB için; CuO-96 Ni@Fe ₃ O ₄ N Ps-89 RB için; CuO-89 Ni@Fe ₃ O ₄ N Ps-81
Pakzad vd. 2022	Fe ₃ O ₄ @ lignosülfonat @dietilentetraa min@Cu kompleksi	50/50 (10-40)	MB	10 (10-40)	-	UV	90	97 (5 katalizörsüz)
Rashad vd. 2012	c-CuFe ₂ O ₄	100/-	MB	100	-	150 W, 254 nm UV Mercury lambası UV	60	95.9

Çizelge 2.3 Literatür Taraması (devam)

Çalışma	Katalizör	$\frac{\text{mg}_{\text{kat}}}{\text{V}_{\text{çözelti}}}$ mg/mL	Boya	Boya Derişimi, mg/L	Katkı	Işık Gücü	Süre, dk	%Giderim
Taufik vd. 2017a	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{CuO}$	-	MB	20	-	40 W UV veya 40 W Xe	120	84
Taufik vd. 2017b	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{CuO}$ /NGP	30/100	MB	300	-	UV	120	82
Priya vd. 2019	$\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$	500/100	MB	40 (10-120)	-	UV	120	88
Mukherjee vd. 2017	RGO/CuPc	15/60	RB	10^{-5} M	-	400 W Mercury lambası UV kesme filtresi	210	96.2
Jiang vd. 2012	CuS	30/40	MB	20	1.3 ml H_2O_2 (30%, w/w)	Doğal ışık	60	90
Habibi vd. 2012	Cu katkılı titanyum (CDT) film	-/25	MB	10	-	2 adet 8W 20 mW/cm ² UV	120	98

Çizelge 2.3 Literatür Taraması (devam)

Çalışma	Katalizör	$\frac{mg_{kat}}{V_{\text{çözelti}}}$ mg/mL	Boya	Boya Derişimi, mg/L	Katkı	Işık Gücü	Süre, dk	%Giderim
Sorekine vd. 2022	Cu/Cu ₂ O/CuO	50/50	MB	10	1 ml of 30% H ₂ O ₂	Halogen lambası 8.2*10 ⁴ lux (0.0079*lux= w/m ²) Görünür ışık	120	CuO 61% Cu/Cu ₂ O/Cu O 78%
Sanjini vd. 2017	CuO	25/-	MB+RB	10	-	UV(254 nm)	sentezlen miş- kalsine edilmiş MB; CuCl ₂ : 150-75 CuNO ₃ : 180-120 CuSO ₄ : 210-135	100

Çizelge 2.3 Literatür Taraması (devam)

Çalışma	Katalizör	$\frac{mg_{kat}}{V_{\text{çözelti}}}$ mg/mL	Boya	Boya Derişimi, mg/L	Katkı	Işık Gücü	Süre, dk	%Giderim
Sanjini vd. 2017	CuO	25/-	MB+RB	10	-	UV(254 nm)	RB; CuCl ₂ : 180-120 CuNO ₃ : 240-180 CuSO ₄ : 270-210	100
Jiang vd. 2018	Cu yüklü aktif karbon	30/200	MB	75	-	Hg lambası (PLS- LAM250) 250 W UV	140	96
Mai vd. 2020	Cu ₂ O	20/80	MB	10	-	Görünür ışık 250W	98	40
Batista vd. 2008	CuO/SiO ₂	30/100	MB	100	1 mL H ₂ O ₂ 30%	UV (λ max=275 nm)	120	90
Din vd. 2020	CuO	0.2/1.6	MB	10	-	UVD-3500 UV-görünür bölge sepektrofoto metresi	50	95

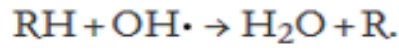
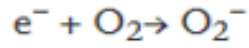
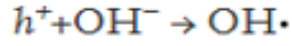
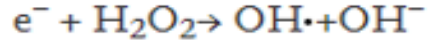
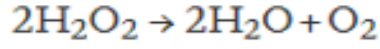
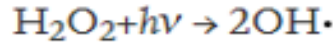
Çizelge 2.3 Literatür Taraması (devam)

Çalışma	Katalizör	$\frac{mg_{kat}}{V_{\text{çözelti}}}$ mg/mL	Boya	Boya Derişimi, mg/L	Katkı	Işık Gücü	Süre, dk	%Giderim
Dhas vd. 2021	CuO	-/500	RB	200	-	Tungsten halogen lamba 300 W Görünür ışık	360	pH 4, 6, 8 ve 10 için; sırasıyla %42, %44, %88 ve %78
Zhao vd. 2018	Ag– Cu/Fe ₃ O ₄ /rGO	20/100	MG	20	-	Xenon lambası Güneş ışığı 300 W	60	98
Dulta vd. 2022	CuO	20 ppm/10	MB ve MR	10	-	Güneş ışığı	180	MB; 92, MR;85
Ding vd. 2016	rGO- Fe ₃ O ₄ @CuO	10/50	MB	30	0.4 mL H ₂ O ₂ (3%)	Görünür ışık 500 W Xe lambası UV kesme filtresi ($\lambda > 420$ nm)	150	CuO:0 Fe ₃ O ₄ :0 Fe ₃ O ₄ @CuO : 12.4 rGO- Fe ₃ O ₄ @CuO :61.7

2.6.1 Fotokatalizde hidrojen peroksit etkisi

Hidrojen peroksit (H_2O_2), organik maddeleri oksitlemek ve ayrıştırmak için genellikle "yeşil" bir oksitleyici olarak kullanılır. Hidrojen peroksit, ışık varlığında suda organik maddeleri oksitleyebilen ve bozabilen oldukça reaktif hidroksil radikali ($OH^\cdot$) üretmektedir. H_2O_2 'nin fotolizinin reaksiyon şeması Şekil 2.12'deki gibi mümkündür. Reaksiyon şemasından, organik molekülleri indirgemesi için kullanılan H_2O_2 'nin fotolizinden hidroksil radikallerinin üretildiği görülmektedir. Ayrıca H_2O_2 fotokataliz sırasında elektron tutucu olarak da görev alabilir. H_2O_2 'nin elektron yakalama reaksiyonundan üretilen hidroksit iyonu da deliklerle (h^+) reaksiyona girerek fotokatalizörün moleküler yörüngesindeki elektronların ve deliklerin rekombinasyonunu en aza indirebilir. Reaksiyon sırasında oluşan süperoksit iyonu ($O_2^{\cdot-}$) organik molekülü oksitlemek için de kullanılabilir ancak hidroksil radikali kadar güçlü bir oksidan değildir (Saha vd. 2018).

Solvotermal yöntemle sentezlenen Cu/Cu₂O/CuO nanopartiküllerinin görünür ışık altında metilen mavisinin indirgenmesinde H_2O_2 varlığında fotokatalitik etkinliği, 50 ml 10 ppm boya çözeltisine 50 mg katalizör ve 1 ml %30 H_2O_2 eklenerek incelenmiştir (Sorekine vd. 2022) . H_2O_2 yokluğunda katalizör ile 120'da %46 indirgenme gözlemlenirken, H_2O_2 ilavesi ile bu oran %78'e ulaşmıştır. Öncelikle katalizör H_2O_2 'yi yüzeyine absorblamış, ardından H_2O_2 'nin katalitik ayrışmasıyla $OH^\cdot$ veya $O_2^{\cdot-}$ serbest radikalleri üretilmiştir. Fakat $OH^\cdot$ radikalleri, organik boyaların etkili bozunmasından sorumlu olan baskın oksidasyon ajanıdır.



Şekil 2.12 H₂O₂'nin fotolizinin reaksiyon şeması (RH:Organik molekül) (Saha vd. 2018)

Çizelge 2.3'te farklı katalizörlerin farklı boyalarla fotokatalitik aktivitelerinin sonuçlarına bakıldığında H₂O₂ varlığında gerçekleştirilen deneylerde yüksek miktarda ve konsantrasyonda H₂O₂ kullanıldığı gözlemlenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneylerde literatürdeki çalışmalara göre oldukça az miktarda H₂O₂ kullanılmasına rağmen oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Sentezlenen kompozitin literatürde ilk kez sentezlenmesi ve düşük oranda H₂O₂ kullanımı ile bu tez çalışması özgün bir değere sahiptir.

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

rGO ve NrGO temelli nanokompozitlerin başlangıç maddesi olarak kullanılan grafit oksit Grafen Kimya Sanayi Şti.'den, grafen oksit sentezinde pH ayarlamada kullanılan amonyak (NH_3) (% 28-30, w/w) Merck (Almanya) firmasından, rGO- Fe_3O_4 nanokompozitinin sentezinde demir nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), CuO nanotaniciklerinin sentezinde kullanılan bakır sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve pH ayarlama ve indirgeyici ajan olarak kullanılan sodyum hidroksit (NaOH), indirgeyici ve azot kaynağı olarak kullanılan üre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), stabilizör olarak kullanılan sodyum asetat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$), çözücü ve indirgeyici ajan olarak kullanılan etilen glikol, polidopamin (PDA) ile kaplamada temel bileşen olan dopamin hidroklorür ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$) ve metilen mavisi Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından tedarik edilmiştir. Saflaştırmada kullanılan etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından, deiyonize su (DI) (direnc 18.2 M Ω -cm) Young Lin aquaMAX-ultra cihazından (Güney Kore) ve sentezlenen nanoyapıların bant özelliklerini belirlemek amacıyla Gamry marka Reference 3000 model potentiostat-galvanostat kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

Tez çalışması kapsamında, indirgenmiş grafen oksit (rGO), azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO), demir oksit (Fe_3O_4), bakır oksit (CuO), polidopamin (PDA) içeren nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilerek sentezlenen katalizörlerin fotokatalitik etkinliklerinin belirlenmesinden oluşmaktadır.

3.2.1 rGO- Fe_3O_4 nanokompozitinin sentezi

rGO- Fe_3O_4 nanokompoziti grafen oksit (GO) ve demir nitrat nonahidratın ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) solvotermal (etilen glikol) yöntem ile tek basamakta sentezlenmiştir. Grafit oksit (50 mg) etilen glikolde 1 saat sonikasyon ile dağıtılmıştır. Ardından, farklı

oranlarda $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (100-400 mg) tuzu eklenerek 15 dk sonikasyona devam edilmiş ve sodyum asetat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) (0.75 M) eklenerek 90 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Tepkime, elde edilen homojen karışımın teflon astarlı paslanmaz çelik otoklava (Şekil 3.1) alınması ile 8 saat boyunca 200 °C’de gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonunda otoklav soğutulurak, rGO- Fe_3O_4 nanokompoziti magnet yardımıyla, su ve etanol ile safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra 60 °C’de vakumda kurutulmuştur (Çıplak 2020).

Bu kapsamda Fe_3O_4 nanopartikülleri grafen oksit kullanılmadan ve NrGO- Fe_3O_4 nanokompoziti de grafen oksit yerine sentezlenen NrGO kullanılarak aynı yöntemle hazırlanmıştır.



Şekil 3.1 Teflon astarlı paslanmaz çelik otoklav

3.2.2 rGO- Fe_3O_4 -CuO nanokompozitinin sentezi

CuO nanopartiküllerinin sentezi birlikte çöktürme yöntemi ile atmosfer ortamında deiyonize su ve başlangıç maddesi bakır sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak

yapılmıştır. Homojen bir karışımın elde edilmesinin ardından NaOH (3M) ile pH 10-11 ayarlanıp 95 °C sıcaklıkta yağ banyosu içerisinde, geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile 2 saat süreyle azot ortamında karıştırılarak tepkime gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonunda elde edilen ürün oda sıcaklığına soğutulularak, deiyonize su ile yıkanarak 60 °C'de vakumda kurutulmuştur. Ardından 450 °C'de kalsine edilmiştir (Phiwdang vd. 2013, Luna vd. 2015, Vinothkumar vd. 2019, Muthuvel vd. 2020).

rGO-Fe₃O₄-CuO nanokompoziti sentezlenen rGO-Fe₃O₄ yapısı üzerinde atmosfer koşullarında indirgeyici ajan olarak sodyum hidroksit (NaOH) kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen rGO-Fe₃O₄ nanokompoziti (50 mg) deiyonize su içerisinde 30 dk sonikasyon ile dağıtılmıştır. Farklı oranlarda bakır sülfat pentahidrat (CuSO₄.5H₂O) (25-100 mg) çözeltisi hazırlanarak 15 dk sonikasyona devam edilmiştir. Homojen bir karışımın elde edilmesinin ardından NaOH (3M) ile pH 10-11 ayarlanıp 95 °C sıcaklıkta yağ banyosu içerisinde, geri soğutucu altında mekanik karıştırıcı ile 2 saat süreyle azot ortamında karıştırılarak tepkime gerçekleştirilmiştir. Su ve etanol ile safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra 60 °C'de vakumda kurutulmuştur. Ardından 450 °C'de kalsine edilmiştir (Muthuvel vd. 2020, Uma vd. 2021).

Bu kapsamda NrGO-Fe₃O₄-CuO nanokompoziti de sentezlenen rGO-Fe₃O₄-CuO nanokompoziti ile aynı yöntem kullanılarak hazırlanmıştır.

3.2.3 Azot katkı indirgenmiş grafen oksit sentezi

NrGO, hidrotermal yöntemle azot kaynağı ve indirgeyici olarak üre (CH₄N₂O) kullanımı ile hidrotermal koşulda aynı anda indirgenme ve azot ile katkılama yoluyla sentezlenmiştir. Grafit oksit (GO) deiyonize su içerisinde 1 saat boyunca amonyak (NH₃) ile pH ayarlaması yapılarak grafen oksit elde edilmiştir. Ardından grafen oksitin 200 kat oranında üre eklenmiş ve sonikasyona devam edilmiştir. Tepkime, elde edilen homojen karışımın teflon astarlı paslanmaz çelik otoklava alınması ile 12 saat boyunca 180 °C'de gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonunda otoklav soğutulularak, deiyonize su ile

safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra 60 °C'de vakumda kurutulmuştur (Çıplak 2020, Altınışik vd. 2022).

3.2.4 NrGO-Fe₃O₄ nanokompozitinin sentezi

Sentezlenen NrGO yüzeyinde, solvotermal ortamda Fe₃O₄ nanotanecekleri iki basamakta hidrotermal ve solvotermal yöntemler ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle hidrotermal yöntem ile sentezlenen NrGO (50 mg) etilen glikol içerisinde 1 saat sonikasyonda dağıtılmıştır. Elde edilen karışıma demir nitrat nonahidrat (Fe(NO₃)₃.9H₂O) ve sodyum asetat (C₂H₃NaO₂) (0.75 M) eklenerek 80 dk sonikasyona devam edilmiştir. Homojen karışım teflon astarlı paslanmaz çelik otoklavda 8 saat 200°C sıcaklıkta tutulmuştur. Tepkime, elde edilen homojen karışımın teflon astarlı paslanmaz çelik otoklava alınması ile 8 saat boyunca 200 °C'de gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonunda otoklav soğutulularak, NrGO-Fe₃O₄ nanokompoziti magnet yardımıyla, su ve etanol ile safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra 60 °C'de vakumda kurutulmuştur.

3.2.5 NrGO-Fe₃O₄-PDA-CuO nanokompozitinin sentezi

Hidrotermal ve solvotermal yöntem ile iki aşamada sentezlenen, saflaştırılıp kurutulan NrGO-Fe₃O₄ (50mg) 1M Tris-HCl (pH:8.5) içerisinde sonikasyonda dağıtılmıştır. Ardından polidopamin (PDA) kaplama için başlangıç maddesi olan dopamin hidroklorür (C₈H₁₁NO₂) eklenerek 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Kaplama işlemi ardından deiyonize su ile yıkanarak 60 °C'de vakumda kurutulmuştur. NrGO-Fe₃O₄-PDA (50 mg) yüzeyinde CuO nanopartiküllerinin sentezi için bakır sülfat pentahidrat (CuSO₄.5H₂O) çözeltisi hazırlanarak 15 dk sonikasyonda partiküller dağıtılmış, homojen bir karışımın elde edilmesinin ardından NaOH (3M) ile pH 10-11 ayarlanıp 95 °C sıcaklıkta yağ banyosu içerisinde, geri soğutucu altında mekanik karıştırıcı ile 2 saat süreyle azot ortamında karıştırılarak kimyasal indirgenme tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonunda oda sıcaklığına soğutulularak, su ve etanol ile safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra 60 °C'de vakumda kurutulmuştur. Ardından 450 °C'de kalsine edilmiştir.

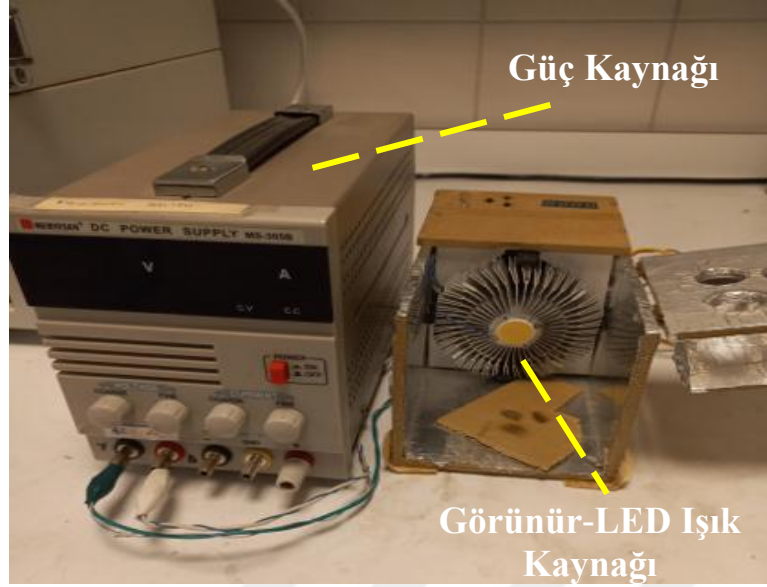
3.3 Karakterizasyon

Tez kapsamında sentezlenen nanokompozitler XRD (X-Işını Kırınımı), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu), UV-görünür bölge spektrofotometresi (UV-VIS Spektrofotometresi), FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi), XPS (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi) ve elementel analiz karakterizasyon yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

Sentezlenen nanoyapıların UV-görünür bölge analizi (SHIMADZU UV 1601) 200-1100 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen nanotaneceklerin ve nanokompozitlerin yapılarındaki fonksiyonel gruplar Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizi (SHIMADZU FTIR-8400 S) ile 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında incelenmiştir.

3.4 Nanokompozitlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin Belirlenmesi

Sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik performansı ev yapımı bir test kabini ile (Şekil 3.2) belirlenmiştir. Fotokatalitik bozunmadan önce oda sıcaklığında boya çözeltisi ve katalizör adsorpsiyon-desorpsiyon dengesini sağlamak için karanlıkta karıştırılmıştır. Karışımın görünür ışık ile etkileştirilmesinden sonra, belirli zaman aralıklarında örnekler alınıp santrifüjlenerek ve boya moleküllerinin derişimi ultraviyole-görünür (UV-Vis) bölge spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerdeki bileşen türü ve içeriğinin fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.



Şekil 3.2 Fotokatalitik deneylerin gerçekleştirildiği ev yapımı bir test kabini

Metilen mavisi fotokatalitik bozunma kinetiği birinci derecede kinetik reaksiyon modeli (Pseudo-first-order kinetic reaction model) olarak ele alınabilir ve indirgemenin kinetik denklemini Eşitlik 3.1'deki gibi yazılarak tepkimenin hız sabiti (k) belirlenebilir. Ardından $\ln(C_t/C_0)$ -süre grafiği çizilir ve eğim hız sabitini verir (Rafique vd. 2020 ,Sorekine vd. 2022).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \dots \dots \dots (3.1)$$

C_t : t anındaki MB derişimi (665 nm)

C_0 : başlangıçtaki MB derişimi (665 nm)

k: hız sabiti (dk^{-1})

t: süre (dk)

Bozunma verimliliği ise Eşitlik 3.2'deki şekilde hesaplanmaktadır (Karuppannan vd. 2021, Hitkari vd. 2022).

$$\eta (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \dots \dots \dots (3.2)$$

3.5 Nanokompozitlerin Bant Özelliklerinin Belirlenmesi

UV-görünür bölge absorpsiyonu ile yarı iletken katalizörün elektronik yapısı ve enerji bantlarının ilişkisi olduğu bilinmektedir. Örneklerin bant aralığı enerjileri UV-vis spektroskopisi kullanılarak Tauc grafikleri ile elde edilmiştir ve bu ilişki Eşitlik 3.3'te ifade edilmiştir. Buna göre $h\nu$ (eV)'e karşı $(\alpha h\nu)^{1/n}$ grafiği çizilir ve y eksenin sıfır olduğu değerden x eksenindeki değer okunur ve bu değer bant aralığı değerini vermektedir (Baishya vd. 2018).

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots (3.3)$$

α : absorpsiyon katsayısı

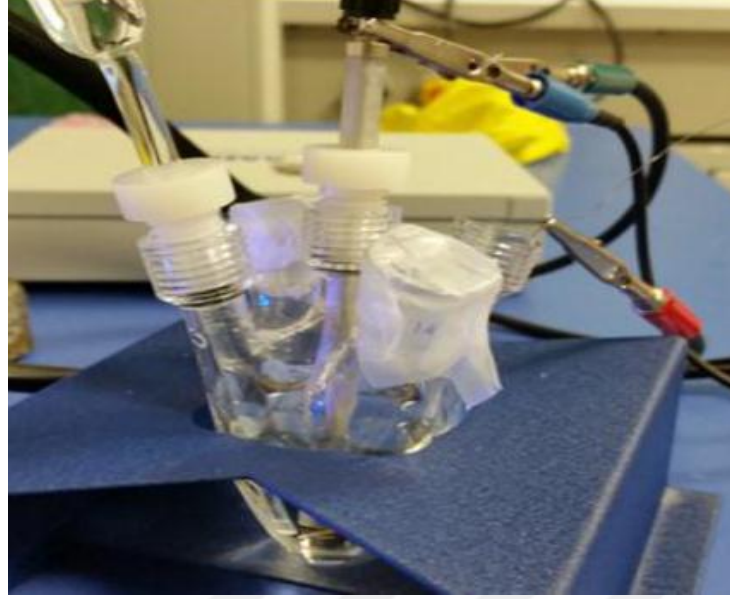
$h\nu$: gelen fotonun enerjisi

n , malzemenin izin verilen veya yasaklanan geçişlere sahip olup olmadığını belirlemeye yardımcı olan bir tam sayıdır ve A bir sabittir.

Doğrudan bant aralığı geçişi için ' n ' tamsayı değeri 1/2 iken, dolaylı bant aralığı enerji geçişi için 2'dir.

E_g : bant aralığı enerjisi

Nanokompozitlerin değerlik ve iletim bandı değerlerinin belirlenmesi amacıyla ise Gamry marka Reference 3000 model potentiostat-galvanostat kullanılarak üçlü elektrot sisteminde (Karşıt elektrot: platin tel, referans elektrot: Ag/AgCl, çalışma elektrodu: camısı karbon elektrodu, 0.1 M Na₂SO₄ elektrolit çözeltisi) Mott-Schottky analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3). Kullanılan denklem Eşitlik 3.4'te verilmiştir



Şekil 3.3 Üçlü elektrot hücresi

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_A} \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \dots \dots \dots (3.4)$$

ϵ : malzemenin dielektrik katsayısı

ϵ_0 : boşluğun geçirgenliği: $8.854 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$

e : elektron yükü $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

E : uygulanan voltaj (V)

E_{fb} : flat bant potansiyeli (V)

k_B : Boltzmann sabiti $8.16 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$

T : mutlak sıcaklık (K)

N_A : alıcı konsantrasyonu (cm^{-3})

Gamry marka Reference 3000 model potentiostat-galvanostattan alınan V vs Ag/AgCl 'ye karşı $1/C^2$ grafiğinden $1/C^2$ değerinin sıfır olduğu noktadan E değeri okunur ve E_{fb} hesaplanır. Referans elektrot Ag/AgCl olduğu için bu değer V vs NHE elektrodu cinsinden yazılmalıdır. Hesaplanan değer 0.197 fazlası bu değeri vermektedir. n-type yarıiletkenler için; E_{fb} değerinin 0.1 eksiği E_{CB} değerinin verirken, p-type yarıiletkenler için; E_{fb} değerinin 0.3 fazlası E_{VB} vermektedir. Tauc grafiği ile

bulunan bant aralığı enerjisi (E_g) ile E_{CB} ve E_{VB} değerleri hesaplanabilir. Ayrıca sentezlenen maddenin değerlik ve iletim bandının metilen mavisinin redoks potansiyellerine göre konumları indirgenmenin gerçekleşmesinin bir göstergesidir. Buna göre sentezlenen malzemelerin iletim bandı değerinin, metilen mavisinin indirgenme potansiyelinden (O_2/O_2^-) (-0.33 V vs. NHE; pH=7) daha negatif ve/veya değerlik bandının, metilen mavisinin oksitlenme potansiyelinden ($OH^-/\cdot OH$) ($+1.9$ V vs. NHE; pH=7) daha pozitif ve aynı zamanda değerlik bandındaki deliklerin H_2O oksitlemesi ile oluşan $\cdot OH$ radikallerinin ($\cdot OH/H_2O$) redoks potansiyeli değerinden ($+2.73$ V vs. NHE; pH=7) daha pozitif olması gerekmektedir. Böylece süperoksit ve hidroksil radikallerinin oluştuğu ve boyanın gideriminde rol aldığı söylenebilir.

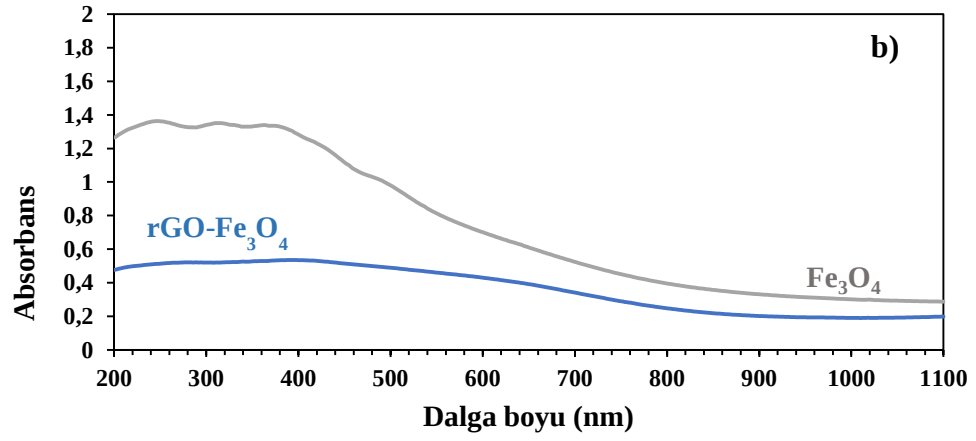
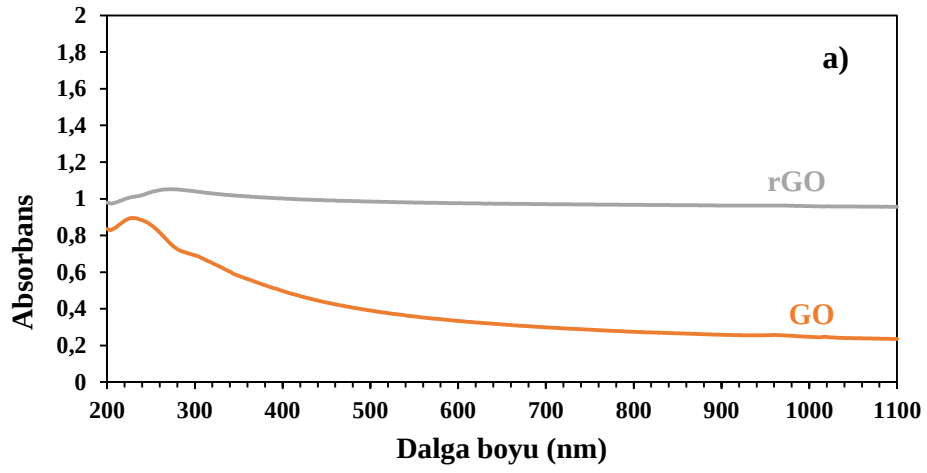
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 rGO-Fe₃O₄ Nanokompozitinin Sentezi

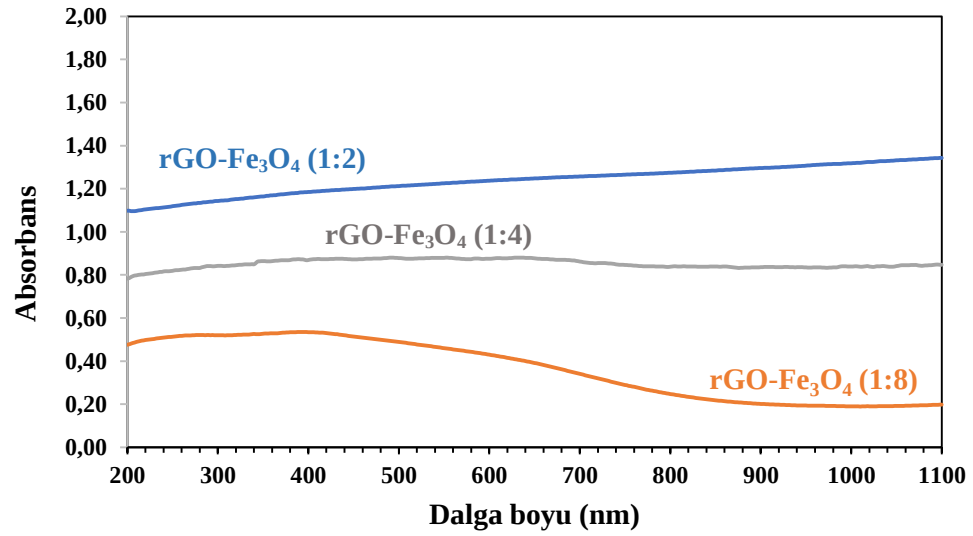
rGO-Fe₃O₄ yapısının sentezinde farklı GO (grafen oksit)/Fe tuzu oranlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve farklı oranlarda Fe₃O₄ nanopartikülleri içeren nanokompozitler elde edilmiştir. Bu amaçla rGO-Fe₃O₄ nanokompoziti solvotermal yöntem ile sentezlenen Fe₃O₄ nanotanecikleri, indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve tek basamakta elde edilen rGO-Fe₃O₄ nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumları Şekil 4.1’de verilmiştir.

Fe₃O₄ nanotaneciklerinin spekturumuna bakıldığında 330-450 nm bölgesinde geniş bir absorpsiyon bandı göstermektedir (Radoń vd. 2017). Grafen oksitin spektrumunda 230 nm’de bulunan aromatik C-C bağlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan ve 300 nm civarında bulunan omuz şeklinde C=O bağlarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri nedeniyle oluşan iki pik bulunmaktadır. Grafen oksidin solvotermal yöntemle indirgenmesi ile sentezlenen rGO için omuz şeklindeki pikin kaybolduğu ve 270 nm’de aromatik C-C bağlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait karakteristik pikine ait omuz şeklinde bir pik oluşturduğu gözlemlenmiş ve 230 nm dalga boyundaki pikin 270 nm civarına kaydığı gözlemlenmiştir. rGO-Fe₃O₄ nanokompozitine UV-görünür bölge spektrumunda rGO’e ait 270 nm’deki karakteristik pik kaybolmuştur ancak Fe₃O₄ yapısına ait band mevcuttur.

Şekil 4.2’de farklı rGO:Fe₃O₄ oranlarında (mg GO:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzu 1:2-1:8) hazırlanmış olan rGO-Fe₃O₄ nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. Fe tuzu oranı arttıkça Fe₃O₄ yapısına ait band belirgin hale gelmiştir. Her üç örnekte de rGO yapısına ait 270 nm’deki karakteristik pik kaybolmuştur. Bu durum grafen yüzeyinin neredeyse tamamen Fe₃O₄ nanotanecikleri tarafından kaplanmış olabileceğini göstermektedir.

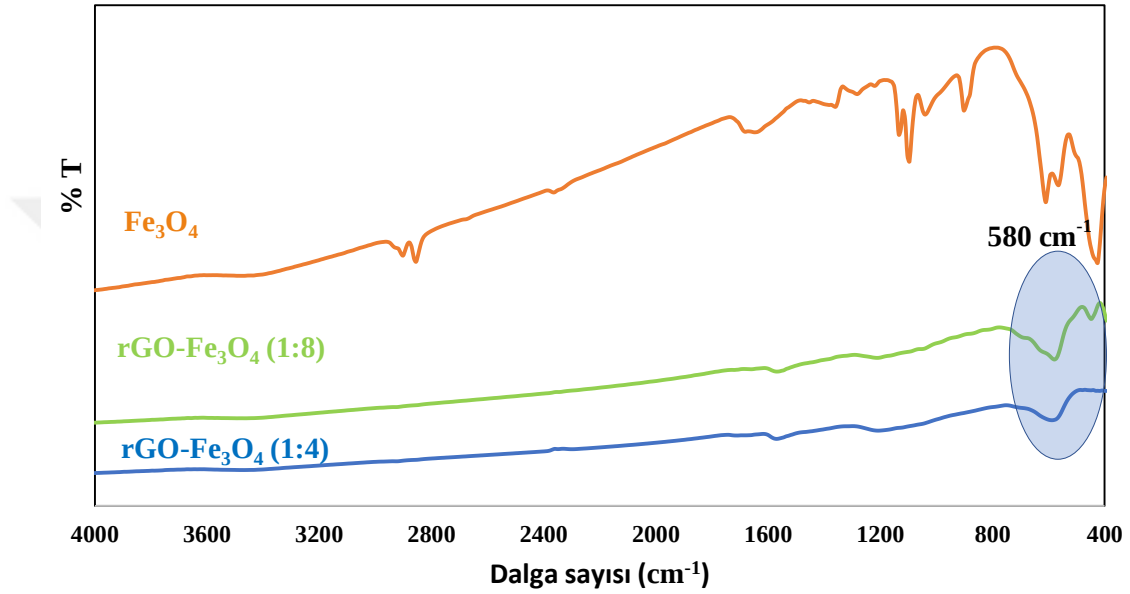


Şekil 4.1 a) GO ve rGO, b) Fe_3O_4 nanopartiküllerinin ve rGO- Fe_3O_4 (1:8) nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumları



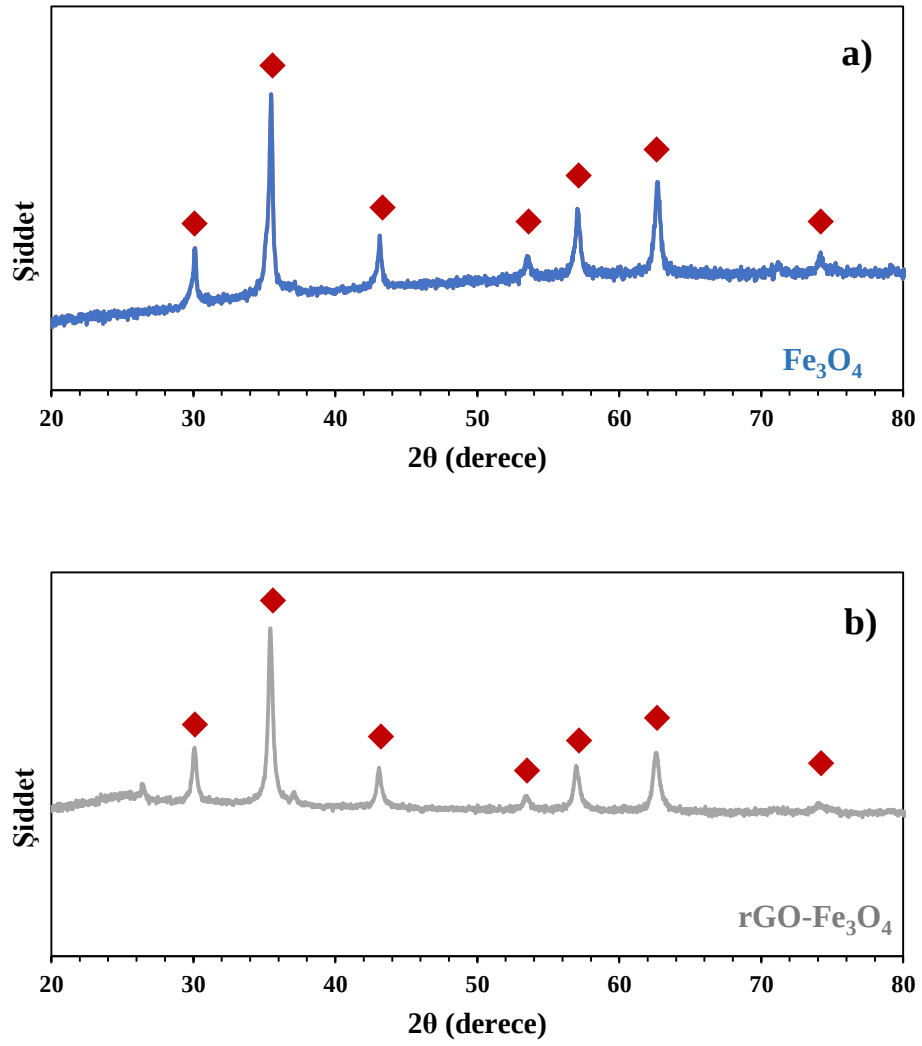
Şekil 4.2 Farklı rGO: Fe_3O_4 oranlarında (1:2-1:8) (mg GO: mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 1:2-1:8) hazırlanmış olan nanokompozitlerin UV-görünür bölge spektrumları

Şekil 4.3'te ise Fe_3O_4 nanotaneçiklerinin, $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) (mg GO:mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzu 1:4) ve $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4$ (1:8) (mg GO:mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzu 1:8) nanokompozitlerinin FTIR spektrumları verilmiştir. $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4$ nanokompozitlerinin Fe_3O_4 nanotaneçiklerine ait 580 cm^{-1} 'deki karakteristik Fe-O bağı piki bulunduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.3 Fe_3O_4 nanopartiküllerinin, $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4$ (1:8) ve $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4$ (1:4) nanokompozitlerinin FTIR spektrumu

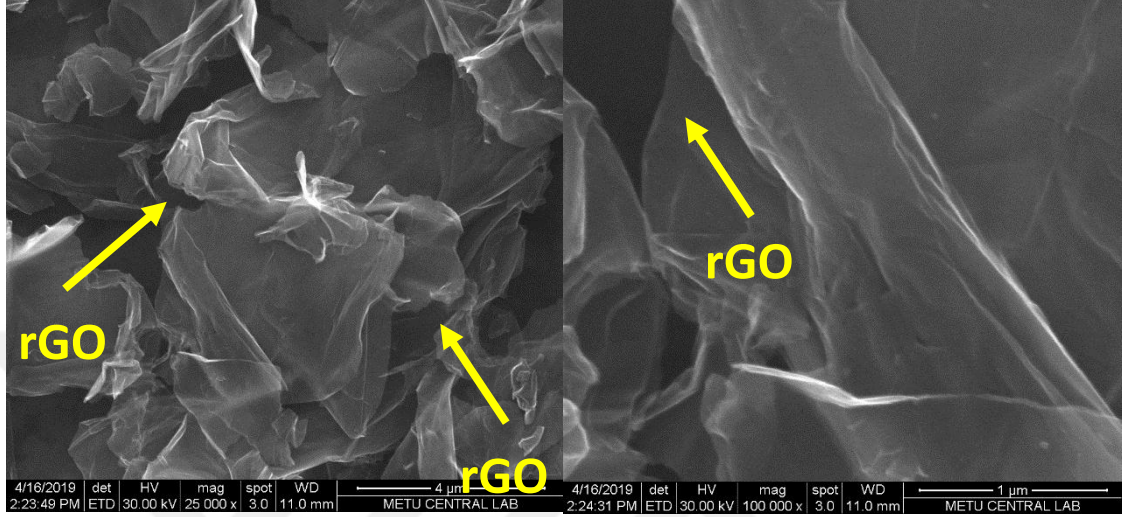
Şekil 4.4'te Fe_3O_4 ve $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4$ örneklerinin örneklerinin XRD kırınım desenleri verilmiştir. Nanokompozitlerin XRD kırınım desenlerinde sırasıyla 30.34° , 35.38° , 43.36° , 53.84° , 57.16° , 62.73° ve 74.37° 'de bulunan pikler Fe_3O_4 nanotaneçiklerinin (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (622) kristal düzlemlerini ifade etmektedir. $\text{rGO-Fe}_3\text{O}_4$ örneğinin XRD kırınım deseninde ise Fe_3O_4 'e ait pikler gözlemlenmiştir. Bu durumda yüzeyde taneçiklerin olduğu söylenebilir (Çıplak 2020).



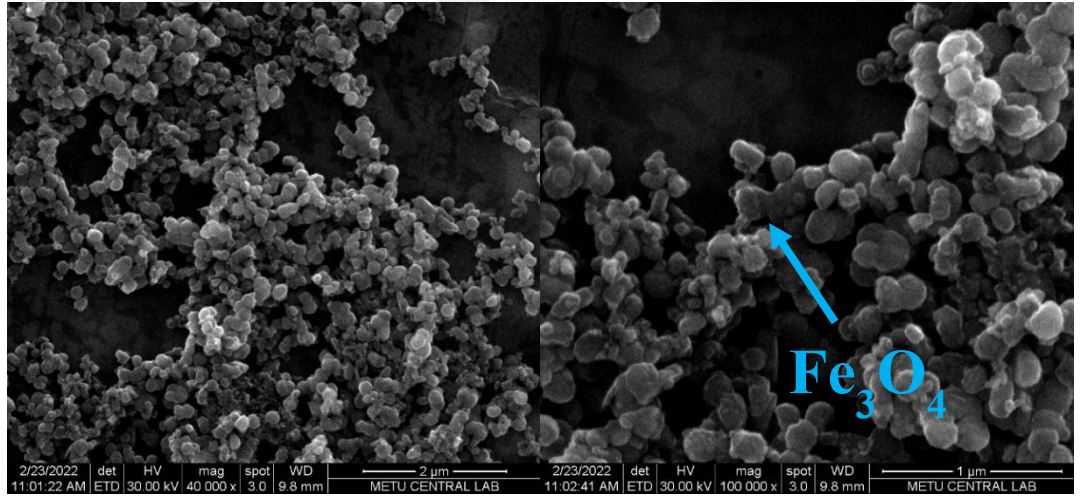
Şekil 4.4 a) Fe₃O₄ ve b) rGO- Fe₃O₄ örneklerinin XRD kırınım desenleri

Şekil 4.5 , Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de sırasıyla rGO, Fe₃O₄ ve rGO-Fe₃O₄ örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. rGO’ya ait SEM görüntülerinde indirgenmiş grafen oksit tabakalarının kıvrımları ve kenar kısımları açıkça görülmektedir (Şekil 4.5). Şekil 4.6’te etilen glikol ortamında solvotermal yöntemle sentezlenmiş olan Fe₃O₄ nanotaneceklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Sentezlenen Fe₃O₄ nanotaneceklerinin 200-400 nm tanecik boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir. Solvotermal yöntemle tek basamakta sentezlenen rGO-Fe₃O₄ örneğinin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.7) indirgenmiş grafen oksit tabakalarının kıvrımları ve grafen tabakası üzerinde Fe₃O₄ nanotanecekleri görülmektedir. rGO yüzeyinde Fe₃O₄ nanotaneceklerinin boyutlarının

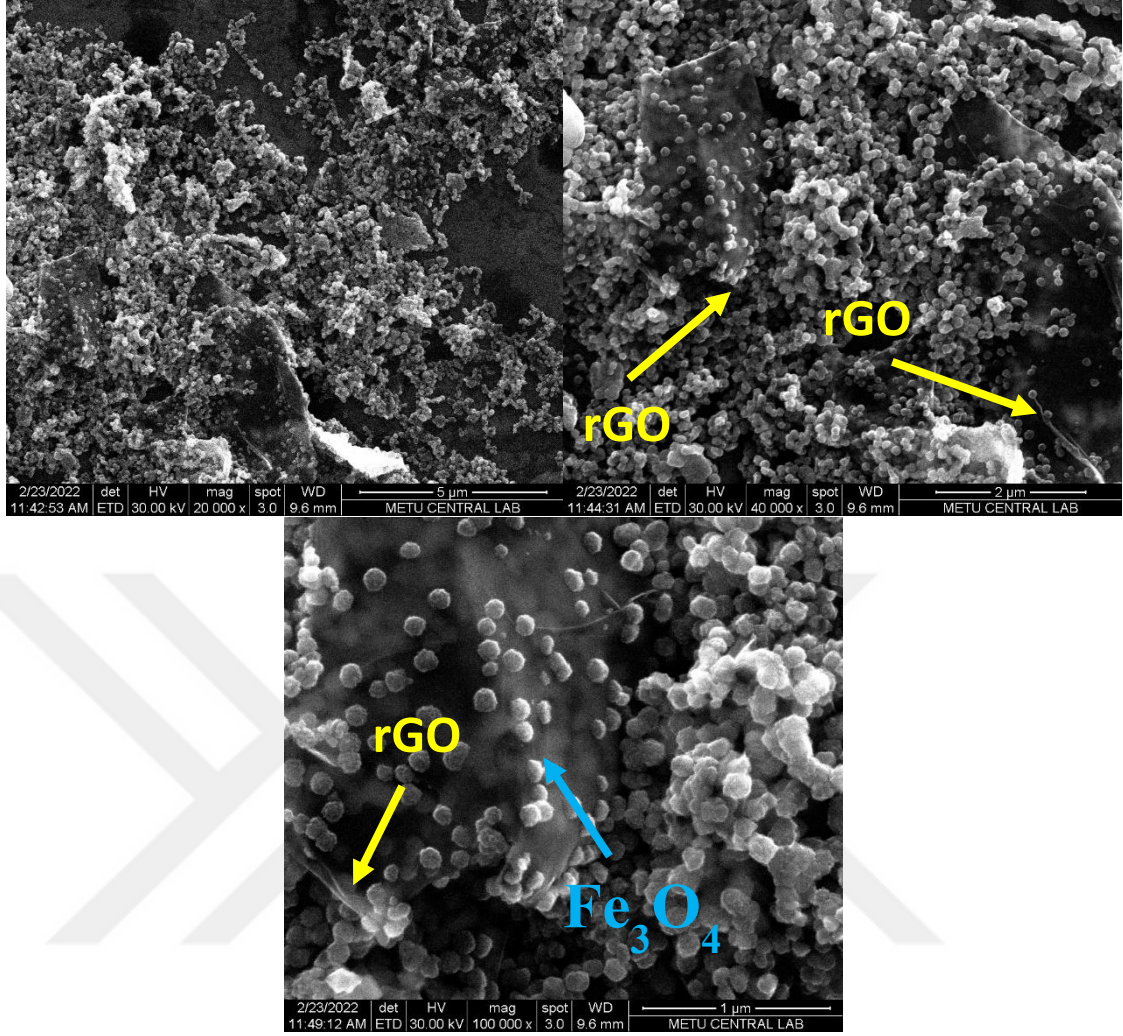
daha küçük olduğu gör÷lmektedir. rGO'nun oksijenli fonksiyonel gruplar içermesi ve geniş yüzey alanına sahip olması Fe iyonları ile etkileşimini artırması nedeniyle taneciklerin boyutlarının küçülmesine neden olmuştur.



Şekil 4.5 Solvotermal yöntemle sentezlenen rGO yapısının SEM görüntüsü



Şekil 4.6 Solvotermal yöntemle sentezlenen Fe₃O₄ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü



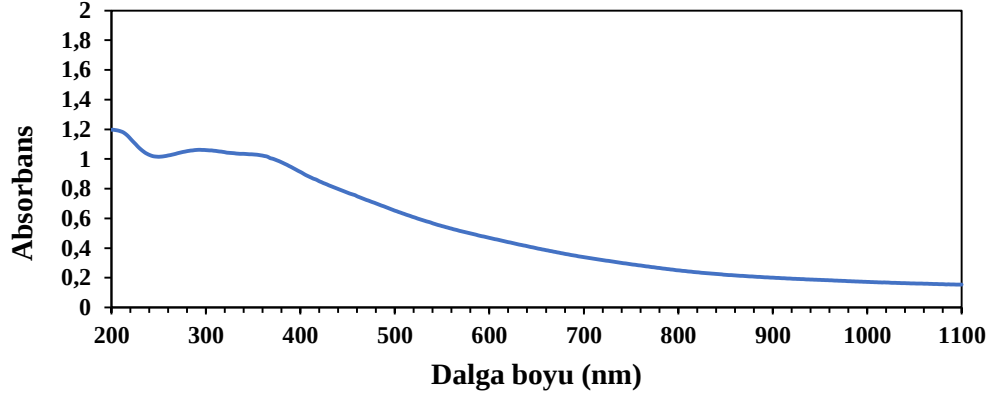
Şekil 4.7 Solvotermal yöntemle tek basamakta sentezlenen rGO-Fe₃O₄ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü

4.2 rGO-Fe₃O₄-CuO Nanokompozitinin Sentezi

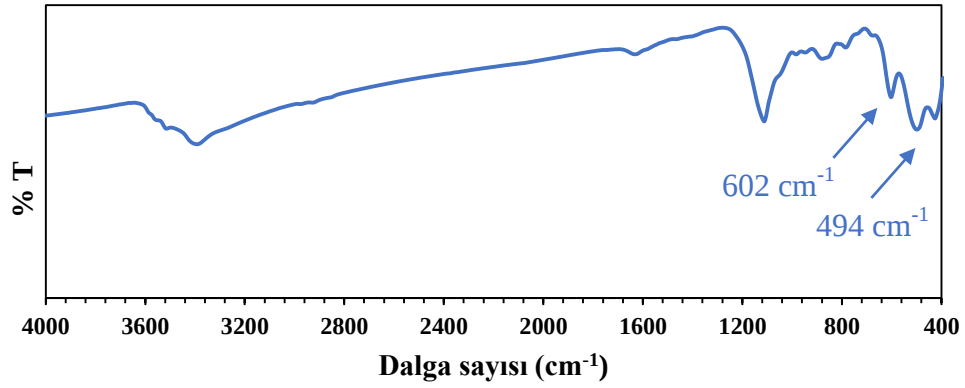
Birlikte çöktürme yöntemi ile atmosfer ortamında sentezlenen CuO nanopartiküllerinin UV-görünür bölge spektrumları Şekil 4.8’de verilmiştir. Literatür ile uyumlu olarak CuO nanotaneciklerinin spektrumunda 300-350 nm’de merkezlenen geniş bir tepe noktası ile CuO nanotaneciklerinin karakteristik absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir (Zhao vd. 2011).

Metal oksit nanotaneciklerinin FTIR spektrumunda metal-oksijen bağları 400-1000 nm arasında gözlemlenmektedir (Vinothkumar vd. 2019). Şekil 4.9’da CuO

nanotaneceklerine ait FTIR spektrumuna bakıldığında ise 494 cm^{-1} ve 602 cm^{-1} 'de Cu-O bağına ait iki pik gözlemlenmiştir.

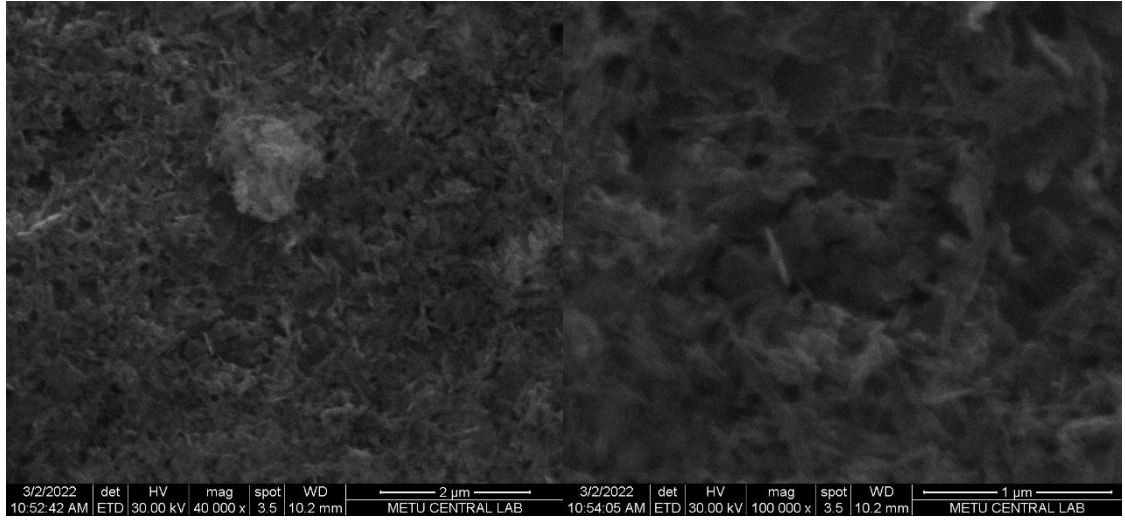


Şekil 4.8 CuO nanopartiküllerinin UV-görünür bölge spektrumu

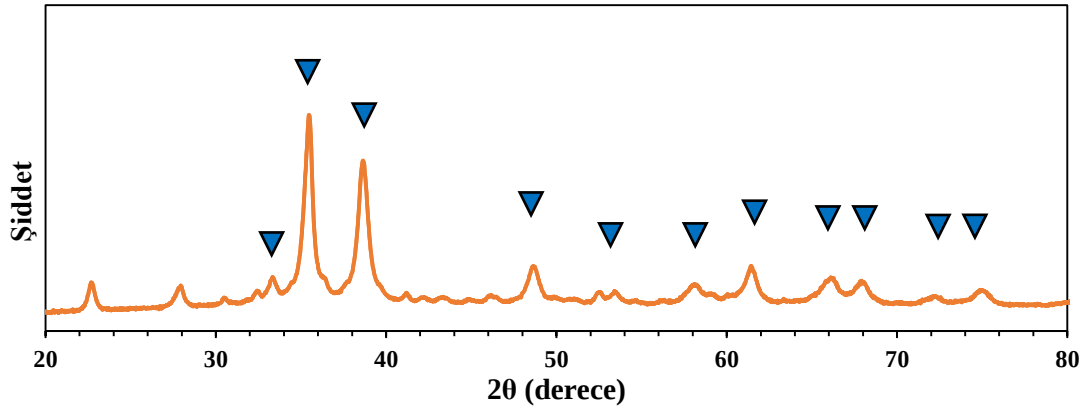


Şekil 4.9 CuO nanopartiküllerinin FTIR spektrumu

Atmosferik ortamda sentezlenen CuO nanopartiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Görüntülerden de görüleceği üzere çubuk ve iğnemsı yapıdaki CuO nanotanecekleri bir araya gelerek çiçek görüntüsü elde edilmiştir ve herhangi bir yüzeyde sentezlenmediği ve stabilizör kullanılmadığı için aglomerayona uğramıştır. Şekil 4.11'de ise CuO taneciklerine ait XRD kırınım deseni görülmektedir. Şekil'de görüldüğü üzere $2\theta=32.9^\circ$, 35.9° , 39.2° , 49.2° , 53.7° , 58.5° , 61.9° , 66.5° , 68.6° , 72.71° ve 75.3° 'de bulunan pikler CuO nanopartiküllerinin XRD kırınım desenini oluşturmaktadır. Bu karakteristik pikler, monoklinik kristal yapıyı göstermektedir. 35.5° ve 38.7° 'deki pikler belirgin ve en keskin piklerdir (Bouazizi vd. 2015, Manyasree vd. 2017, Zhu vd. 2018, Koteeswari vd. 2022)



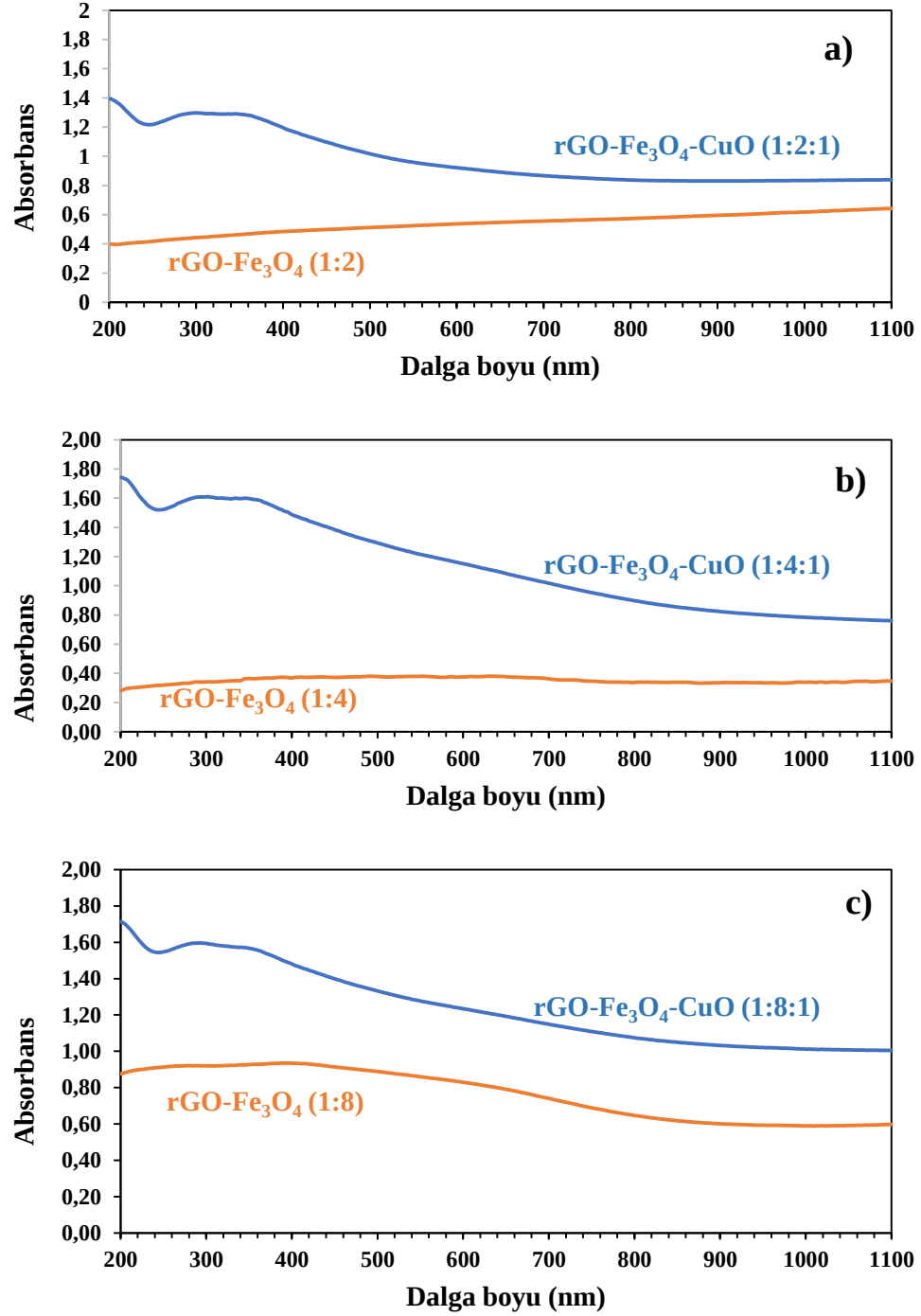
Şekil 4.10 CuO nanopartiküllerinin SEM görüntüsü



Şekil 4.11 CuO nanopartiküllerinin XRD kırınım deseni

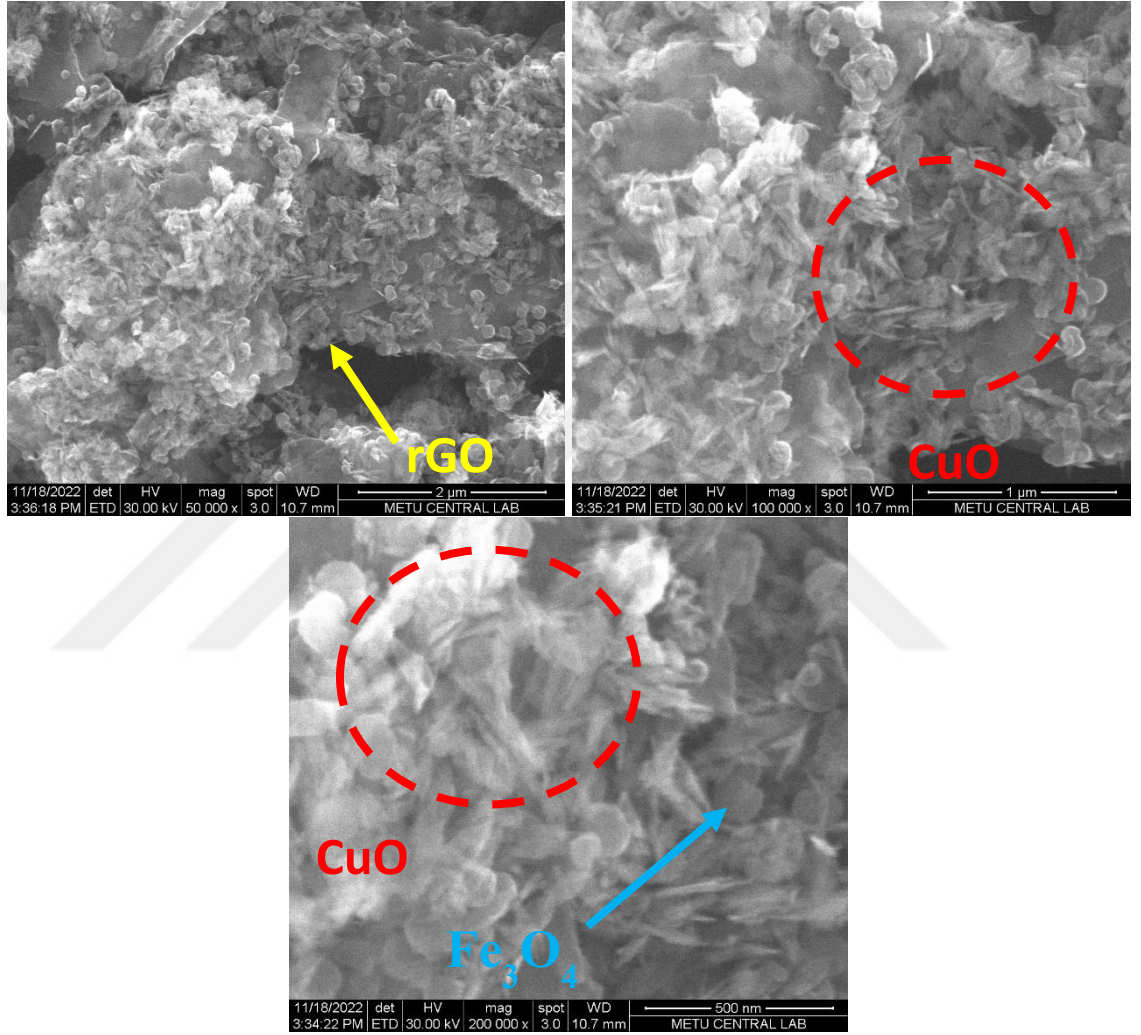
Şekil 4.12’de rGO-Fe₃O₄ (mg GO:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzu 1:8), rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) (mg GO:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzu, 1:8, mg rGO-Fe₃O₄:mg CuSO₄.5H₂O tuzu, 1:1), rGO-Fe₃O₄-CuO (1:4:1) (mg GO:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzu, 1:4, mg rGO-Fe₃O₄:mg CuSO₄.5H₂O tuzu, 1:1) ve rGO-Fe₃O₄-CuO (1:2:1) (mg GO:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzu, 1:2, mg rGO-Fe₃O₄:mg CuSO₄.5H₂O tuzu, 1:1) nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumu yer almaktadır. Solvotermal yöntemle tek basamakta sentezlenen rGO-Fe₃O₄ nanokompoziti geniş bir absorpsiyon bandı gösterirken, CuO nanopartikülleri ile kaplanan rGO-Fe₃O₄ nanokompoziti ise CuO nanotaneceklerinde gözlemlenen 300-350

nm'deki geniş tepe noktasına sahiptir. Böylece, rGO-Fe₃O₄ yüzeyinin başarılı bir şekilde CuO nanotanecekleri ile kaplandığı söylenebilir.

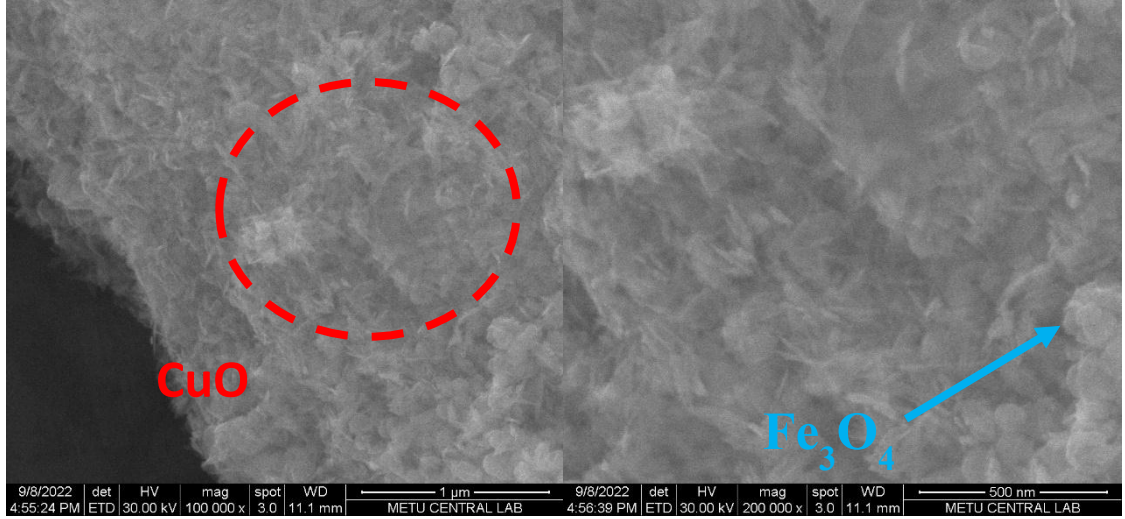


Şekil 4.12 a) rGO- Fe₃O₄ (1:2) ve rGO- Fe₃O₄-CuO (1:2:1), b) rGO- Fe₃O₄ (1:4) ve rGO- Fe₃O₄-CuO (1:4:1) ve c) rGO- Fe₃O₄ (1:8) ve rGO- Fe₃O₄-CuO (1:8:1) nanokompozitlerinin UV-vis spektrumu

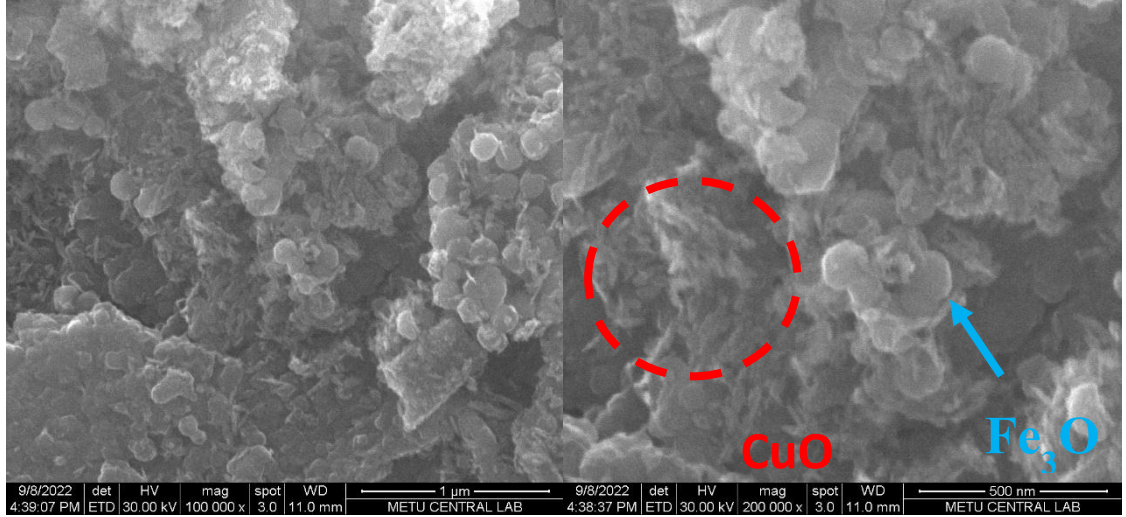
rGO-Fe₃O₄-CuO (1:2:1), rGO-Fe₃O₄-CuO (1:4:1) ve rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 4.13-Şekil 4.15'te görülebilir. Üç örnek için de yüzeyin CuO nanotanicikleri ile kaplandığı görülebilir. Fe₃O₄ oranı arttıkça yüzeydeki Fe₃O₄ nanotanicikleri arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.13 rGO- Fe₃O₄-CuO (1:2:1) örneğinin SEM görüntüsü



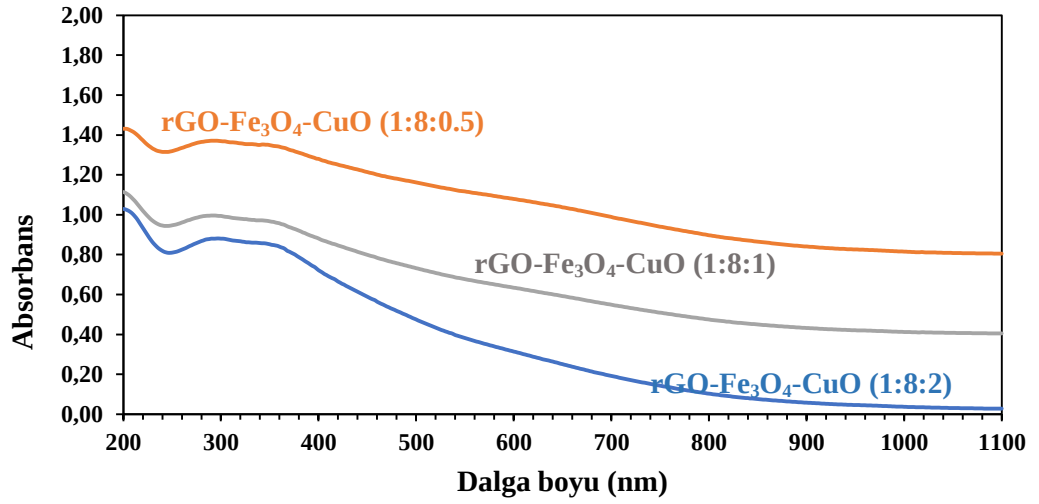
Şekil 4.14 rGO-Fe₃O₄-CuO (1:4:1) örneğinin SEM görüntüsü



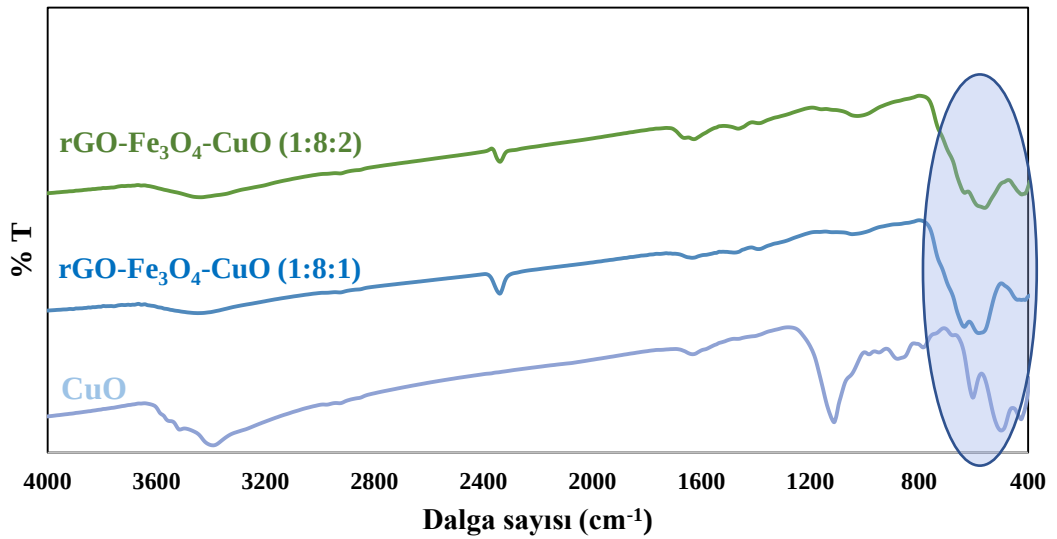
Şekil 4.15 rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneğinin SEM görüntüsü

Şekil 4.16 farklı Cu tuzu miktarı oranları ile (rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:0.5-1:8:2)) (mg GO:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzu, 1:8, mg rGO-Fe₃O₄:mg CuSO₄.5H₂O tuzu, 1:0.5-1:2) hazırlanmış olan rGO-Fe₃O₄-CuO nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. Her üç örnek de CuO nanotaneçiklerinde gözlemlenen 300-350 nm'deki geniş tepe noktasına sahiptir.

Şekil 4.17'de CuO nanotaneceklerine ait FTIR spektrumuna bakıldığında 494 cm^{-1} ve 602 cm^{-1} 'de Cu-O bağına ait iki pik gözlemlenmiştir. rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) (mg GO:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzu, 1:8, mg rGO-Fe₃O₄:mg CuSO₄.5H₂O tuzu, 1:1) ve rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:2) (mg GO:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzu, 1:8, mg rGO-Fe₃O₄:mg CuSO₄.5H₂O tuzu, 1:2)FTIR spektrumları benzer özelliklere sahipken Fe-O bağı pikinin CuO pikleri ile aynı bölgede olmasından kaynaklı daha geniş piklere sahiptir.

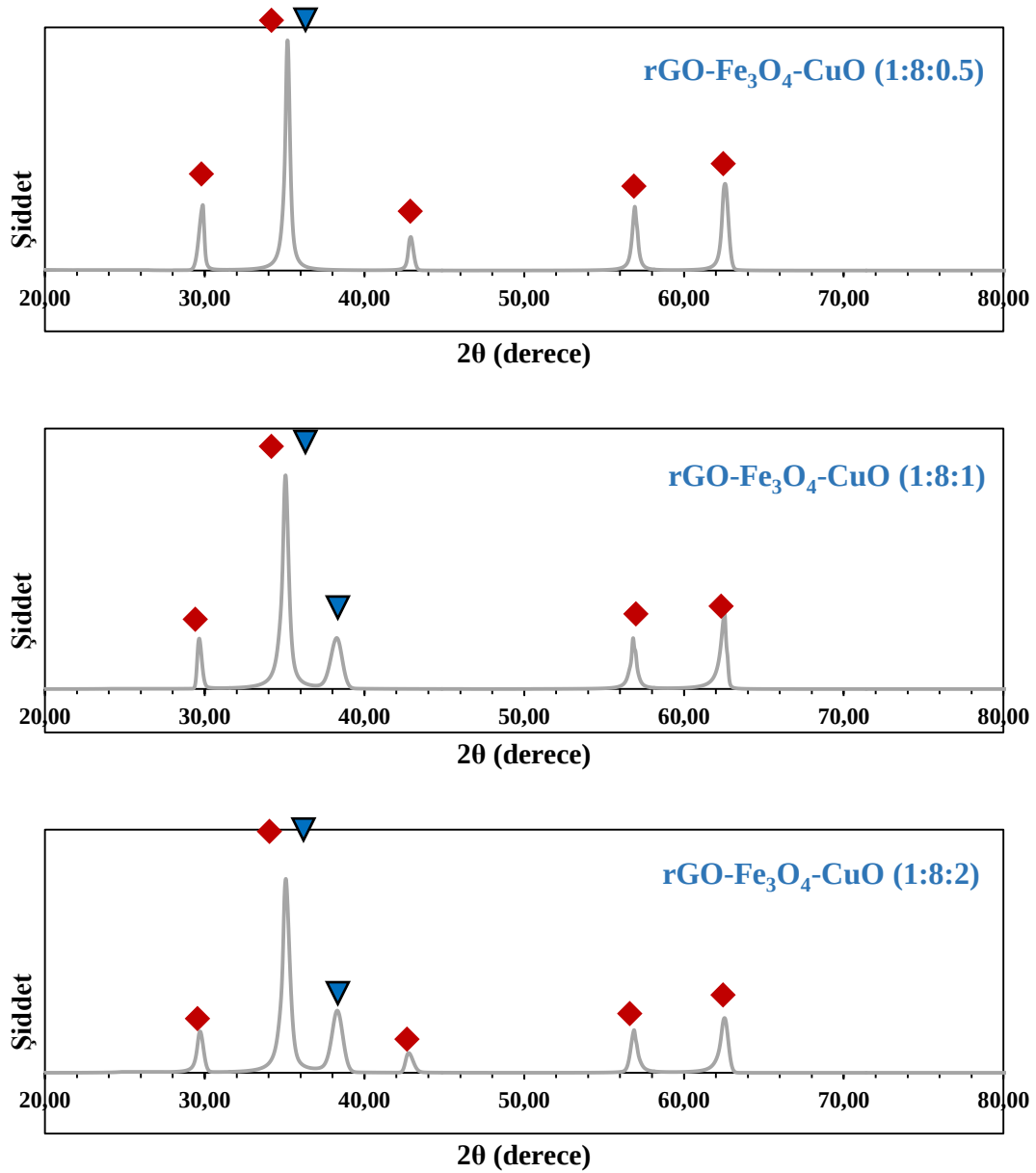


Şekil 4.16 Farklı rGO-Fe₃O₄-CuO oranlarında (1:8:0.5-1:8:2) hazırlanmış olan nanokompozitlerin UV-görünür bölge spektrumları



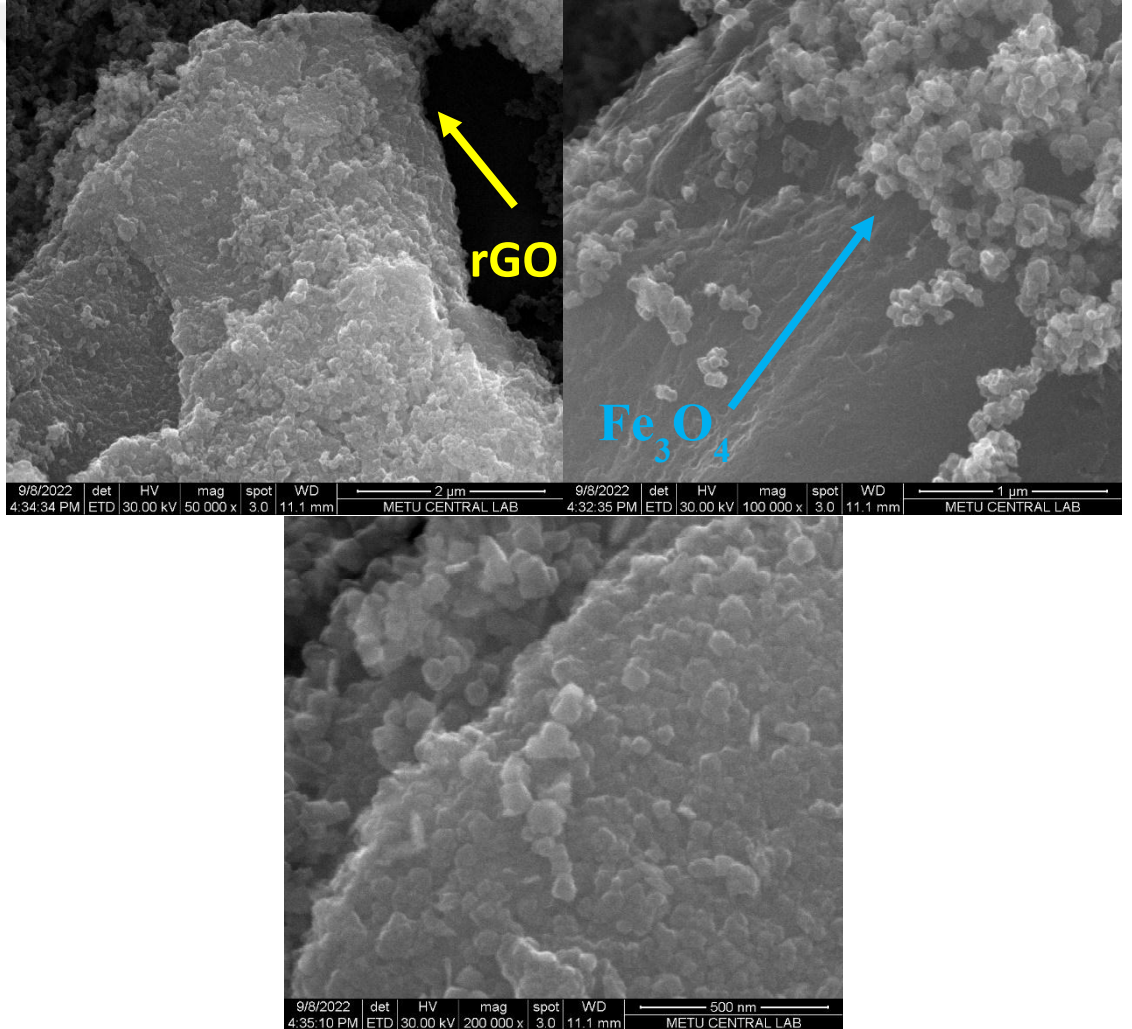
Şekil 4.17 a) CuO nanopartiküllerinin, c) rGO- Fe₃O₄-CuO (1:1) nanokompozitinin ve c) rGO- Fe₃O₄-CuO (1:2) FTIR spektrumu

Şekil 4.18’de rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:0.5-1:8:2) örneklerinin XRD kırınım desenlerine bakıldığında CuO oranının artması ile CuO pikleri belirgin hale gelmiştir. Bu durum tepkime ortamına eklenen CuSO₄ tuzu miktarının artması ile birlikte kompozit yüzeyindeki CuO miktarının arttığına işaret etmektedir. Aynı zamanda Fe₃O₄ kırınım deseni ile CuO kırınım deseni birçok noktada kesişmektedir. Bu nedenle XRD analizi ile iki metal oksidin ayrıştırılması zorlaşmıştır. CuO oranının en az olduğu örnekte çakışmalar dışında CuO kırınım desenine rastlanamamıştır.

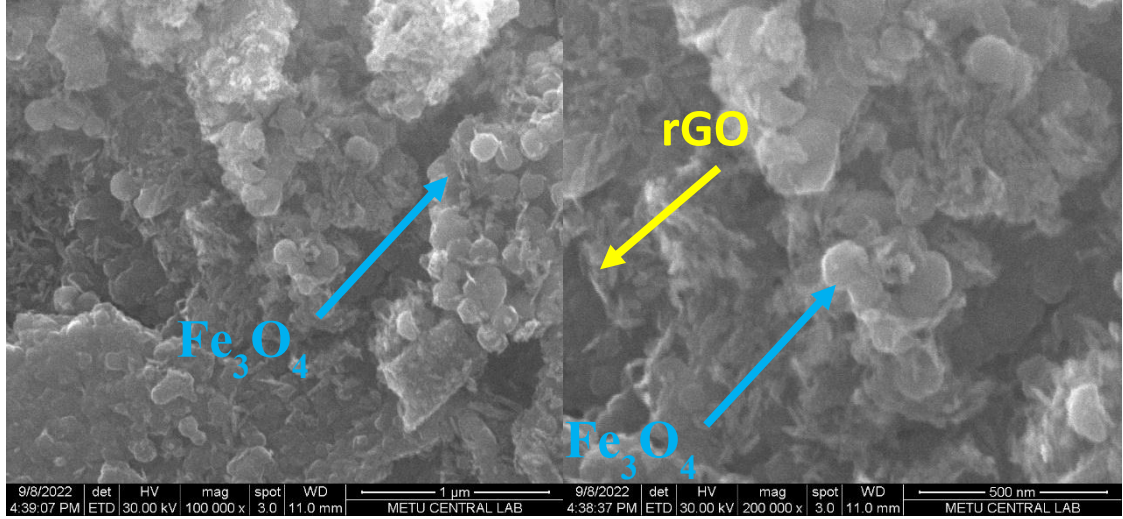


Şekil 4.18 rGO- Fe₃O₄, rGO- Fe₃O₄-CuO (1:8:0.5-1:8:2) örneklerinin XRD kırınım desenleri

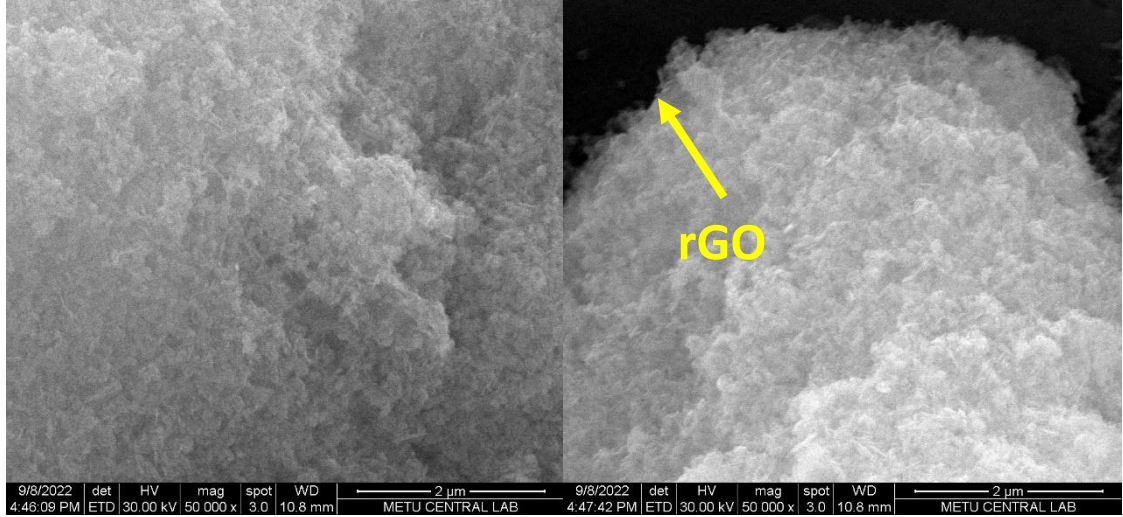
Şekil 4.19-4.21 'de görüldüğü üzere rGO-Fe₃O₄-CuO (1:2:1), rGO-Fe₃O₄-CuO (1:4:1) ve rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneklerine benzer şekilde (Şekil 4.13-4.15) oranların değişmesi ile SEM görüntülerinde değişim gözlemlenmiştir. CuO oranının artması ile XRD analizi ile de uyumlu olarak CuSO₄ miktarının artması ile birlikte rGO-Fe₃O₄ yüzeyindeki CuO miktarının arttığı belirlenmiş olup rGO nanotabakaları ve Fe₃O₄ nanotaneçiklerinin gözlemlenmesi zorlaşmıştır. Üç örnek için de grafen, CuO ve Fe₃O₄ nanotaneçikleri SEM görüntülerinde görülebilir. rGO-Fe₃O₄-CuO nanokompozit örneklerinin karakterizasyonuna yönelik çalışmalar nanokompozitin başarıyla üretilmiş olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.19 rGO- Fe₃O₄-CuO (1:8:0.5) örneğinin SEM görüntüsü



Şekil 4.20 rGO- Fe_3O_4 -CuO (1:8:1) örneğinin SEM görüntüsü



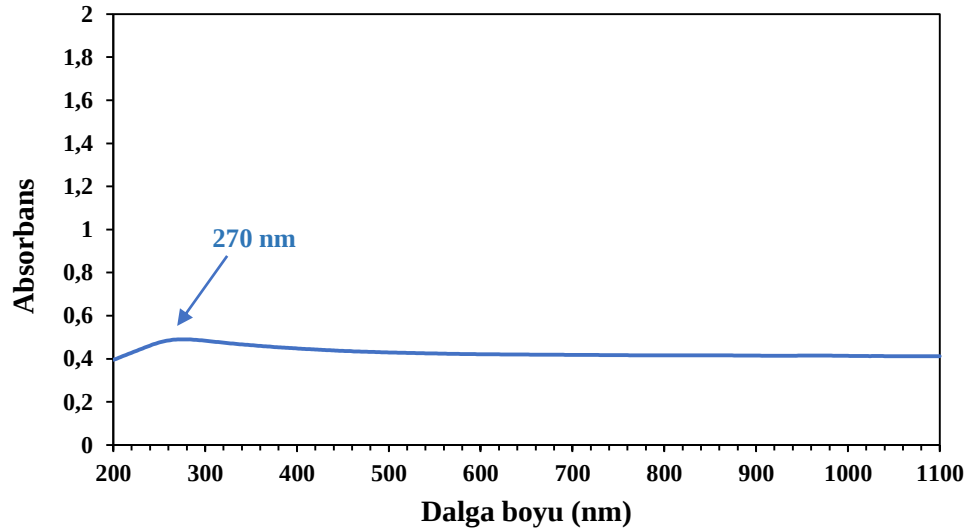
Şekil 4.21 rGO- Fe_3O_4 -CuO (1:8:2) örneğinin SEM görüntüsü

4.3 NrGO- Fe_3O_4 -CuO Nanokompozitinin Sentezi

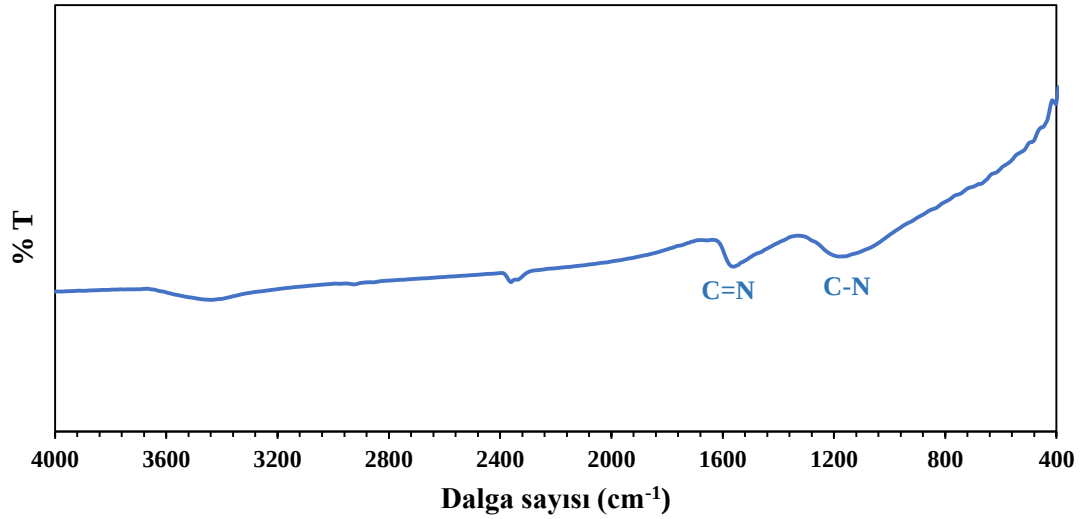
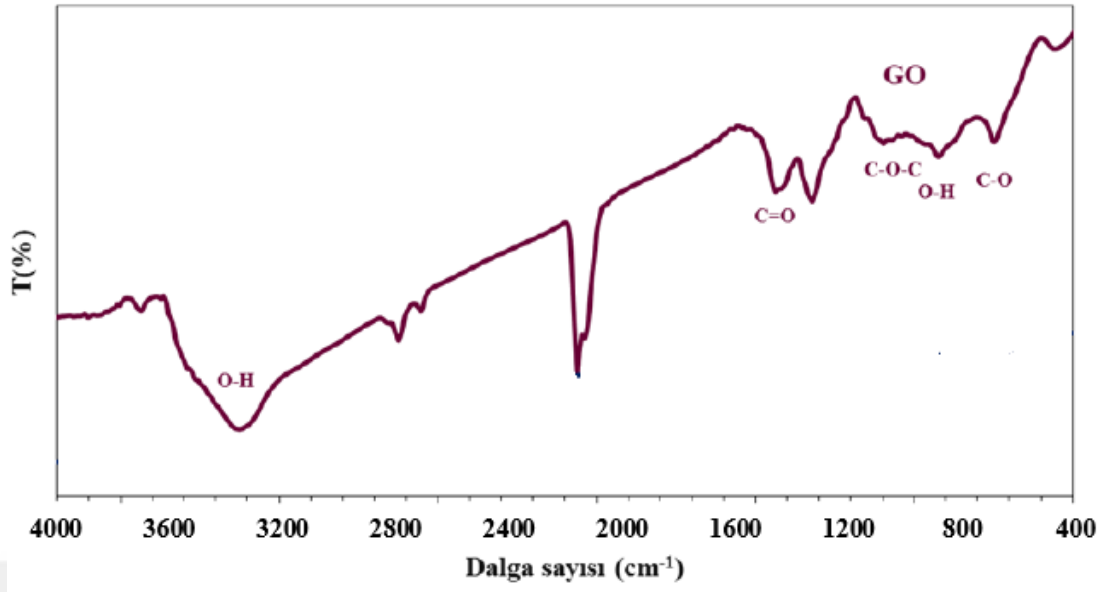
Farklı GO (grafen oksit)/Fe tuzu oranlarında sentezlenen rGO- Fe_3O_4 -CuO nanokompoziti için fotokatalitik aktivite sonucunda indirgenmenin en başarılı olduğu örnek rGO- Fe_3O_4 -CuO (1:8:1) nanokompoziti olması sebebiyle NrGO- Fe_3O_4 (1:8) (mg NrGO:mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzu, 1:8) ve NrGO- Fe_3O_4 -CuO (1:8:1) (mg NrGO:mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzu, 1:8, mg NrGO- Fe_3O_4 :mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzu, 1:1) sentezleri için yalnızca bu oranlarda sentez gerçekleştirilmiş ve karakterizasyonlar da bu örnekler için

yapılmıştır. Bu amaçla hidrotermal yöntemle sentezlenen NrGO yapısının UV-görünür bölge spektrumu Şekil 4.22’de verilmiştir. NrGO yapısının spektrumuna bakıldığında solvotermal yöntemle sentezlenen rGO yapısı ile benzer şekilde (şekil 4.1) 270 nm’de aromatik C-C bağlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait karakteristik pikine ait omuz şeklinde bir pik oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 4.23’te ise GO ve NrGO yapısının FTIR spektrumu verilmiştir. 1550 cm^{-1} ve 1110 cm^{-1} dalga sayısında bulunan ve sırasıyla C=N ve C-N titreşimlerine karşılık gelen piklerin varlığı, oksijenli fonksiyonel grupların azaltıldığı ve azotla katkılanmanın başarıyla gerçekleştiğini ortaya koymaktadır (Çıplak 2020).



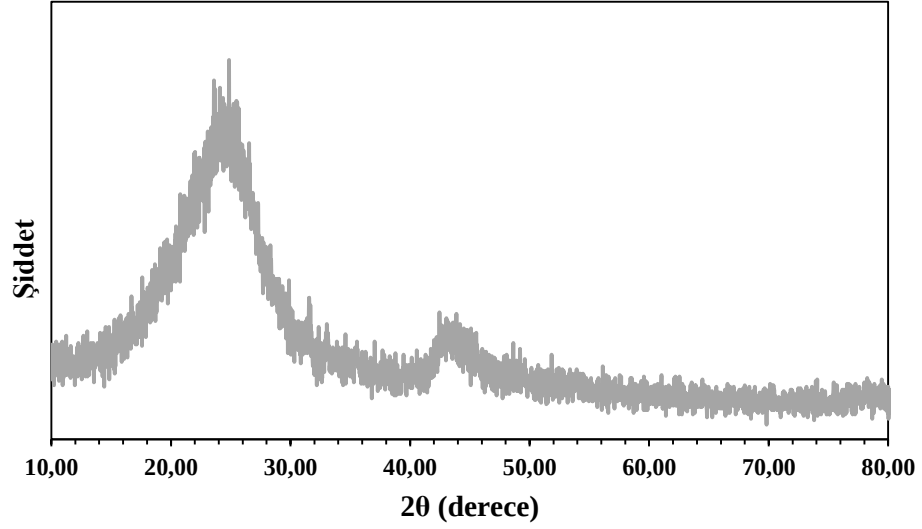
Şekil 4.22 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen NrGO yapısının UV-görünür bölge spektrumu



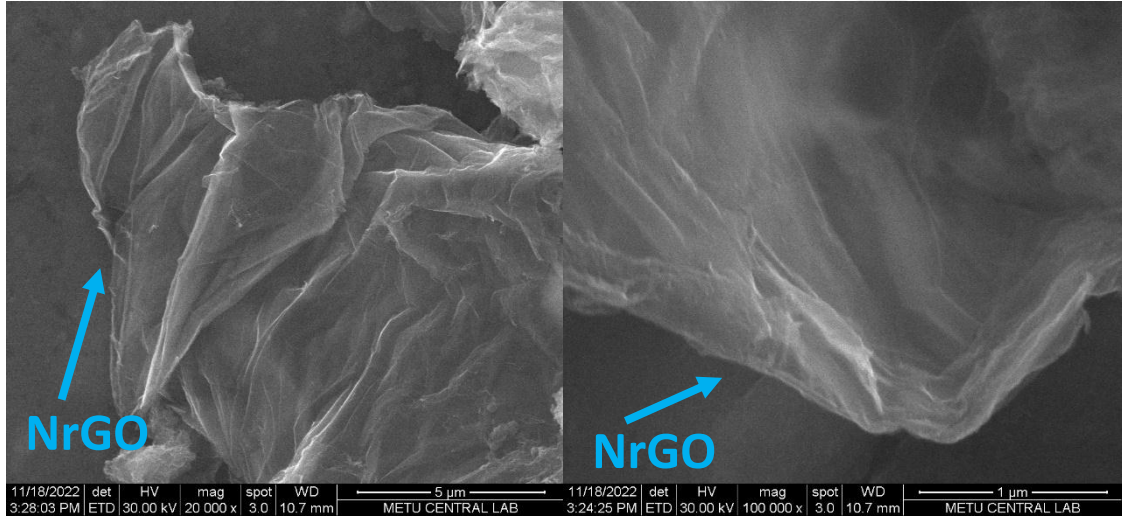
Şekil 4.23 GO ve NrGO yapısının FTIR spektrumu

Şekil 4.24'te GO ve NrGO yapısının XRD kırınım deseni görülmektedir. GO kırınım deseni 10.74° 'te şiddetli bir pik verirken, NrGO yapısında ise 24.6° 'de yayvan bir pik olduğu gözlenmiştir. NrGO'nun başarılı bir şekilde sentezlendiği söylenebilir. GO yapısına ait pik grafen tabakaları arasındaki uzaklığın 0.822 nm olduğunu gösterirken, NrGO yapısı için bu değer 0.361'dir. Tabakalar arasındaki uzaklığın azalması oksijenli fonksiyonel grupların azaltıldığını göstermektedir.

rGO ve NrGO yapıları birbirlerine oldukça benzer yapılardır. Bu nedenle NrGO'ya ait SEM görüntülerine bakıldığında (Şekil 4.25) benzer şekilde tabakaların kıvrımları ve kenar kısımları açıkça görülmektedir.



Şekil 4.24 NrGO örneğinin XRD kırınım deseni



Şekil 4.25 Hidrotermal yöntemle sentezlenen NrGO yapısının SEM görüntüsü

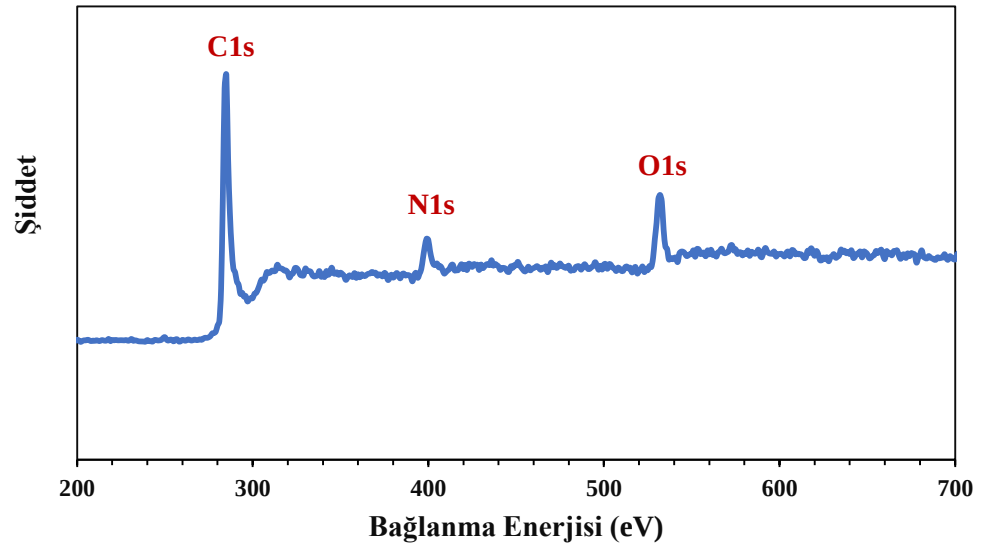
UV, XRD, FTIR ve SEM analizleri ile NrGO yapısı doğrulanmıştır fakat azot katkılamanın gerçekleştiği ve azotun yapıya nasıl ve hangi bağlarla katıldığı (piridinik, pirolük ve grafitik) ile ilgili gibi analizler yapılması gerekmektedir. Bu nedenle elementel analiz ve XPS analizi gerçekleştirilmiştir.

Elementel analiz sonucuna göre NrGO örneğinin C, H, N ve O atomlarının bileşimleri sırasıyla %74.88, %3.13, %9.33 ve %12.66 olduğu saptanmıştır. Örnekteki C/O ve C/N oranı sırasıyla 5.92 ve 8.03 değerlerindedir. GO için C, H ve O atomlarının bileşimleri sırasıyla %54.64, %1.98 ve %43.38 olduğu tespit edilmiştir. GO'nun yapısındaki C/O oranı ise 1.26 değerindedir. NrGO yapısındaki C/O oranı artmış ve oksijen oranı yapıdaki oksijenli fonksiyonel grupların büyük oranda azaltıldığını göstermektedir. Ayrıca elementel analiz ile grafen yapısının başarıyla N atomu ile katkılındığı görülmektedir. Ancak N atomunun grafen tabakasına nasıl bağlandığı ve C atomu ile hangi bağları oluşturduğunun anlaşılması için NrGO örneğinin XPS analizi gerçekleştirilmiştir.

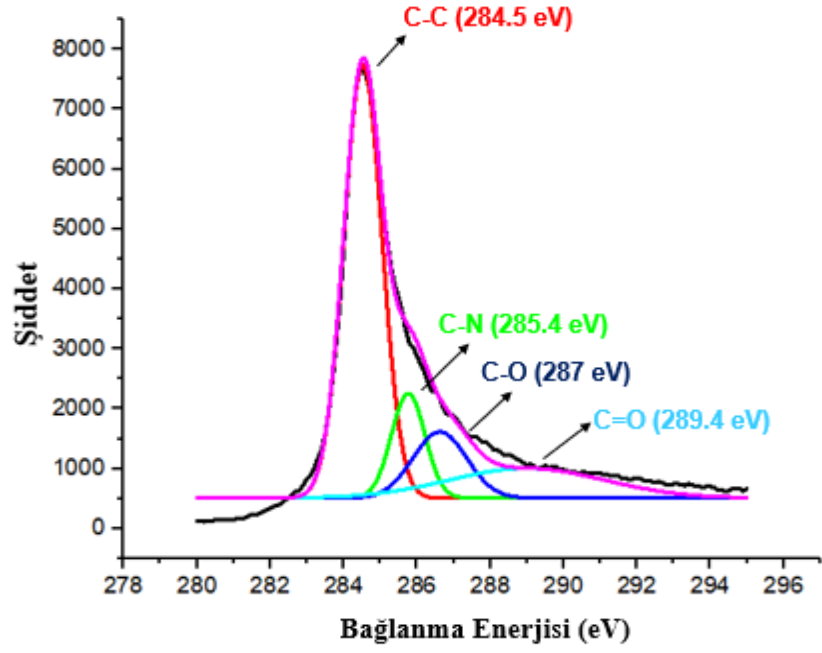
Şekil 4.26'da NrGO örneğinin XPS analizi sonucu elde edilen olan survey spektrumları, verilmiştir. XPS spektrumundan görüldüğü üzere 400 eV'de N1s pikleri oluşması grafen tabakalarının azot ile başarıyla katkılanmış olduğunu göstermektedir.

N atomlarının grafen tabakalarındaki azot bağları türleri ve karbon bağlarının katkılanmasını incelemek için XPS analizlerinin C1s spektrumları incelenmiştir. Şekil 4.27'de NrGO örneğinin XPS C1s ve N1s spektrumları verilmiştir. XPS C1s spektrumu tepkime sonrasında oksijenli fonksiyonel grupların piklerinin büyük oranda azaldığını göstermektedir. 285.4 eV'de C-N bağına ait pik grafen yapısına N atomunun başarıyla katkılındığını göstermektedir.

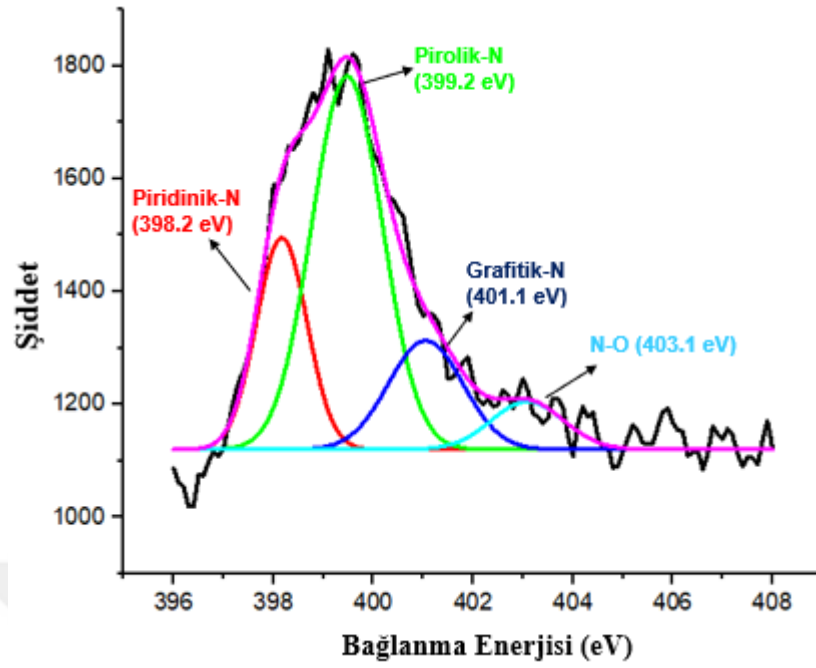
Şekil 4.28'de N atomunun bağlanma türlerinin belirlenmesi için XPS N1s spektrumu incelenmiştir. N1s spektrumunda 398.2 eV piki piridinik-N, 399.2 eV piki pirolük-N ve 401.1 eV piki grafitik-N'a karşılık gelmektedir. Zayıf bir pik olan 403.1 eV'de bulunan pik ise N-O bağlarının oluşumu sonucunda ortaya çıkmıştır (Çıplak 2020). Bu yapıların varlığı grafen tabakalarının başarıyla N ile katkılındığını göstermektedir.



Şekil 4.26 NrGO örneğinin XPS analizi survey spektrumu



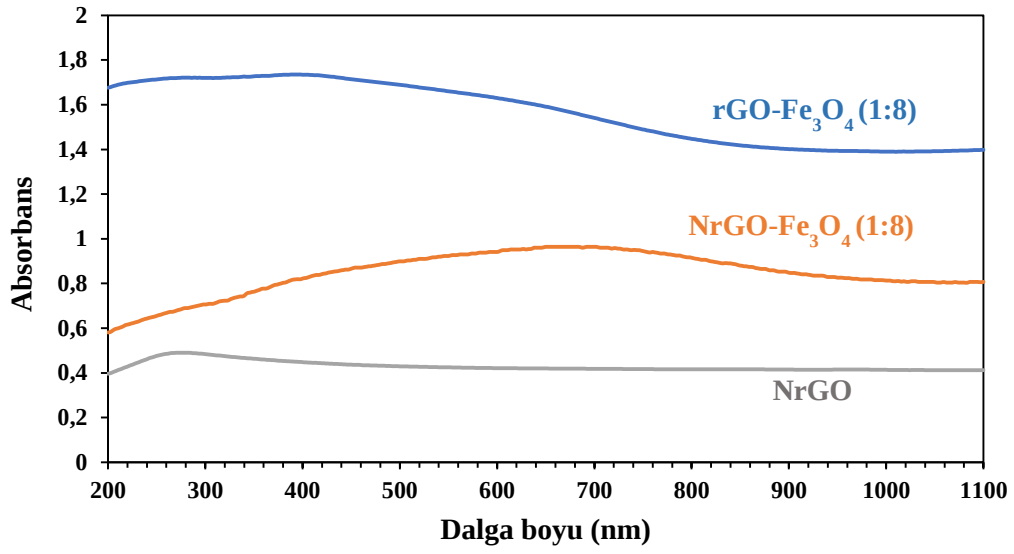
Şekil 4.27 NrGO örneğinin XPS C1s spektrumu



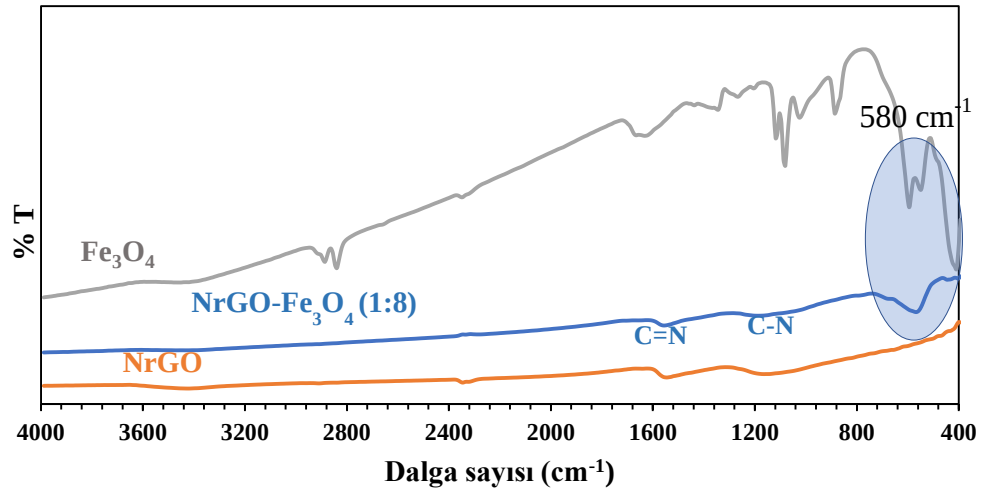
Şekil 4.28 NrGO örneğinin XPS N1s spektrumu

NrGO, sentezlenen NrGO üzerine solvotermal yöntemle Fe_3O_4 nanotaneceklerinin çöktürülmesi ile elde edilen NrGO- Fe_3O_4 (1:8) ve rGO- Fe_3O_4 (1:8) nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumları Şekil 4.29’da verilmiştir. NrGO- Fe_3O_4 (1:8) nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumunda rGO yapısına benzer şekilde NrGO’ye ait 270 nm’deki karakteristik pik kaybolmuştur ancak Fe_3O_4 yapısına ait band mevcuttur. Böylece NrGO yüzeyinin Fe_3O_4 nanotanecekleri ile kaplandığı söylenebilir.

Şekil 4.30’da ise Fe_3O_4 nanotaneceklerinin, NrGO- Fe_3O_4 (1:8) nanokompozitinin ve NrGO yapısının FTIR spektrumları verilmiştir. NrGO- Fe_3O_4 nanokompozitinde, NrGO yapısına ait 1550 cm^{-1} ve 1110 cm^{-1} dalga sayısında bulunan piklerin ve Fe_3O_4 nanotaneceklerine ait 580 cm^{-1} ’deki karakteristik Fe-O bağı pikin bulunduğu gözlemlenmiştir. Böylece NrGO- Fe_3O_4 nanokompozitinin başarıyla sentezlendiği söylenebilir.



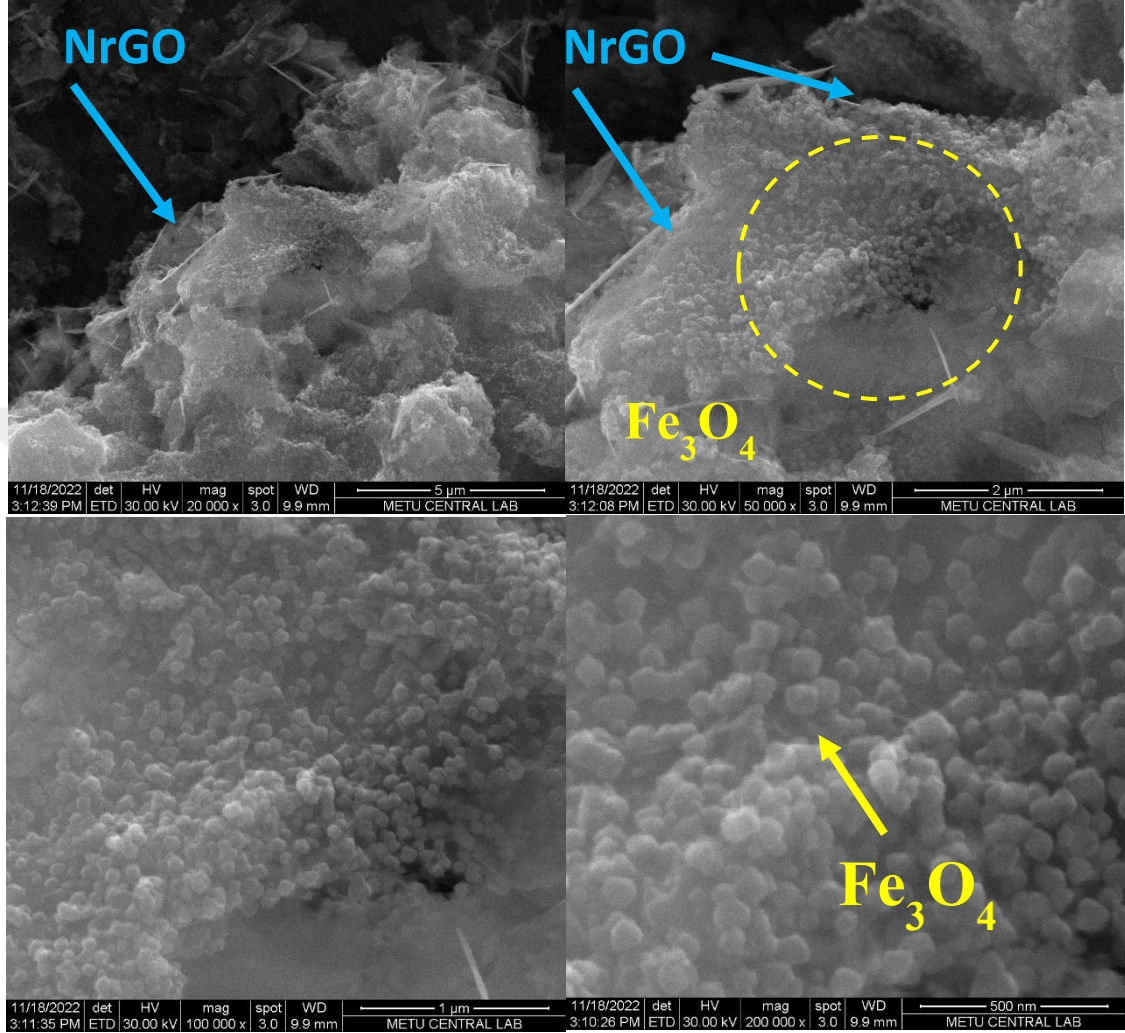
Şekil 4.29 NrGO, rGO- Fe_3O_4 (1:8) ve NrGO- Fe_3O_4 (1:8) nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumu



Şekil 4.30 NrGO, Fe_3O_4 nanopartiküllerinin ve NrGO- Fe_3O_4 (1:8) nanokompozitinin FTIR spektrumu

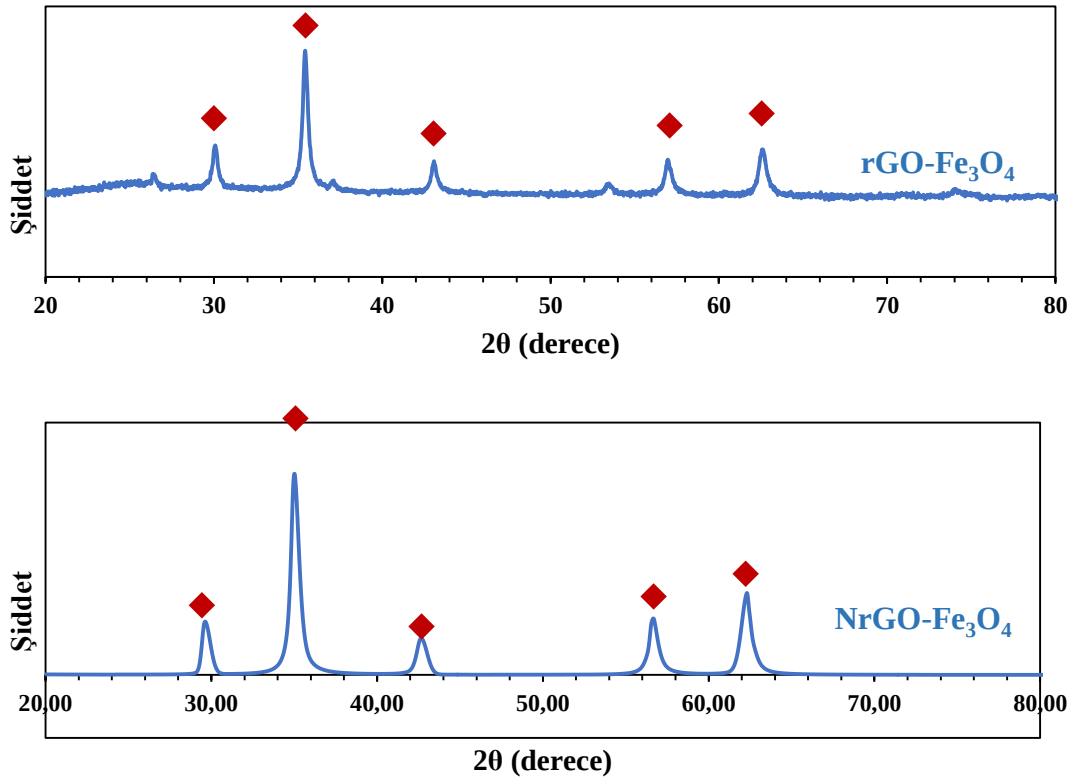
rGO ve NrGO yapıları da birbirine benzer özellik göstermektedir. Bu nedenle NrGO Fe_3O_4 yapısına ait SEM görüntülerinde (Şekil 4.31) benzer şekilde grafen yüzeyi açıkça görülmekte ve Fe_3O_4 nanotanecekleri gözlemlenmiştir. Tek başına sentezlenen Fe_3O_4 nanotanecekleri, stabilizör ya da geniş yüzey alanına sahip malzemeler kullanılmadığında agglomerasyon eğilimi nedeniyle çok daha büyük boyuta sahip

tanecikler oluřtururken NrGO yzeyinde daha kucuk boyutta nanotanecikler oluřturmuřtur.



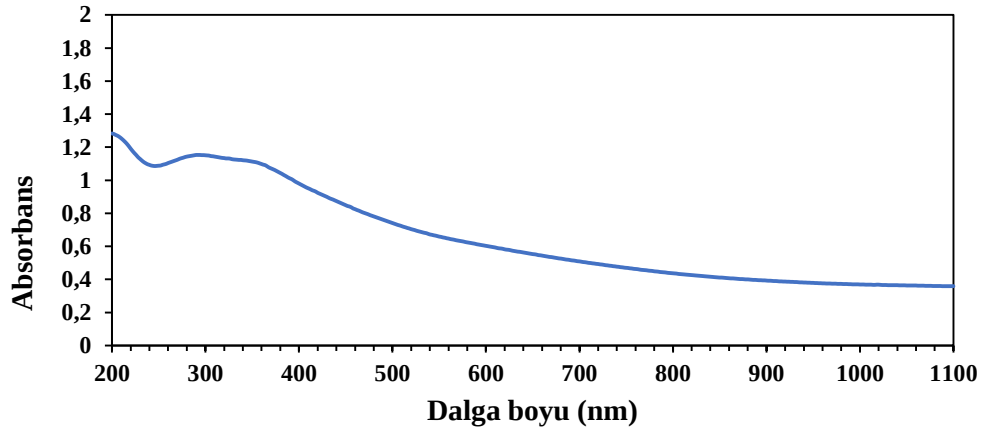
şekil 4.31 Hidrotermal ve solvotermal yntemle sentezlenen NrGO- Fe₃O₄ yapısının SEM gortüsü

şekil 4.32'de rGO-Fe₃O₄ ve NrGO-Fe₃O₄ rneklerinin XRD kırınım desenleri verilmiştir. Nanokompozitlerin XRD kırınım desenlerinde pikler Fe₃O₄ nanotaneciklerine ait kırınım desenleri bulunmaktadır. Bu durumda yzeyde taneciklerin oluştuğu slylenebilir. NrGO'ya ait yayvan pik ise yzeydeki Fe₃O₄ nanotaneciklerinin kırınım deseni nedeniyle gzlmlenememiştir.

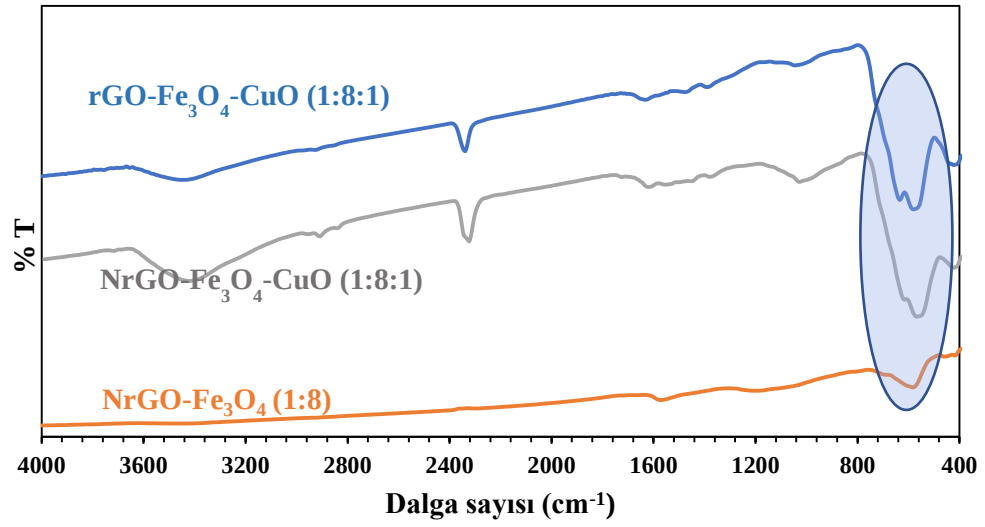


Şekil 4.32 rGO- Fe_3O_4 ve NrGO- Fe_3O_4 örneklerinin XRD kırınım desenleri

NrGO- Fe_3O_4 (1:8) yapısı üzerine atmosferik ortamda Cu tuzunun çöktürülmesiyle sentezlenen NrGO- Fe_3O_4 -CuO (1:8:1) nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumu Şekil 4.33'te verilmiştir. rGO- Fe_3O_4 -CuO (1:8:1) yapısına benzer şekilde oluşmuş ve CuO'ya ait pikler gözlemlenmiştir. Şekil 4.34'te NrGO- Fe_3O_4 -CuO (1:8:1) nanokompozitine ait FTIR spektrumuna bakıldığında Cu-O bağına ait pikler gözlemlenmiş ve rGO- Fe_3O_4 -CuO (1:8:1) nanokompoziti ile benzer özelliklere sahip olması ile birlikte aynı şekilde Fe-O baği pikinin CuO pikleri ile aynı bölgede olmasından kaynaklı daha geniş piklere sahiptir.

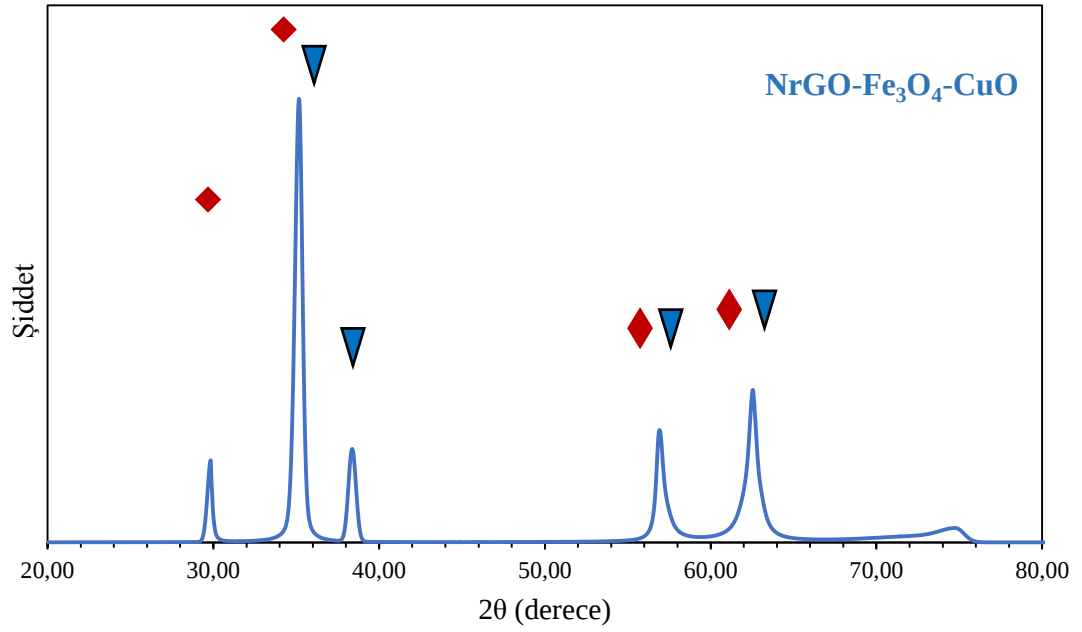
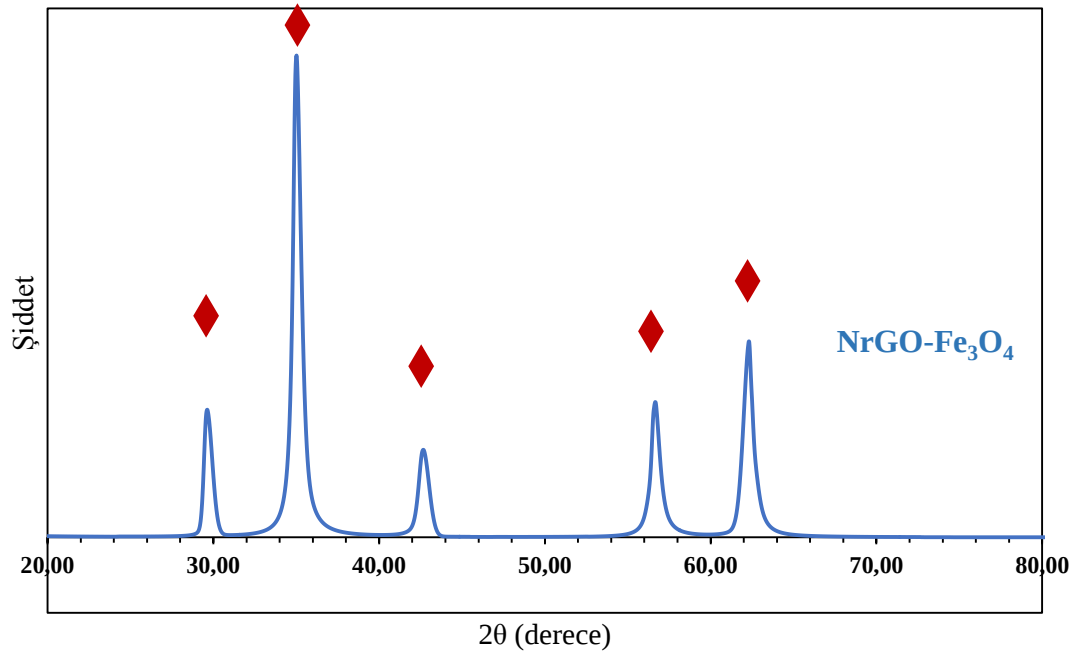


Şekil 4.33 NrGO- Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneğinin UV-görünür bölge spektrumu

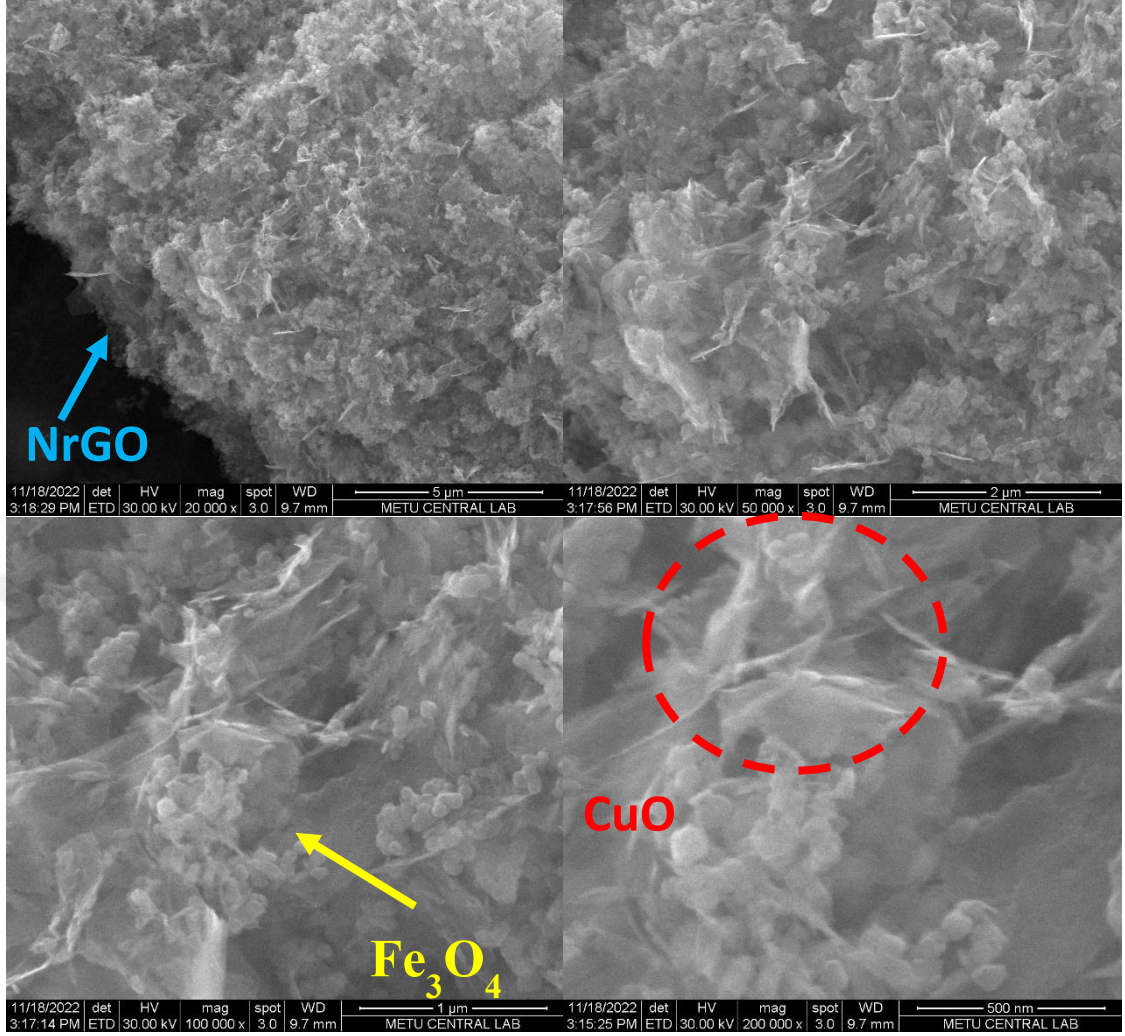


Şekil 4.34 rGO- Fe₃O₄-CuO (1:8:1), NrGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) ve NrGO-Fe₃O₄ (1:8) nanokompozitlerinin FTIR spektrumu

NrGO-Fe₃O₄ ve NrGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneklerinin XRD kırınım desenleri (Şekil 4.35) rGO-Fe₃O₄ ve rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örnekleri ile benzer yapıda gözükmemektedir. CuO'ya ait 38.7°'deki pik NrGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) yapısında da gözlemlenmiştir. Şekil 4.36'da NrGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneği rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneğine benzer şekilde (Şekil 4.14) grafen yapısı üzerinde Fe₃O₄ ve CuO nanotaneçiklerinin varlığı SEM görüntülerinde görülebilir.



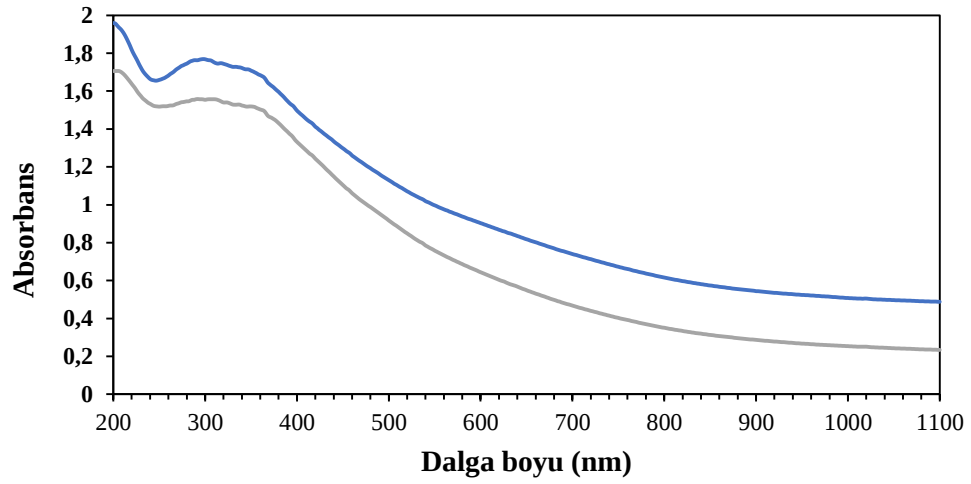
Şekil 4.35 $\text{NrGO-Fe}_3\text{O}_4$, $\text{NrGO-Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ (1:8:1) örneklerinin XRD kırınım desenleri



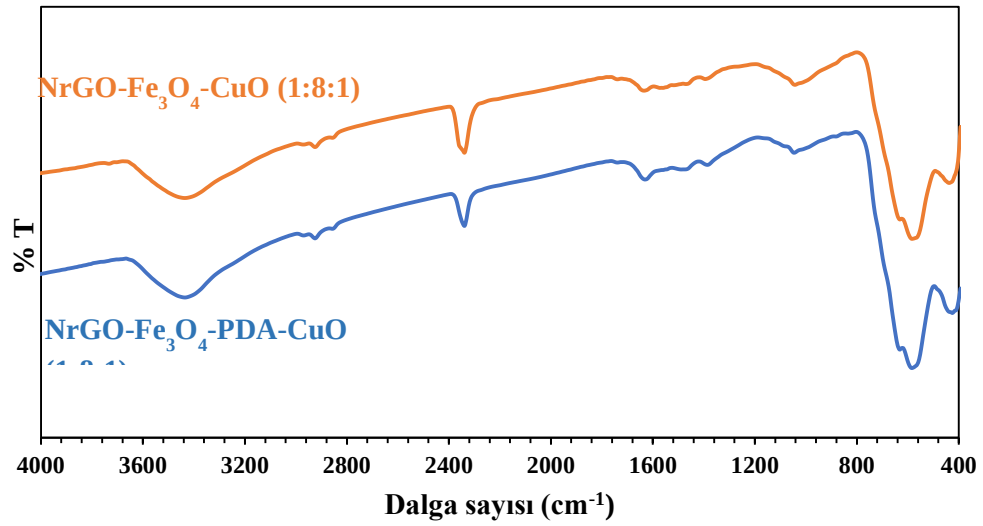
Şekil 4.36 NrGO- Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneğinin SEM görüntüsü

4.4 NrGO-Fe₃O₄-PDA-CuO Nanokompozitinin Sentezi

Hidrotermal ve solvotermal yöntem ile iki aşamada sentezlenen NrGO-Fe₃O₄ yüzeyi PDA ile kaplandıktan sonra NrGO-Fe₃O₄-PDA yapısı elde edilmiş ve yüzeyinde CuO nanopartikülleri sentezlenmiştir. NrGO-Fe₃O₄-PDA-CuO nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumu ve FTIR spektrumu sırasıyla Şekil 4.37 ve Şekil 4.38’de verilmiştir. Spektrumlarda görüldüğü üzere bu karakterizasyon yöntemleri ile PDA varlığı gözlemlenememiştir. PDA ile kaplanan örnek NrGO-Fe₃O₄-CuO yapısı ile aynı sonuçları vermektedir. Her iki örneğin de yüzeyinde CuO nanopartiküllerinin olması bu sonuçları ortaya çıkardığını düşündürmektedir.

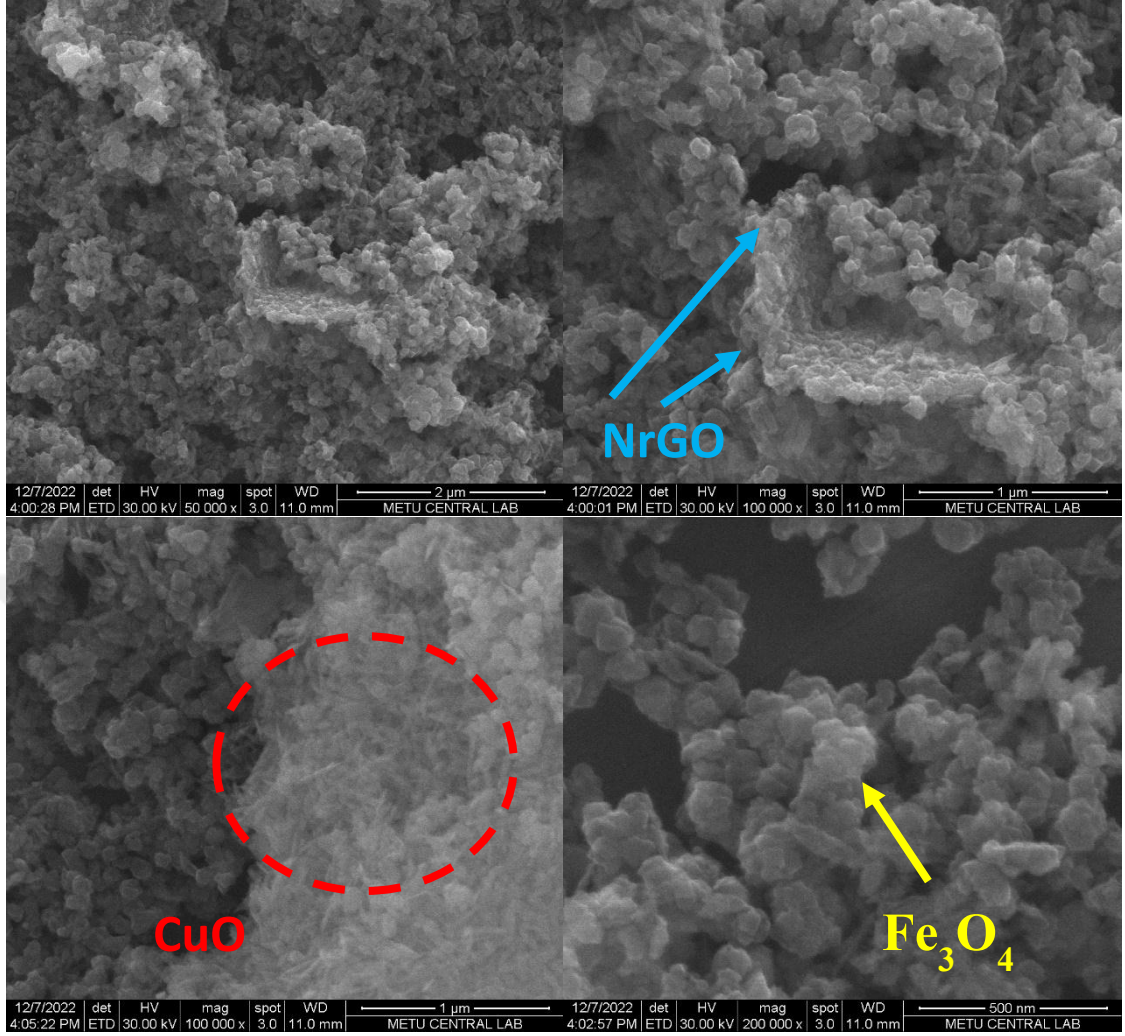


Şekil 4.37 NrGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) ve NrGO-Fe₃O₄-PDA-CuO (1:8:1) nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumu

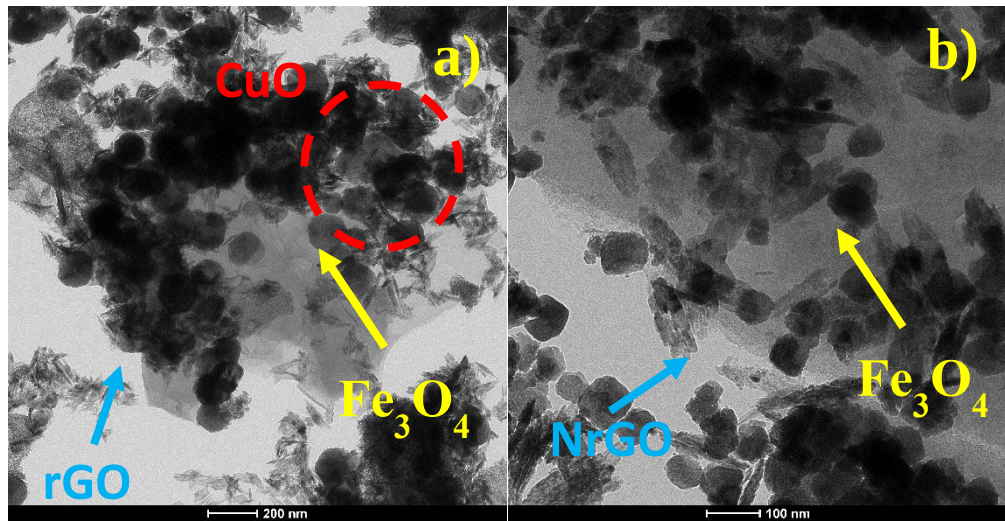


Şekil 4.38 NrGO- Fe₃O₄-CuO (1:8:1) ve NrGO- Fe₃O₄-PDA-CuO (1:8:1) nanokompozitlerinin FTIR spektrumu

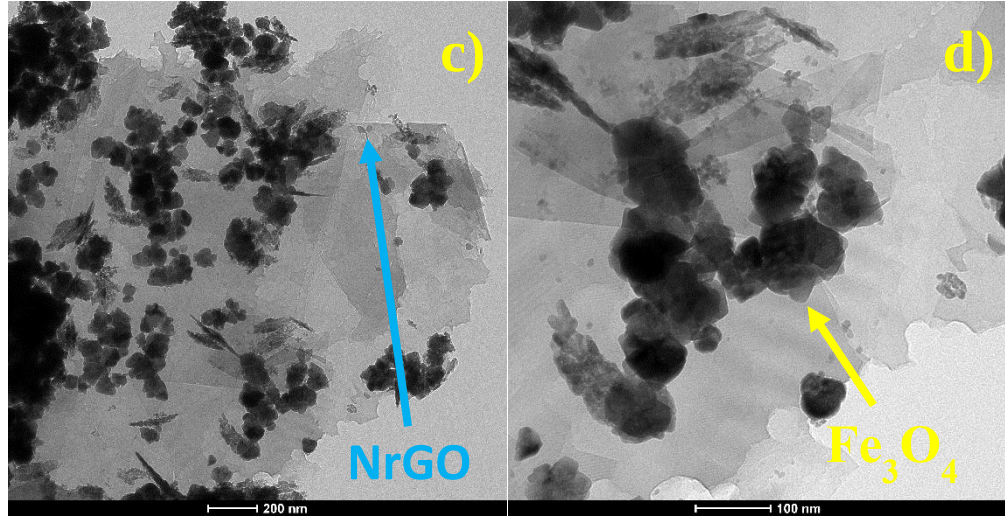
Şekil 4.39’da NrGO-Fe₃O₄ yapısının yüzeyinde PDA ve tüm yapının üzerinde CuO nanotaneçiklerinin görüldüğü SEM görüntüsü görülmektedir. Aynı şekilde NrGO-Fe₃O₄-CuO yapısına benzer görüntüler elde edilmiştir. Şekil 4.40’ta sentezlenen yapıların TEM görüntüleri verilmiştir. Burada Fe₃O₄ nanotaneçiklerinin yüzeyini kaplayan PDA yüzeyi gözlemlenmiştir.



Şekil 4.39 NrGO- Fe_3O_4 -PDA-CuO (1:8:1) örneğinin SEM görüntüsü



Şekil 4.40 a) rGO- Fe_3O_4 -PDA-CuO (1:8:1), b) NrGO- Fe_3O_4 -CuO (1:8:1) ve c) ve d) NrGO- Fe_3O_4 -PDA-CuO (1:8:1) örneklerinin TEM görüntüsü



Şekil 4.41 a) rGO- Fe₃O₄-PDA-CuO (1:8:1), b) NrGO- Fe₃O₄-CuO (1:8:1) ve c) ve d) NrGO- Fe₃O₄-PDA-CuO (1:8:1) örneklerinin TEM görüntüsü (devam)

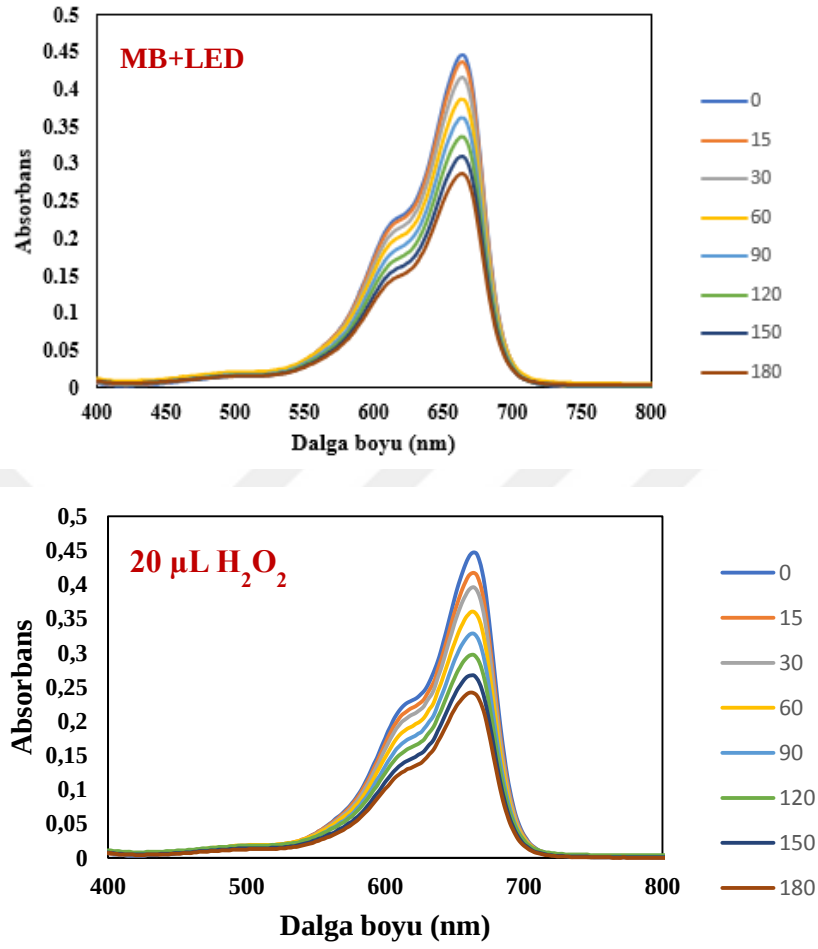
4.5 Fotokatalitik Etkinliğin Belirlenmesi

4.5.1 rGO-Fe₃O₄-CuO örneklerinin fotokatalitik etkinliğinin belirlenmesi

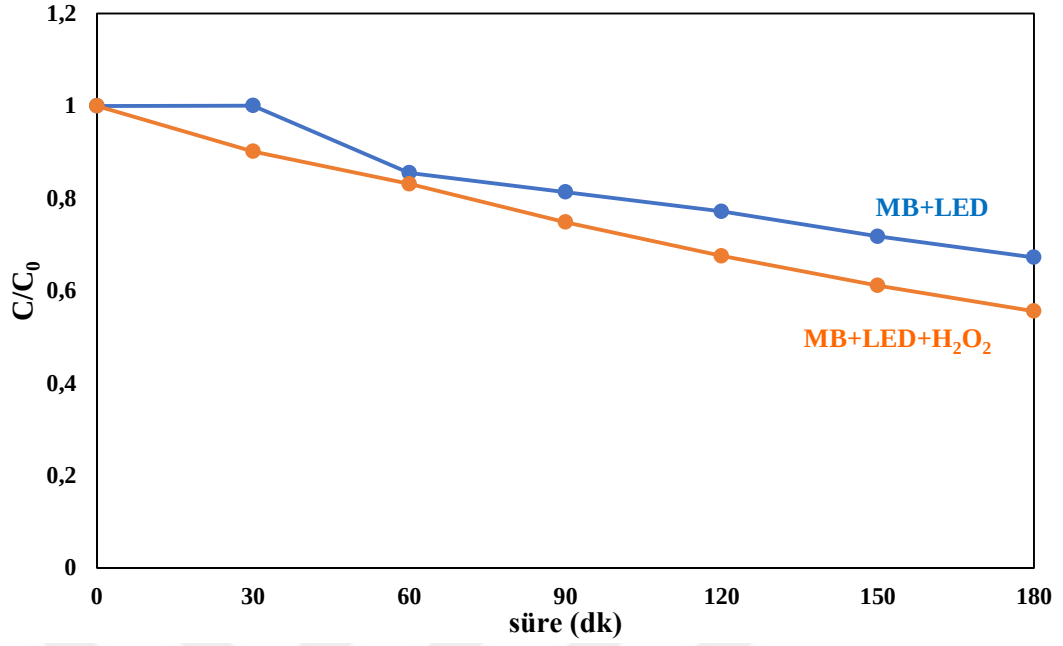
Metilen mavisi boya gideriminin fotokatalitik olarak incelenmesi için farklı oranlarda sentezlenmiş olan rGO-Fe₃O₄-CuO ve NrGO-Fe₃O₄-CuO nanokompozitleri kullanılmıştır. Fotokatalitik denemelerde; boya derişimi 10 ppm, çözelti hacmi 40 ml, 150 mA değerine ayarlanıp ışık şiddeti 570 W/m², oda sıcaklığı ve katalizör miktarı 10 mg olarak sabit tutulmuştur.

Nanokompozitlerin fotokatalitik aktiviteleri belirlenirken öncelikle 180 dk boyunca metilen mavisi ile LED ışık etkileşimi incelenmiştir. Buna göre metilen mavisi %33 oranında indirgenmiştir. Ardından metilen mavisi çözeltisine farklı oranlarda H₂O₂ (20 ve 80 µl, %30, w/w) ilavesi yapılarak LED ışık altında yalnızca H₂O₂'nin etkisi incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığında (Şekil 4.41-Şekil 4.42) H₂O₂ miktarının artmasıyla indirgenme artmış sırasıyla %44 ve %54 indirgenme gözlemlenmiştir. Sonuçlara göre katalizör etkinliğinin gözlemlenebilmesi için en uygun H₂O₂ miktarının 20 µl olduğuna karar verilmiş ve H₂O₂ ilavesi yapılarak gerçekleştirilen deneylerde bu miktar kullanılmıştır. Ayrıca karanlıkta da 20 µl H₂O₂ varlığında deney

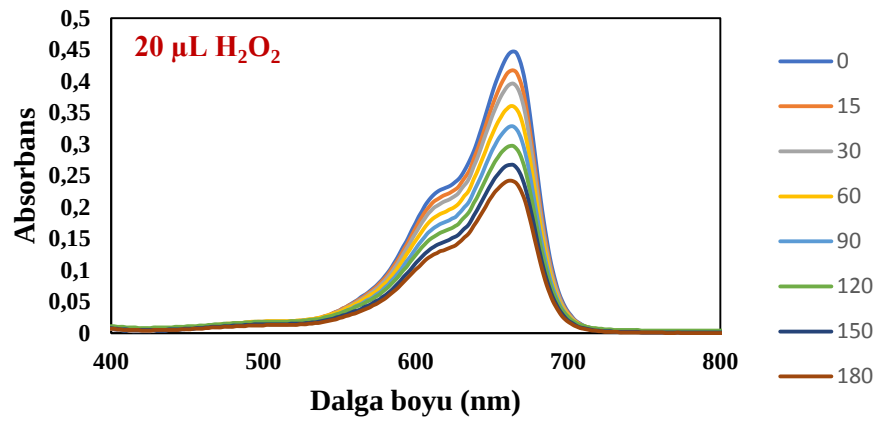
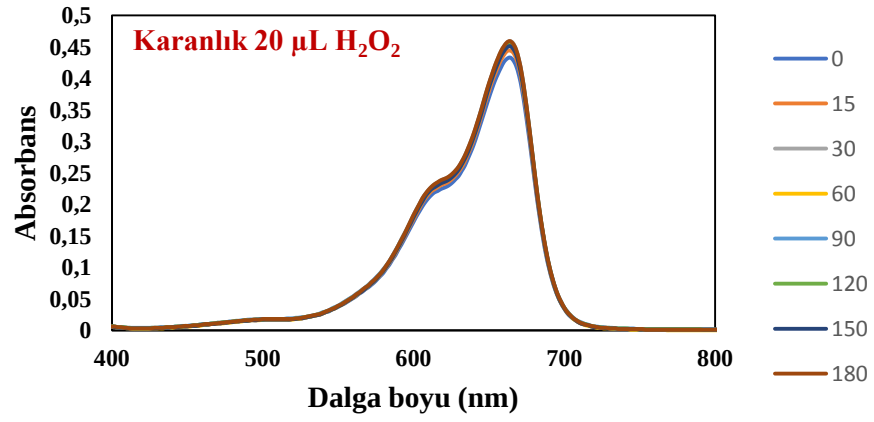
gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.43-Şekil 4.44'te görüldüğü üzere karanlık ortamda indirgenme gözlemlenmezken ışık varlığında indirgenme gerçekleşmektedir.

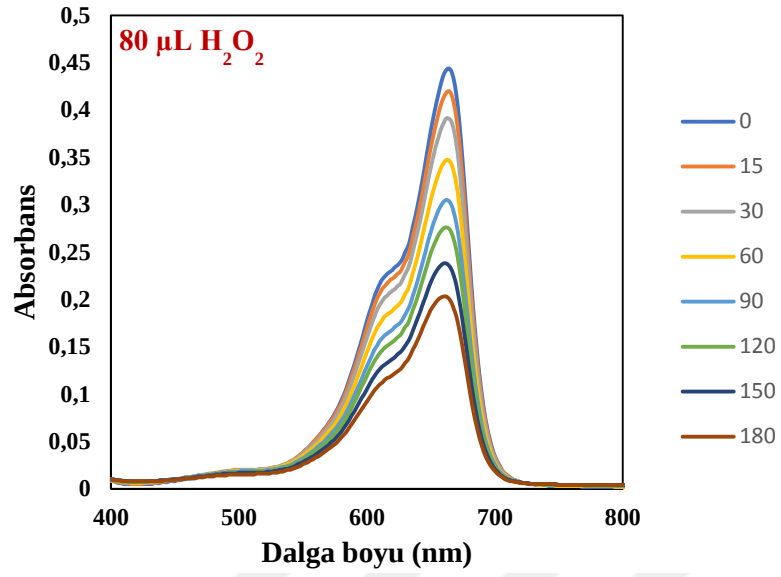


Şekil 4.42 LED ışık altında katalizörsüz ortamda ve H₂O₂ (20 µl) varlığında metilen mavisinin fotokatalitik indirgenme UV-görünür bölge spektrumu

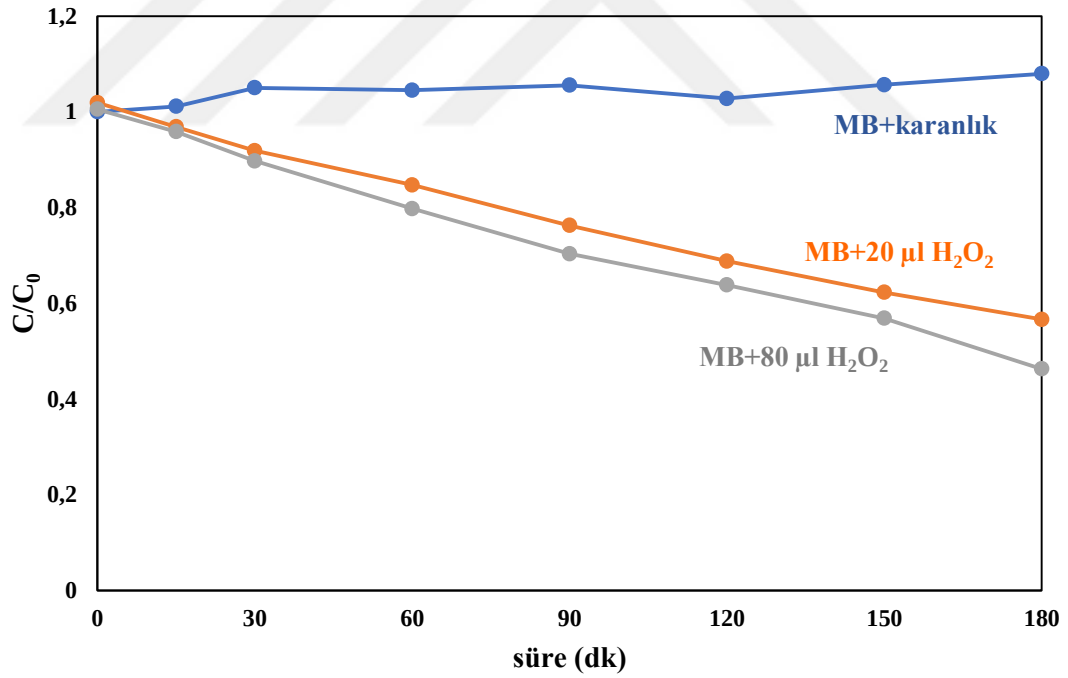


Şekil 4.43 LED ışık altında katalizörsüz ortamda ve H₂O₂ (20 µl) varlığında metilen mavisi fotokatalitik indirgenmesi C/C₀'a karşı zaman grafiği





Şekil 4.44 Karanlık ve LED ışık altında katalizörsüz ortamda ve farklı miktarlarda H₂O₂ (20 ve 80 µl, %30) varlığında metilen mavisinin fotokatalitik indirgenme UV-görünür bölge spektrumu

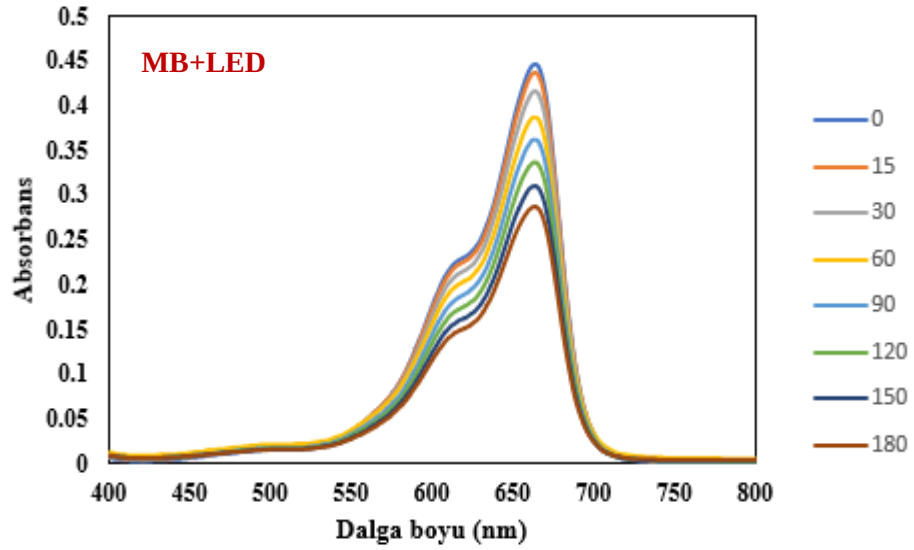
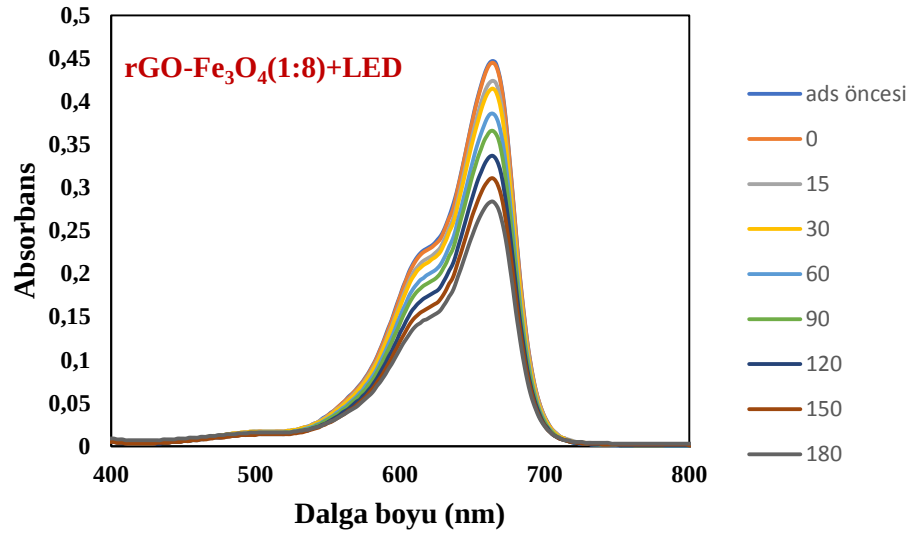


Şekil 4.45 Karanlık ve LED ışık altında katalizörsüz ortamda ve farklı miktarlarda H₂O₂ (20 ve 80 µl, %30) varlığında metilen mavisi fotokatalitik indirgenmesi C/C₀'a karşı zaman grafiği

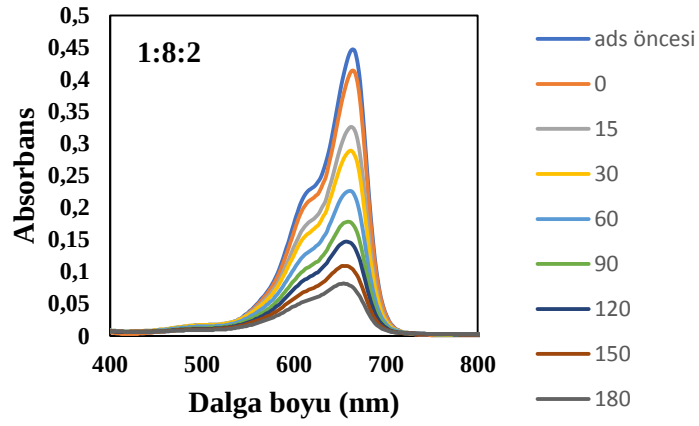
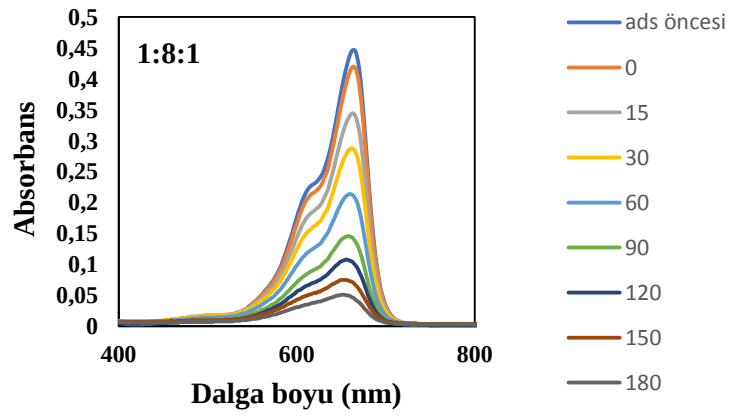
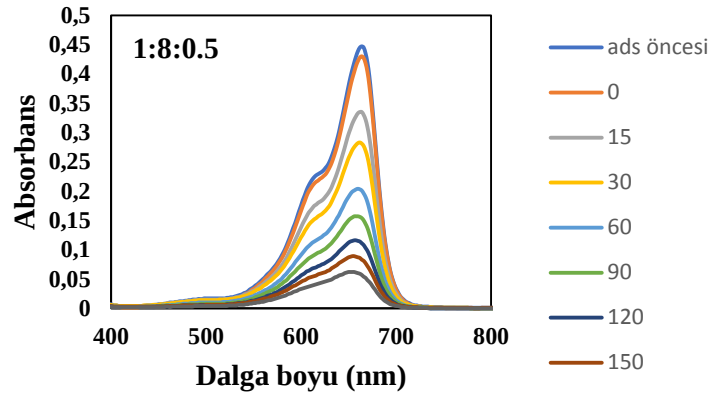
Sentezlenen nanokatalizörlerin etkinliğinin belirlenmesi amacıyla öncelikle farklı oranlarda hazırlanan fotokatalizörlerin etkinliği incelenmiş ve sonuçlara göre sentezlere yön verilmiştir. Bu amaçla öncelikle rGO içeren örneklerle deneyler gerçekleştirilmiş ardından en iyi sonucun elde edildiği örnek rGO ile hazırlanarak aktivitesi incelenmiştir.

Öncelikle rGO-Fe₃O₄-CuO nanokompozitinin sabit rGO-Fe₃O₄, (1:8) oranında, sabit katalizör miktarında (10 mg), sabit boya derişiminde (10 ppm) ve farklı oranlarda Cu tuzu içeren örneklerinin (1:8:0.5-1:8:2) LED ışık altında metilen mavisi içerisinde H₂O₂ ilavesi yapılarak 180 dk boyunca fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. rGO-Fe₃O₄, (1:8) yapısı ile MB'nin LED ışık altındaki değerleri karşılaştırıldığında rGO-Fe₃O₄, (1:8) yapısının fotokatalitik aktivite göstermediği belirlenmiştir (Şekil 4.45). Şekil 4.46'da görüldüğü üzere en iyi sonucun %88 indirgenme ile rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneğinde olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle kompozitte CuO oranı olarak bu örnek seçilmiştir. Sırasıyla rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:0.5) ve rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:2) örnekleri %85 ve %81 indirgenme gerçekleştirmiştir (Şekil 4.47). Tepkime hız sabitleri sırasıyla 0.5, 1 ve 2 kat CuO örnekleri için 0.0102 dk⁻¹, 0.0111 dk⁻¹ ve 0.0083 dk⁻¹'dir (Şekil 4.48).

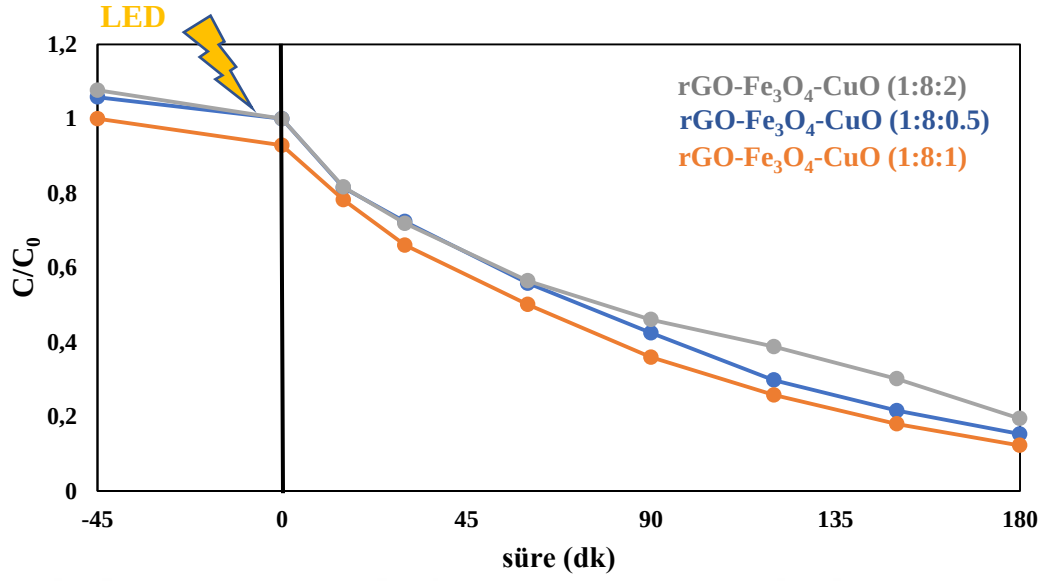
%88 oranıyla en çok indirgenmenin gerçekleştiği örnek olması nedeniyle yalnızca rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneği için ayrıca H₂O₂ ilavesinin etkisi gözlemlenmiş buna göre tek başına örnek ile 180 dk sonunda %43 indirgenme gerçekleşirken ortama H₂O₂ eklenmesiyle indirgenme %88'e yükselmiştir (Şekil 4.49).



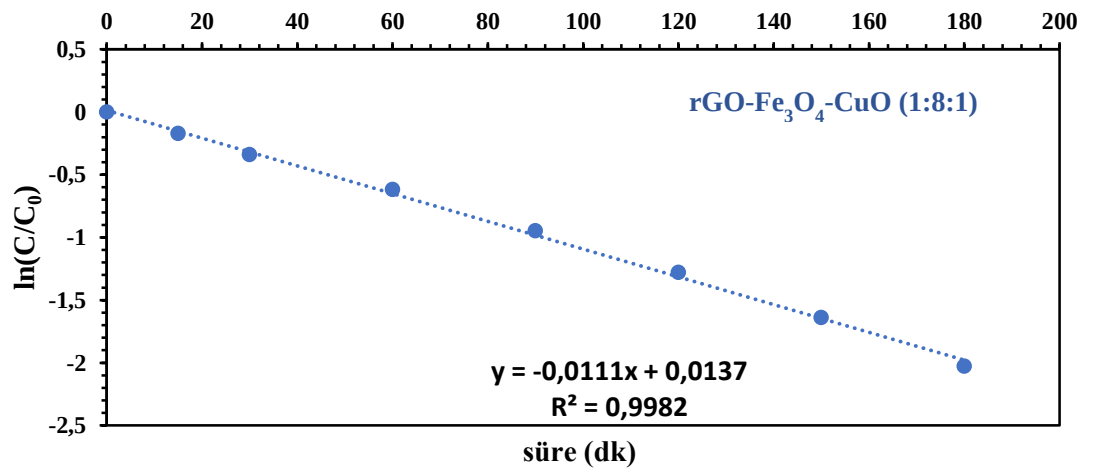
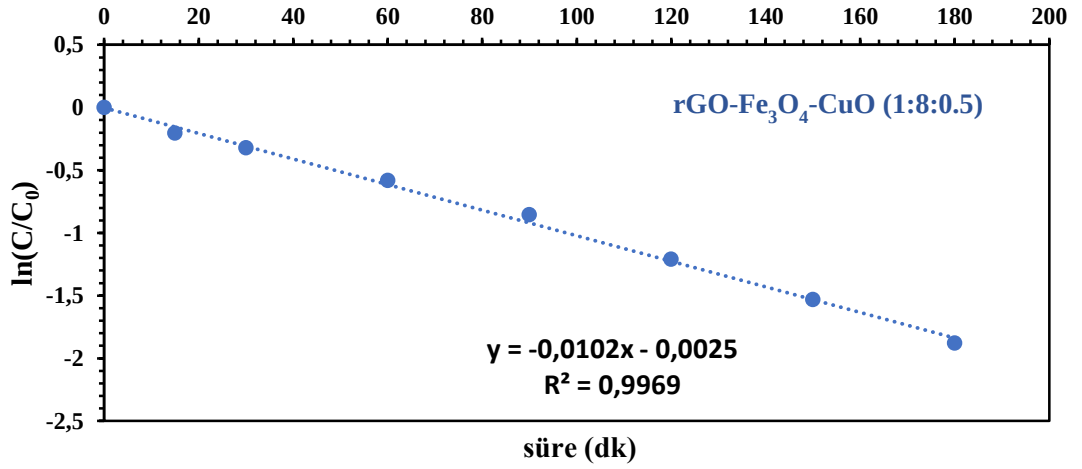
Şekil 4.46 rGO-Fe₃O₄+LED ve MB+LED ile metilen mavisinin fotokatalitik indirgenme UV-görünür bölge spektrumu (20 µL H₂O₂)

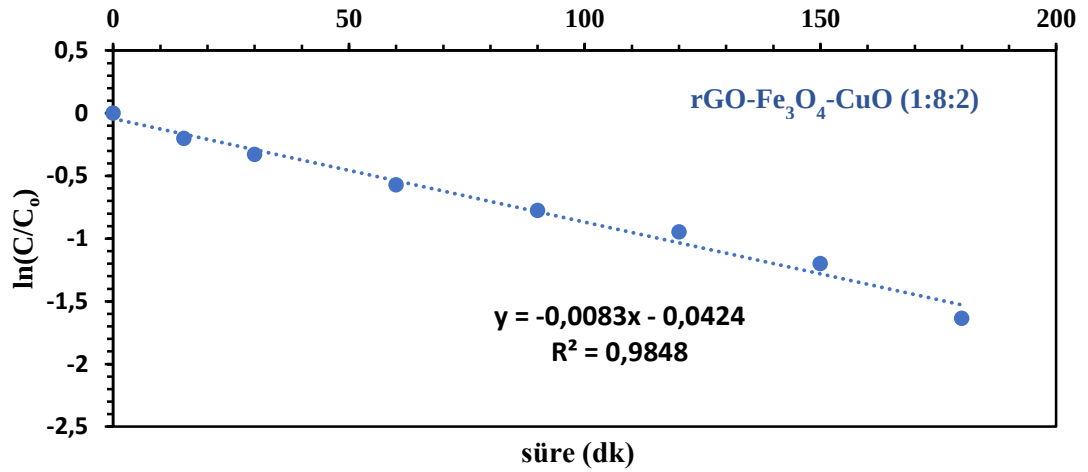


Şekil 4.47 LED ışık altında rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:0.5), rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) ve rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:2) örneklerinin metilen mavisinin fotokatalitik indirgenme UV-görünür bölge spektrumu (40 ml, 10 ppm metilen mavisi, 20 µl H₂O₂)

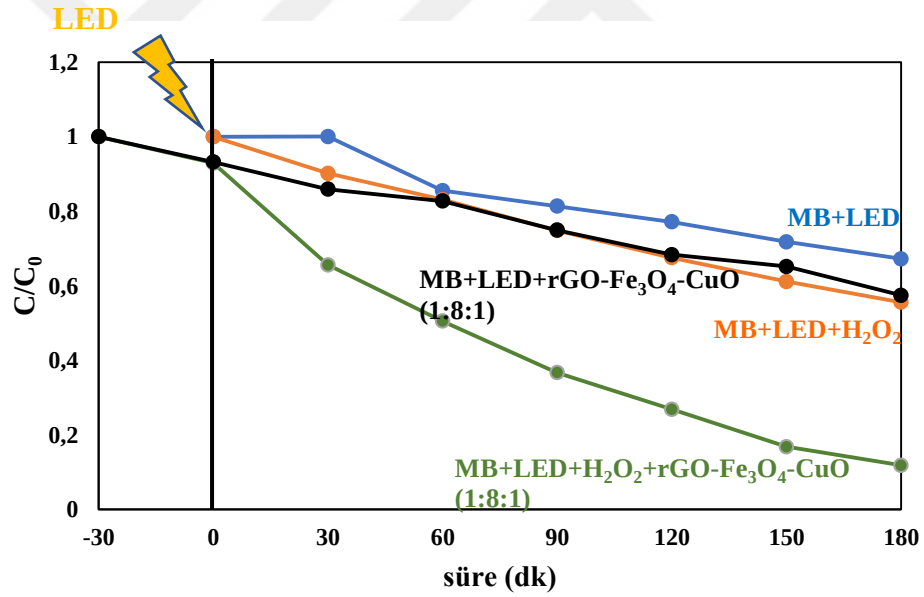


Şekil 4.48 LED ışık altında rGO- Fe₃O₄-CuO (1:8:0.5), rGO- Fe₃O₄-CuO (1:8:1) ve rGO- Fe₃O₄-CuO (1:8:2) örneklerinin metilen mavisinin fotodegradasyonunda C/C_0 'a karşı zaman grafiği (40 ml, 10 ppm metilen mavisi, 20 μ l H₂O₂)





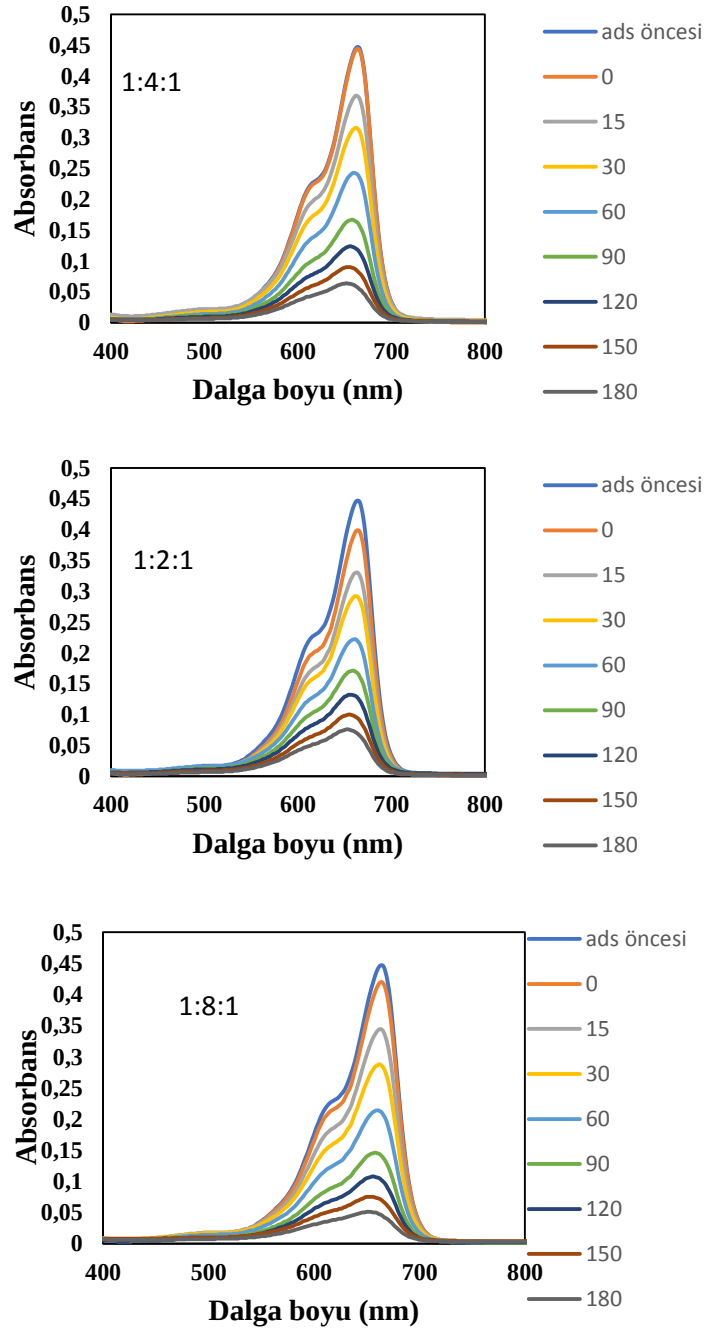
Şekil 4.49 LED ışık altında rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:0.5), rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) ve rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:2) örneklerinin metilen mavisinin fotodegradasyonunda $\ln(C/C_0)$ 'a karşı zaman grafiği (40 ml, 10 ppm metilen mavisi, 20 μ l H₂O₂)



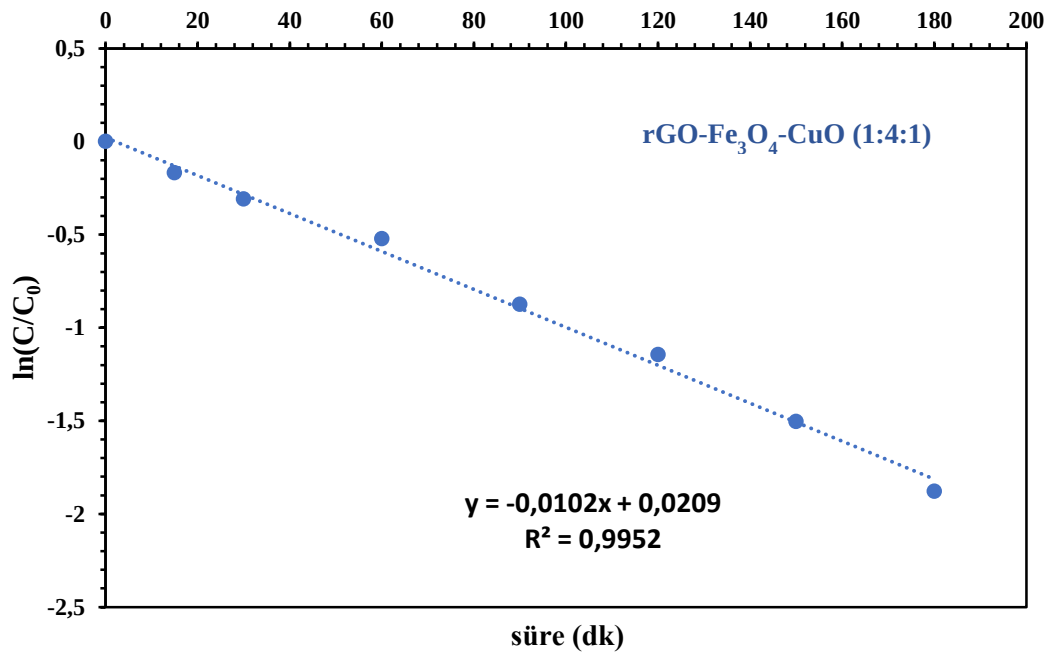
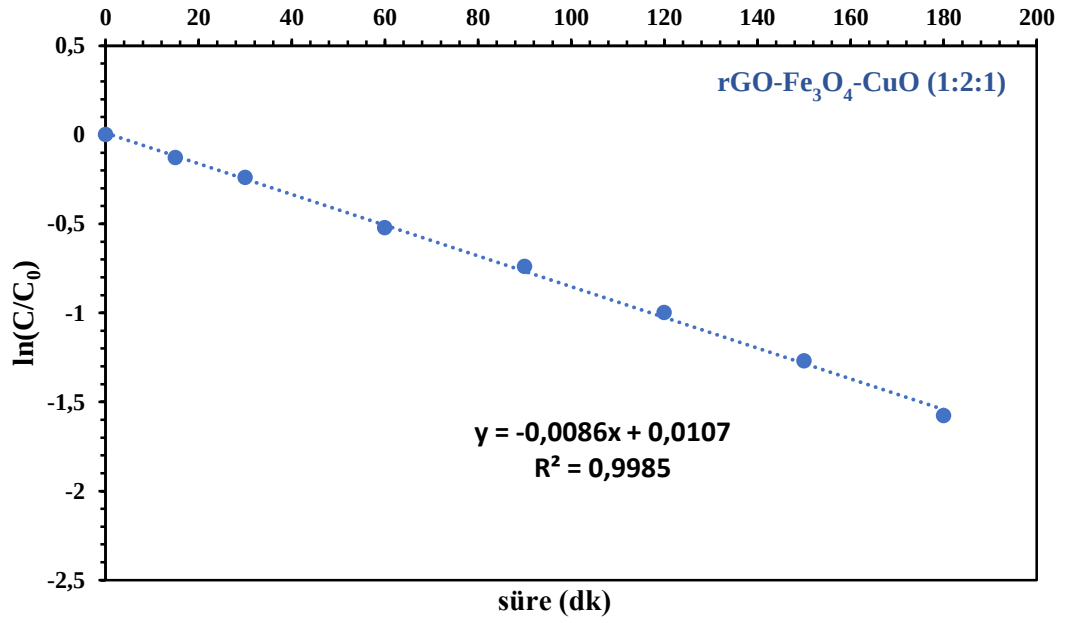
Şekil 4.50 a) MB+LED, b) MB+LED+ H₂O₂, c) MB+LED+rGO-Fe₃O₄-CuO ve d) MB+LED+H₂O₂+rGO-Fe₃O₄-CuO C/C_0 'a karşı zaman grafiği (40 mL, 10 ppm metilen mavisi, 20 μ L H₂O₂)

CuO oranına karar verilmesinin ardından kompozit yapıdaki Fe₃O₄ oranının etkisinin incelenmesi amacıyla 2,4 ve 8 kat Fe₃O₄ içeren rGO-Fe₃O₄-CuO (1:2:1), rGO-Fe₃O₄-CuO (1:4:1) ve rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneklerinin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir ve en iyi sonuca %88 indirgenme oranıyla rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneği

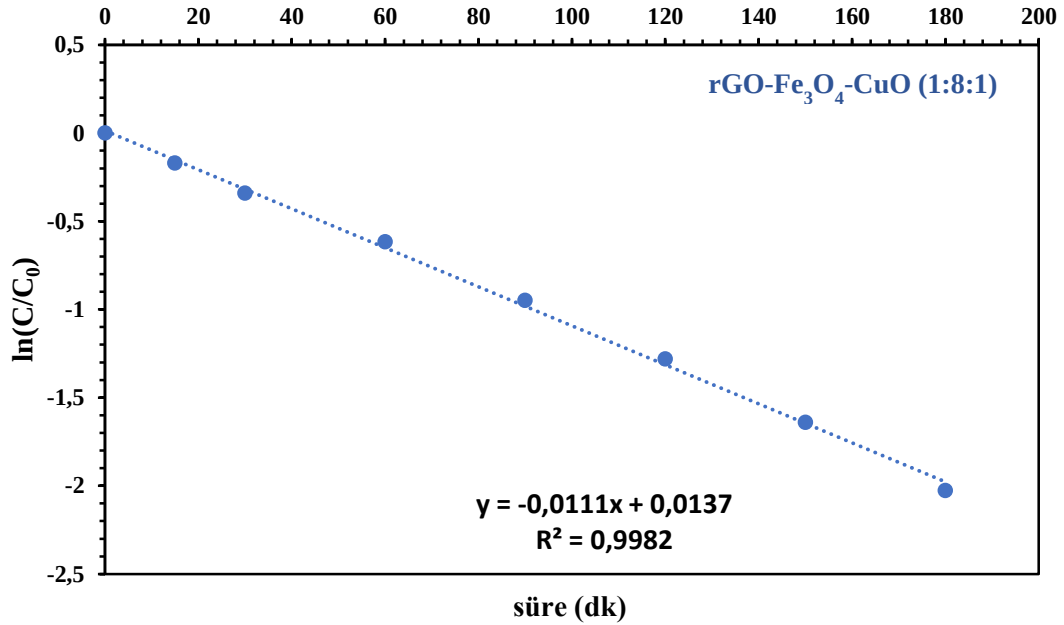
ile ulaşılmıştır. Sırasıyla rGO-Fe₃O₄-CuO (1:2:1) ve rGO-Fe₃O₄-CuO (1:4:1) örnekleri ise %87 ve %82 indirgenme oranı göstermiştir. Tepkime hız sabitleri sırasıyla 2, 4 ve 8 kat Fe₃O₄ örnekleri için 0.0086 dk⁻¹, 0.0102 dk⁻¹ ve 0.0111 dk⁻¹'dir (Şekil 4.50-Şekil 4.51).



Şekil 4.51 LED ışık altında rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1), rGO-Fe₃O₄-CuO (1:4:1) ve rGO-Fe₃O₄-CuO (1:2:1) örneklerinin metilen mavisinin fotokatalitik indirgenme UV-görünür bölge spektrumu (40 ml, 10 ppm metilen mavisi, 20 µl H₂O₂)



Şekil 4.52 LED ışık altında rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1), rGO-Fe₃O₄-CuO (1:4:1) ve rGO-Fe₃O₄-CuO (1:2:1) örneklerinin metilen mavisinin fotodegradasyonunda $\ln(C/C_0)$ 'a karşı zaman grafiği (40 ml, 10 ppm metilen mavis, 20 μ l H₂O₂)



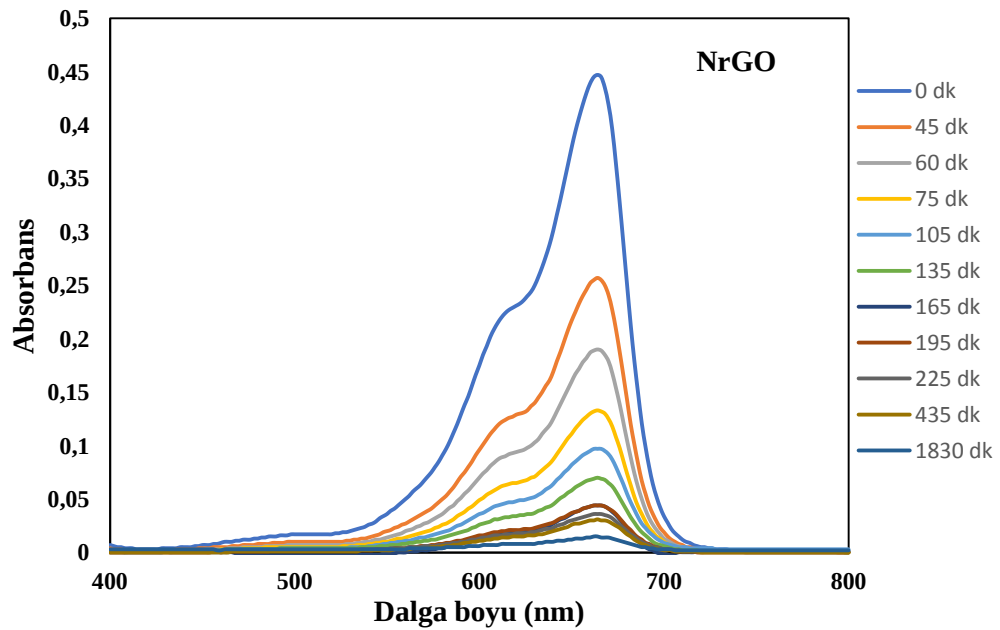
Şekil 4.53 LED ışık altında rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1), rGO-Fe₃O₄-CuO (1:4:1) ve rGO-Fe₃O₄-CuO (1:2:1) örneklerinin metilen mavisinin fotodegradasyonunda ln(C/C₀)'a karşı zaman grafiği (40 ml, 10 ppm metilen mavis, 20 µl H₂O₂) (devam)

4.5.2 NrGO-Fe₃O₄-CuO ve NrGO-Fe₃O₄-PDA-CuO örneklerinin fototokatalitik etkinliğinin belirlenmesi

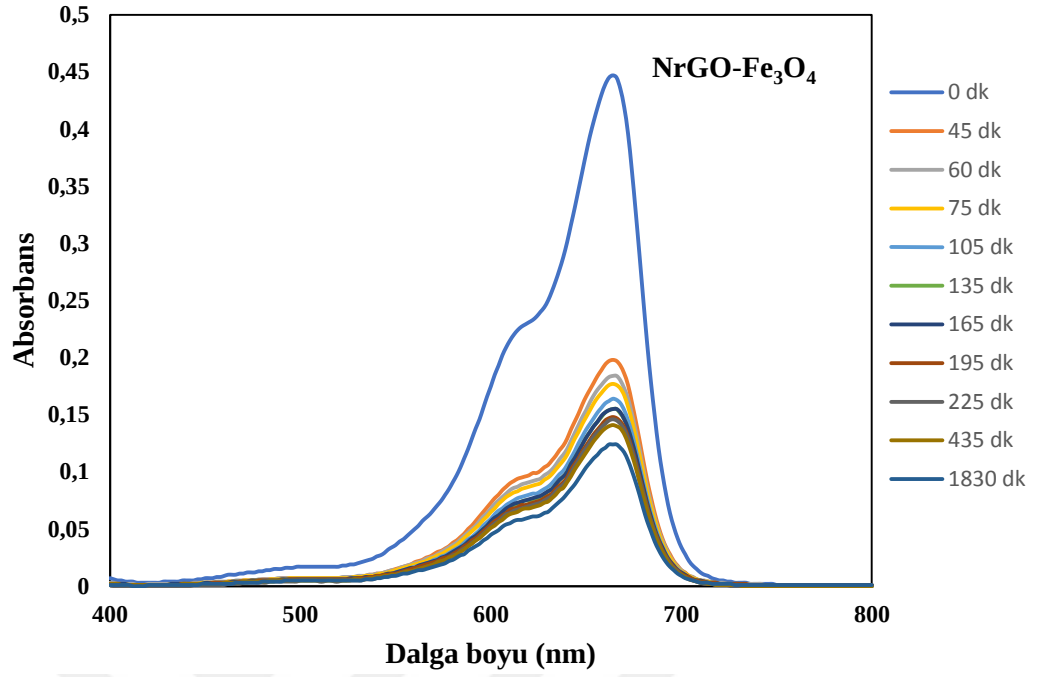
Öncelikle rGO-Fe₃O₄-CuO örneklerinden en iyi sonuca ulaşılan rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneğinin oranlarına uygun şekilde NrGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) nanokompoziti sentezlenmiştir. Sentezlenen NrGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneğinden önce NrGO ve NrGO-Fe₃O₄ (1:8) örneklerinin fotokatalitik etkinliği incelenmiş fakat hızlı bir indirgenme gerçekleşmesi sonucu deney sonucunda yalnızca adsorpsiyon etkisinin bu sonuca ulaştırdığı fikri ortaya çıkmasıyla bu iki örnek için (NrGO ve NrGO-Fe₃O₄ (1:8)) karanlık ortamda oda sıcaklığında yaklaşık 30 saat boyunca adsorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.52 ve Şekil 4.53 sırasıyla NrGO ve NrGO-Fe₃O₄ (1:8) örneklerinin adsorpsiyon boyunca belirli aralıklarla alınan örneklerin UV-görünür bölge spektrumları görülmektedir. Sonuçlara göre NrGO yüzey alanının geniş olması, gözenekli yapısı ve metilen mavis ile etkileşiminden kaynaklı olarak az miktarda kullanılmasına rağmen oldukça yüksek seviyede adsorpsiyon göstermiştir. Aynı şekilde NrGO-Fe₃O₄ (1:8) örneği de yüksek oranda boya adsorplama özelliği göstermiş fakat

yüzeyde Fe_3O_4 nanopartiküllerin olması etkileşimi ve aynı zamanda yüzey alanı ve gözenekli yapıyı değiştirmesi nedeniyle NrGO yapısına göre daha az adsorpsiyon özelliği göstermiştir. Bu sonuçlara göre ışık ile etkileşim sırasında aynı anda adsorpsiyonun da devam etmesi fotokatalitik etkinliğin gözlemlenmesini engellediği için iki örneğin fotokatalitik etkinliği incelenememiştir.

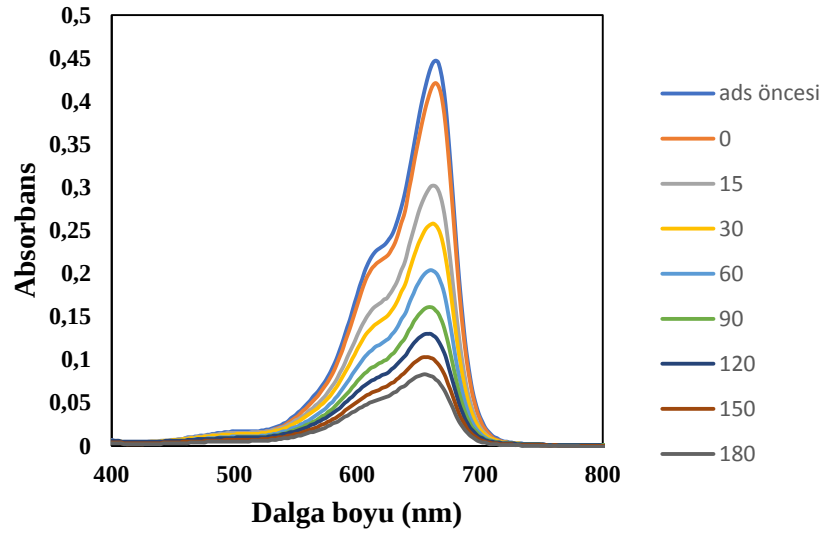
NrGO- Fe_3O_4 (1:8) yapısı üzerine atmosferik ortamda CuO nanopartiküllerinin çöktürülmesi ile oluşan NrGO- Fe_3O_4 -CuO (1:8:1) örneği için fotokatalitik etkinlik belirlenmiş, NrGO ve NrGO- Fe_3O_4 (1:8) yapılarına göre yüzeyin CuO nanopartikülleri ile kaplanması sonucu adsorpsiyon büyük oranda azalmış fakat iki yapının aksine fotokatalitik etkinlik gözlemlenmiştir. Bu sonuca göre CuO nanopartiküllerinin nanokompozitte fotokatalitik olarak görev aldığı söylenebilir. Şekil 4.54’de NrGO- Fe_3O_4 -CuO (1:8:1) örneğinin 180 dk boyunca UV-görünür bölge spektrumu ile elde edilen metilen mavisi indirgenme eğrileri görülebilir ve buna göre %81 oranında bozunma verimliliği elde edilmiştir. Tepkime hız sabiti ise 0.0083 dk^{-1} ’dir (Şekil 4.55-Şekil 4.56). NrGO- Fe_3O_4 -PDA-CuO (1:8:1) örneği için ise %73 indirgenme ve $k=0.0068 \text{ dk}^{-1}$ ’dir (Şekil 4.57).



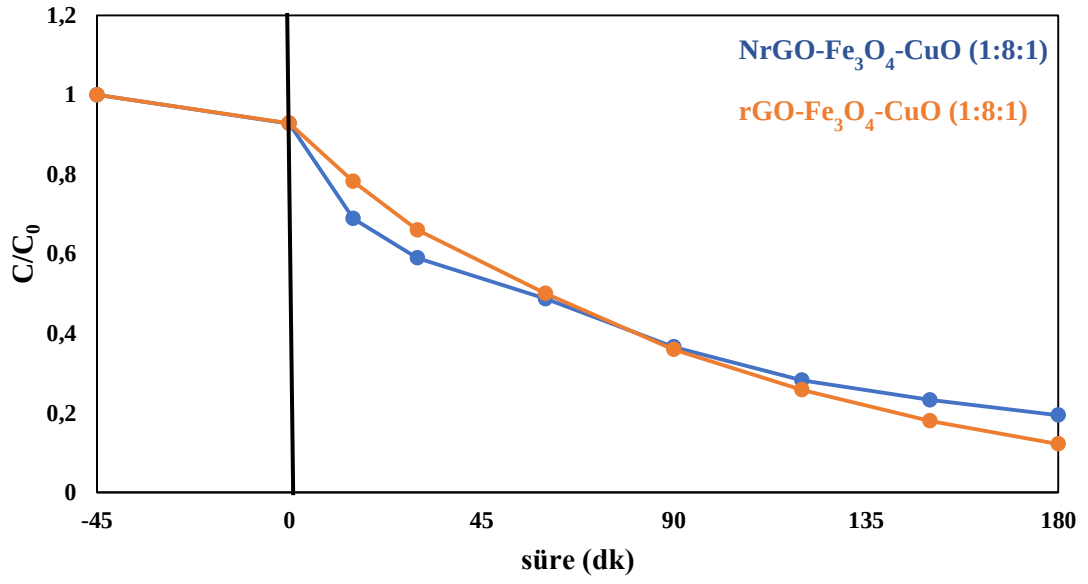
Şekil 4.54 NrGO örneğinin adsorpsiyon boyunca alınan UV-görünür bölge spektrumu (40 ml, 10 ppm metilen mavisi)



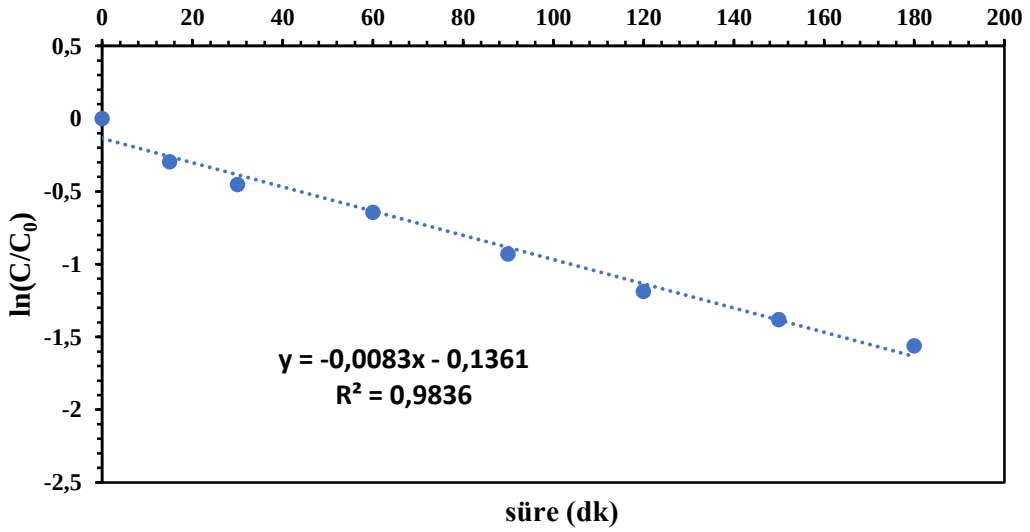
Şekil 4.55 NrGO-Fe₃O₄ örneğinin adsorpsiyon boyunca alınan UV-görünür bölge spektrumu (40 ml, 10 ppm metilen mavisi)



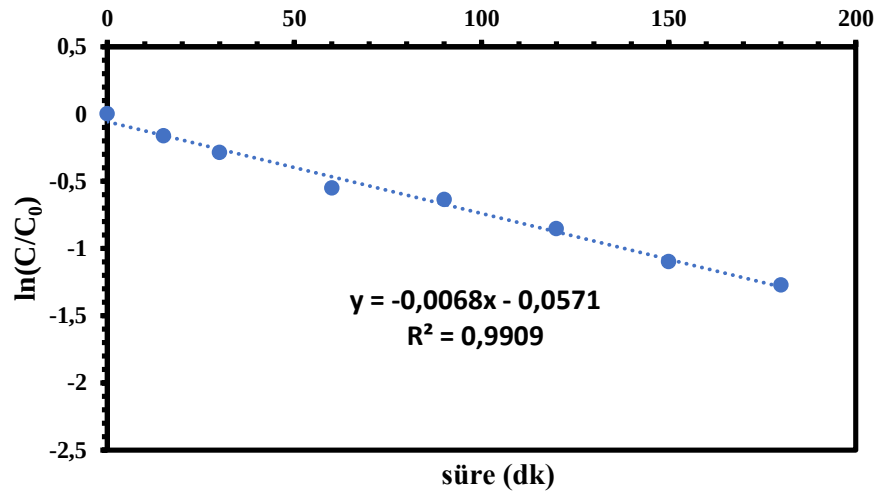
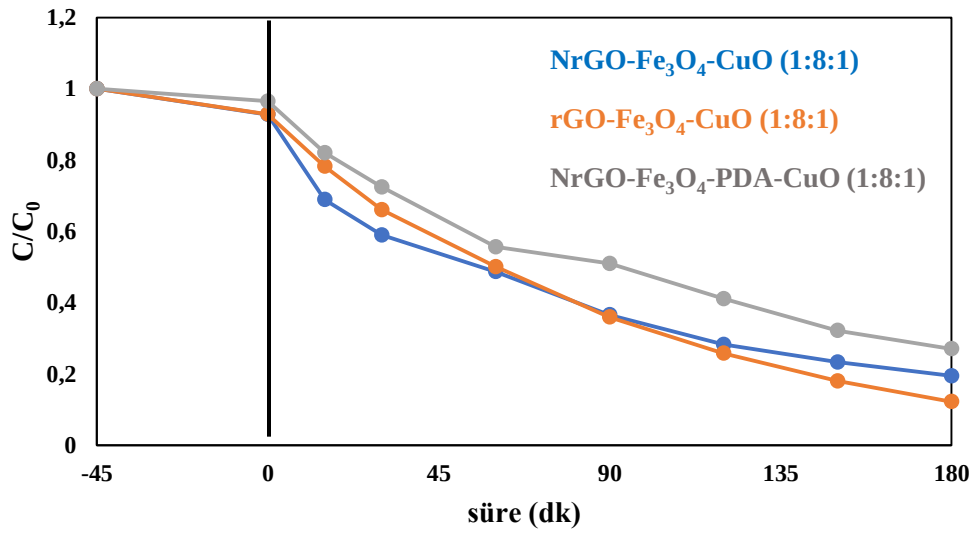
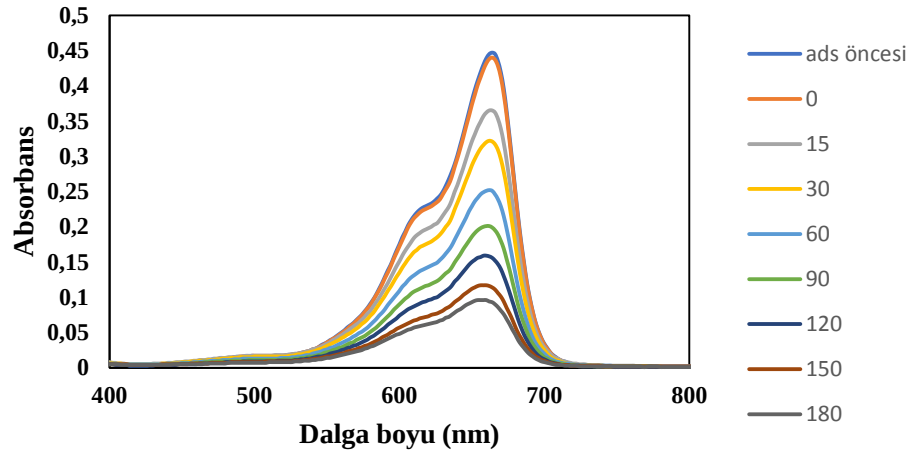
Şekil 4.56 LED ışık altında NrGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneğinin metilen mavisinin fotokatalitik indirgenme UV-görünür bölge spektrumu (40 ml, 10 ppm metilen mavisi, 20 µl H₂O₂)



Şekil 4.57 LED ışık altında rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) ve NrGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneklerinin metilen mavisinin fotodegradasyonunda C/C₀'a karşı zaman grafiği (40 ml, 10 ppm metilen mavis, 20 µl H₂O₂)



Şekil 4.58 LED ışık altında NrGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneğinin metilen mavisinin fotodegradasyonunda ln(C/C₀)'a karşı zaman grafiği (40 ml, 10 ppm metilen mavis, 20 µl H₂O₂)



Şekil 4.59 LED ışık altında NrGO-Fe₃O₄-PDA-CuO (1:8:1) örneğinin metilen mavisinin fotokatalitik indirgenme UV-görünür bölge spektrumu, C/C₀'a karşı zaman grafiği ve ln(C/C₀)'a karşı zaman grafiği (40 ml, 10 ppm metilen mavis, 20 µl H₂O₂)

Tüm sonuçlar incelendiğinde en iyi sonuca rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneği ile ulaşılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.1’de görülmektedir. Örnek hesaplama **Ek 1**’de verilmiştir.

Literatüre göre (Çizelge 4.2) düşük katalizör ve H₂O₂ miktarı ile oldukça yüksek giderim elde edilmiştir. En yüksek giderim %88 oranla rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneği ile sağlanmış, NrGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) ve NrGO-Fe₃O₄-PDA-CuO (1:8:1) örnekleri için sırasıyla giderim miktarı %81 ve %73 olmuştur.

Çizelge 4.1 Sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik etkinlikleri

Örnek	Katalizör miktarı, mg	H ₂ O ₂ miktarı, µl	Boya derişimi, ppm	Tepkime süresi, dk	% Bozunma	Tekime hız sabiti,k ,dk ⁻¹	
rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:0.5)	10	20	10	180	85	0.0102	
rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1)					88	0.0111	
rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:2)					81	0.0083	
rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:4:1)					87	0.0102	
rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:2:1)					82	0.0086	
rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1)		-			43	0.0111	
NrGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1)		20			81	0.0083	
NrGO-Fe ₃ O ₄ -PDA-CuO (1:8:1)					73	0.0068	

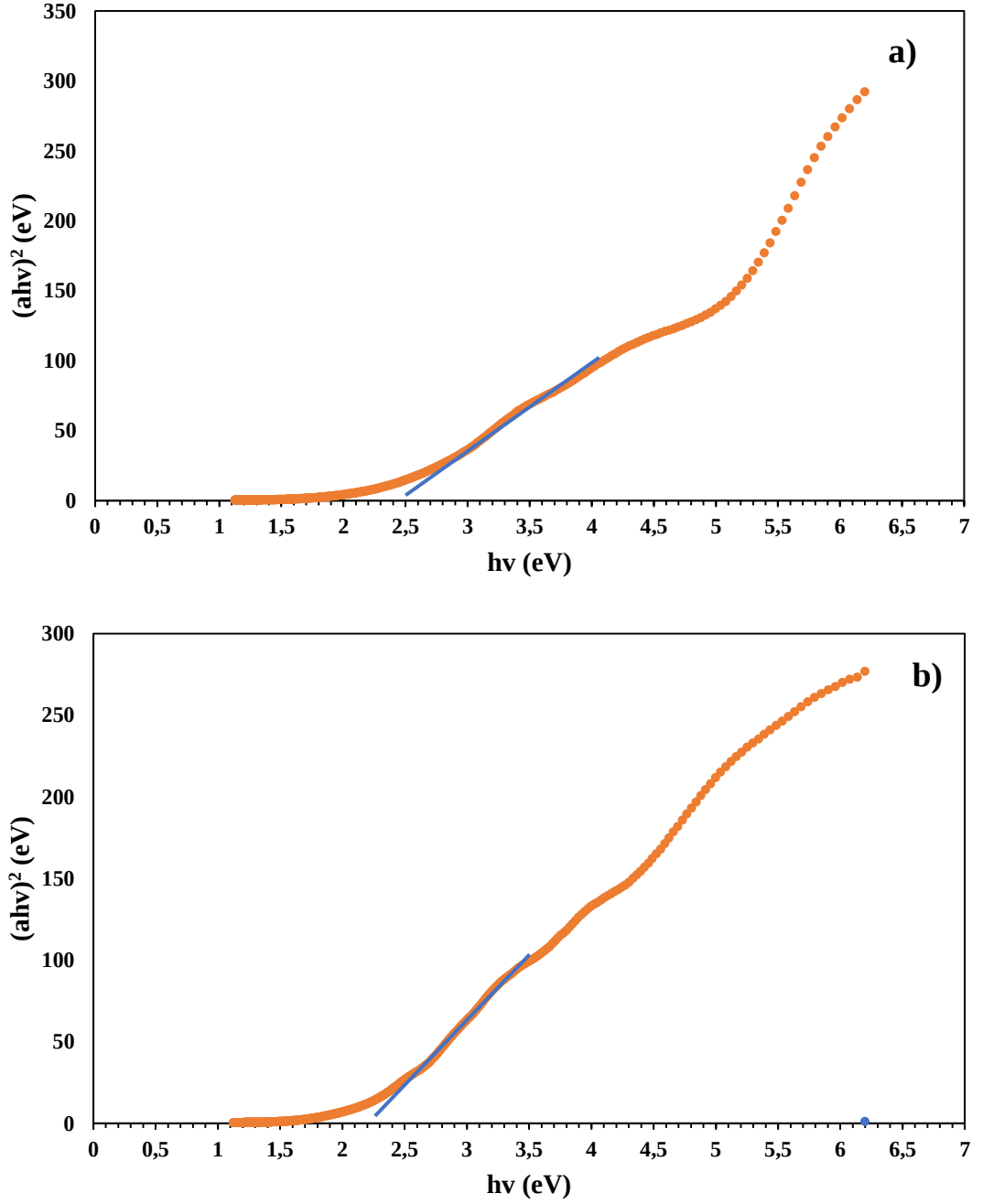
Çizelge 4.2 Sentezlenen örneklerin literatür ile karşılaştırılması

Çalışma	Katalizör	$\frac{\text{mg}_{\text{kat}}}{\text{V}_{\text{çözelti}}}, \text{mg/mL}$	Boya	Boya Derişimi, mg/L	Katkı	Işık Gücü	Süre, min	%Giderim
Wang vd. 2011	Bakır Ftalosiyanın /Fe ₃ O ₄	-	MB	10	1 mL H ₂ O ₂ 9M	200 W UV kesme filtresi	120	78.7
Sorekin e vd. 2022	Cu/Cu ₂ O/CuO	50/50	MB	10	1 ml H ₂ O ₂ (%30)	Halogen lambası 703 w/m ² Görünür ışık	120	CuO 61% Cu/Cu ₂ O/CuO 78%
Ding vd. 2016	rGO-Fe ₃ O ₄ @CuO	10/50	MB	30	0.4 mL H ₂ O ₂ (3%)	Görünür ışık 500 W Xe lambası UV kesme filtresi ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	150	CuO:0 Fe ₃ O ₄ :0 Fe ₃ O ₄ @CuO: 12.4 rGO-Fe ₃ O ₄ @CuO:61.7
Bu çalışma	rGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1)	10/40	MB	10	20 μL H ₂ O ₂ (%30)	570 W/m ² Görünür LED ışık	180	88
Bu çalışma	NrGO-Fe ₃ O ₄ -CuO (1:8:1)	10/40	MB	10	20 μL H ₂ O ₂ (%30)	Görünür LED ışık	180	81
Bu çalışma	NrGO-Fe ₃ O ₄ -PDA-CuO (1:8:1)	10/40	MB	10	20 μL H ₂ O ₂ (%30)	Görünür LED ışık	180	73

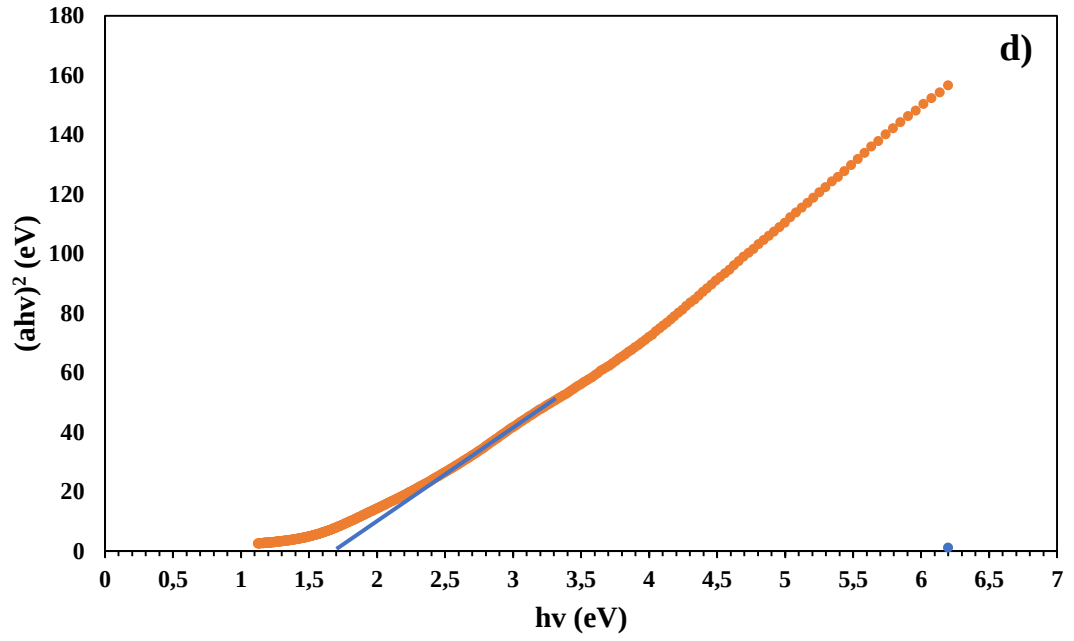
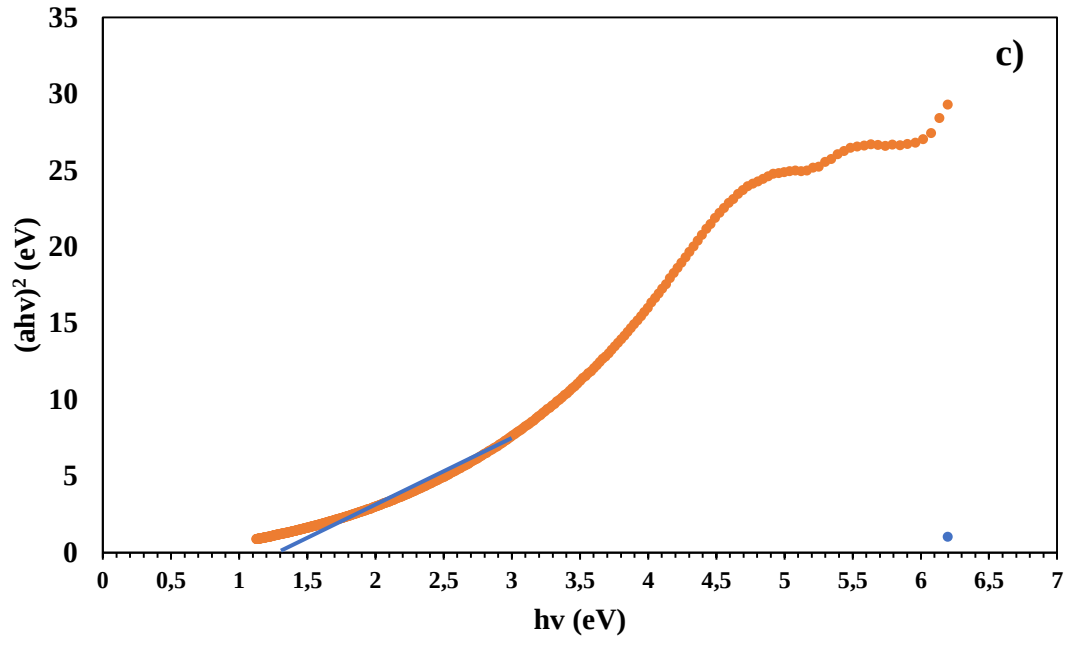
4.6 Sentezlenen Nanopartikül ve Nanokompozitlerin Bant Aralığı

UV-görünür bölge absorpsiyonu ile yarı iletken katalizörün elektronik yapısı ve enerji bantlarının ilişkisi olduğu bilinmektedir. Aynı zamanda bir fotokatalizörün etkinliği, bant aralığı ile yakından ilişkilidir. Bu nedenle örneklerin bant aralığı enerjileri UV-görünür bölge spektroskopisi kullanılarak ölçülmüştür. Bant aralığı enerjisini belirlemek için ise Tauc grafikleri kullanılmıştır. a ve $h\nu$ sırasıyla absorpsiyon katsayısı ve gelen fotonun enerjisidir. n , malzemenin izin verilen veya yasaklanan geçişlere sahip olup

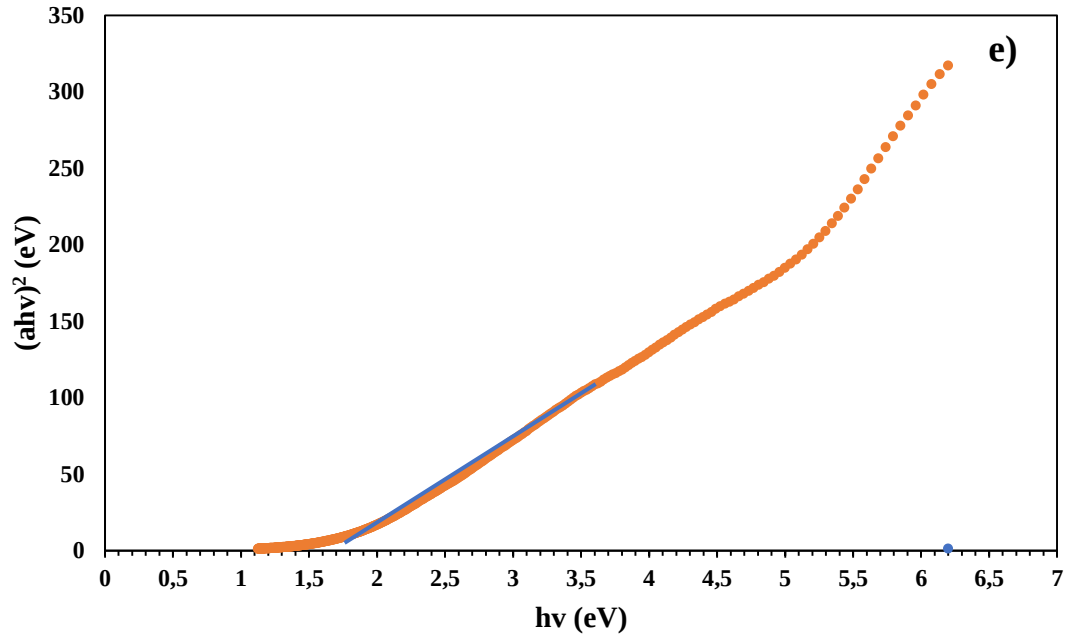
olmadığını belirlemeye yardımcı olan bir tam sayıdır ve A bir sabittir. İzin verilen doğrudan bant aralığı geçişi için 'n' tamsayı değeri 2 iken dolaylı bant aralığı enerji geçişi için $\frac{1}{2}$ 'dir (Dhas vd. 2021, Sorekine vd. 2022). $(\alpha h\nu) - h\nu$ Tauc grafiğinden kompozitlerin bant aralıkları Şekil 4.58'de verilmiştir. Örnek hesaplama **Ek 2**'de verilmiştir



Şekil 4.60 a) CuO, b) Fe₃O₄, c)rGO, d) rGO-Fe₃O₄ (1:8) ve e)rGO-Fe₃O₄-CuO(1:8:1) örneklerinin Tauc grafiği



Şekil 4.61 a) CuO, b) Fe₃O₄, c) rGO, d) rGO-Fe₃O₄ (1:8) ve e) rGO-Fe₃O₄-CuO(1:8:1) örneklerinin Tauc grafiği (devam)

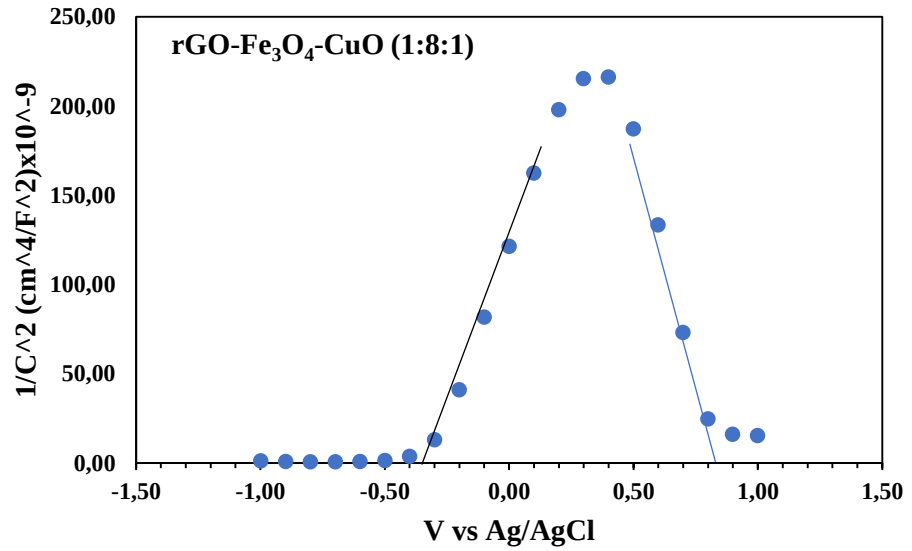
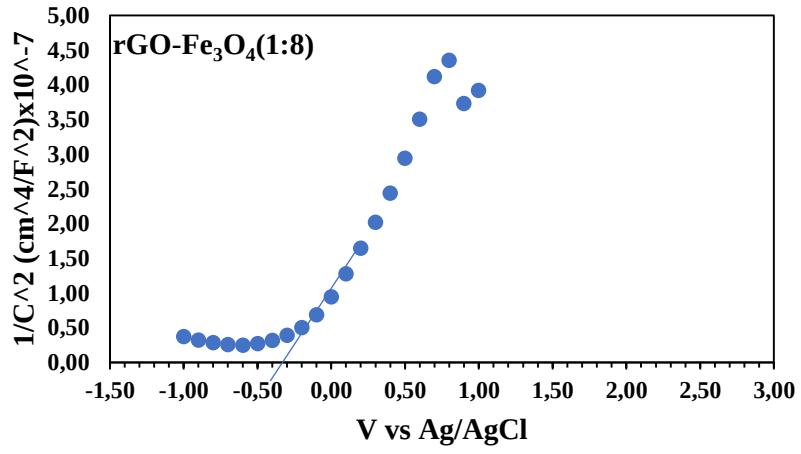
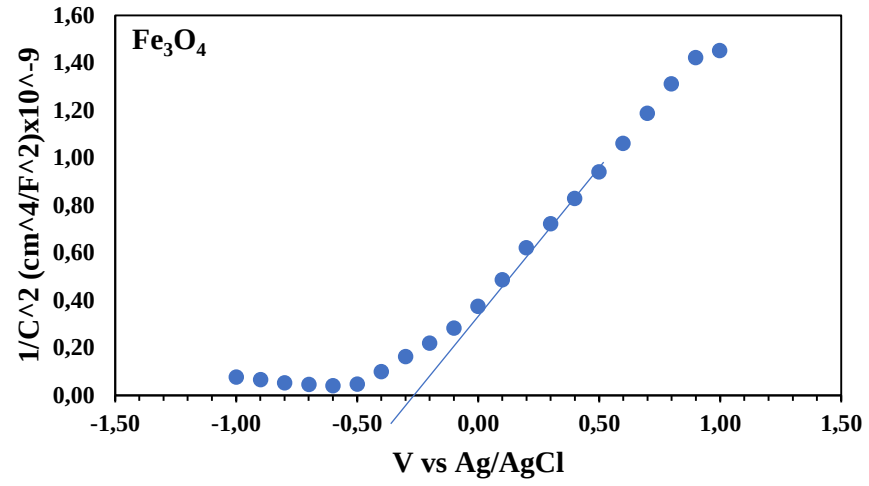


Şekil 4.62 a) CuO, b) Fe₃O₄, c)rGO, d) rGO-Fe₃O₄ (1:8) ve e)rGO-Fe₃O₄-CuO(1:8:1) örneklerinin Tauc grafiği (devam)

Şekil 4.58' de görüldüğü üzere Tauc grafiğinden CuO, Fe₃O₄, rGO, rGO-Fe₃O₄ (1:8) ve rGO-Fe₃O₄-CuO(1:8:1) örneklerinin bant aralıkları sırasıyla 2.5 eV, 2.2 eV 1.3 eV, 1.7 eV ve 1.7 eV'dir. Buradan Fe₃O₄, rGO, rGO-Fe₃O₄ (1:8) örneklerine bakıldığında rGO yapısı üzerinde Fe₃O₄ nanotaneçiklerinin varlığında bant aralığının daraldığı gözlemlenmiştir. Tüm örneklerin bant aralıkları literatürle uyuşmaktadır (Kulkarni vd. 2014, Hidayah vd. 2017, Radoń vd. 2017, Singh vd. 2019, Nnadozie ve Ajibade 2020).

Ayrıca sentezlenen örneklerin değerlik ve iletim bantlarının belirlenmesi amacıyla Mott-Schottky analizi yapılmıştır. Grafikler Şekil 59'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere Fe₃O₄ ve rGO- Fe₃O₄ yapılarının eğimi pozitif (n-tipi) yüzeyde CuO nanopartiküllerinin sentezi ile negatif eğimli (p-tipi) eğriler oluşmuştur. Grafiklerden okunan E_{fb} değerlerinin n-tipi veya p-tipi olmasına göre hesaplamalar yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiş ve örnek hesaplama **Ek 3**'te verilmiştir. Sonuçlara göre Şekil 4.60'da fotokatalitik mekanizma önerilmiş ve yapıdaki rGO- Fe₃O₄ nanoyapısının indirgemedede rol almadığı, CuO nanopartikülleri ile giderimin gerçekleştiği görülmektedir. Buna göre, mekanizma için Tip-2 mekanizmasına bakıldığında (Şekil 4.60) CuO nanopartiküllerinin iletim bandı potansiyeli, rGO- Fe₃O₄ yapısından daha

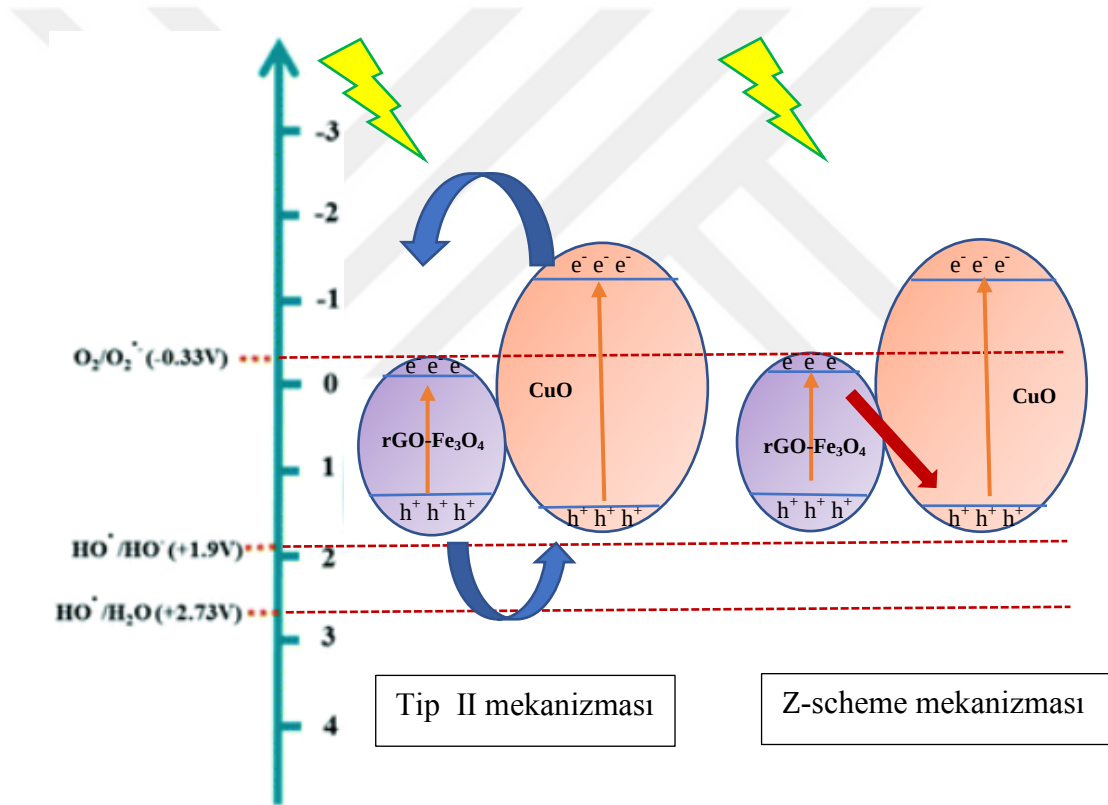
negatif olduğu için CuO nanopartiküllerinin iletim bandındaki elektronlar, rGO- Fe₃O₄ yapısının iletim bandına aktarılabilir. Aynı zamanda, rGO- Fe₃O₄ yapısının değerlik bandı daha pozitif bir değere sahip olduğu için buradaki delikler ise CuO nanopartiküllerinin değerlik bandına göç edebilir. Ancak mekanizma bu şekilde açıklandığında rGO-Fe₃O₄ yapısının değerlik bandı metilen mavisinin indirgenme potansiyelinden (O₂/O₂⁻) daha pozitif olduğundan giderim gerçekleşmesi mümkün değildir. Bu nedenle mekanizma farklı bir yolla açıklanmalıdır. Şekil 4.60'a bakıldığında Z-scheme mekanizması bu durumu açıklayabilmekte ve yapının mekanizmasının buna uyduğu görülmektedir. Z-scheme mekanizmasına göre, rGO- Fe₃O₄ yapısının iletim bandındaki elektronlar, CuO nanopartiküllerinin değerlik bandına aktarılır. Bu durum elektronların CuO iletim bandında ve deliklerin ise rGO- Fe₃O₄ değerlik bandında birikmesine yol açar. CuO iletim bandı, metilen mavisinin indirgenme potansiyelinden (O₂/O₂⁻) (-0.33 V vs. NHE; pH=7) daha negatif olduğu için (-1.17 V) burada giderim gerçekleşirken, rGO-Fe₃O₄ değerlik bandının metilen mavisinin oksitlenme potansiyelinden (OH⁻/OH) (+1,9 V vs. NHE; pH=7) daha pozitif olmadığı için (+1.42 V) ve aynı zamanda değerlik bandındaki deliklerin H₂O oksitlemesi ile oluşan [•]OH radikallerinin ([•]OH/H₂O) redoks potansiyeli değeri (+2.73 V vs. NHE; pH=7) rGO- Fe₃O₄ değerlik bandının potansiyelinden daha pozitif olduğu için [•]OH ile giderim gerçekleşmemiştir. Böylece, metilen mavisinin rGO- Fe₃O₄ -CuO nanoyapısı ile indirgenmesi mekanizmasının Z-scheme ile açıklandığı ve O₂⁻ üzerinden yürüdüğü söylenebilir. Ancak ortama H₂O₂ ilavesi ile [•]OH ile giderim de sağlanmıştır (Waehayee vd. 2020, Li vd. 2021).



Şekil 4.63 Fe₃O₄, rGO-Fe₃O₄ (1:8) ve rGO-Fe₃O₄-CuO(1:8:1) örneklerinin Mott-Schottky Analizi

Çizelge 4.3 Örneklerin değerlik ve iletim bandı değerleri

Örnek	E, V vs Ag/AgCl	E_{fb} , V vs Ag/AgCl	E_{fb} , V vs NHE (eV)	E_{cb} , V vs NHE (eV)	E_g , Bant Aralığı	E_{vb} , V vs NHE (eV)
Fe_3O_4	-0.3	-0.32391	-0.12691	-0.22691	2.2	1.973091
rGO- Fe_3O_4	-0.35	-0.374	-0.17691	-0.27691	1.7	1.4230912
rGO- Fe_3O_4 -CuO	0.85	0.826	1.0231	-1.17691	2.5	1.3230912



Şekil 4.64 Fotokatalitik mekanizma

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında rGO-Fe₃O₄ nanokompoziti tek basamakta solvotermal yöntemle sentezlenmiş ve yüzeyi atmosferik koşullarda birlikte çöktürme yöntemi ile CuO nanotanecekleri ile başarıyla kaplanmıştır. rGO-Fe₃O₄-CuO nanokompozitlerinin farklı oranlarda Fe₃O₄ ve CuO nanopartikülleri ile sentezlenerek fotokatalitik aktivitesi üzerinde etkisi incelenmiştir. Ardından belirlenen Fe₃O₄ ve CuO oranına göre NrGO-Fe₃O₄-CuO sentezlenip nanokompozitin fotokatalitik etkinliği belirlenmiştir. Ayrıca, sentezlenen Fe₃O₄ nanotanecekleri ile süperparamanyetik özeliği sayesinde tepkime ortamından fotokatalizör kolaylıkla ayrılmış ve yeniden kullanılabilir duruma gelmiştir.

Sonuçlara bakıldığında rGO-Fe₃O₄-CuO yapısında CuO oranının artması ve azalması ile indirgenme oranı azalmış ve rGO-Fe₃O₄-CuO nanokompozitinde başlangıç rGO/Fe₃O₄ (mg GO:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzu) oranı 1:8 olarak belirlenmiş ve sabit tutulmuş buna göre rGO-Fe₃O₄/CuO (mg GO:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzu, mg rGO-Fe₃O₄:mg CuSO₄.5H₂O tuzu) oranı 1:0.5-1.2 oranlarında denenerek sonuçlar elde edilmiştir. Oranın 1:1 olduğu örnek %88 indirgenme ve 0.0111 dk⁻¹ hız sabiti ile en iyi sonucu vermiştir. Ardından rGO-Fe₃O₄/CuO oranı sabit tutulup rGO/Fe₃O₄ oranlarında deneyler yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre CuO oranının denenip en iyi sonuca ulaşılan örnek ile Fe tuzu oranında da (8 kat Fe tuzu içeren örnek) en iyi sonuca ulaşılmıştır.

rGO içeren ve kompozisyonuna karar verilen nanokompozitlerin fotokatalitik deneylerinin ardından en iyi sonuca ulaşılan örneğin (rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1)) oranlarında aynı yapı hidrotermal yöntemle sentezlenen azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO) yapısıyla da sentezlenmiştir. Bu amaçla öncelikle NrGO yüzeyinde etilen glikol ortamında solvotermal yöntemle NrGO/Fe₃O₄ (mg NrGO:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzu) oranının 1:8 olduğu nanokompozit sentezlenmiş ardından bu yapı üzerine atmosferik ortamda NrGO-Fe₃O₄/CuO (mg NrGO:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzu, mg rGO-Fe₃O₄:mg CuSO₄.5H₂O tuzu) oranı 1:1 olacak şekilde NrGO-Fe₃O₄-CuO nanokompoziti sentezlenmiştir. 40 ml (10 ppm) metilen mavisi boya çözeltisini

indirgenmesi 180 dk boyunca örnek alınarak incelenmiş ve %81 oranında indirgenme gözlemlenmiştir.

Ayrıca NrGO ve NrGO/Fe₃O₄ (mg NrGO:mg Fe(NO₃)₃.9H₂O tuzu) örneklerinin adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve üstün özellikte boyayı adsorplama özelliğine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Fakat bu durum fotokatalitik etkinliklerinin incelenmesinin önüne geçtiği için bu iki yapının indirgenme yüzdeleri incelenememiştir.

Aynı zamanda literatürle bağlantılı olarak sentezlenen nanokompozitlerin, ortama H₂O₂ eklenmesi ile elde edilen fotokatalitik aktiviteleri artmıştır. H₂O₂ tepkimelerde yeşil bir oksitleyici olarak kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit katalizör yüzeyinde reaktif hidroksil radikali (OH[•]) oluşturarak tepkimeyi oldukça hızlandırmıştır.

Sentezlenen örneklerin bant özelliklerine bakıldığında, Tauc grafiğinden CuO, Fe₃O₄, rGO, rGO-Fe₃O₄ (1:8) ve rGO-Fe₃O₄-CuO(1:8:1) örneklerinin bant aralıkları sırasıyla 2.5 eV, 2.2 eV 1.3 eV, 1.7 eV ve 1.7 eV'dir. Buradan Fe₃O₄, rGO, rGO-Fe₃O₄ (1:8) örneklerine bakıldığında rGO yapısı üzerinde Fe₃O₄ nanotaneçiklerinin varlığında bant aralığının daraldığı gözlemlenmiştir. Değerlik ve iletim bandı değerlerinin belirlemek ve elde edilen değerlerle mekanizmayı açıklamak için kullanılan Mott-Schottky analizine göre giderim için mekanizmada yapıdaki rGO- Fe₃O₄ nanoyapısının indirgemedeki rol almadığı, CuO nanopartikülleri ile giderimin gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Buna göre, mekanizma için Tip-2 mekanizması ve Z-scheme mekanizması karşılaştırıldığında mekanizmanın Z-scheme mekanizmasına uyduğu saptanmış ve rGO-Fe₃O₄ yapısının iletim bandındaki elektronlar, CuO nanopartiküllerinin değerlik bandına aktardığı belirlenmiştir. Bu durum elektronların CuO iletim bandında ve deliklerin ise rGO-Fe₃O₄ değerlik bandında birikmesine yol açmaktadır. CuO iletim bandı, metilen mavisinin indirgenme potansiyelinden (O₂/O₂⁻) (-0.33 V vs. NHE; pH=7) daha negatif olduğu için (-1.17 V) burada giderim gerçekleşirken, rGO-Fe₃O₄ değerlik bandının metilen mavisinin oksitlenme potansiyelinden (OH⁻/OH[•]) (+1,9 V vs. NHE; pH=7) daha pozitif olmadığı için (+1.42 V) ve aynı zamanda değerlik bandındaki deliklerin H₂O oksitlemesi ile oluşan OH[•] radikallerinin (OH[•]/H₂O) redoks potansiyeli değeri (+2.73 V vs. NHE; pH=7) rGO- Fe₃O₄ değerlik bandının potansiyelinden daha pozitif

olduğu için $\cdot\text{OH}$ ile giderim gerçekleşmemiştir. Böylece, metilen mavisinin rGO- Fe_3O_4 -CuO nanoyapısı ile indirgenmesi mekanizmasının Z-scheme ile açıklandığı ve $\cdot\text{O}_2^-$ üzerinden yürüdüğü söylenebilir. Ancak ortama H_2O_2 ilavesi ile $\cdot\text{OH}$ ile giderim de sağlanmıştır.

Bu tez kapsamında, azot katkılı indirgenmiş grafen oksit/bakır/polidopamin içeren çok bileşenli manyetik nanokompozitlerin sentezi ve fotokatalitik etkinliğinin incelenmesi literatürde ilk kez incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen nanokompozitin yüksek fotokatalitik etkinliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen deneylerde literatürdeki çalışmalara göre oldukça az miktarda H_2O_2 kullanılmasına rağmen oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Sentezlenen kompozitin literatürde ilk kez sentezlenmesi ve düşük oranda H_2O_2 kullanımı ile bu tez çalışması özgün bir değere sahiptir.

KAYNAKLAR

- Agarwal, V. and Zetterlund, B.P. 2021. Strategies for reduction of graphene oxide—A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, 405, 1-29.
- Akerdi, A.G. and Bahrami, S.H. 2019. Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103283.
- Altınışik, H., Getiren, B., Çıplak, Z., Soysal, F. and Yıldız, N. 2022. Energy storage performance of nitrogen doped reduced graphene oxide/co-doped polyaniline nanocomposites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-15.
- Augugliaro, V., Palmisano, G., Palmisano, L. and Soria, J. 2019. Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis: An Overview of Their Distinctive Features. In: *Heterogeneous Photocatalysis Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives*. Marci, G., and Palmisano, L. (eds), Elsevier, 277, USA.
- Avşar, G. 2008. Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin ve Rodyum(II) Komplekslerinin Sentezi ve Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanımı. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, 187, Adana.
- Baishya, K., Ray, J. S., Dutta, P., Das, P. P. and Das, S. K. 2018. Graphene-mediated band gap engineering of WO₃ nanoparticle and a relook at Tauc equation for band gap evaluation. *Applied Physics A*, 124(10), 1-6.
- Banerjee, A.N. 2018. Graphene and its derivatives as biomedical materials: future prospects and challenges. *Interface Focus*, 8, 1-22.
- Batista, A. P., Carvalho, H. W. P., Luz, G. H., Martins, P. F., Gonçalves, M. and Oliveira, L. C. 2010. Preparation of CuO/SiO₂ and photocatalytic activity by degradation of methylene blue. *Environmental Chemistry Letters*, 8(1), 63-67.
- Bie, C., Yu, H., Cheng, B., Ho, W., Fan, J. and Yu, J. 2021. Design, Fabrication, and Mechanism of Nitrogen- Doped Graphene- Based Photocatalyst. *Advanced Materials*, 33(9), 2003521.
- Bouazizi, N., Bargougui, R., Oueslati, A. and Benslama, R. (2015). Effect of synthesis time on structural, optical and electrical properties of CuO nanoparticles synthesized by reflux condensation method. *advanced materials letters*, 6(2), 158-164.
- Çıplak, Z. 2020. Grafen Temelli Nanokompozitlerin Süperkapasitör Uygulamaları İçin Performanslarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 391, Ankara.
- Dasari, B.L., M.Nouri, J., Brabazon, D. and Naher, S. 2017. Graphene and derivatives—Synthesis techniques, properties and their energy applications. *Energy*, 140, 766-778.

- Deng, Y., Xie, Y., Zoua K. and Ji, X. 2016. Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(4), 1144–1173.
- Dhas, C. R., Malar, K. C., Venkatesh, R., Arivukarasan, D., Monica, S. and Keerthana, S. 2021. Insights on photocatalytic dye inactivation and antimicrobial activity of pH-dependent facile synthesised copper oxide nanoparticles. *Applied Physics A*, 127(12), 1-11.
- Din, M. I., Yamin, A., Hussain, Z., Khalid, R. and Arshad, M. 2022. Investigation of biologically synthesized stable copper oxide nanoparticles using *Allium sativum* extract by photocatalysis of methylene blue. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 1-8.
- Ding, J., Liu, L., Xue, J., Zhou, Z., He, G. and Chen, H. 2016. Low-temperature preparation of magnetically separable $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$ -RGO core-shell heterojunctions for high-performance removal of organic dye under visible light. *Journal of Alloys and Compounds*. 688(A),649-656.
- Dulta, K., Koşarsoy Ağçeli, G., Chauhan, P., Jasrotia, R., Chauhan, P. K. and Ighalo, J. O. 2022. Multifunctional CuO nanoparticles with enhanced photocatalytic dye degradation and antibacterial activity. *Sustainable Environment Research*, 32(1), 1-15.
- Enayat, M. J. (2018). Fabrication of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CaCO}_3/\text{CuWO}_4$ heterostructures for enhanced photocatalytic activities for the degradation of organic dyes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(22), 19435-19442.
- Geng, D., Yang, S., Zhang, Y., Yang, J., Liu, J., Li, R., Sham, T., Sun, X., Ye, S. and Knights, S. 2011. Nitrogen doping effects on the structure of graphene. *Applied Surface Science*, 257(21), 9193-9198.
- Ghorbani, N.A. and Namazi, H. 2019. Polydopamine-graphene/Ag–Pd nanocomposite as sustainable catalyst for reduction of nitrophenol compounds and dyes in environment. *Materials Chemistry and Physics*, 234, 38-47.
- Guo, Z., Shao, C., Zhang, M., Mu, J., Zhang, Z., Zhang, P., Chen, B. and Liu, Y. 2011. Dandelion-like $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuTNPC}$ hierarchical nanostructures as a magnetically separable visible-light photocatalyst. *Journal of Materials Chemistry*, 21(32), 12083-12088.
- Habibi, M. H. and Kamrani, R. 2012. Photocatalytic mineralization of methylene blue from water by a heterogeneous copper-titania nanocomposite film. *Desalination and Water Treatment*, 46(1-3), 278-284.
- He, D., Jiang, Y., Lv, H., Pan, M. and Mu, S. 2013. Nitrogen-doped reduced graphene oxide supports for noble metal catalysts with greatly enhanced activity and stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 132–133, 379-388.
- Hidayah, N. M. S., Liu, W. W., Lai, C. W., Noriman, N. Z., Khe, C. S., Hashim, U. and Lee, H. C. 2017. Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1892, No. 1, p. 150002). AIP Publishing LLC.

- Hitkari, G., Chowdhary, P., Kumar, V., Singh, S. and Motghare, A. 2022. Potential of Copper-Zinc Oxide nanocomposite for photocatalytic degradation of congo red dye. *Cleaner Chemical Engineering*, 1, 100003.
- Hu, X., Long, Y., Fan, M., Yuan, M., Zhao, H., Ma, J. and Dong, Z. 2019. Two-dimensional covalent organic frameworks as self-template derived nitrogen-doped carbon nanosheets for eco-friendly metal-free catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 244, 25-35.
- Hu, H., Xin, H.J., Hu, H., Wang, X. and Kong, Y. 2015. Metal-free graphene-based catalyst-Insight into the catalytic activity: A short review. *Applied Catalysis A: General*, 492, 1-9.
- Huang, C., Li, C. and Shi, G. 2012. Graphene based catalysts. *Energy & Environmental Science*, 5(10), 8848
- Huang, Y., Liu, Y., Yang, Z., Jia, J., Li, X., Luo, Y. and Fang, Y. 2014. Synthesis of yolk/shell Fe_3O_4 -polydopamine-graphene-Pt nanocomposite with high electrocatalytic activity for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 246, 868-875.
- Huang, Q., Chen, J., Liu, M., Huang, H., Zhang, X. and Wei, Y. 2020. Polydopamine-based functional materials and their applications in energy, environmental, and catalytic fields: State-of-the-art review. *Chemical Engineering Journal*, 387, 124019.
- Ismail, M., Khan, M.I., Khan, S.B., Khan, M.A., Akhtar, K. and M.Asiri, A. 2018. Green synthesis of plant supported Cu-Ag and Cu-Ni bimetallic nanoparticles in the reduction of nitrophenols and organic dyes for water treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 260, 78-91.
- Jacinto, M. J., Ferreira, L. F. and Silva, V. C. 2020. Magnetic materials for photocatalytic applications—a review. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 96(1), 1-14.
- Jiang, D., Hu, W., Wang, H., Shen, B. and Deng, Y. 2012. Synthesis, formation mechanism and photocatalytic property of nanoplate-based copper sulfide hierarchical hollow spheres. *Chemical engineering journal*, 189, 443-450.
- Jiang, X., Xia, H., Zhang, L., Cheng, S., Zhang, Q., Chen, Q. and Hu, W. 2018. Synthesis of copper-loaded activated carbon for enhancing the photocatalytic removal of methylene blue. *Journal of Molecular Liquids*, 272, 353-360.
- Julkapli, N.M. and Bagheri, S. 2015. Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(2), 948-979.
- Karuppannan, S. K., Ramalingam, R., Khalith, S. M., Dowlath, M. J. H., Raiyaan, G. D. and Arunachalam, K. D. 2021. Characterization, antibacterial and photocatalytic evaluation of green synthesized copper oxide nanoparticles. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 31, 101904.

- Kaur, M., Kaur, M. and K.Sharma, V. 2018. Nitrogen-doped graphene and graphene quantum dots: A review on synthesis and applications in energy, sensors and environment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 259, 44-64.
- Kannan, K., Radhika, D., Sadasivuni, K. K., Reddy, K. R. and Raghu, A. V. 2020. Nanostructured metal oxides and its hybrids for photocatalytic and biomedical applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 281, 102178.
- Kannan, K., Radhika, D., Vijayalakshmi, S., Sadasivuni, K. K., A. Ojiaku, A. and Verma, U. 2022. Facile fabrication of CuO nanoparticles via microwave-assisted method: photocatalytic, antimicrobial and anticancer enhancing performance. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(5), 1095-1108.
- Katwal, R., Kaur, H., Sharma, G., Naushad, M. and Pathania, D. 2015. Electrochemical synthesized copper oxide nanoparticles for enhanced photocatalytic and antimicrobial activity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 173-184.
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L.A., Shah, T. and Khan I. 2022. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation, *Water*. 14, 242.
- Kong, X., Chen, C. and Chen, Q. 2014. Doped graphene for metal-free catalysis, *Chemical Society Reviews*, 43(8), 2841-2857.
- Kong, X., Sun, Z., Chen, M., Chen, C. and Chen, Q. 2013. Metal-free catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol by N-doped graphene. *Energy & Environmental Science*, 6 (11), 3260-3266.
- Koteeswari, P., Sagadevan, S., Fatimah, I., Sibhatu, A. K., Abd Razak, S. I., Leonard, E. and Soga, T. 2022. Green synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles and their photocatalytic activity. *Inorganic Chemistry Communications*, 144, 109851.
- Kulkarni, S. A., Sawadh, P. S., Palei, P. K. and Kokate, K. K. 2014. Effect of synthesis route on the structural, optical and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles. *Ceramics International*, 40(1), 1945-1949.
- Kumar, R., Sahoo, S., Joanni, E., K.Singh, R., Maegawa, K., Tan, W.K., Kawamura, G., K.Kar, K. and Matsuda, A. 2020. Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion, *Materials Today*, 39, 47-65.
- Kunduru, K.R., Nazarkovsky, M., Farah, S., Pawar, R.P., Basu, A. and Domb, A.J. 2017. Nanotechnology for water purification: applications of nanotechnology methods in wastewater treatment. In: *Water Purification*. Grumezescu, A.M. (eds), Elsevier, 33-74, USA.
- Le, V.T., Tran, V.A., Tran, D.L., Nguyen, T.L.H. and Doan, V.D. 2021. Fabrication of Fe₃O₄/CuO@C composite from MOF-based materials as an efficient and magnetically separable photocatalyst for degradation of ciprofloxacin antibiotic. *Chemosphere*, 270, 129417.

- Li, S. J., Li, Y. Y., Shao, L. X. Wang, C. D. 2021. Direct Z- scheme N- doped TiO₂/MoS₂ Heterojunction Photocatalyst for Photodegradation of Methylene Blue under Simulated Sunlight. *ChemistrySelect*, 6(2), 181-186.
- Li, M., Xu, F., Li, H. and Wang Y. 2016. Nitrogen-doped porous carbon materials: promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous hydrogenation and oxidation. *Catalysis Science & Technology*, 6(11), 3670-3693.
- Li, N., Ji, Z., Chen, L., Shen, X., Zhang, Y., Cheng, S. and Zhou, H. 2018. Anchoring of Ag nanoparticles on Fe₃O₄ modified polydopamine sub-micrometer spheres with enhanced catalytic activity. *Applied Surface Science*, 462, 1-7.
- Liu, J., Dong, J., Zhang, T. and Peng, Q. 2018. Graphene-based nanomaterials and their potentials in advanced drug delivery and cancer therapy. *Journal of Controlled Release*, 286, 64-73.
- Liu, J., Yan, X., Wang, L., Kong, L. and Jian, P. 2017. Three-dimensional nitrogen-doped graphene foam as metal-free catalyst for the hydrogenation reduction of p-nitrophenol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 497, 102-107.
- Luna, I. Z. and Bangladesh Atomic Energy Commission. 2015. Preparation and characterization of copper oxide nanoparticles synthesized via chemical precipitation method. *Open Access Library Journal*, 2(03), 1.
- Mai, N. T. T., Neto, M. M., Van Thang, P., Trung, N. N., Tu, N. C., Dung, T. N., Chinh, H.D. and Anh, L. T. L. 2020. Cu₂O Nanoparticles: A Simple Synthesis, Characterization and Its Photocatalytic Performance toward Methylene Blue. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 61(9), 1868-1873.
- Manyasree, D., Peddi, K. M. and Ravikumar, R. 2017. CuO nanoparticles: synthesis, characterization and their bactericidal efficacy. *Int J Appl Pharmaceut*, 9(6), 71-74.
- Mohammadi-Aghdam, S., Sarkhosh, B. and Tajoddin, N. N. 2017. Recyclable Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂/Cu nanocomposites: synthesis, characterization and investigation of the photocatalytic and magnetic property. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(13), 9456-9463.
- Mukherjee, M., Ghorai, U. K., Samanta, M., Santra, A., Das, G. P. and Chattopadhyay, K. K. 2017. Graphene wrapped copper phthalocyanine nanotube: enhanced photocatalytic activity for industrial waste water treatment. *Applied Surface Science*, 418, 156-162.
- Muthuvel, A., Jothibas, M. and Manoharan, C. 2020. Synthesis of copper oxide nanoparticles by chemical and biogenic methods: photocatalytic degradation and in vitro antioxidant activity. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 5(2), 1-19.
- Naseem, T. and Durrani, T. 2021. The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: a review. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3, 59-75.

- Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Jaleh, B. and Gandomirouzbahani, M. 2016. In situ green synthesis of Ag nanoparticles on graphene oxide/TiO₂ nanocomposite and their catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol, congo red and methylene blue. *Ceramics International*, 42(7), 8587-8596.
- Nasseh, N., Arghavan, F. S., Daglioglu, N. and Asadi, A. 2021. Fabrication of novel magnetic CuS/Fe₃O₄/GO nanocomposite for organic pollutant degradation under visible light irradiation. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(15), 19222-19233.
- Navalon, S., Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M. and Garcia, H. 2016. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, 312, 99-148.
- Nnadozie, E. C. and Ajibade, P. A. 2020. Green synthesis and characterization of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles using *Chromolaena odorata* root extract for smart nanocomposite. *Materials Letters*, 263, 127145.
- Qu, X., Alvarez, P.J.J. and Li, Q. 2013. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*, 47(12), 3931-3946.
- Pakzad, K., Alinezhad, H. and Nasrollahzadeh, M. 2019. Green synthesis of Ni@Fe₃O₄ and CuO nanoparticles using *Euphorbia maculata* extract as photocatalysts for the degradation of organic pollutants under UV-irradiation. *Ceramics International*, 45(14), 17173-17182.
- Pakzad, K., Orooji, Y., Nasrollahzadeh, M. and Tajbakhsh, M. 2022. Copper complex stabilized on magnetic lignosulfonate: a magnetically recyclable catalyst for removal of wastewater contaminants. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-13.
- Pawar, R.C. and Lee C.S. 2015. *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification*. Elsevier, 100, USA.
- Phiwdang, K., Suphankij, S., Mekprasart, W. and Pecharapa, W. 2013. Synthesis of CuO nanoparticles by precipitation method using different precursors. *Energy procedia*, 34, 740-745.
- Polshettiwar, V., Luque, R., Fihri, A., Zhu, H., Bouhrara, M. and Basset, J.M. 2011. Magnetically Recoverable Nanocatalysts. *Chemical Reviews*, 111(5), 3036–3075.
- Priya, R., Stanly, S., Anuradha, R. and Sagadevan, S. 2019. Evaluation of photocatalytic activity of copper ferrite nanoparticles. *Materials Research Express*, 6(9), 095014.
- Putri, L.K., Ong, W.J., Chang, W.S. and Chai, S.P. 2015. Heteroatom doped graphene in photocatalysis: A review. *Applied Surface Science*, 358(A), 2-14.
- Radoń, A., Drygała, A., Hawełek, Ł., and Łukowiec, D. 2017. Structure and optical properties of Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation method with different organic modifiers. *Materials Characterization*, 131, 148-156.

- Rafique, M., Shafiq, F., Gillani, S. S. A., Shakil, M., Tahir, M. B. and Sadaf, I. 2020. Eco-friendly green and biosynthesis of copper oxide nanoparticles using *Citrofortunella microcarpa* leaves extract for efficient photocatalytic degradation of Rhodamin B dye from textile wastewater. *Optik*, 208, 164053.
- Raizada, P., Sudhaik, A., Patial, S., Hasija, V., Khan, A. A. P., Singh, P., Gautam, S., Kaur, M and Nguyen, V. H. 2020. Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: current progress and future challenges. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(11), 8424-8457.
- Randviir, P.E., Brownson, A.C.D. and Banks, E.C. 2014. A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*, 17(9), 426-432.
- Rani, N. and Dehiya, B. S. 2021. Magnetically recyclable copper doped core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2@ \text{Cu}$ nanocomposites for wastewater remediation. *Environmental Technology*, 1-9.
- Rashad, M. M., Mohamed, R. M., Ibrahim, M. A., Ismail, L. F. M. and Abdel-Aal, E. A. 2012. Magnetic and catalytic properties of cubic copper ferrite nanopowders synthesized from secondary resources. *Advanced Powder Technology*, 23(3), 315-323.
- Rao, C.N.R., Gopalakrishnan, K. and Govindaraj, A. 2014. Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements. *Nano Today*, 9(3), 324-343.
- Ren, S., Rong, P. and Yu, Q. 2018. Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review. *Ceramics International*, 44(11), 11940-11955.
- Rossi, L.M., Costa, N.J.S., Silva, F.P. and Wojcieszak, R. 2014. Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. *Green Chemistry*. 16(6), 2889–3380.
- Saha, D., Desipio, M. M., Hoinkis, T. J., Smeltz, E. J., Thorpe, R., Hensley, D. K., Drowos., S. G. F., and Chen, J. 2018. Influence of hydrogen peroxide in enhancing photocatalytic activity of carbon nitride under visible light: An insight into reaction intermediates. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4), 4927-4936.
- Saika, I., Hazarika M. and Tamuly, C. 2016. Green synthesis of Au-rGO nanocomposite and its catalytic activity in nitro-reduction and degradation of dyes. *Materials Research Express*, 3(10), 1-13.
- Samad, S., Loh, K.S., Wong, W.Y., Lee, T.K., Sunarso, J., Chong, S.T. and Wan Daud, W.R. 2018. Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(16), 7823-7854.
- Sanjini, N. S., Winston, B. and Velmathi, S. 2017. Effect of precursors on the synthesis of CuO nanoparticles under microwave for photocatalytic activity towards methylene blue and rhodamine B dyes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(1), 495-501.

- Shylesh, S., Schünemann, V. and Thiel, V.R. 2010. Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie*, 49(20), 3428-3459.
- Singh, R., Kumar, M., Khajuria, H., Ladol, J. and Sheikh, H.N. 2018. Hydrothermal synthesis of magnetic Fe₃O₄-nitrogen-doped graphene hybrid composite and its application as photocatalyst in degradation of methyl orange and methylene blue dyes in presence of copper (II) ions. *Chemical Papers*, 72, 1181–1192.
- Singh, J., Kumar, V., Kim, K. H. and Rawat, M. 2019. Biogenic synthesis of copper oxide nanoparticles using plant extract and its prodigious potential for photocatalytic degradation of dyes. *Environmental research*, 177, 108569.
- Sorekine, G., Anduwan, G., Waimbo, M. N., Osora, H., Velusamy, S., Kim, S., Kim, Y.S. and Charles, J. 2022. Photocatalytic studies of copper oxide nanostructures for the degradation of methylene blue under visible light. *Journal of Molecular Structure*, 1248, 131487.
- Taghizadeh, A. and Moghadam, R.K. 2018. Green fabrication of Cu/pistachio shell nanocomposite using Pistacia Vera L. hull: An efficient catalyst for expedient reduction of 4-nitrophenol and organic dyes. *Journal of Cleaner Production*, 198, 1105-1119.
- Tang, M., Zhang, S., Li, X., Pang, X. and Qiu, H. 2014. Fabrication of magnetically recyclable Fe₃O₄@Cu nanocomposites with high catalytic performance for the reduction of organic dyes and 4-nitrophenol. *Materials Chemistry and Physics*, 148(3), 639-647.
- Taufik, A. and Saleh, R. 2017. Synthesis of iron (II, III) oxide/zinc oxide/copper (II) oxide (Fe₃O₄/ZnO/CuO) nanocomposites and their photosonocatalytic property for organic dye removal. *Journal of colloid and interface science*, 491, 27-36.
- Taufik, A. and Saleh, R. 2017. Combination of ternary Fe₃O₄/TiO₂/CuO nanocomposites and nanographene platelets: High performance photo and sonocatalysis. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1788, No. 1, p. 030037). AIP Publishing LLC.
- Uma, B., Anantharaju, K. S., Renuka, L., Malini, S., More, S. S., Vidya, Y. S. and Meena, S. 2021. Synthesis of CuO samples by co-precipitation and green mediated combustion routes: Comparison of their structural, optical properties, photocatalytic, antibacterial, haemolytic and cytotoxic activities. *Ceramics International*, 47(7), 10355-10369.
- Viet, D.C., Ba, H., Truong-Phuoc, L., Liu, Y., Tessonnier, J.P., Nhut, J.M., Granger, P. and Pham-Huu, C. 2016. Nitrogen-Doped Carbon Composites as Metal-Free Catalysts, In: *New Materials for Catalytic Applications*, Elsevier, 274-307, Germany.
- Vinothkannan, M., Karthikeyan, C., Kumar, G.G, Kim, A.R. and Yoo, D.J. 2015. One-pot green synthesis of reduced graphene oxide (RGO)/Fe₃O₄ nanocomposites and its catalytic activity toward methylene blue dye degradation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136(B), 256-264.

- Vinothkumar, P., Manoharan, C., Shanmugapriya, B. and Bououdina, M. (2019). Effect of reaction time on structural, morphological, optical and photocatalytic properties of copper oxide (CuO) nanostructures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(6), 6249-6262.
- Waehayee, A., Watthaisong, P., Wannapaiboon, S., Chanlek, N., Nakajima, H., Wittayakun, J., Suthirakun, S. and Siritanon, T. 2020. Effects of different exchanging ions on the band structure and photocatalytic activity of defect pyrochlore oxide: a case study on KNbTeO₆. *Catalysis Science & Technology*, 10(4), 978-992.
- Wang, F. 2019. Preparation of N-Doped Graphene and Its Performance in Degradation of Methyl Orange. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 93(11), 2263-2268.
- Wang, D. and Astruc, D. 2014. Fast-Growing Field of Magnetically Recyclable Nanocatalysts. *Chemical Reviews*, 114(14), 6949–6985.
- Wang, K., Dai, L. N., Li, H. N., Ju, C., Liu, W. and Jin, Y. C. 2011. Copper Phthalocyanine/Fe₃O₄ Nanocomposite for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under Visible Irradiation. In *Advanced Materials Research* (Vol. 239, pp. 2183-2186). Trans Tech Publications Ltd.
- Wang, X., Anpo, M. and Fu, X. 2019. Current Developments in Photocatalysis and Photocatalytic Materials New Horizons in Photocatalysis. Elsevier, 566, USA.
- Wang, X. and Shi, G. 2015. An introduction to the chemistry of graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(43), 28484-28504.
- Wang, Y., Shao, Y., W. Matson, D., Li, J. and Lin, Y. 2010. Nitrogen-Doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing, *ACS Nano*, 4, 1790–1798.
- Wang, Y., Shen, Y. and Zhu, S. 2017. N-doped graphene as a potential catalyst for the direct catalytic decomposition of NO. *Catalysis Communications*, 94, 29-32.
- Xia, M., Xie, Y., Yu, C., Chen, G., Li, Y., Zhang, T. and Peng, Q. 2019. Graphene-based nanomaterials: the promising active agents for antibiotics-independent antibacterial applications. *Journal of Controlled Release*, 307, 16-31.
- Yang, F., Chi, C., Wang, C., Wang, Y. and Li, Y. 2016. High graphite N content in nitrogen-doped graphene as an efficient metal-free catalyst for reduction of nitroarenes in water. *Green Chemistry*, 18(15), 4254-4262.
- Yasin, A., Fatima, U., Shahid, S., Mansoor, S., Inam, H., Javed, M., ... and Farouk, A. E. 2022. Fabrication of Copper Oxide Nanoparticles Using *Passiflora edulis* Extract for the Estimation of Antioxidant Potential and Photocatalytic Methylene Blue Dye Degradation. *Agronomy*, 12(10), 2315.
- Zhao, Y., Zhao, J., Li, Y., Ma, D., Hou, S., Li, L., Hao, X. and Wang, Z. 2011. Room temperature synthesis of 2D CuO nanoleaves in aqueous solution. *Nanotechnology*, 22(11), 115604.
- Zhao, Z., Cai, Z., Yang, L., Hu, Z., Zhang, Y., Peng, X., Wang, Q., Yuan, X. and Li, G. 2018. Ternary magnetic Ag–Cu/Fe₃O₄/rGO composite as an efficient

photocatalyst for degradation of malachite green. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 17743–17749.

Zhu, H., Gan, X., McCreary, A., Lv, R., Lin, Z. and Terrones, M. 2020. Heteroatom doping of two-dimensional materials: From graphene to chalcogenides. *Nano Today*, 30, 1-18.

Zhu, D., Wang, L., Yu, W. and Xie, H. 2018. Intriguingly high thermal conductivity increment for CuO nanowires contained nanofluids with low viscosity. *scientific reports*, 8(1), 1-12.



EKLER

EK 1 Fotokatalitik Etkinliğin Belirlenmesi

EK 2 Bant Aralığı Enerjisinin Hesaplanması

EK 3 Mott-Schottky Analizi

EK 1 Fotokatalitik Etkinliğin Belirlenmesi

Metilen mavisi fotokatalitik bozunma kinetiği birinci derecede kinetik reaksiyon modeli (Pseudo-first-order kinetic reaction model) olarak ele alınabilir ve indirgemenin kinetik denklemi eşitlik 2.1'deki gibi yazılarak tepkimenin hız sabiti (k) belirlenebilir. Ardından $\ln(C/C_0)$ -süre grafiği çizilir ve eğim hız sabitini verir (Rafique vd. 2020 ,Sorekine vd. 2022).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \dots \dots \dots (2.1)$$

C_t : t anındaki MB derişimi (665 nm)

C_0 : başlangıçtaki MB derişimi (665 nm)

k: hız sabiti (dk^{-1})

t: süre (dk)

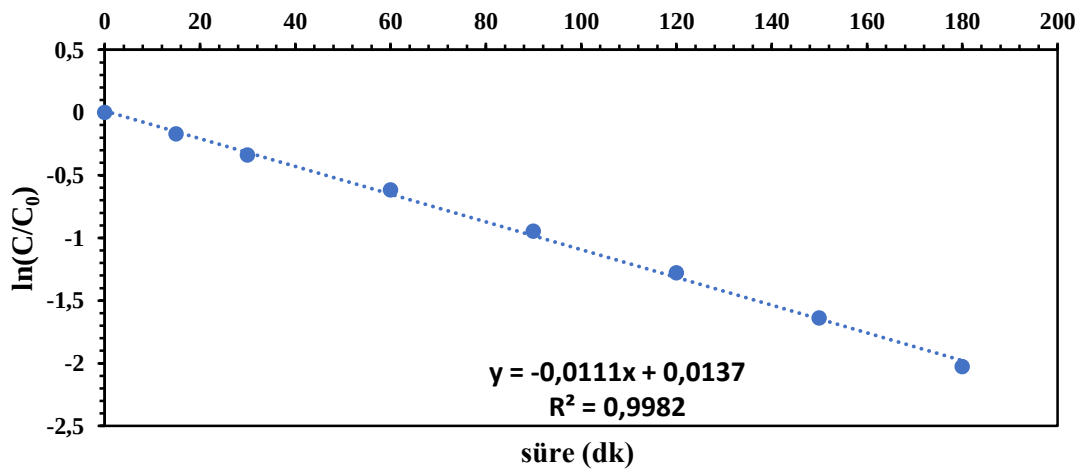
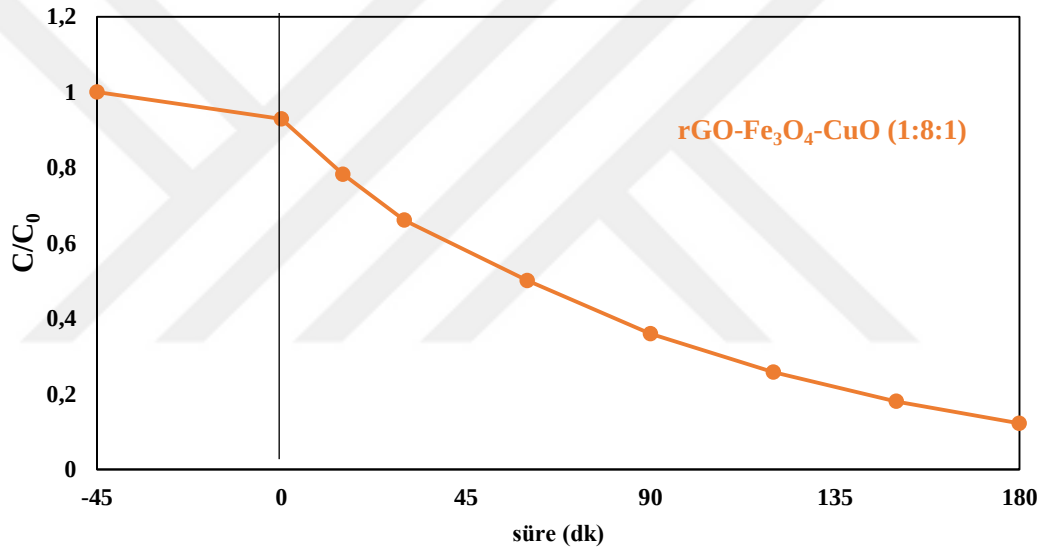
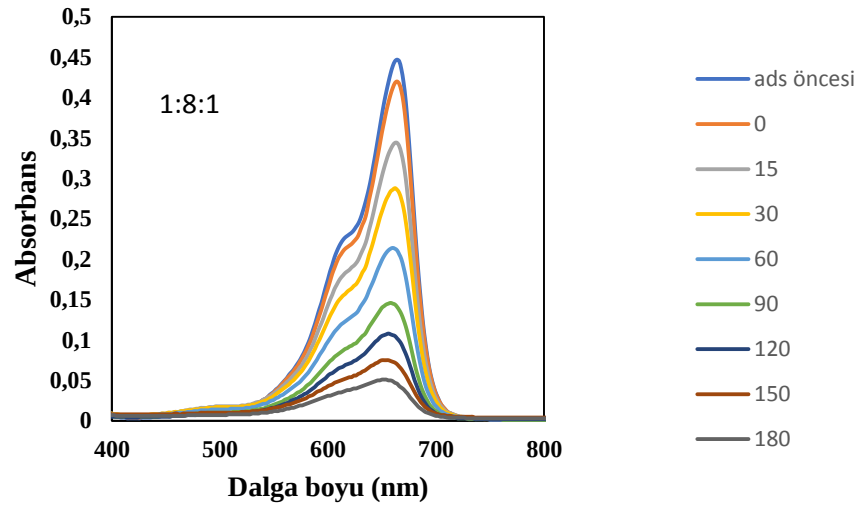
Bozunma verimliliği ise eşitlik 2.2'deki şekilde hesaplanmaktadır (Karuppanan vd. 2021, Hitkari vd. 2022).

$$\eta (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \dots \dots \dots (2.2)$$

Öncelikle fotokatalitik deney sırasında belirli zaman aralıklarında örnekler alınıp UV-görünür bölge spektrofotometresi ile absorbans değerleri ölçülmüş ve ardından eğrilerin altında kalan alanlar OriginPro programı kullanarak hesaplanmıştır.

Alan değerlerinden (A/A_0) değerleri hesaplanmış ve bu değerlerin $\ln$ değeri alınarak $\ln C/C_0$ değerleri hesaplanmıştır. Zamana karşı $\ln C/C_0$ grafiğinden eğim değeri hız sabiti (k) değerini vermektedir.

Bozunma verimliliği Eşitlik 2.2'den hesaplanmıştır. rGO-Fe₃O₄-CuO (1:8:1) örneği için örnek hesaplama aşağıda verilmiştir.



rGO-Fe₃O₄-CuO örneğinin metilen mavisinin fotodegradasyonunda farklı zamanlarda alınan UV-görünür bölge spekturumu, %giderimi ve $\ln C/C_0$ 'a karşı zaman grafiği

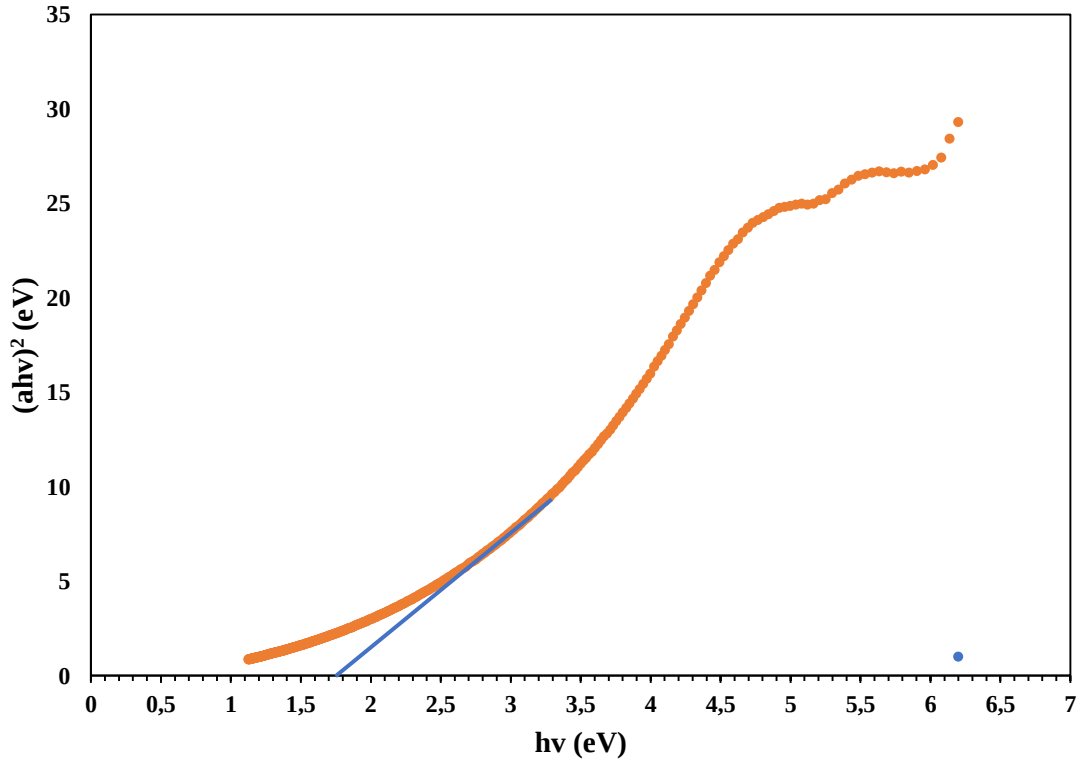
t, dk	Alan	C/C₀	% giderim
-45	33.01878	1	0.88
0	30.66399	0.928683	
15	25.82595	0.782159	
30	21.80614	0.660416	
60	16.52868	0.500584	
90	11.8692	0.359468	
120	8.51885	0.258	
150	5.94646	0.180093	
180	4.03646	0.122247	

t, dk	Alan	C/C₀	ln(C/C₀)	k, 1/dk
0	30.66399	1	0	0.0111
15	25.82595	0.842224	-0.17171	
30	21.80614	0.711132	-0.3409	
60	16.52868	0.539026	-0.61799	
90	11.8692	0.387073	-0.94914	
120	8.51885	0.277813	-1.28081	
150	5.94646	0.193923	-1.64029	
180	4.03646	0.131635	-2.02772	

EK 2 Bant Aralığı Enerjisinin Hesaplanması

Bant aralığı enerjisini belirlemek için ise Tauc grafikleri kullanılmıştır. $(\alpha h\nu) - h\nu$ Tauc grafiğinden kompozitlerin bant aralıkları hesaplanmıştır.

Şekil 1’de rGO-Fe₃O₄ (1:8) örneğine ait Tauc grafiği bulunmaktadır. Buna göre UV verileri ve Eşitlik 3.3 kullanılarak gerekli hesaplamalar aşağıda görülmektedir.



rGO-Fe₃O₄ (1:8) örneğine ait Tauc grafiği

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \dots \dots \dots (3.3)$$

α : absorpsiyon katsayısı

$h\nu$: gelen fotonun enerjisi

n , malzemenin izin verilen veya yasaklanan geçişlere sahip olup olmadığını belirlemeye yardımcı olan bir tam sayıdır ve A bir sabittir.

Doğrudan bant aralığı geçişi için ' n ' tamsayı değeri 1/2 iken, dolaylı bant aralığı enerji geçişi için 2'dir.

E_g : bant aralığı enerjisi

$$E=h\nu$$

$$c=\lambda\nu$$

$$E=hc/\lambda$$

$$h=4.136 \times 10^{-15} \text{ eVs}$$

$$c=2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$hc=1240 \text{ eVnm}$$

$$E=1240 \text{ eVnm} / \lambda \text{ (nm)}$$

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A^{1/n} (h\nu - E_g)$$

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A^{1/n} h\nu - A^{1/n} E_g$$

$$y=mx-n$$

$$y=0 \text{ için } h\nu = E_g \text{ olur.}$$

h :Plank sabiti

c :Işık hızı

$$1\text{m}:10^9\text{nm}$$

λ (nm):UV-görünür bölge absorbans değerleri

rGO-Fe₃O₄ (1:8) örneği için;

n : $\frac{1}{2}$ ve 200-1100 nm aralığında UV-görünür bölge absorbans değerleri kullanılarak

Tauc grafiği çizilmiş ardından x eksenini kesen değerden E_g değeri okunmuştur (1.7 eV).

EK 3 Mott-Schottky Analizi

Eşitlik 3.2 kullanılarak Gamry marka Reference 3000 model potentiostat-galvanostattan alınan V vs Ag/AgCl'ye karşı $1/C^2$ grafiğinden $1/C^2$ değerinin sıfır olduğu noktadan E değeri okunur ve E_{fb} hesaplanır. Referans elektrot Ag/AgCl olduğu için bu değer V vs NHE elektrodu cinsinden yazılmalıdır. Hesaplanan değer 0.197 fazlası bu değeri vermektedir. n-type yarıiletkenler için; E_{fb} değerinin 0.1 eksiği E_{CB} değerinin verirken, p-type yarıiletkenler için; E_{fb} değerinin 0.3 fazlası E_{VB} vermektedir. Tauc grafiği ile bulunan bant aralığı enerjisi (E_g) E_{CB} ve E_{VB} değerleri hesaplanabilir.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_A} \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \dots \dots \dots (3.2)$$

e: malzemenin dielektrik katsayısı

ϵ_0 : boşluğun geçirgenliği: $8.854 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$

e: elektron yükü $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

E: uygulanan voltaj (V)

E_{fb} : flat bant potansiyeli (V)

k_B : Boltzmann sabiti $8.16 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$

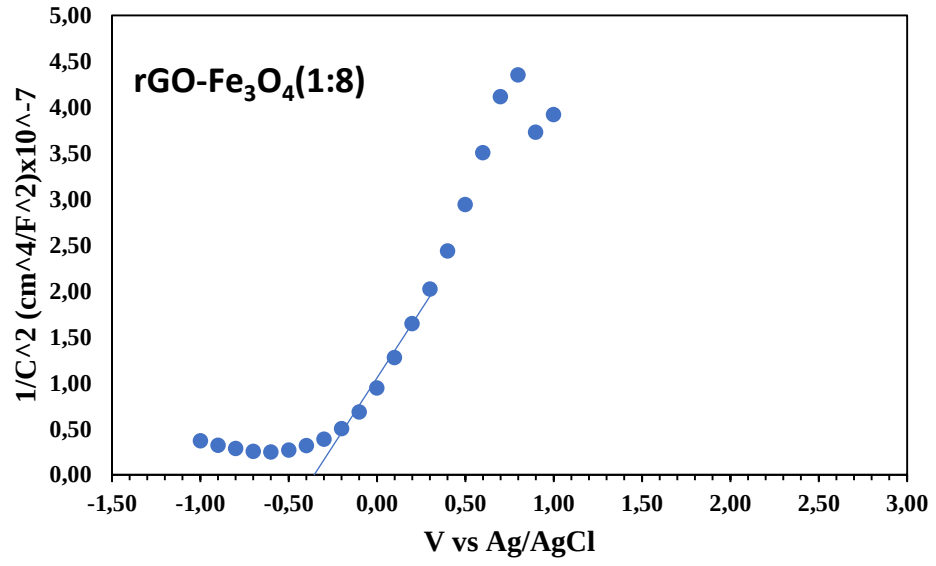
T: mutlak sıcaklık (K)

N_A : alıcı konsantrasyonu (cm^{-3})

$1/C^2=0$ iken $E_{fb}=E-(k_B T/e)$ olur.

Grafikten E değeri okunur. E_{fb} hesaplanır.

Şekil 1'de rGO-Fe₃O₄(1:8) örneğinin Mott-Schottky Analizi verilmiştir.



rGO-Fe₃O₄ (1:8) örneğinin Mott-Schottky Analizi

Örnek	E, V vs Ag/AgCl	E _{fb} , V vs Ag/AgCl	E _{fb} , V vs NHE (eV)	E _{cb} , V vs NHE (eV)	E _g , Bant Aralığı	E _{vb} , V vs NHE (eV)
rGO-Fe ₃ O ₄	-0.35	-0.374	-0.17691	-0.27691	1.7	1.4230912

Grafikten -0.35 değeri okunur.

$E_{fb} = E - (k_B T / e)$ olduğundan;

$$E_{fb} = -0.35 - (8.16 \times 10^{-5} \text{ eV/K} \times 293 \text{ K} / 1.602 \times 10^{-19} \text{ C})$$

$$E_{fb} = -0.374$$

V vs. NHE'ye çevirmek için;

$$E_{fb} = -0.374 + 0.197 = -0.17691$$

Pozitif eğim bu nedenle n-tipi yarı iletken;

$$E_{cb} = E_{fb} - 0.1 = -0.27691$$

$$E_{vb} = E_{cb} + 1.7$$

$$E_{vb} = 1.4230912$$