



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SnO₂ NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE METİLEN
MAVİSİ BOYASI İLE ZEHİRLİ KROM(VI)
AĞIR METALİ GİDERİMİNDE
FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN
İNCELENMESİ**

Muhammed Hüseyin ORHAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Muhammed Hüseyin ORHAN tarafından hazırlanan “SnO₂ nanopartiküllerinin sentezi, karakterizasyonu ve metilen mavisi boyası ile zehirli krom(VI) ağır metali gideriminde fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi” adlı tez çalışması 3.11.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

DECLARATION PAGE

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Handan KAMIŞ

Danışman

Prof. Dr. Handan KAMIŞ

Üye

Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Çisem KIRBIYIK

İmza

Handan

Handan

S. Zeki Baş

Çisem Kirbiyik

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Sadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi BAP tarafından 191016009 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

Muhammed Hüseyin ORHAN

DECLARATION PAGE

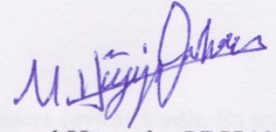
I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Jüri

Prof. Dr. Hasan KARAGÖZ

Doç. Dr. Saâd Zeki SÖZ

Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem KIRÇELİK



Muhammed Hüseyin ORHAN

Tarih: 07.01.2020

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SnO₂ NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE METİLEN MAVİSİ BOYASI İLE ZEHİRLİ KROM(VI) AĞIR METALİ GİDERİMİNDE FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ

Muhammed Hüseyin ORHAN

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

2020, 56 Sayfa

**Jüri
Prof. Dr. Handan KAMIŞ
Doç.Dr. Salih Zeki BAŞ
Dr. Öğr. Üyesi Çisem KIRBIYIK**

Fotokatalizörler zehirli atıkları zehirsiz organik veya inorganik bileşenlere çevirmektedir. En çok bilinen fotokatalizör olan TiO₂ yüksek rekombinasyon hızı ve uyarılması için yüksek enerjili ışık kaynağı gerektirmesi sebebiyle düşük verimli bir fotokatalizör olarak bilinmektedir. İyi bir fotokatalizör kolayca uyarılabilir ve rekombinasyon hızı düşük olmalıdır. Bu bağlamda bilim insanları yeni fotokatalizörlere yoğunlaşmıştır. SnO₂ n-tipi bir yarı iletken fotokatalizördür ve elektron yoğunluğu boşluk yoğunluğuna göre yüksek olması sebebiyle dikkat çekmiştir.

Bu çalışmada, SnO₂ nanopartikülleri sulu ortamda dietilen glikol varlığında basit kimyasal çöktürme metoduyla ilk defa sentezlenmiştir. Yapısal, kimyasal ve morfolojik özellikleri FT-IR, XRD, SEM ve EDX yöntemleriyle incelenmiştir.

Sentezlenen SnO₂ nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesi UV ve halojen ışık altında, metilen mavisi boyası ve zehirli krom(VI) çözeltileri varlığında spektrofotometrik yöntem ile incelenmiştir. Metilen mavisi boyasının gideriminde fotokatalizörün aktivitesi 20 dakikalık UV ışımaya sonucu %100'e ulaşırken halojen ışık altında 120 dakika sonunda %94 verime ulaşmıştır. Zehirli krom(VI)'nın zehirsiz Cr(III)'e indirgenmesi için UV ışık altında 10 dakika gibi kısa bir sürede %100 verime ulaşılırken, halojen ışık altında bu verim 120 dakikada %93 olmuştur. Metilen mavisi boyası için katalizör yüklemesi 0,6 g/L olarak bulunurken, krom(VI) için en uygun katalizör yüklemesi 0,4 g/L olarak belirlenmiştir. Katalizörlerin tekrar kullanımdaki aktivitelerini tespit etmek için beşer defa deneyler tekrarlanmış ve sentezlenen fotokatalizörün kararlı olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalizör, Krom(VI), metilen mavisi, SnO₂, tekstil atık suları arıtımı

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION of SnO₂ NANOPARTICLES and PHOTOCATALYTIC ACTIVITY STUDY in METHYLENE BLUE DYE and TOXIC CHROMIUM(VI) HEAVY METAL

Muhammed Hüseyin ORHAN

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

2020, 56 Pages

**Jury
Prof. Dr. Handan KAMIŞ
Doç.Dr. Salih Zeki BAŞ
Dr. Öğr. Üyesi Çisem KIRBIYIK**

Photocatalyst; convert toxins to non-toxin organic and inorganic compounds. The most known photocatalyst TiO₂ is a low efficient photocatalyst owing to its fast recombination rate and needed high energetic photon to excite. An efficient photocatalyst should be excited easily with low energy and after excited, having slow recombination rate. In this context scientists focused on new photocatalysts. Tin dioxide (SnO₂) is n-type semiconductor photocatalyst.

In this work, SnO₂ nanoparticles have been successfully synthesized in aqueous medium in the presence of diethylene glycol via simple chemical precipitation method for the first time. The structural, morphological and chemical characterizations were investigated by using FT-IR, XRD, SEM and EDX methods.

The photocatalytic activity of the synthesized material was investigated by the decolorization of methylene blue dye and reduction of toxic chromium(VI) to non-toxic sample under UV or halogen light irradiation as followed by spectrophotometric monitoring at room temperature. The decolorization efficiency of MB dye solution after 20 min exposure time is 100% under UV light where efficiency of SnO₂ is 94% after 120 min under visible light irradiation. Photocatalyst load is a little amount of photocatalyst (0.6 g/L). The reduction efficiency of chromium(VI) after 10 min exposure time is 100% under UV light where efficiency of SnO₂ is only 93% after 120 min under visible light irradiation. Photocatalyst load is a little amount of photocatalyst (0.4 g/L). At the end, reused tested 5 times and it shows that our photocatalyst is stable.

Keywords: chromium(VI), methylene blue, photocatalysis, SnO₂, textile wastewater treatment

ÖNSÖZ

Yüksek lisans hayatıma başladığım andan itibaren engin bilgilerini esirgemeyen, her konuda yol gösterici olan, başarılarını örnek aldığım saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Handan KAMIŞ'a,

Çalışmalarımın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, zorlandığım her anda hem manevi hem akademik anlamda destek veren değerli hocam Öğr. Gör. Dr. Bircan HASPULAT TAYMAZ'a,

Bütün hayatım boyunca hem manevi hem de maddi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bana her konuda inanan ve güvenen değerli annem Lale ORHAN'a, babam Abdurrezzak ORHAN'a, kardeşim Burcu ORHAN'a,

Manevi desteklerini hep hissettiğim değerli arkadaşlarım Ayfer Gözde VİDİN'e, Melek DAVŞAN'a, Omar Taha Sadoon AL-TAİE'a, Furkan TURGUT'a, İlker ŞENKUL'a, Seda Büşra ÇANÇİN'e ve Yasir DEMİR'e

Finansal desteklerinden dolayı Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü'ne sonsuz teşekkür ederim.

Muhammed Hüseyin ORHAN
KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Atık sular ve bunların içerisindeki kirlilikler.....	3
1.2. Atık Sulardaki Kirliliklerin Bertaraf Yöntemleri.....	4
1.3. İleri Oksidasyon Prosesleri	5
1.4. Fotokatalizörler	6
1.5. Kalay Dioksit	9
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	10
3. MATERYAL VE YÖNTEM	13
3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	13
3.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	13
3.3. SnO ₂ Nanopartiküllerinin Sentezi.....	14
3.4. Üretilen SnO ₂ Nanopartiküllerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	15
3.4.1. Taramalı elektron mikroskopu.....	15
3.4.2. Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi.....	16
3.4.3. Enerji dağılım spektroskopisi	17
3.4.4. X-ışınımı kırınım spektroskopisi	17
3.4.5. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi	18
3.5. Üretilen SnO ₂ Nanopartiküllerinin Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi.....	19
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	21
4.1. SnO ₂ Nanopartiküllerinin Karakterizasyon Sonuçları.....	21
4.1.1. SEM, EDX ve Elementel Haritalama Sonuçları.....	21
4.1.2. XRD sonuçları	22
4.1.3. FT-IR sonuçları.....	23
4.2. Üretilen SnO ₂ Nanopartiküllerinin Metilen Mavisi Boyasının Giderilmesindeki Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi.....	23
4.2.1. Sentez ortamı pH'ının fotokatalitik aktiviteye etkisi.....	25
4.2.2. Sentez aşamasında reaksiyon sıcaklığın fotokatalitik aktiviteye etkisi	28
4.2.3. Sentez aşamasında reaksiyon süresinin fotokatalitik aktiviteye etkisi	30

4.2.4. SnCl ₂ : DEG oranının fotokatalitik aktiviteye etkisi	32
4.2.5. Kalsinasyon sıcaklığının fotokatalitik aktiviteye etkisi	34
4.2.6. Katalizör yüklemesinin fotokatalitik aktiviteye etkisi	36
4.2.7. Metilen mavisi derişiminin fotokatalitik aktiviteye etkisi	38
4.3. Üretilen SnO ₂ Nanopartiküllerinin Krom (VI) iyonlarının Krom (III)'e İndirgenmesindeki Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi.....	41
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	56



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A:	Absorbans
λ:	Dalga boyu (nm)

Kısaltmalar

DEG:	Dietilen Glikol
EDS:	Enerji dağılım spektroskopisi
EDX:	Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi
FTIR:	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
MM:	Metilen Mavisi
SEM:	Taramalı elektron mikroskopu
XRD:	X-ışınımlı kırınım spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1. Saf Su Cihazı(a), Vakumlu Etüv(b), Kül Fırın(c)	14
Şekil 3.2. UV-Vis Spektrofotometre(a), FT-IR Cihazı(b).....	14
Şekil 3.3. SnO ₂ Nanopartiküllerinin Sentez Akış Şeması	15
Şekil 3.4. SEM Şematik Gösterimi.....	16
Şekil 3.5. XRD Şematik Gösterimi	17
Şekil 3.6. FTIR Spektrometresi Şematik Gösterimi	19
Şekil 4.1. Sentezlenen SnO ₂ Nanopartiküllerine ait SEM (a), EDX (b), Elementel Haritalama (Genel görünüm (c), Sn (d), O (e)) Görüntüleri.....	21
Şekil 4.2. Üretilen SnO ₂ Nanopartiküllerine Ait XRD Kırınım Deseni.....	22
Şekil 4.3. Üretilen SnO ₂ nanopartiküllerine ait FTIR spektrumu.....	23
Şekil 4.4. pH =10'da sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının farklı zamanlarda kaydedilen absorpsiyon spektrumları (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M)	24
Şekil 4.5. Farklı pH değerlerinde sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık UV-Vis Spektrumları (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M)	26
Şekil 4.6. Farklı pH değerlerinde sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının halojen ışık UV-Vis Spektrumları (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M)	27
Şekil 4.7. Farklı pH değerlerinde sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık altında 20 dakikada (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) fotokatalitik olarak bozunması (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M)	28
Şekil 4.8. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık UV-Vis Spektrumları (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M)	29
Şekil 4.9. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının halojen ışık UV-Vis Spektrumları (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M)	29
Şekil 4.10. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık altında 20 dakikada (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) fotokatalitik olarak bozunması (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M)	30
Şekil 4.11. Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ve halojen ışık UV-Vis Spektrumları (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M)	31
Şekil 4.12. Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık altında 20 dakikada (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) fotokatalitik olarak bozunması (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi 1x10 ⁻⁵ M)	32
Şekil 4.13. Farklı oranlarda başlangıç maddeleriyle sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ve halojen ışık UV-Vis Spektrumları (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M)	33
Şekil 4.14. Farklı oranlarda başlangıç maddeleriyle sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık altında 20 dakikada (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) fotokatalitik olarak bozunması (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M)	34

Şekil 4.15. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ve halojen ışık UV-Vis Spektrumları (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M).....	35
Şekil 4.16. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık altında 20 dakikada (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) fotokatalitik olarak bozunması (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M).....	36
Şekil 4.17. Farklı katalizör yüklemeleriyle SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık UV-Vis Spektrumları (MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M)	37
Şekil 4.18. Farklı katalizör yüklemeleriyle SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının halojen ışık UV-Vis Spektrumları (MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M).....	37
Şekil 4.19. Farklı katalizör yüklemeleriyle SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık altında 20 dakikada (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) fotokatalitik olarak bozunması (MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M)	38
Şekil 4.20. Optimum koşullarda sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık altında 20 dakikada (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) renk değişimi (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M).....	39
Şekil 4.21. Optimum koşullarda sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ve halojen ışık altında başlangıç ve reaksiyon sonucundaki UV-Vis Spektrumları (a) bozunma grafiği(b) (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M).....	39
Şekil 4.22. Optimum koşullarda sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörünün MM boyasında UV ve halojen ışık altında fotokatalitik bozunma reaksiyon kinetiği grafikleri (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M)	40
Şekil 4.23. SnO ₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV (10 dakika) ve halojen (120 dakika) ışık altında fotokatalitik olarak bozunmasına tekrar kullanımın etkisi (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10 ⁻⁵ M)	41
Şekil 4.24. SnO ₂ fotokatalizörü varlığında farklı katalizör yüklemeleriyle Cr(VI) ağır metalinin UV ışık altında gideriminde absorpsiyon spektrumları (Cr(VI) derişimi: 50 ppm).....	42
Şekil 4.25. SnO ₂ fotokatalizörü varlığında farklı katalizör yüklemeleriyle Cr(VI) ağır metalinin halojen ışık altında gideriminde absorpsiyon spektrumları (Cr(VI) derişimi: 50 ppm).....	43
Şekil 4.26. Farklı katalizör yüklemeleriyle SnO ₂ fotokatalizörü varlığında Cr(VI) ağır metalinin UV ışık altında 10 dakikada (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) fotokatalitik olarak indirgenmesi (Cr(VI) derişimi: 50 ppm).....	44
Şekil 4.27. Optimum koşullarda sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörü varlığında Cr(VI)'nın UV ışık altında 10 dakika (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) renk değişimi (Katalizör miktarı: 0,4 mg/mL, Cr(VI) derişimi: 50 ppm).....	44
Şekil 4.28. Optimum koşullarda çalışılan Cr(VI) indirgenmesi çalışmalarının UV ve halojen ışık altında başlangıç ve reaksiyon sonucundaki UV-Vis Spektrumları (a) bozunma grafiği (b) (Katalizör miktarı: 0,4 mg/mL, Cr(VI) derişimi: 50 ppm)	45
Şekil 4.29. SnO ₂ fotokatalizörü varlığında Cr (VI)'nın UV (10 dakika) ve halojen (120 dakika) ışık altında fotokatalitik olarak indirgenmesine tekrar kullanımın etkisi (Katalizör miktarı: 0,4 mg/mL, Cr(VI) derişimi: 50 ppm)	46
Şekil 4.30. Optimum koşullarda sentezlenen SnO ₂ fotokatalizörünün Cr(VI) ağır metalinde UV ve halojen ışık altında fotokatalitik indirgenme reaksiyon kinetiği grafikleri (Katalizör miktarı: 0,4 mg/mL, Cr(VI) derişimi: 50 ppm)	46

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları.....	13
Çizelge 4.1. MM boyası bozunmasından elde edilen reaksiyon hız sabiti verileri ve grafiklerden elde edilen doğrusal regresyon katsayıları	40
Çizelge 4.2. Cr(VI) indirgenmesinde elde edilen reaksiyon hız sabiti verileri ve grafiklerden elde edilen doğrusal regresyon katsayıları	47



1. GİRİŞ

Endüstriyel ve tarımsal kuruluşların yanında ev atıklarında da bulunan zararlı organik ve inorganik kirlilikler atık sular vasıtasıyla temiz sulara karışmaktadır. Bu kirliliklerin birçoğu kanserojen olmalarıyla birlikte bazıları ani zehirlenmelere neden olabilmekte ve olumsuz sonuçlar doğurabilmektedir (Al-Hamdi ve ark., 2017). Atık sularda bulunan kirlilikler sadece insan hayatını değil sucul ekosistemi de olumsuz etkilemektedir. Sucul ortamlara deşarj edilen zehirli maddeler direk olarak ortamdaki canlı hayatını tehdit etmekte, boyar maddeler ise suyun geçirgenliğini azaltarak sudaki oksijen dengesinin bozulmasına yol açmaktadır. Bütün bu tehlikelerin yanı sıra estetik açıdan da kötü bir görünüm vermektedir. Bilim insanları sayılan bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak adına çalışmalarını bu alana yoğunlaştırmıştır. Su insan hayatının idamesi için en temel öğedir. Özellikle artan nüfus ve buna bağlı olarak nüfusun ihtiyaçlarını karşılayabilmek için artan üretim her 20 yılda su tüketiminin 2 katına çıkmasına sebep olmaktadır (Gupta ve ark., 2017). Zaten kısıtlı olan su kaynaklarının korunumu bu açıdan çok değerlidir.

Atık sulardaki en önemli kirliliklerin başında krom (VI) gelmektedir. Krom (VI)'nın çok küçük bir miktar solunması bütün solunum sisteminde soruna yol açmakta, bazı durumlarda astım ve diğer alerjik sağlık sorunlarına sebep olmakta ve zehirlenmeyi beraberinde getirmektedir. İçme sularına karışarak insan vücuduna giren krom(VI) akut zehirlenmelere sebep olduğu gibi uzun süreli maruziyet sonucu kanserojen ve mutajen etkiler gösterdiği kanıtlanmıştır (Sun ve ark., 2018). Madencilik, metal kaplama, deri tabaklama, paslanmaz çelik üretimi, endüstriyel boya üretimi, ahşap sanayi gibi birçok alanın atıklarında bulunan krom (VI) suda yüksek çözünürlüğe sahiptir. Suda kolaylıkla çözünmesi sebebiyle de atık sularla içme sularına karışması çok kolaydır. Arıtım yapılmaksızın deşarj edilen ve içerisinde krom (VI) bulunan atık sular bu yolla çok kolaylıkla insan hayatını tehdit edebilecek kadar yakınımıza ulaşabilmektedir. İnsan sağlığı açısından kanserojen olduğu kanıtlanan bu tehlikeli atık, sucul yaşamdaki diğer canlıların da yaşamını tehdit etmektedir. Bu kadar zararlı olan krom (VI)'nın indirgenmiş hali olan krom(III) ise belirli limitler içerisinde canlı hayat için besin niteliği taşımaktadır (Chen ve ark., 2016; Fellahi ve ark., 2016; Chen ve ark., 2018; Nezar ve ark., 2018). Bu sebeple krom (VI)'nın krom(III)'e indirgenmesi ve böylelikle hem canlı hayatı için besin kaynağı oluşturulması hem de atık sularda bulunan en büyük tehlikelerden birinin bertaraf edilmesi çok önemlidir.

Son yıllarda, azalan su kaynaklarına çare olabilmesi adına yoğunlaşıl原因 atık sularda kirlilik giderimi; çöktürme, yüzdürme, adsorpsiyon, iyon değıştirme ve membran prosesleri gibi geleneksel fiziksel ve kimyasal yöntemlerle yapılmaktadır. Fakat bu yöntemler gerek maliyet açısından gerek verim açısından istenilen seviyeye ulaşamadığı için yetersiz kalmaktadır. Ayrıca bu yöntemler kirliliğı tamamen gidermeyip bir ortamdan başka bir ortama taşıyarak ikincil bir kirlilik oluşturmaktadır. Temeli hidroksil radikalleri oluşturarak ortamdaki kirlilikleri parçalayıp zararsız veya daha az zararlı ürünlere dönüştürmeye dayanan ileri oksidasyon prosesleri ise bu alanda en iyi teknikler arasında görülmektedir. İleri oksidasyon prosesleri; ozonlama, demir yükseltgenme prosesleri (fenton yükseltgenme), hidroliz ve fotokataliz olarak 4 temel başlık altında incelenebilir. Ozonlama suya direk ozon gazı uygulanarak OH* oluşturmaya dayanır fakat uygulanması oldukça pahalıdır. Fenton prosesleri ise demirin hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucu hidroksil radikali oluşturmaya dayanır, bu yöntemde pH en önemli faktördür zira 4'ten büyük pH değeri için proses kullanılamaz dolayısıyla bu proses de endüstriyel kullanım için verimli değildir. Hidroliz için ise mikrodalga, ultra ses veya elektromanyetik ışın gönderimi işlemleri yapılmaktadır. Bu durumda da yüksek voltajda enerji kullanılacak ve maliyet açısından verimsiz bir proses uygulanmış olacaktır (Khaki ve ark., 2017). Fotokataliz ise bu yöntemler arasında hem düşük maliyetiyle hem de yüksek verimiyle öne çıkan bir arıtım prosesi olarak görülmektedir. Fotokatalizörler ışığı absorplayarak aktifleşip zararlı maddeleri aynı ortamda zararsız olan su, karbondioksit ve diğer zararsız ürünlere dönüştürmektedir. Fotokatalizörler genellikle yarı iletkenler, başka bir yarı iletken ile katkılanmış halleri veya bu yarı iletkenlerle oluşturulan nanokompozitleri olarak seçilmektedir. Yarı iletkenlerin yanı sıra çeşitli kombinasyonları yapılan fotokatalizörlerin böylelikle verimliliğı artmaktadır (Al-Hamdi ve ark., 2017).

Bu tez çalışmasında kalay dioksit (SnO₂) nanopartikülleri ilk defa dietilen glikol (DEG) yüzey aktif madde varlığında basit kimyasal çöktürme metoduyla başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Üretilen nanopartiküllerin spektroskopik özellikleri FT-IR yöntemiyle, kristal yapısı XRD yöntemiyle, morfolojik yapısı ise SEM, TEM ve EDX-mapping yöntemleriyle incelenmiştir. Optimum verimdeki fotokatalizörün bulunması için 1x10⁻⁵ M derişimde metilen mavisi (MM) boyası ve zehirli krom (VI) kaynağı olarak 50 ppm derişiminde potasyum dikromat çözeltisi hazırlanmış ve hem görünür ışık hem de UV ışık kaynaklı iki fotoreaktörde fotokatalitik aktiviteler karşılaştırılmıştır. İlk olarak sentez aşamasında ortam pH'ı, DEG:SnCl₂ oranı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi, kalsinasyon sıcaklığı ve süresi gibi parametrelere göre karşılaştırmalar yapılmış ve

optimum sentez parametreleri belirlenmiştir. Sonraki aşamada katalizör miktarı, tekrar kullanım gibi çalışma parametreleri incelenmiş ve nihayetinde optimum sentez ve çalışma koşulları belirlenmiştir.

1.1. Atık sular ve bunların içerisindeki kirlilikler

Son yıllarda, özellikle gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler temiz su kaynaklarının azalmasına bağlı olarak çevresel risklerle karşılaşmaktadır. Artan nüfus ve nüfusun ihtiyaçlarını karşılamak için yapılan endüstriyel üretim temiz su kaynaklarını azaltmaktadır. Dünya sağlık örgütünün (WHO) 2014'teki raporuna göre 10 milyondan fazla insan kirli sulardan kaynaklanan hastalıklara yakalanmıştır. Birleşmiş milletlerin (UN-WWAP) 2016'daki raporuna göre endüstride çalışan insanların dörtte üçü proseslerinde su kullanan işlerde çalışmaktadır (Gnanasekaran ve ark., 2017). Organik kirlilikler endüstrinin yanında, evsel atıklar ve tarımsal ilaçlama gibi süreçlerden de temiz sulara karışmaktadır (Al-Hamdi ve ark., 2017). Bu organik kirlilikler insan hayatında kanserojen etki yapmasının yanında, akut zehirlenmelere hatta ölüme bile yol açabilen oldukça zehirli kirliliklerdir. Aynı zamanda sadece insan üzerine değil sucul yaşamı ve bitkisel yaşamı da olumsuz etkilemektedir (Gupta ve ark., 2017).

Atık sulardaki organik kirliliklerin başında tekstil endüstrisinden kaynaklanan tekstil boya gelir. Tekstil endüstrisi süreç boyunca kullandığı su itibarıyla en fazla su kullanan proseslerden biridir. Atıkları biyolojik olarak çözilemeyen ve yüksek toksik atıklardır. Özellikle metilen mavisi bu alanda en çok kullanılan boyalardan biridir. Metilen mavisi heterosiklik aromatik kimyasal bir bileşiktir. IUPAC ismi 3,7-bis (dimetilamino)-fenilazotiyonyum klorür, molekül formülü $C_{16}H_{18}N_3SCl$ 'dir. Biyoloji ve kimya alanlarında çok sık kullanılan metilen mavisi oda sıcaklığında koyu yeşil, katı ve kokusuzdur. Aşırı zehirli bir yapısı olan metilen mavisi boyası özellikle tekstil endüstrisinde çok fazla kullanılmaktadır (Eskizeybek ve ark., 2012).

Atık sulardaki diğer önemli kirliliklerden biri de ağır metallerdir. Ağır metaller giderilmesinin zorluğu ve sucul ortamda kolay yayılabilmesi yüzünden atık su arıtım proseslerinde en zorlu süreçlerden biridir. Özellikle krom (VI) bu ağır metal kirliliklerinden en önemlisidir. Krom; krom (VI) ve krom(III) olmak üzere iki yükseltgenme basamağına sahiptir. Krom (VI) yapısı itibarıyla yüksek toksik özellik gösterir (Yang ve ark., 2018). En çok, elektro kaplama, deri tabaklama, kromat üretimi ve metalürji endüstrisi atık sularında rastlanan krom (VI) indirgenerek krom (III)'e

dönüştürüldüğünde sucul ortamda belirli limitlerde algler ve diğer yaşam formları tarafından besin niteliğinde kullanılmaktadır. Krom (III) daha az zehirli ve sucul ortamdan daha kolay uzaklaştırılabilen bir ağır metaldir (Wang ve ark., 2017).

1.2. Atık Sulardaki Kirliliklerin Bertaraf Yöntemleri

Atık sulardaki kirlilikler koagülasyon, flokasyon, çöktürme, adsorpsiyon, iyon değiştirme ve membran prosesleri gibi birçok yöntemle giderilebilmektedir. Sayılan bu yöntemler arıtım konusunda büyük yol kat etmiştir fakat bu prosesler yüksek kapasiteli işletmelerde uygulanması zor ve maliyetlidir (Al-Hamdi ve ark., 2017).

Koagülasyon ve flokasyon genellikle çöktürme ve filtreleme işlemi öncesinde uygulanan kimyasal bir su arıtma tekniğidir. Koagülasyon yükleri nötralize edip parçacıkları birbirine bağlamak için kullanılan ve böylece süzme işleminde tutulabilecek büyüklükte parçacıklar elde etmek için yapılan bir işlemdir. Flokasyonda ise parçacıklar daha büyük şekilde toparlanır ve görünür biçimde çözelti içerisinde bir araya gelir. İki sistem de başlangıçta ucuz ve uygulaması kolay gibi görünse de girişte kimyasal gerektirmesi, işletme maliyetinin zamanla tıkanmalardan ya da dozaj ayarlamasının hassas olmasından dolayı yüksek olması, zaman geçtikçe sistemin işlevliğini yitirmesi ve en önemlisi de kirlilikleri gidermek yerine bir ortamdan başka bir ortama taşınması gibi birçok dezavantajı vardır.

Çöktürme işlemi atık su içerisindeki çözünmüş materyallerin katı partiküllere dönüştürülmesi işlemidir. Özellikle metalik katyonlar, florit, siyanür, fosfat gibi anyonlar, fenoller, aromatik aminler, deterjanlar gibi birçok kirleticinin sudan ayrılması için kullanılabilir. Su yumuşatma ve stabilize etmek için de kullanılan bu proses çok uzun zamanlardan beri endüstride yer edinmiştir. Düşük kurulum maliyet ve kolay uygulanabilirlik gibi avantajları bulunan çöktürme metodunun kimyasal kullanımdan kaynaklı işletme maliyeti ve çöktürme sonucu oluşan çamurun ortamdaki ayrıldıktan sonra yeniden bir kirlilik oluşturması gibi dezavantajları vardır (Gil ve ark., 2019).

İyon değiştirme ve membran prosesleri çöktürme işlemine göre daha kolay modifiye edilebilir ve prosese göre uyarlanabilir proseslerdir. Özellikle metal geri kazanımı oranı çöktürme proseslerine göre daha efektiftir. Fakat bu iki prosesin de yatırım maliyeti ve işletim sürecinde enerji tüketimleri daha fazladır (Wang ve ark., 2005).

Yukarıda sayılan bütün proseslerin en büyük dezavantajı ikincil kirlilik oluşturmalarıdır. Bütün bu prosesler kirliliği bir ortamdan alıp başka bir ortama taşımaktadır. Bu ilk etapta kabul edilebilir görülse de uzun vadede bu prosesler ölü yatırımlardır. Çünkü kirlilikler yok edilmemiş olarak nihai ürün verirler. Bilim dünyası da bunu göz ardı edemeyip yeni arıtım yöntemlerine yönelmiştir. Bu konuda en çok dikkat çeken yöntemler ileri oksidasyon prosesleridir.

1.3.İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon proseslerinin içme suyu temizleme uygulamalarında ilk kullanımı 1980'lerde hidroksil radikalleri (OH \cdot) oluşturma olarak tanımlanmasıyla ortaya çıkmıştır. Sonraki zamanlarda sülfat radikalleri ile proses genişletilmiştir. Klor, ozon gibi hem kirlilik giderimi hem enfeksiyon giderimi özellikli yükseltgeyiciler de prosese dahil edilmiştir. Böylelikle hem içme suyu üretiminde hem atık sulardaki kirlilik gideriminde kullanılan bir proses olmuştur (Deng ve Zhao, 2015).

Bu keşiflerin ardından ileri oksidasyon prosesleri daha verimli bir arıtım uygulanması ve kirlilik düzeyini çevresel düzenleme limitlerine çekebilmek amacıyla daha çok kullanılmaya başlanmıştır. Genel olarak sıvı fazda hidroksil radikalleri oluşturarak yükseltgenme reaksiyonlarıyla hedef kirleticinin parçalanması olarak tanımlanmıştır (Mazivila ve ark., 2019).

İleri oksidasyon proseslerinin fenton prosesleri, ozonlama ve fotokataliz gibi çeşitleri bulunmaktadır. Bu yöntemlerin en büyük avantajı hidroksil radikallerini kullanmasıdır. Hidroksil radikalleri aşırı agresif yapısı sayesinde seçim yapmaksızın bütün kirleticileri parçalamaktadır.

Demir (Fe²⁺), hidrojen peroksit (H₂O₂) oluşturarak hidroksil radikalleri üretiminde en çok kullanılan metaldir. Bu sebepten bu proseslerin ismi fenton prosesleri olarak bilinmektedir. Fe²⁺ H₂O₂ ile reaksiyona girerek hidroksil radikalleri oluşturur. Böylelikle atık su arıtım uygulamalarında kullanılır. Bu proses her ne kadar uygulanabilir olarak görünse de Fe²⁺ reaksiyonlar sonucu hidroksil radikali oluştururken Fe³⁺ formunu alır ve ortamdan uzaklaştırılması gerekir ve bu durum maliyeti yükselttiği için verimsiz bir proses olarak sayılır. Ayrıca fenton proseslerin en verimli çalışma ortamı asidik ortamdır, bu da prosesin uygulama alanını kısıtlamaktadır.

Fenton proseslerinin foto-fenton ve elektro-fenton olarak iki farklı çeşidi de bulunmaktadır. Fenton prosesleri ajanları olarak bilinen Fe²⁺ ve Fe³⁺ bu sistemlerde farklı

şekillerde oluşturulur. Foto-fenton sistemlerinde Fe^{3+} UV ışını uygulanarak Fe^{2+} ya indirgenir ve böylelikle hidroksil radikallerinin ortamda daha uzun süre var olması sağlanır. Elektro-fenton proseslerinde ise elektrokimyasal metotlarla fenton prosesleri ajanlarından biri ya da ikisi birden oluşturulur.

Ozon (O_3) kuvvetli bir yükseltgeyici olarak bilinmektedir. Fakat direk ozon ile yükseltgeme organik bileşiklerin iyonize halleri ya da ayrılmış hallerine karşı seçici bir reaksiyondur. Belirli şartlar altında hidroksil radikalleri O_3 'ten tesadüfi başlayan yükseltgenme reaksiyonları için üretilebilir. Detaylı olarak reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



Farklı yükseltgeyiciler ya da ışımaya altında hidroksil oluşum verimi artırılabilir. Örneğin hidrojen peroksit varlığında 1 numaralı reaksiyonda verilen mekanizmaya ek olarak mekanizma aşağıdaki gibi şekillenir.



UV ışın altında ozonlamada ise O_3 gelen ışığın enerjisi sayesinde ($h\nu$) ortamdaki su ile reaksiyona girerek hidrojen peroksit oluşturur. Oluşan hidrojen peroksit de yine ışığın enerjisiyle hidroksil radikallerine dönüşür ve zararlı organik kirleticiler parçalanır (Deng ve Zhao, 2015). Ozonlamanın en büyük dezavantajı ozon gazının zehirli olmasıdır. Diğer yandan ozonlama çok yüksek maliyetler gerektirir.

1.4.Fotokatalizörler

Fotokatalizörler üzerlerine gelen ışığı absorplayarak ışığın enerjisini absorplar ve yüksek enerjili bir hale geçer. Işıktan aldığı enerji ile uyarılırlar ve yapılarında bulunan elektron bir üst enerji seviyesine geçer. Böylelikle üst bantta negatif değerlikli bir elektron, alt bantta ise elektron vermesi sebebiyle pozitif değerlikli bir boşluk oluşur. Bu elektron-boşluk çiftleri ile indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleşeceği ortam sağlanmış olur. Fotokataliz mekanizması aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

İlk aşamada $h\nu$ enerjili foton fotokatalizör yüzeyine gönderilir. Gönderilen fotonun enerjisi fotokatalizörün bant boşluğu enerjisine eşit veya daha yüksek olmak zorundadır; böylelikle foton enerjisi fotokatalizör tarafından absorplanır ve fotokatalizörün uyarılmasıyla bir elektron-boşluk çifti oluşur (Khaki ve ark., 2017). Elektronun iletildiği enerji seviyesine iletkenlik bandı; elektronun ayrıldığı enerji seviyesine ise değerlik bandı denilir.

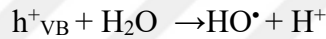
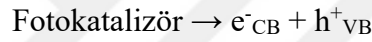


e^-_{CB} : iletkenlik bandındaki elektron

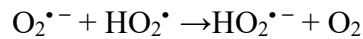
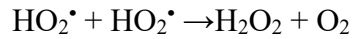
h^+_{VB} : değerlik bandındaki pozitif boşluk

Oluşan bu elektron-boşluk çiftlerinden iletkenlik bandı indirgeyici; değerlik bandı yükseltgeyici ortam sağlar. Bu ortamlar çözücü olan su ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluşturur. Bu oluşum iki şekilde olabilir;

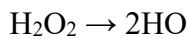
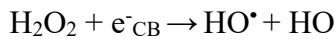
I. Değerlik bandı boşluklarının ortamdaki H_2O yada HO^- grupları ile reaksiyona girmesi sonucu;



II. O_2 'den hidrojen peroksit(H_2O_2) oluşumuyla;



Böylece oluşan H_2O_2 parçalanarak HO^\bullet meydana getirmektedir. H_2O_2 , e^-/h^+ çiftlerinin rekombinasyon hızını düşüren ve HO^\bullet oluşturan elektrofilik yapılar olarak davranmaktadır.



Uyarılan ve elektron-boşluk çiftlerini oluşturan fotokatalizörler uygun alıcıların olmaması durumunda yeniden birleşmektedir. Bu olaya rekombinasyon denilmektedir.

Rekombinasyon hızı fotokatalizörün aktivitesi için belirleyici parametrelerden biridir. Rekombinasyon hızı yüksek olan fotokatalizörler verimi düşük fotokatalizörlerdir; bu fotokatalizörler yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesine olanak sağlayacak sürede uyarılmış kalamazlar. Rekombinasyon hızı birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında değişebilmektedir.

Fotokatalizörlerin kullanımını sınırlayan en önemli faktörler rekombinasyon hızı ve elektronların uyarılmasını sağlayabilecek enerjiye sahip fotondur. İyi bir fotokatalizör yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarını gerçekleştirebilecek yeterli sürede uyarılmış kalmalı ve aynı zamanda düşük enerjili fotonla uyarılabilmelidir. Bu durum fotokatalizörün bant boşluğuyla alakalıdır. Bant boşluğu genişledikçe fotokatalizörün düşük enerjili foton ile uyarılması zorlaşır. Yüksek enerjili, düşük dalga boyuna (1-380 nm) sahip fotonlar UV ışınları olarak bilinir. Ülkemizin jeopolitik konumundan kaynaklanan güneşlenme süresi göz önünde bulundurulduğunda güneş enerjisini kullanabilecek bir fotokatalizör üretimi hem maliyet açısından hem de ülke kalkınması açısından yüksek önem göstermektedir. Fakat güneş ışınlarının yalnızca %5'i UV ışıklardan oluşmaktadır. Geri kalanın bir kısmı görünür bölge, kalanı ise kızıl ötesi bölgedeki ışıklardan oluşur. Bu iki durum birlikte değerlendirildiğinde görünür ışık altında uyarılabilecek aynı zamanda yavaş rekombinasyon hızına sahip bir fotokatalizör üretmek temel amaç olmalıdır (Khaki ve ark., 2017).

Fotokatalizör alanında ilk çalışma 1972 yılında TiO_2 'in suyun parçalanması reaksiyonunda Fujishima ve Honda isimli iki bilim insanı tarafından yapılmıştır. TiO_2 yarı iletken metal oksit geniş bant boşluğuyla (3.2 eV) suyun parçalanması için gereken enerjiyi sağlayabilecek bir fotokatalizör olarak öne çıkmıştır. Yapılan çalışmada UV ışık ile uyarılan TiO_2 suyun parçalanması için kullanılmış ve başarıya ulaşmıştır. Bu tarihten itibaren bilim insanları bu alanda çeşitli prosesler geliştirmek üzere yoğunlaşmıştır. Özellikle fotokatalizörlerin TiO_2 ile elde ettiği bu başarı birçok alanda fotokatalizörlerin kullanımını gündeme getirmiştir. Kendi kendini temizleyen sistemler, anti-mantar özelliği, hidrojen üretimi, ameliyathane gibi steril ortamların sağlanması gibi alanlarda TiO_2 öne çıkmıştır (Hashimoto ve ark., 2009). Fakat TiO_2 , geniş bant boşluğu ile uyarılma için yüksek enerjili bir ışık kaynağı gerektirmesi ve yüksek rekombinasyon hızı yüzünden düşük verimli olarak görülen bir fotokatalizördür. Yıllar boyunca çeşitli kombinasyonları denenilen TiO_2 'in yerini artık farklı metal oksit yarı iletkenler ve kombinasyonları almaya başlamıştır. Literatürde yapılan araştırmalar sonucu TiO_2 'in yanında WO_3 (Mohite ve

ark., 2017), ZnO (Suryavanshi ve ark., 2018), SnO₂ (Muthuvinayagam ve ark., 2010) gibi fotokatalizörler kullanıldığı görülmüştür.

1.5.Kalay Dioksit

SnO₂ n-tipi bir yarı iletken olup (bant boşluğu enerjisi 3.6 ev, 300 K'de) yüksek yüzey dağılımına sahiptir. Foto erozyona uğramaması ile fotokatalizden sonra ikincil bir kirlilik oluşturmamakta ve böylelikle kullanım sonrası ortamdan uzaklaştırılması için yüksek maliyetler gerektirmemektedir. Yüksek bant boşluğu enerjisi ile yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşeceği ortama yeteri kadar enerji verebilmektedir.

Birçok farklı metotla sentezlenebilen kalay dioksit, sentez yöntemi ve parametreleri değiştirilerek istenilen morfolojik yapıda (nanorot, nanoparçacık, nanoküp gibi) elde edilebilir (Chang ve ark., 2018). SnO₂; gaz sensörleri (Cao ve ark., 2015; Kuang ve ark., 2015), lityum-iyon piller (Zhou ve ark., 2012), organik boya giderimi (Sangami ve Dharmaraj, 2012; Tammina ve Mandal, 2016), süper kapasitör (Velmurugan ve ark., 2016) gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Özellikle gaz sensörleri konusunda kullanılabilmesi kimyasal olarak kararlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Muthuvinayagam ve ark., 2010). Bütün bu üstün özellikleriyle SnO₂ alternatif fotokatalizörler arasında öne çıkmaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Metal oksitler; ısı ayrışma, hidrotermal, kimyasal çöktürme gibi birçok farklı sentez yöntemiyle nanoküre, nanorot, nanotel gibi birçok farklı morfolojik yapıya sahip nanopartiküller olarak sentezlenebilmektedir (Sangami ve Dharmaraj, 2012; Golshan ve ark., 2017; Chang ve ark., 2018). Sentez yöntemlerinin yanı sıra sentez esnasında yüzey aktif maddeler gibi morfolojik yapı kontrolü sağlayan maddelerin de kullanılması oluşan nanopartiküllerin farklı özelliklere sahip olmalarına yardımcı olmaktadır.

Hariharan ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada TiO_2 nanopartikülleri hidrotermal metotla aloe vera varlığında sentezlenmiştir. Aloe vera burada yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır. Aloe vera sayesinde nanopartiküller 6-13 nm aralığında boyutlarda elde edilmiş ve yüksek yüzey alanına sahip bir nanopartikül sentezlenmesiyle birlikte fotokatalitik aktivitesinin artırıldığı gözlenmiştir. Bunun yanında çevre dostu bir yaklaşım gösterilmiştir (Hariharan ve ark., 2018).

Metal oksitlerin üstün fotokatalitik özelliklerini sınırlayan en önemli faktörlerden birisi uyarılma zorluğudur. Bu zorluğun giderilmesi için plazmonik metallerin yüzey plazmon rezonansı (SPR) özelliğinden yararlanmak için metal oksite plazmonik metal katılanması yöntemi son zamanlarda öne çıkmıştır. Yapılan araştırmalar ışığında plazmonik metaller arasında altın (Au) ve gümüşün (Ag) öne çıktığı görülmektedir. Gümüş altına göre daha ucuz bir metal olmasıyla daha avantajlıdır. Georgekutty ve çalışma grubunun yaptığı bir çalışmada kimyasal çöktürme metoduyla ZnO nanopartiküllerine Ag katılanmış ve gümüşün plazmonik özelliği sayesinde metal oksitin fotokatalitik uyarılması kolaylaştırılmıştır. Bu sayede fotokatalitik aktivite de artmıştır (Georgekutty ve ark., 2008).

Wu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Lizin ($C_6H_{14}N_2O_2$) ile kalay klorürün hidrotermal metotla yüksek sıcaklıklarda SnO_2 nanokristalleri oluşturulmuştur. Bu yöntemle fotokatalitik aktivitesi görünür bölgede aktif bir nanokristal sentezlenmiş olup literatürde model boyar bileşiklerden biri sayılan rodamin B (Rd B) gideriminde iyi sonuçlar vermiştir (Shuisheng ve ark., 2009).

Diğer bir çalışmada kalay klorür sodyum oksalat varlığında, yumurta kabuğu membran olarak kullanılarak SnO_2 sentezlenmiştir. Sentez yönteminde difüzyondan yararlanılmış olup 500 °C sıcaklıkta kalsinasyondan sonra yine Rh B model boyar bileşiği UV ışık altında 1 saatte %94 bozundurulmuştur (Sangami ve Dharmaraj, 2012).

Başka bir çalışmada tirozin ($C_9H_{11}NO_3$) kompleksleştirici olarak kullanılmış ve 100 derecede 4 saat karıştırılarak kalay dioksit fotokatalizörü sentezlenmiştir. Sentezlenen fotokatalizör V4BSN (Violet 4 BSN) model boyar bileşiği üzerinde denenmiş olup UV ışık altında 40 dakikada boyanın % 77'si bozundurulmuştur (Tammina ve Mandal, 2016).

Haspulat ve arkadaşlarının yaptığı Triton-X yüzey aktif madde varlığında hidrotermal metotla sentezlenen SnO nanopartikülleri metilen mavisi (MM) boyası ve Rd B boyasının gideriminde fotokatalizör olarak kullanılmıştır. MM ve Rd B boya UV ışına altında sırasıyla 90 ve 150 dakikada giderilmiştir. Görünür ışık altında 0,8 mg/mL katalizör yüklemesiyle iki boya da 150 dakikada %100 bozundurulmuştur (Haspulat ve ark., 2017).

Benhebal ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada SnO₂ nanopartikülüne alkali metaller katkılanmıştır. Li, Na ve K metalleri katkılanmış SnO₂ nanopartikülleri fenol, paranitro fenol, pentakloro fenol ve benzoik asit bozundurulmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır. En iyi fotokatalitik aktiviteyi Na katkılı SnO₂ nanopartikülleri vermiştir. Fenol, paranitro fenol, pentakloro fenol ve benzoik asitte 2 saatlik ışına sonucunda sırasıyla %88, %65, %76 ve %62'lik fotokatalitik aktivite göstermiştir (Benhebal ve ark., 2011).

Gnanasekaran ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada SnO₂ çöktürme metoduyla sentezlenmiştir. Kalsinasyon 350 °C'den başlatılıp dakikada 5 °C artırılarak 30 dakika boyunca devam edilmiştir. Elde edilen nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesi metil turuncusu (MO) ve MM boya boyalarında incelenmiştir. UV ışık altında 2 saatlik ışına sonucunda sırasıyla %83 ve %78'lik fotokatalitik aktiviteye ulaşılmıştır (Gnanasekaran ve ark., 2017).

Başka bir çalışmada SnO₂ nanopartikülleri oksalik asit varlığında SnCl₂ çıkış maddesiyle hidrotermal metot yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesi MM, eosin kırmızısı (ER) ve Kongo kırmızısı (CR) boya boyalarında incelenmiştir. UV ışına altında 40 dakikalık fotokataliz olay sonucu MM boyası %99,6'lık aktivite göstermiştir. ER boyası ise 25 dakikada %99,5 bozundurulmuştur. CR boyası ise 55 dakika sonucunda %96 bir aktiviteye ulaşılmıştır (Zhao ve Wu, 2018).

Anuchai ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada SnO₂ nanopartikülleri 80 °C, 100 °C, 140 °C ve 180 °C'de farklı sıcaklıklarda hidrotermal metotla sentezlenmiştir. 6 saat 80 °C'de kurutulmuş malzemelerin fotokatalitik aktivitesi MO boyasında incelenmiştir. 180

$^{\circ}\text{C}$, 140°C , 100°C ve 80°C 'de sentezlenen fotokatalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri UV ışına altında sırasıyla %57, %69, 83 ve %95 olarak bulunmuştur (Anuchai ve ark., 2018).

Yang ve çalışma grubunun yaptığı bir araştırmada SnO_2 nanopartikülleri hidrotermal metotla 180°C 'de sentezlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküller 60°C 'de kurutulmuş ve 900°C 'de 4 saat boyunca kalsine edilmiştir. Nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesi MO boyasında incelenmiştir. 20 dakika sonucunda MO boyası %100 bozundurulmuştur (Yang ve ark., 2017).

Amornpitoksuk ve arkadaşları AgCl modifiyeli SnO_2 fotokatalizörünü basit çöktürme metoduyla yeşil sentez ile sentezlemişlerdir. %0, %1, %3, %5, %7 ve %10 oranlarında AgCl/SnO_2 fotokatalizörleri 100°C ile 500°C sıcaklıklar arasında farklı kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edilmiş ve fotokatalitik aktiviteleri görünür ışık altında Rd B ile reaktif turuncu (RO) ile incelenmiştir. En yüksek fotokatalitik aktiviteyi Rd B'de %98, RO'da %96 ile %10 AgCl/SnO_2 fotokatalizörü vermiştir (Amornpitoksuk ve ark., 2019).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Kalay klorür dihidrat: Kalay dioksit sentezinin çıkış maddesi olarak Merck marka kalay klorür dihidrat ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Kalay klorür dihidrat beyaz kristalik yapıda olup erime sıcaklığı 38°C 'dir.

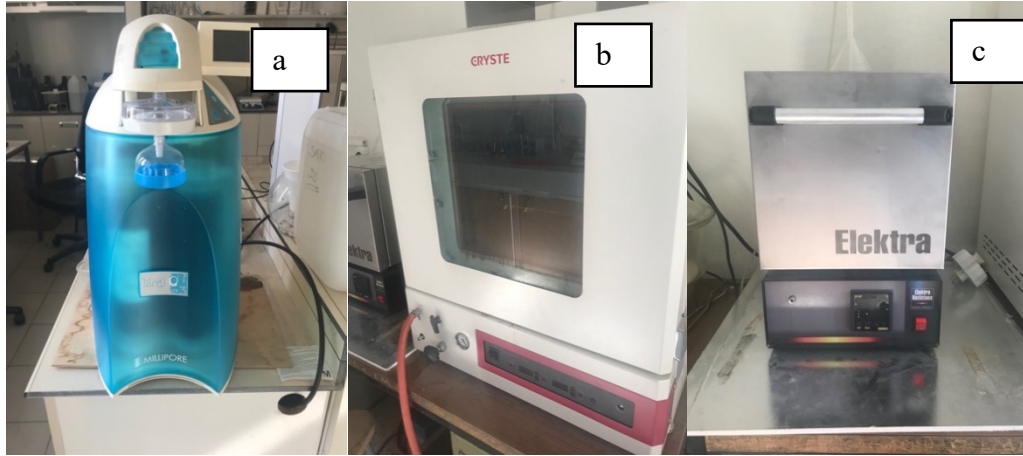
Dietilen glikol: Kalay dioksit sentezinde yüzey aktif madde olarak Merck marka dietilen glikol kullanılmıştır. Dietilen glikol renksiz, uçuculuğu düşük, oda sıcaklığında sıvı halde bulunan bir alkol türevidir.

Aseton: Kalay dioksit sentezi sonrası ortamda kalan fazla klorun giderilmesi amacıyla Merck marka aseton kullanılmıştır. Aseton keskin kokulu, uçucu bir ketondur. Kaynama noktası 56°C 'dir.

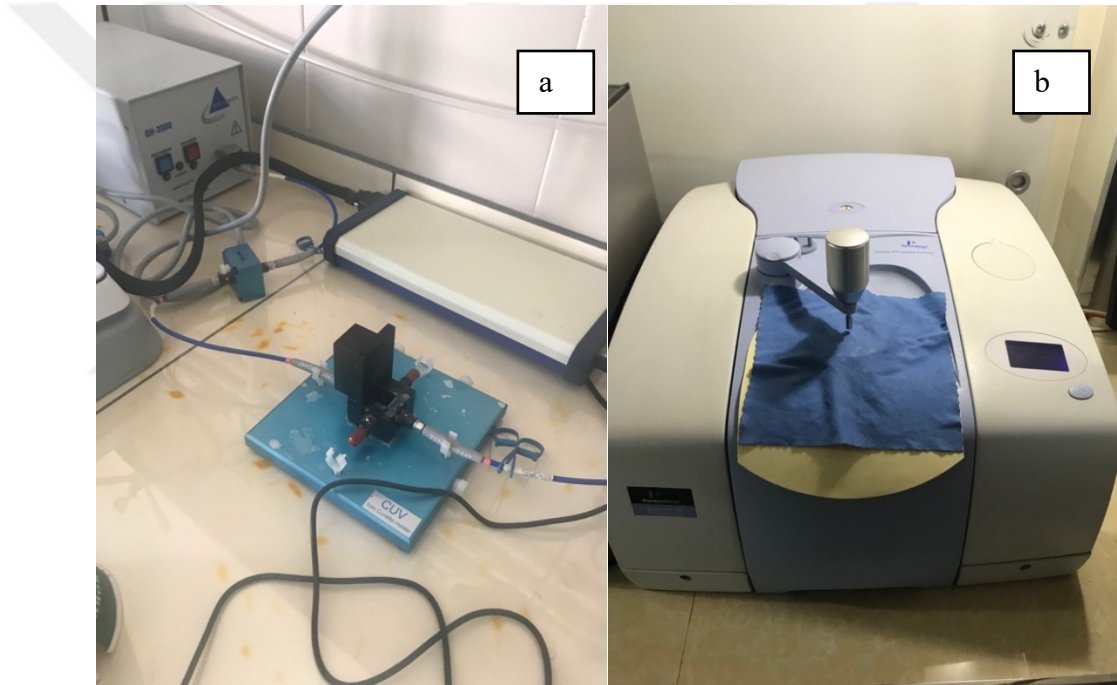
3.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Çizelge 3.1. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Adı/Modeli	Kullanım amacı
Saf Su Cihazı / Direct-Q UV (Şekil 3.1a)	Çözeltileri hazırlamak için gereken ultrasaf su cihazdan alındı.
Manyetik Karıştırıcı / VWR Hot Plate Magnetic Stirrer	SnO_2 sentezinde karıştırma amacıyla kullanıldı.
Analitik Terazisi / A&R GR-202	SnO_2 sentezinde hazırlanan çözeltilerinin kimyasallarının tartılması için kullanıldı.
Vakumlu Etüv / Cryste (Şekil 3.1b)	SnO_2 sentezinde gerekli sıcaklık ortamını ayarlamak için
Kül Fırını/ Elektra (Şekil 3.1c)	SnO_2 sentezinde kalsinasyon için kullanıldı.
pH metre/ WTW-Inolab 720	Çözelti pH'nın ayarlanması amacıyla kullanıldı.
UV Foto Reaktör / Luzchem	SnO_2 nanopartiküllerinin UV ışık altında fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi amacıyla kullanıldı.
Halojen Foto Reaktör / Laboratuvarda yapıldı	SnO_2 nanopartiküllerinin halojen ışık altında fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi amacıyla kullanıldı.
UV-Vis Spektrofotometre/Ocean Optics HR-4000 (Şekil 3.2a)	SnO_2 nanopartiküllerinin ışık altında fotokatalitik aktivitesinin ölçülmesi amacıyla kullanıldı.
FT-IR / Perkin Elmer Spectrum 100 (Şekil 3.2b)	SnO_2 nanopartiküllerinin karakterizasyonunda kullanıldı.



Şekil 3.1. Saf Su Cihazı(a), Vakumlu Etüv(b), Kül Fırın(c)

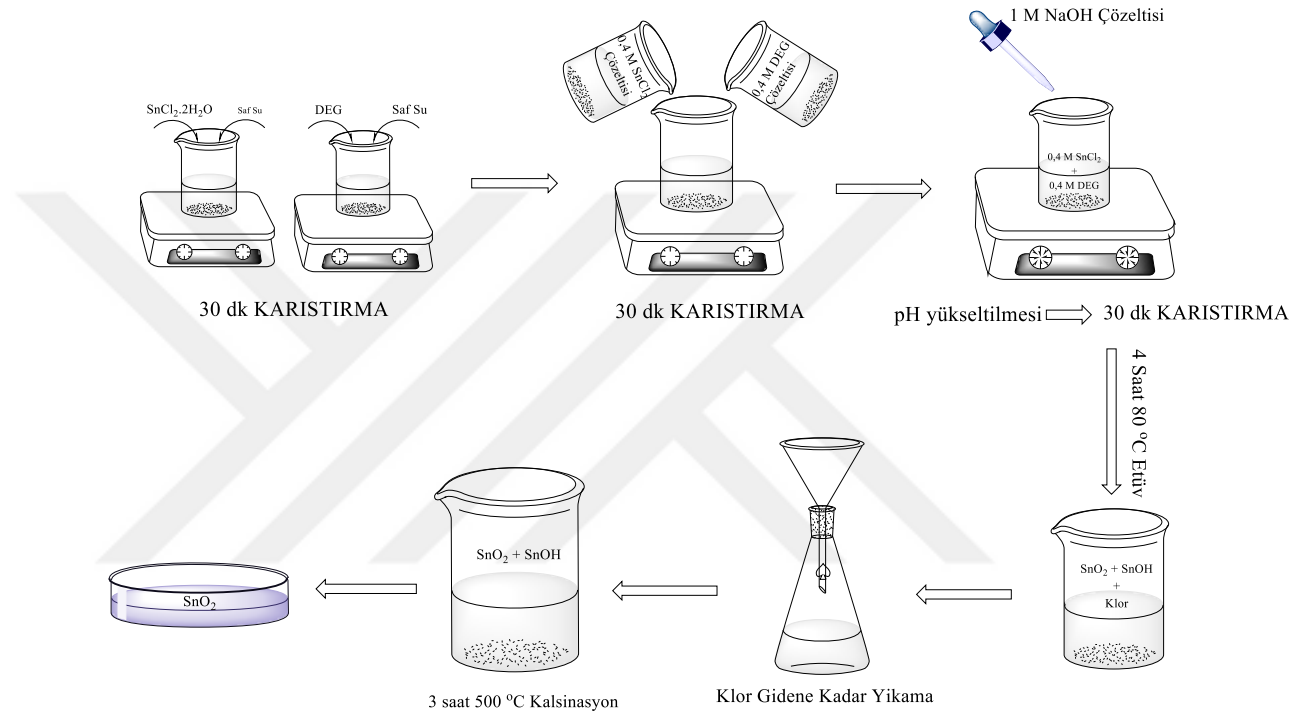


Şekil 3.2. UV-Vis Spektrofotometre(a), FT-IR Cihazı(b)

3.3. SnO₂ Nanopartiküllerinin Sentezi

SnO₂ nanopartiküllerinin sentezi, SnCl₂-dihidrat ile dietilen glikol (DEG) varlığında sodyum hidroksit ile çöktürme yoluyla yapılmıştır. Bunun için saf suda 0,4 molarlık SnCl₂ ve DEG çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler manyetik karıştırıcıda yarışar saat karıştırıldıktan sonra birleştirilip yarım saat daha karıştırılmıştır. Balon jodede 1 molarlık sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi hazırlanmıştır. pH'ın bazikleştirilmesi amacıyla NaOH çözeltisi damla damla karışıma

eklenmiştir. Karıştırma işlemi yarım saat daha devam ettirildikten sonra 80 °C etüvde 4 saat reaksiyonun gerçekleşmesi için beklenmiştir. Ardından oda sıcaklığında soğutulan karışım 1 defa 10 mL aseton 4 defa 10 mL saf su olacak şekilde klor uzaklaştırılana kadar yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından oda sıcaklığında kurutulan numune 500 °C fırında 3 saat boyunca kalsinasyona bırakılmıştır. Böylece sentez aşaması tamamlanmıştır. Sentez şeması şekil 3.3’de gösterilmiştir.

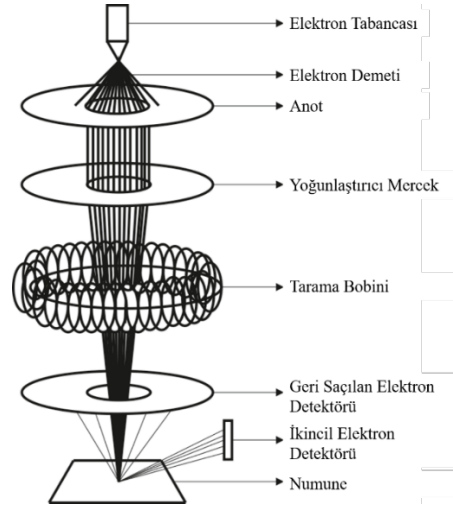


Şekil 3.3. SnO₂ Nanopartiküllerinin Sentez Akış Şeması

3.4. Üretilen SnO₂ Nanopartiküllerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

3.4.1. Taramalı elektron mikroskopu

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) malzemeye yüksek enerjili elektron demetleri göndererek malzeme yüzeyini tarayan ve görüntüleyen bir elektron mikroskopudur. Klasik ışık mikroskopları birçok cam kullanarak ışığı büküp aşırı büyütülmüş görüntüler elde ederken; SEM ışık yerine elektronları kullanarak görüntüleri elde eder (Joshi ve Bhattacharya, 2008) SEM'in basit şematik gösterimi Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4. SEM Şematik Gösterimi

SEM’de görüntünün elde edilmesi için vakum ortamında çalışılmaktadır, böylelikle elektronlar engelsiz bir şekilde yüzeye ulaşabilirler. Elektron tabancasından çıkan elektron demeti anot tabakası sayesinde bir araya gelip hızlanır. Yoğunlaştırıcı mercekten geçen ince elektron demeti tarama bobinlerinden numune yüzeyine gönderilerek tarama yapılır. Numune yüzeyinden geri saçılan elektronları algılayan dedektör sayesinde tarama sağlıklı bir şekilde yapılmış olur.

SEM görüntüleri oluşturulurken x,y ve z boyutlarında sinyaller oluşturulduğu için görüntü 3 boyutlu olarak elde edilir. SEM ile elde edilen görüntüler klasik mikroskoplarla elde edilen görüntülere göre çok daha detaylı ve nettir (Nixon, 1971). 1-5 nm boyutuna kadar küçük görüntüler detaylandırılabilir. Klasik mikroskoplarda en fazla 10000 kat büyütme yapılabilirken SEM’de 300000 kat büyütme kadar büyütme yapılabilir. Polimer nanokompozitler, kırılman yüzeyler, nanofiberler, nanopartiküller ve nanokaplama yapılan malzemelerin SEM ile çok yüksek netlikte görüntüleri alınabilir. SEM ile çalışmanın en büyük dezavantajı vakum ortamında çalışılması ve elektronların iletiminin gerçekleştirilebilmesi için iletken yüzeye ihtiyaç duymasındır. İletken olmayan yüzeylerin SEM görüntülerini elde edebilmek için iletken bir metal kaplaması yapılarak SEM görüntüsü alınabilir.

3.4.2. Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi

Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi incelenen numunenin yüzeyinde veya yüzeyine yakın olan elementlerin analizini yapmak ve elementlerin oranlarını belirlemek

için kullanılan bir tekniktir. Bu teknik ile malzemenin gelen bir haritalaması yapılır. SEM ile bağlantılı olarak çalışan bir sistemdir. Fakat burada gönderilen elektron demetinin enerjisi 10-20 keV aralığındadır, bu da malzemede X-ışını saçılımlarına neden olur. Burada gönderilen elektron demeti malzeme yüzeyinde yaklaşık 2 mikron kadar içeri geçer, böylece EDX yöntemi yüzey analiz yöntemi olmanın dışında kalır.

EDX nanopartiküllerin yüzey ya da yüzeye yakın olan özellikle metal elementlerinin tayinini kolayca yapabilmektedir. Düşük atom numaralı elementlerin tayini daha zordur. Farklı elementlerin tayini gerektiğinde elektron demeti numunenin farklı alanlarına yoğunlaştırılıp gönderilir. Böylece düzgün bir analiz yapılmış olur (Joshi ve Bhattacharya, 2008).

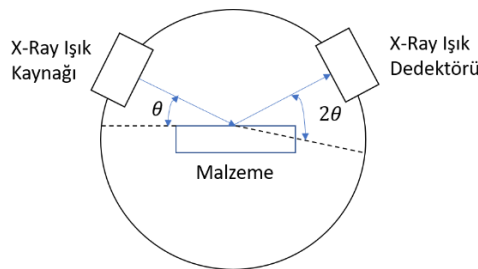
3.4.3. Enerji dağılım spektroskopisi

Enerji dağılım spektroskopisi (EDS) SEM ile birlikte kullanılan diğer bir elementel analiz yöntemidir. EDX ile malzemenin yüzeyinde ve yüzey yakınlarında bulunan elementlerin dağılımını spektrum olarak elde edilirken; EDS elementel haritalama ile malzemenin renkli görüntüsü elde edilir (Nasrazadani ve Hassani, 2016).

3.4.4. X-ışınımlı kırınım spektroskopisi

X-ışınımlı kırınım spektroskopisi (XRD) yöntemiyle nanopartikülün kristal yapı, kristal boyutu, kristallik derecesi gibi parametreleri belirlenir. XRD desenleri karışım halindeki numunelerin de element oranını belirlemek için kullanılabilir.

XRD spektroskopisinde atom düzlemine gönderilen X-ışınları ya kırılarak yansır ya numune tarafından emilir ya da saçılır. Işının hangi davranışı göstereceği numunenin türüne bağlı olarak değişir. XRD cihazının şematik gösterimi Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. XRD Şematik Gösterimi

X-ışınları yeterli enerjiye sahip elektrik enerjisi yüklü partiküllerin yavaşlamasıyla oluşan düşük dalga boyundaki elektromanyetik ışınım türüdür. Gerekli enerjinin sağlanabilmesi için elektrotlar arasına yüksek voltaj uygulanır ve ışın demeti çarpma noktasında her yöne saçılırlar. Bu üretilen X-ışınları numuneye doğru toplanır ve malzemeden yansıyan X-ışınları bir dedektör tarafından tespit edilir. Sinyaller bir mikroişlemciyle ya da elektronik olarak toplanır. X-ışını kaynağı, numune ve dedektör arasındaki açı belirli aralıklarla değiştirilip taranarak XRD desenleri elde edilir. Eğer X-ışınları kristal kafes yapısına çarparsa saçılma, saçılma başka bir düzlemdeki saçılmayla birleşirse kırınım, yapısal çakışmalar oluşup karşı dalgalar meydana gelirse de yansımalar oluşur. Her kristal malzeme kendine özgü bir atomik yapıya sahip olduğu için X-ışınları malzemeye özgü bir kırınım deseni oluşturur. Belirli bir kırınım açısıyla gelen ışın demeti sayesinde plakalar arasındaki mesafeyi ölçmek için Bragg kanunu kullanılır (Denklem 3.1).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Denklem 3.1.}$$

Burada d düzlemler arası mesafeyi, θ ışının geliş açısını, n yansıma mertebesini, λ ise dalga boyunu göstermektedir.

Kristal boyutunu belirlemek için Debye-Scherrer eşitliğinden (Denklem 3.2) yararlanır.

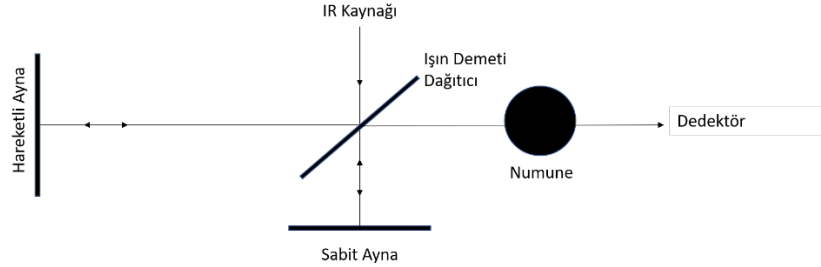
$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Denklem 3.2.}$$

Burada d kristal boyutu, k Scherrer sabiti, β maksimum pikin genişliği, θ ise kırınım açısını göstermektedir (Titus ve ark., 2019).

3.4.5. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi

Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) organik, inorganik ve polimerik malzemelerin tanımlanmasında kızılötesi ışınları kullanan bir spektroskopik tekniktir. Çalışma tekniği basitçe malzemenin, 4000 ile 400 cm^{-1} dalga numarası aralığında (orta-kızılötesi bölge) olan elektromanyetik ışınımları absorplamasına dayanır. Eğer molekül IR ışığı absorplarsa dipol momentini değiştirir ve molekül IR aktif hale gelerek spektrum verir. Bu spektrumlar bağların titreşim hareketlerine göre farklı pik karakterleri sergileyerek malzemenin yapısını netleştirir. İncelenen malzemeden alınan spektrumlar daha önceden bilinen ve literatürde FTIR spektrumları bulunan malzemelerle karşılaştırılarak malzemenin yapısı hakkında bilgi alınır (Mourdikoudis ve ark., 2018).

FTIR bilinmeyen malzemelerin tanımlanmasında, malzeme yapısındaki safsızlıkların bulunmasında, katkı malzemelerinin yapıya katılıp katılmadığının tespitinde faydalı bir yöntemdir. Tipik bir FTIR spektrometresinin şematik gösterimi Şekil 3.6’de verilmiştir.



Şekil 3.6. FTIR Spektrometresi Şematik Gösterimi

Klasik bir FTIR spektrometresi bir ışık kaynağı, bir numune hücresi, bir dedektör, bir ışın demeti dağıtıcı ve biri sabit diğeri hareketli iki aynadan meydana gelir. Kaynaktan gelen IR ışınımı dağıtıcı ile aynalardan yansıtılarak numuneye gönderilir. Numune içerisine gönderilen $10000-100\text{ cm}^{-1}$ 'lik IR ışınları malzeme tarafından absorbe edilir ya da direk malzemeden geçer. Absorbe edilen ışınım numunede titreşim veya dönme hareketlerine sebep olur. Bu titreşim ya da dönme hareketler dedektöre düşen IR ışınları sayesinde algılanır ve FTIR spektrumları elde edilir. Her molekülün kendine ait parmak izi denilebilecek kadar benzersiz FTIR spektrumları bulunmaktadır. Bu da FTIR spektroskopisini molekülün belirlenmesinde eşsiz bir yöntem kılar (Titus ve ark., 2019).

3.5. Üretilen SnO₂ Nanopartiküllerinin Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi

Nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi iki farklı çözeltide gerçekleştirilmiştir. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerden metilen mavisinin (MM) giderilmesi ve atık sularda bulunan en zehirli maddelerden krom(VI)'nın krom(III)'e indirgenmesi amacıyla yürütülen deneysel çalışmalara çözeltilerin hazırlanmasıyla başlanmıştır. MM'nin 1×10^{-5} molarlık ve krom(VI)'nın 50 ppmlik çözeltileri hazırlanarak 3'er mL olacak şekilde kuartz tüplere konulmuştur. Krom(VI) kaynağı olarak potasyum dikromat kullanılmıştır ve fotokatalitik aktivite incelenmeden önce çeşitli asitlerle çözeltilerin pH'ı 2,5'in altına indirilmiştir. Deneysel çalışmalarda Krom(VI) çözeltisinde pH ayarlanması yapılmadan da fotokatalitik aktiviteler incelenmiş ve aktivitenin düşük çıktığı görülmüştür. Araştırmalar sonucu düşük pH değerlerinde

ortamdaki pozitif yüklerin fazla olması nedeniyle krom(VI)'nın indirgenmesinin daha kolay olduğu sonucuna varılmıştır. Krom(VI)'nın sulu ortamlarda genellikle negatif yüklü hidrojen kromat şeklinde bulunduğu bilinmektedir. Böylece düşük pH değerlerinde çalışılarak ortamda H⁺ iyonlarının arttırılması indirgenmeyi kolaylaştırmaktadır (Wang ve ark., 2013). Düşük pH'larda kromun indirgenmesi daha kolay olduğu için çalışma koşulları bu şekilde ayarlanmıştır.

Kirleticilerin bozunma yüzdesini bulmak amacıyla UV-Görünür absorpsiyon spektrofotometresinde başlangıç konsantrasyonu ile absorpsiyon şiddetleri ölçülmüştür. Daha sonra kuartz tüplerin üzerlerine MM için 0,4 mg/mL, 0,6 mg/mL, 0,8 mg/mL ve 1 mg/mL olacak şekilde katalizör yüklemeleri yapılırken; krom (VI) için 0,2 mg/mL, 0,4 mg/mL, 0,6 mg/mL ve 0,8 mg/mL olacak şekilde SnO₂ nanopartikülleri ile katalizör yüklemesi yapılmıştır. 3 farklı ortamda (karanlık, halojen ve UV) bekletilen numunelerin belirli aralıklarla absorpsiyon şiddetleri ölçülerek kaydedilmiştir. Karanlık ortamda bekletilen numuneler için nanopartiküllerin adsorpsiyon miktarları; aydınlık ortamda bekletilen numuneler için nanopartiküllerin fotokatalitik aktiviteleri, kaydedilen absorpsiyon şiddetiyle ters orantılı olarak ölçülmüştür. Ölçülen absorpsiyon şiddetleri zamanla azalmıştır. Bu azalma ortamdaki MM ve Cr(VI) çözeltilerinin konsantrasyonlarındaki azalmayı göstermektedir. Yüzde bozunma miktarı denklem 3.3'te gösterilmiştir.

$$\% \text{ bozunma} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad \text{Denklem 3.3}$$

C₀: Başlangıçtaki derişim

C : t anındaki derişim

A₀: Başlangıçtaki absorpsiyon

A : t anındaki absorpsiyon

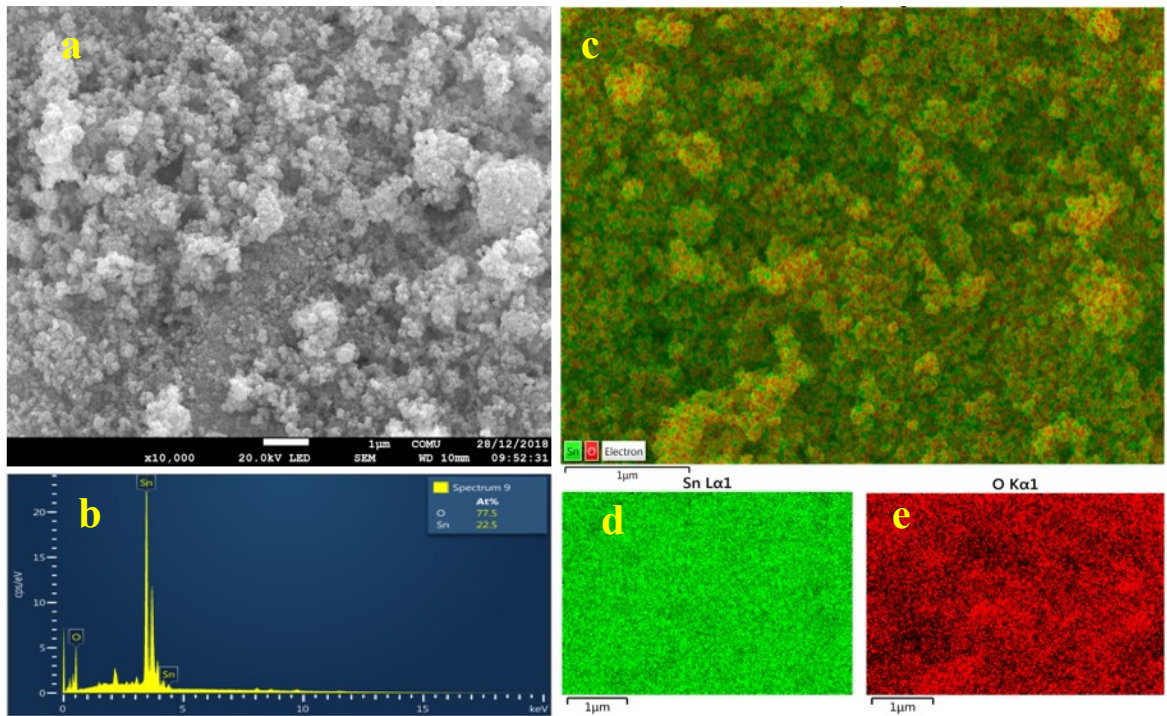
Sonraki aşamada katalizörün yeniden kullanılabilirliği test edilmiştir. Bu çalışma için kullanılan katalizör saf su ile yıkanmış daha sonra oda sıcaklığında kurutularak deneyler 5 defa tekrarlanmıştır. Fotokataliz olay yüzeyde gerçekleştiği için ve yapılan deneyler sonucu aktiviteler %100'e yaklaştığı için adsorpsiyon-desorpsiyon esnasında yüzeye adsorplanan kirleticinin tamamen yok edildiği veya indirgenildiği düşünülmektedir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. SnO₂ Nanopartiküllerinin Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. SEM, EDX ve Elementel Haritalama Sonuçları

Sentezlenen SnO₂ nanopartiküllerinin morfolojik yapısını incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskopi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. SEM görüntüleri ve EDX sonuçları Şekil 4.1’de verilmiştir.



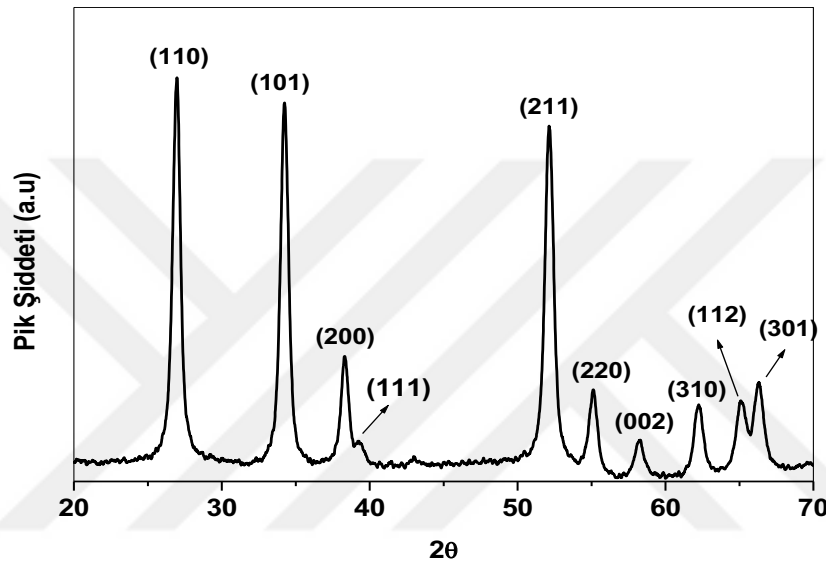
Şekil 4.1. Sentezlenen SnO₂ Nanopartiküllerine ait SEM (a), EDX (b), Elementel Haritalama (Genel görünüm (c), Sn (d), O (e)) Görüntüleri

Şekil 4.1(a)’da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde morfolojinin az miktarda aglomerasyonla birlikte homojen dağılmış küresel yapılardan oluştuğu görülmektedir. Aynı zamanda yapının yalnızca kalay ile oksijen elementlerinden meydana geldiği EDX ve elementel haritalama görüntülerinden net bir şekilde belirlenmiştir. SEM görüntüsünde görülen homojen dağılım hem genel görünümünden (Şekil 4.1c) hem de Sn (Şekil 4.1d) ve O (Şekil 4.1e) elementlerinin elementel haritalama görüntüleri ile desteklenmektedir. Homojen dağılan nanopartiküllerin fotokatalitik aktiviteyi olumlu etkilediği

bilinmektedir (Altintas Yildirim, 2019). Fotokatalitik olayın nanopartiküllerin yüzeyinde gerçekleştiği bilinmektedir.

4.1.2. XRD sonuçları

SnO₂ nanopartiküllerinin kristal yapıları XRD karakterizasyon yöntemiyle incelenmiştir. SnO₂ nanopartikülüne ait XRD spektrumu şekil 4.2’de verilmiştir.



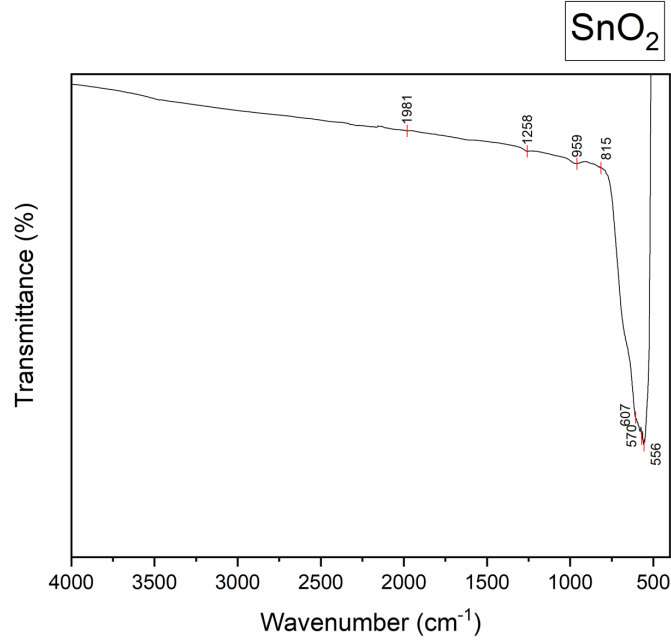
Şekil 4.2. Üretilen SnO₂ Nanopartiküllerine Ait XRD Kırınım Deseni

SnO₂ nanopartikülünün XRD spektrumunda, $2\theta = 26,91; 34,21; 38,28; 39,27; 52,13; 54,97; 58,31; 62,15; 65,12$ ve $66,60'$ da meydana gelen difraksiyon pikleri sırası ile (110), (101), (200), (111), (211), (220), (002), (310), (112) ve (301) düzlemlerine aittir (Ganesh ve ark., 2012; Kumar ve ark., 2015). Bütün difraksiyon piklerinin $a=b=4,738 \text{ \AA}$ ve $c=3,188 \text{ \AA}$ latis parametrelerine sahip tetragonal SnO₂ (JCPDS 041-1445) kristal yapısıyla tamamen uyumlu olduğu ve saf SnO₂ kristal yapısına sahip malzemenin sentezlendiğini kanıtlamaktadır (Lupan ve ark., 2008).

Debye-Scherrer eşitliği (denklem 3.2) kullanılarak ortalama kristal boyutu hesaplanmıştır. β ve θ değerleri maksimum pikin genişliği ve pik pozisyonu originlab çizim programı yardımıyla bulunmuştur. λ kullanılan cihazın ışın kaynağı dalga boyu $1,54443 \text{ nm}$, Scherrer sabiti k ise $0,9$ 'dur. Değerler yerine konulduğunda elde edilen ortalama kristal boyutu $45,90 \text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır.

4.1.3. FT-IR sonuçları

Üretilen SnO₂ nanopartiküllerine ait FTIR spektrumu Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Üretilen SnO₂ nanopartiküllerine ait FTIR spektrumu

Metal oksit piklerinin 500-600 cm⁻¹ dalga numarası aralığında belirlediği bilinmektedir. FTIR piklerine bakıldığında SnO₂'ye ait 556 cm⁻¹ dalga sayısında Sn-O bağı esneme titreşimlerini gösteren pik belirlenmiştir (Abruzzi ve ark., 2015; Haspulat ve ark., 2017). 2000 cm⁻¹ dalga numarası civarındaki pikler C-C, C-H bağlarına ait piklerdir ve 1961 cm⁻¹ dalga numarasındaki pik sentez ve yıkama ortamında bulunan diğer safsızlıktan kaynaklanmaktadır (Shuisheng Wu, 2009; Jeyakumari ve ark., 2017).

4.2. Üretilen SnO₂ Nanopartiküllerinin Metilen Mavisi Boyasının Giderilmesindeki Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi

Sentezlenen SnO₂ nanopartiküllerinin en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olanını belirlemek için farklı koşullarda sentezlenen nanopartiküllerin metilen mavisini giderilmesindeki fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Sentez aşamasında;

- Ortam pH'ı,
- Reaksiyon sıcaklığı,
- Reaksiyon süresi,

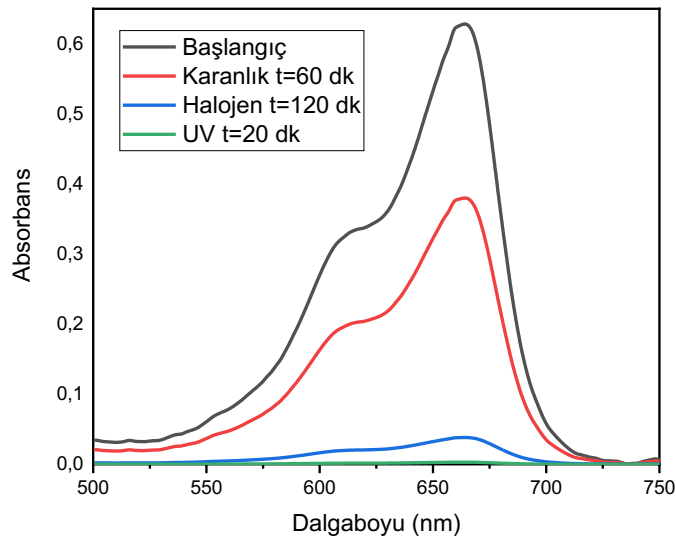
- DEG:SnCl₂ oranı,
- Kalsinasyon sıcaklığı

parametreleri değiştirilerek sentezler yapılmış ve en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip nanopartikül belirlenerek bir sonraki aşamaya geçilmiştir.

İşletme koşulları ise katalizör yüklemesi, kirletici derişimi ve tekrar kullanım olarak incelenmiştir. En yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olan SnO₂ nanopartiküllerinin üretilebilmesi için sentez parametreleri değiştirilerek üretilen nanopartiküllerin metilen mavisinin giderilmesindeki fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Bu amaçla, 1×10^{-5} molarlık boya çözeltisi hazırlanmıştır. Kuartz deney tüplerine 0,6mg/mL katalizör yüklemesiyle 3 mL'lik metilen mavisi çözeltisi eklenmiş ve adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine gelmesi için 1 saat karanlık ortamda bekletilmiş ve bu sırada belirli aralıklarla spektrumlar kaydedilmiştir. Ardından deney tüpleri UV ve halojen ışıklı iki farklı foto reaktöre konulmuş ve UV için 20 dakika, halojen için 120 dakika karıştırılarak beklenmiştir. UV için 4'er dakikada bir, halojen için 15'er dakikada bir ölçümler alınmış ve sonuçlar kaydedilmiştir. Fotokatalizörün etkisinin incelenmesi için fotokatalizörsüz ortamda da deneyler yürütülmüş %2'lik bir bozunma gerçekleşmiş ve fotoliz olayının olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Fotokatalitik aktivitenin hesaplanması için denklem 3.3'te verilen formülden yararlanılmıştır.

$$\% \text{ bozunma} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$



Şekil 4.4. pH =10'da sentezlenen SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının farklı zamanlarda kaydedilen absorpsiyon spektrumları (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1×10^{-5} M)

Yüzde adsorpsiyon hesabı için spektrumdan okunan değerler;

$$A_0 : 0,659$$

$$A_{60} : 0,441$$

Denklem 3.3'te yerine konulduğunda;

$$\% \text{ adsorpsiyon} = \frac{0,659 - 0,441}{0,659} \times 100 = \%33$$

UV ışık altında % bozunma hesabı için spektrumdan okunan değerler;

$$A_0 : 0,659$$

$$A_{20} : 0,052$$

Denklem 3.3'te yerine konulduğunda;

$$\% \text{ adsorpsiyon} = \frac{0,659 - 0,052}{0,659} \times 100 = \%92$$

Halojen ışık altında % bozunma hesabı için spektrumdan okunan değerler;

$$A_0 : 0,659$$

$$A_{120} : 0,098$$

Denklem 3.3'te yerine konulduğunda;

$$\% \text{ adsorpsiyon} = \frac{0,659 - 0,098}{0,659} \times 100 = \%85$$

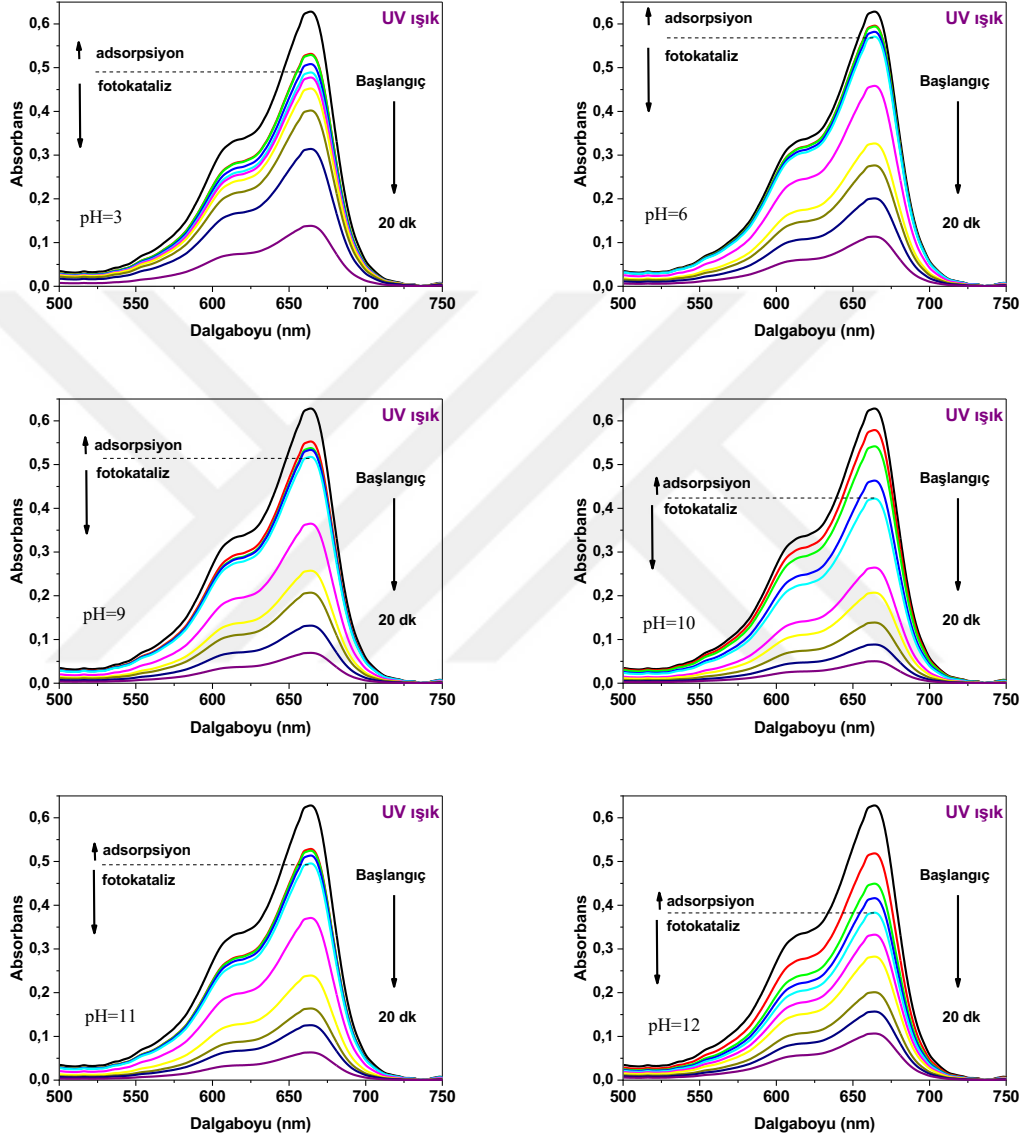
Diğer bütün aktivite hesapları için spektrumlardan okunan değerler denklemde yerine konularak % giderim sonuçları bulunmuştur.

4.2.1. Sentez ortamı pH'nın fotokatalitik aktiviteye etkisi

SnO₂ nanopartiküllerinin çöktürme yoluyla sentezlenmesi için literatür araştırmalarında ortamın bazik olması gerektiği görülmüştür. 0,4 molarlık hazırlanan SnCl₂ çözeltisinin pH'ı yaklaşık 1,6 civarında belirlenmiştir. Ortam pH'ını arttırmak amacıyla 1 molarlık NaOH çözeltisi hazırlanmış ve damla damla çözeltiliye eklenerek bir pH metre kontrolü ile pH ayarlanmıştır.

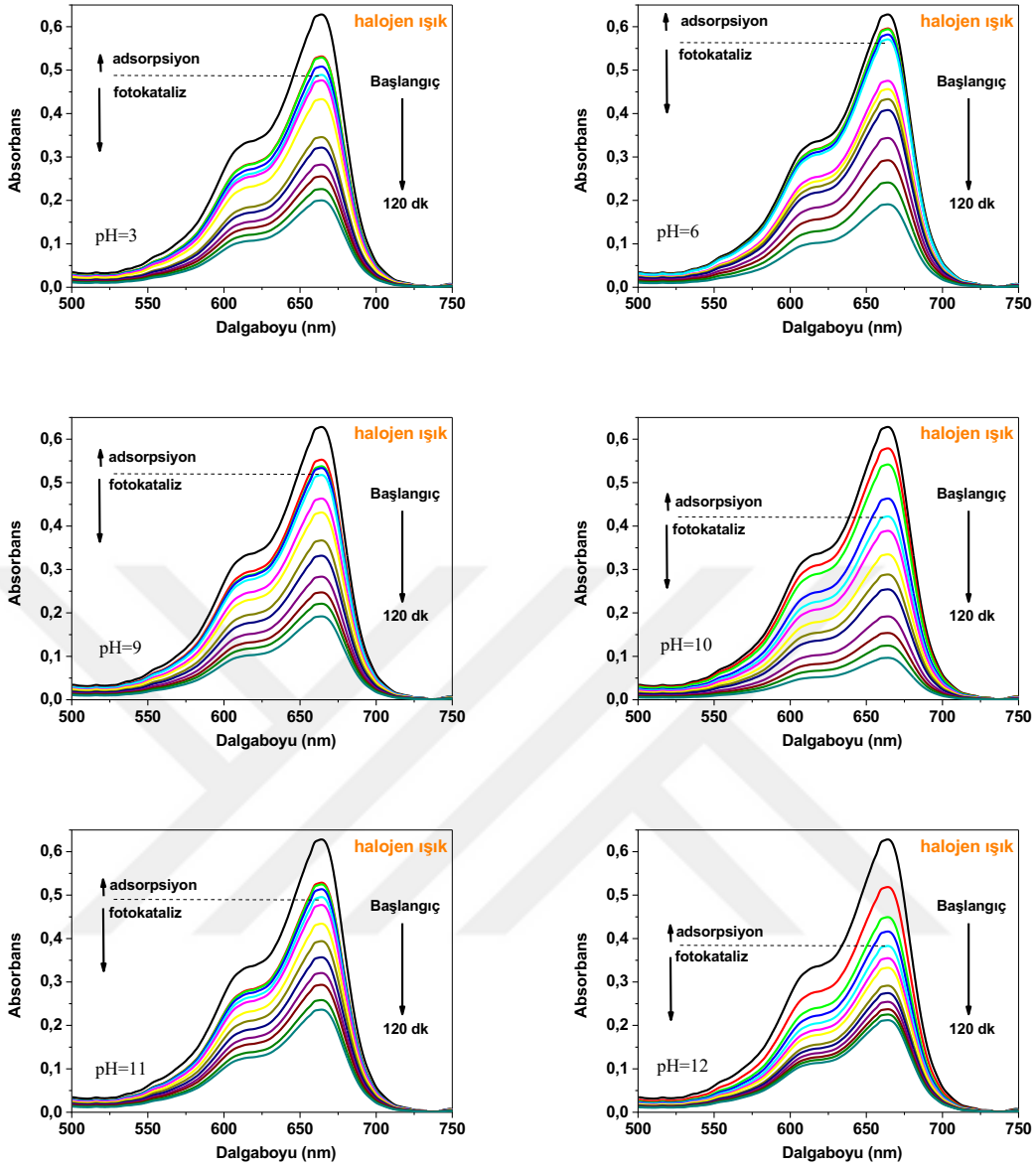
6 farklı pH'da nanopartiküller sentezlenmiştir. İlk aşamada literatürde bulunan sentez koşulları temel olarak seçilmiştir. Reaksiyon 90 °C'de 4 saat boyunca gerçekleştirilmiş, kalsinasyon sıcaklığı 500 °C, süresi 3 saat olarak belirlenmiştir,

SnCl_2 :DEG oranı 0,4 M:0,4 M olacak şekilde ayarlanmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin UV ve halojen foto reaktörler ile fotokatalitik aktivitesi belirlenmiştir. Şekil 4.5'te farklı pH değerlerinde sentezlenen nanopartiküllerin UV ışık altında incelenen fotokatalitik aktivitelerine ait UV-Vis spektrofotometresinde elde edilen absorban spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı pH değerlerinde sentezlenen SnO_2 fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık UV-Vis Spektrumları (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1×10^{-5} M)

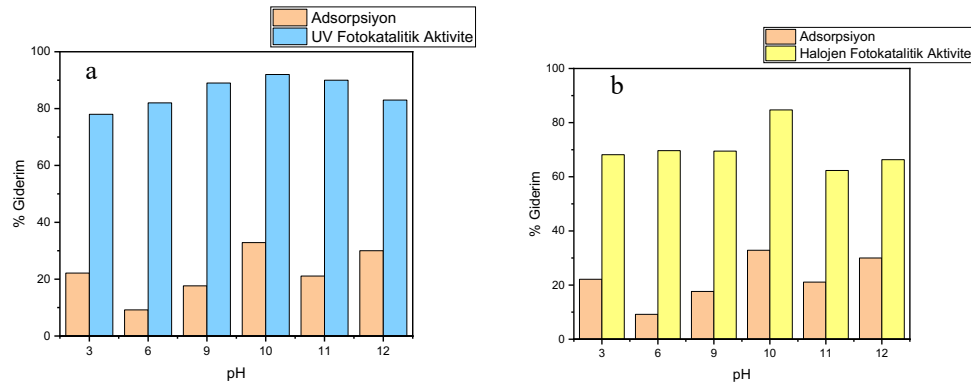
Işık altında metilen mavisinin spektrumlarının absorban şiddetlerinde bariz azalmalar gözlenmektedir. Bu da ortamdaki metilen mavisi boyası konsantrasyonunun gittikçe azaldığı anlamına gelmektedir. Şekil 4.6'da farklı pH değerlerinde sentezlenen nanopartiküllerin halojen ışık altında incelenen fotokatalitik aktivitelerine ait UV-Vis spektrofotometresinde elde edilen absorban spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.6. Farklı pH değerlerinde sentezlenen SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının halojen ışık UV-Vis Spektrumları (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1×10^{-5} M)

Halojen ışık altında yürütülen fotokatalitik aktivite çalışmaları sırasında elde edilen absorbans spektrumları incelendiğinde pH değeri 10 olduğu ortamda sentezlenen nanopartiküllerin varlığında metilen mavisinin absorbans şiddeti 120 dakika sonucunda oldukça azalmıştır. pH=11 değerinde sentezlenen nanopartiküllerin varlığında metilen mavisinin absorbans şiddeti 120 dakika sonucunda en yüksek kalmıştır. Bu da ortamda metilen mavisi boyasının konsantrasyonundaki azalmanın, dolayısıyla fotokatalitik aktivitenin düşük olduğunu göstermektedir.

Farklı pH'larda sentezlenen nanopartiküllerin absorbands spektrumlarından elde edilen piklerin absorbands değerleri(A) denklem 3.3'te yerine konularak aktiviteler hesaplanmıştır. Hesaplanan fotokatalitik aktiviteler Şekil 4.7'de görülmektedir.



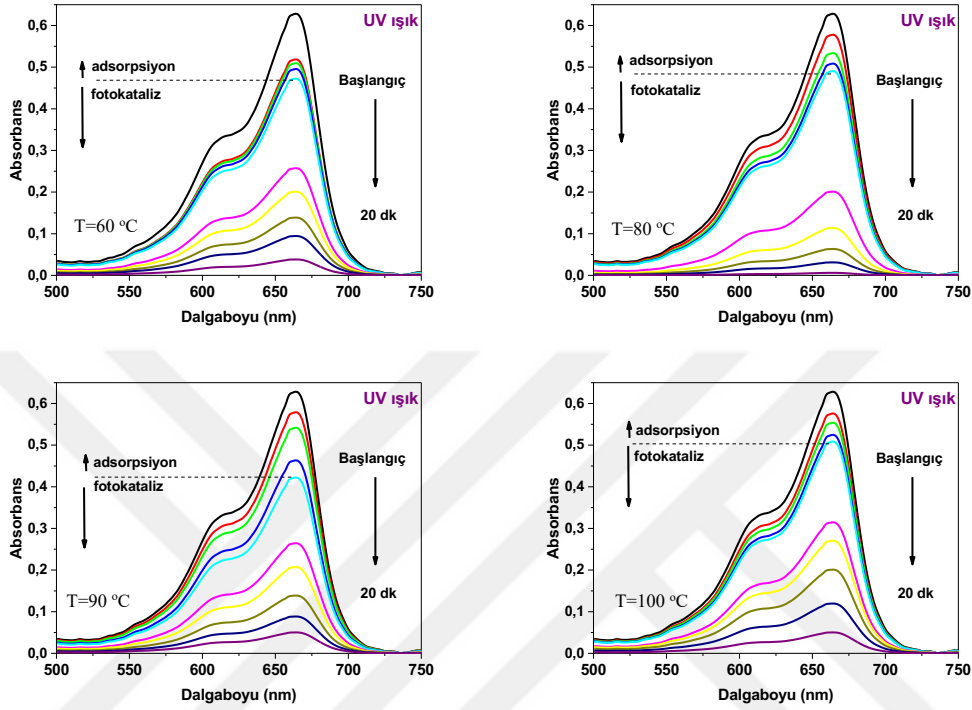
Şekil 4.7. Farklı pH değerlerinde sentezlenen SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık altında 20 dakikada (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) fotokatalitik olarak bozunması (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10⁻⁵ M)

Hem halojen ışık altında hem de UV ışık altında en yüksek fotokatalitik aktiviteyi pH'ı 10 olan ortamda sentezlenen nanopartiküllerin gösterdiği bulunmuştur. UV ışık altında 20 dakika sonucunda %92'lik bir boya bozunumu elde edilirken, halojen ışık altında 120 dakika sonunda %85'lik boya bozunumu elde edilmiştir. UV'de en düşük fotokatalitik aktivite %78 olarak pH=3 değerinde elde edilmiştir. Sentezin sonraki aşamalarında pH 10 tutularak diğer parametreler değiştirilmiştir.

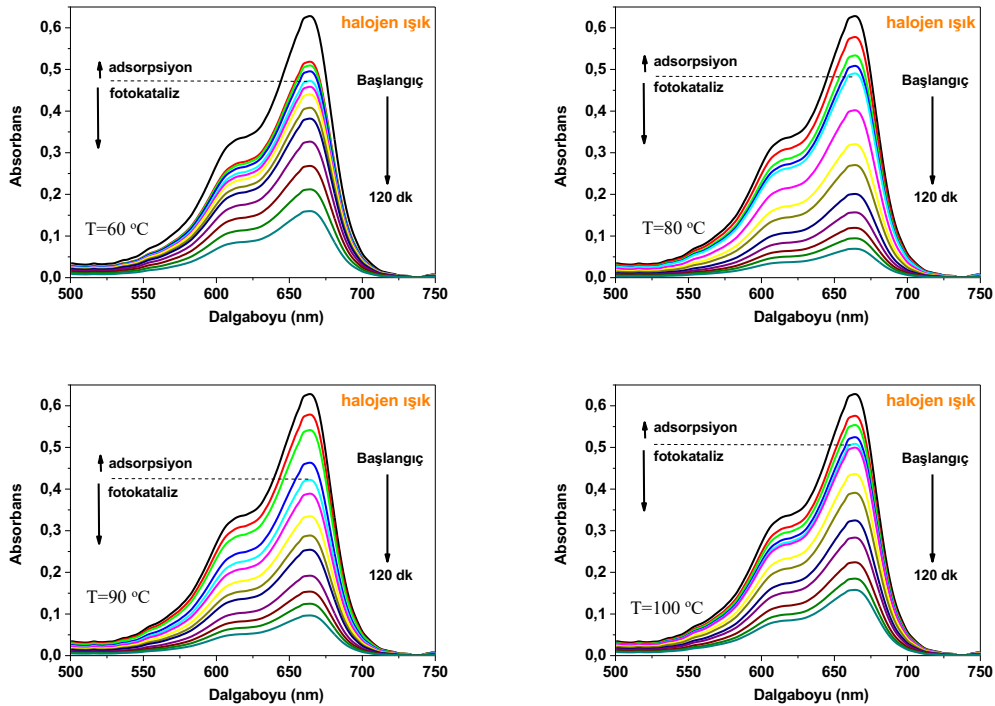
4.2.2. Sentez aşamasında reaksiyon sıcaklığın fotokatalitik aktiviteye etkisi

SnO₂ nanopartiküllerinin literatür çalışmalarına bakıldığında 90 °C ve civarında sentezlendiği görülmektedir. Araştırmanın bu aşamasında literatürde bulunan sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklar da çalışılarak sıcaklığın aktiviteye etkisi incelenmiştir. Düşük sıcaklıkla sentezlenen nanopartiküllerin üretim maliyeti düşeceği için mühendislik açısından daha verimli bir fotokatalizör elde etmek amaçlanmıştır. Bu amaç için 60, 80, 90 ve 100 °C olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta nanopartiküller sentezlenmiş ve fotokatalitik aktiviteleri 1x10⁻⁵ molarlık metilen mavisi çözeltisinde hem UV ışık altında hem de halojen ışık altında 0,6 mg/mL katalizör yüklemesiyle incelenmiştir. Çalışmanın bu aşamasında önceki aşamada elde edilen pH 10 değeri kullanılmış, diğer sentez parametreleri sıcaklık değiştirilerek sabit tutulmuştur. UV ışık için 4'er dakikada bir; halojen ışık için ise 15'er dakikada bir olacak şekilde UV-Vis

spektrofotometresinde numunenin absorbans şiddetleri ölçülmüş ve grafikler kaydedilmiştir. Şekil 4.8 ve 4.9’da farklı reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen nanopartiküllerin UV ve halojen ışık altında incelenen fotokatalitik aktivitelerine ait UV-Vis spektrofotometresi absorbans spektrumları verilmiştir.

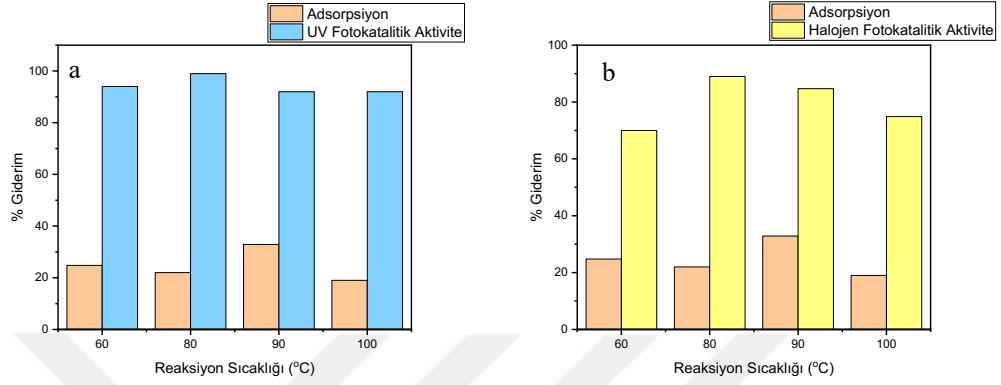


Şekil 4.8. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık UV-Vis Spektrumları (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1×10^{-5} M)



Şekil 4.9. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının halojen ışık UV-Vis Spektrumları (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1×10^{-5} M)

Farklı sıcaklıklarda sentezlenen nanopartiküllerin fotokatalitik aktivite deneyleri esnasında kaydedilen absorbans spektrumları incelendiğinde 80 °C’de sentezlenen nanopartikülün absorbans şiddetinin zamanla en fazla azalan nanopartikül olduğu görülmektedir. Absorbans şiddetlerinden elde edilen verilerle elde edilen fotokatalitik aktivite grafikleri şekil 4.10’da verilmiştir.

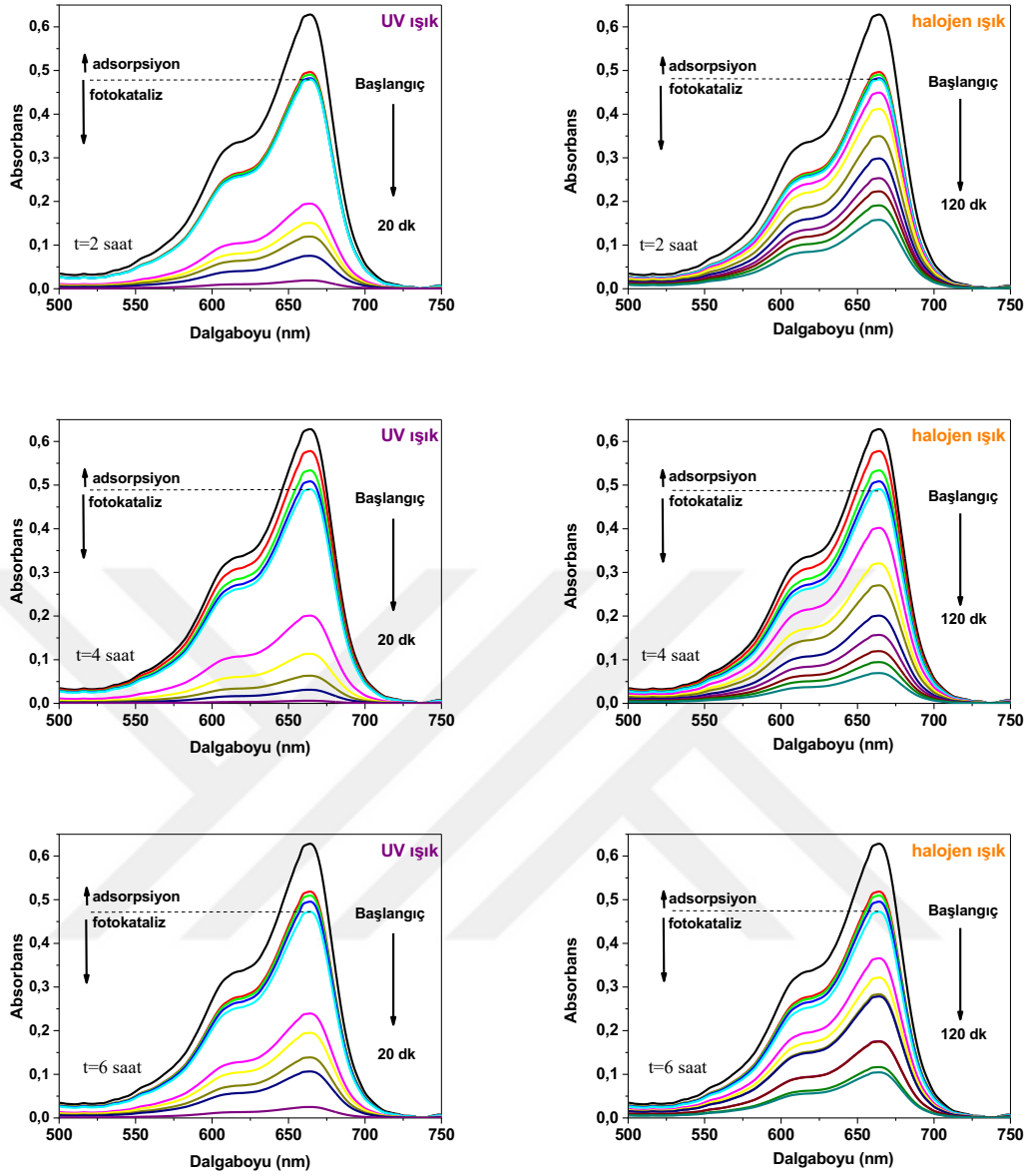


Şekil 4.10. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık altında 20 dakikada (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) fotokatalitik olarak bozunması (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10⁻⁵ M)

Hem halojen ışık altında hem de UV ışık altında 80 °C’de sentezlenen nanopartiküller en yüksek fotokatalitik aktiviteyi göstermiştir. Halojen ışık altında 120 dakikada %94’lük aktivite gösteren nanopartikül, UV ışık altında 20 dakika sonunda %100’lük aktivite göstermiştir. Bundan sonraki sentez aşamalarında reaksiyon sıcaklığı 80 °C olarak belirlenmiştir.

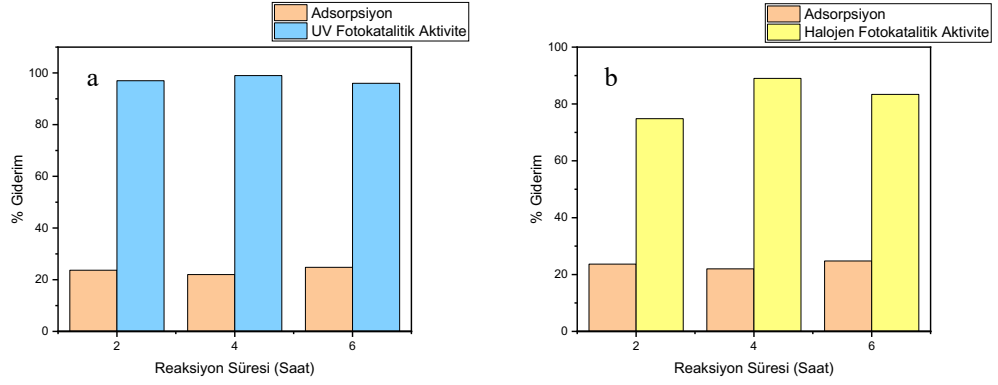
4.2.3. Sentez aşamasında reaksiyon süresinin fotokatalitik aktiviteye etkisi

Çalışmanın bu aşamasında reaksiyon süresinin fotokatalitik aktiviteye etkisinin incelenmesi amacıyla farklı reaksiyon sürelerinde nanopartiküller sentezlenmiştir. 2, 4 ve 6 saatlik reaksiyon sonucunda elde edilen nanopartiküllerin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Nanopartiküllerin hem UV ışık altında hem de halojen ışık altında yürütülen fotokatalitik aktivite deneyleri sonuçları UV-Vis spektrofotometresinde elde edilen absorbans spektrumlarıyla hesaplanmıştır. Farklı reaksiyon süreleriyle elde edilen nanopartiküllerin absorbans spektrumları şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.11. Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ve halojen ışık UV-Vis Spektrumları (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1×10^{-5} M)

Absorbans spektrumları incelendiğinde UV ışık altında bütün nanopartiküllerin 16. dakikada absorbans şiddetleri 0,1'in altına düşmüştür. Halojen ışık altında ise bu değeri yalnızca 4 saatlik reaksiyon sonucu elde edilen nanopartikül 105 dakikadan sonra yakalayabilmiştir. 2 saatlik reaksiyon sonucu elde edilen nanopartikülün halojen ışık altında absorbans spektrumu 2 saat sonunda bile 0,15 seviyesinde kalmıştır. Buna göre halojen ışık altında aktivitesi en düşük olan nanopartikül 2 saatlik reaksiyonla elde edilen nanopartiküldür. Fotokatalitik aktivite grafikleri şekil 4.12'de verilmiştir.

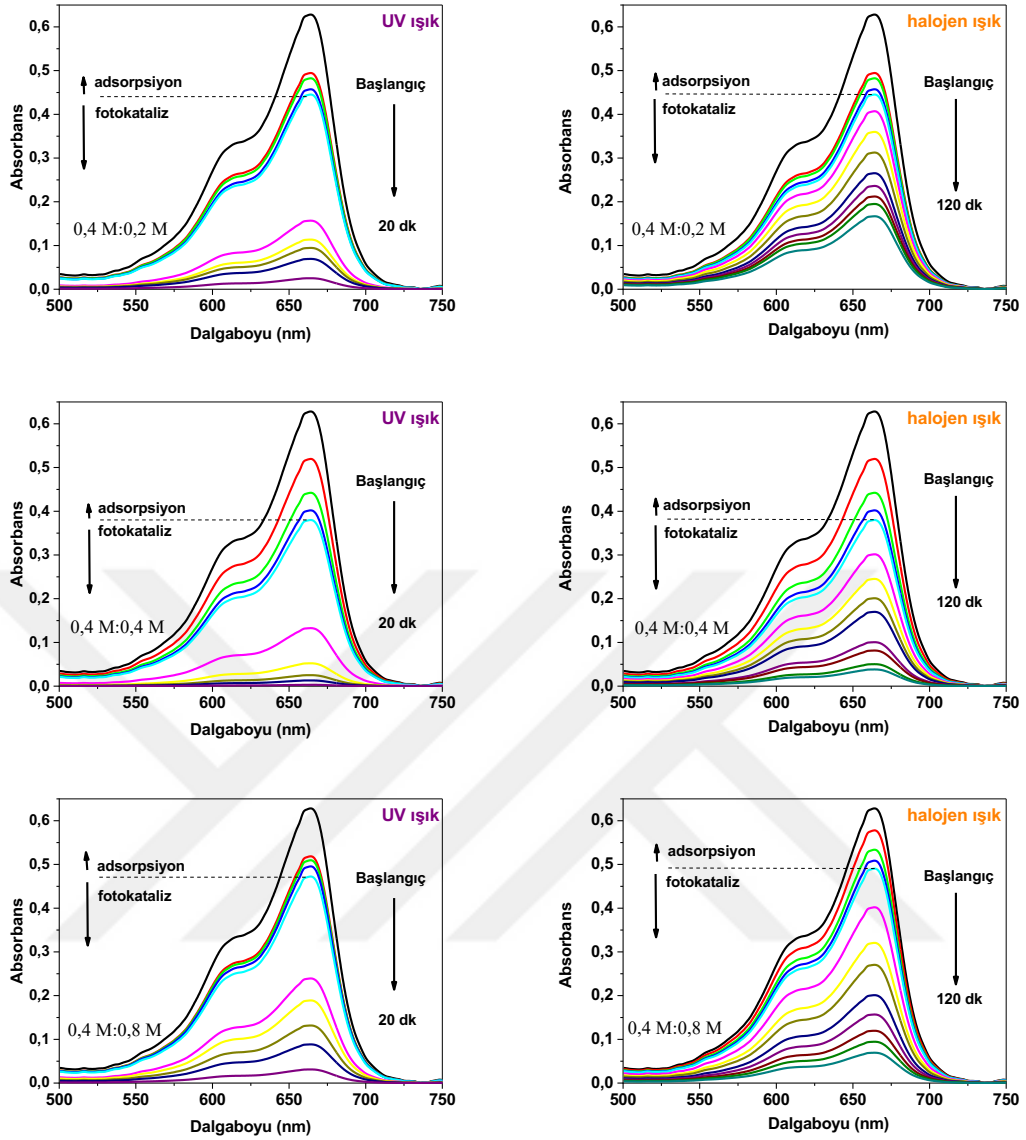


Şekil 4.12. Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık altında 20 dakikada (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) fotokatalitik olarak bozunması (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi 1×10^{-5} M)

Önceki aşamalarda reaksiyon sıcaklığı 80 °C, pH=10 olarak bulunan değerler kullanılarak farklı sürelerde reaksiyon gerçekleştirilmiş ve sentezlenen nanopartiküllerin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. 2, 4 ve 6 saatlik reaksiyonlar sonucu halojen ışık altında sırasıyla %75, %94 ve %83'lük fotokatalitik aktivite sonuçları elde edilmiştir. UV ışık altında ise sonuçlar sırasıyla %97, %100 ve %96'dır. UV ışık altında fotokatalitik aktivite birbirine çok yakın elde edilmesine rağmen halojen ışık altında elde edilen aktivite sonuçlarında 4 saatlik reaksiyon sonucu elde edilen nanopartikül en yüksek aktiviteyi göstermiş ve sentezin bundan sonraki aşamalarında 4 saatlik reaksiyon süresi sabit tutulmuştur.

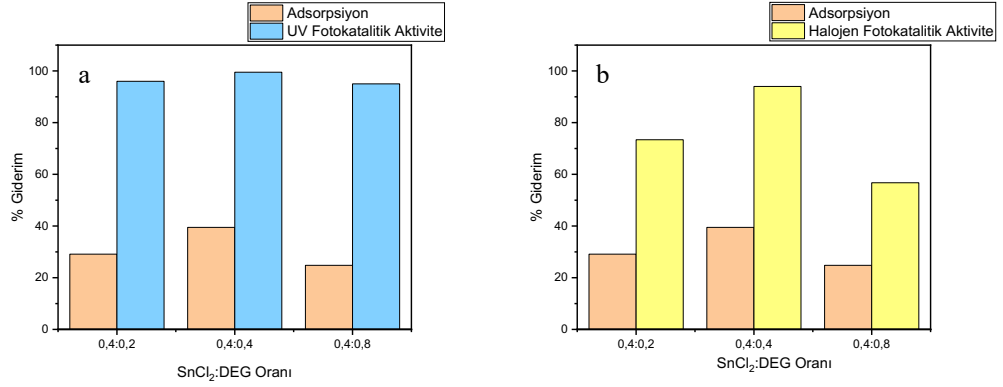
4.2.4. SnCl₂: DEG oranının fotokatalitik aktiviteye etkisi

Çalışmanın bu aşamasında başlangıç maddeleri olan SnCl₂:DEG oranının fotokatalitik aktiviteye etkisinin belirlenmesi amacıyla SnCl₂ molaritesi 0,4 molar tutulmuş ve DEG molaritesi 0,2 M, 0,4 M ve 0,8 M olarak değiştirilmiştir. Elde edilen 3 farklı nanopartikülün fotokatalitik aktiviteleri UV ve halojen ışık altında MM boyasında incelenmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerin absorbans spektrumları şekil 4.13'de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Farklı oranlarda başlangıç maddeleriyle sentezlenen SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ve halojen ışık UV-Vis Spektrumları (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1×10^{-5} M)

Absorbans spektrumlarından elde edilen değerler kullanılarak yüzde fotokatalitik aktivite hesaplanmıştır. Hesaplanan fotokatalitik aktivitelere ait grafikler şekil 4.14'te gösterilmiştir.

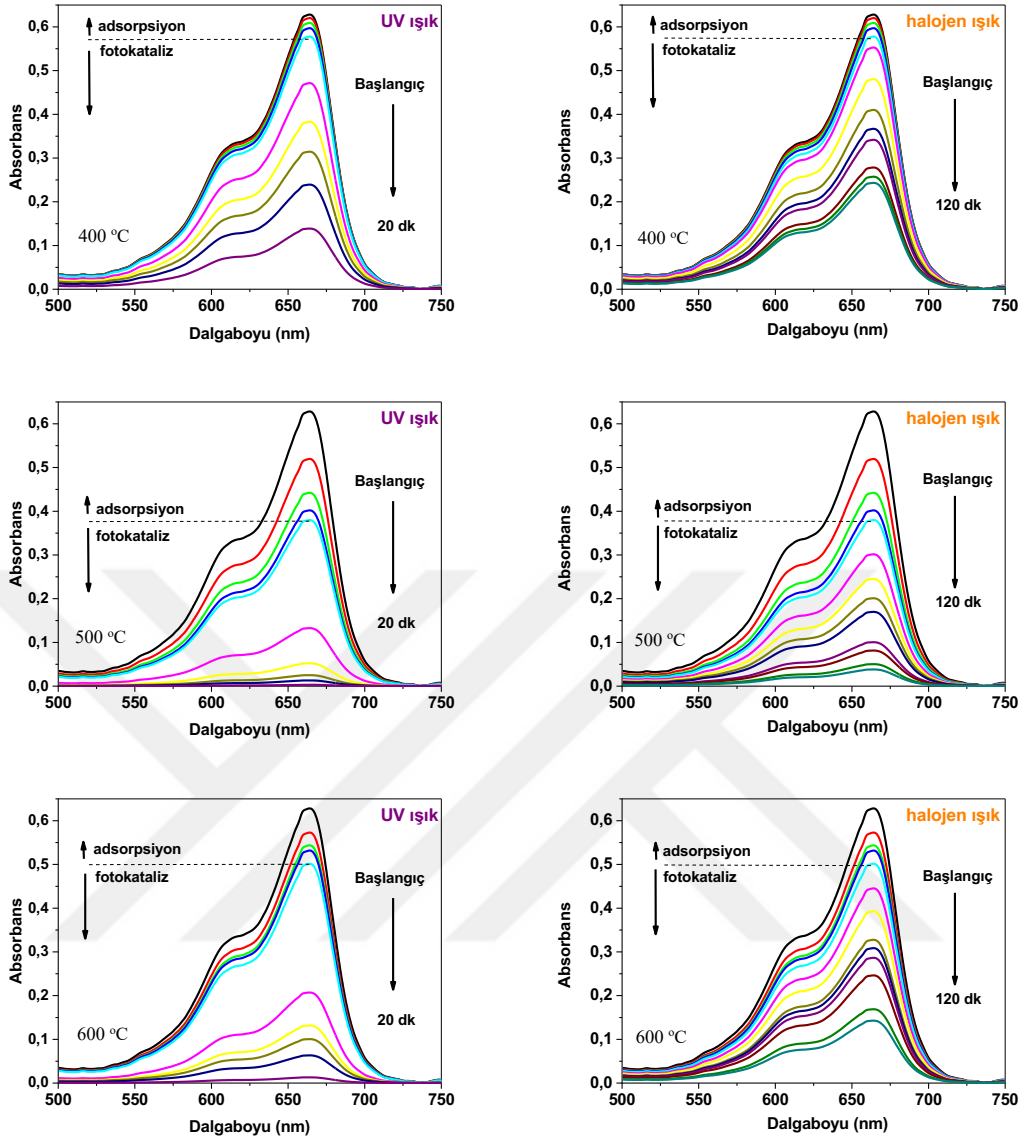


Şekil 4.14. Farklı oranlarda başlangıç maddeleriyle sentezlenen SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık altında 20 dakikada (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) fotokatalitik olarak bozunması (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1×10^{-5} M)

Molar oranların 1:1 seçildiği nanopartiküllerin daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu grafik 4.14'te görülmektedir. UV ışık altında fotokatalitik aktivite pek fazla değişmezken görünür ışık altında fotokatalitik aktivite molar orana göre farklılıklar göstermiştir. DEG oranı SnCl₂'nin 2 katı olduğu durumda görünür ışık ışınımında en düşük fotokatalitik aktiviteye sahip nanopartiküller elde edilmiştir. 0,4:0,4 M oranında ise en yüksek fotokatalitik aktiviteli nanopartiküller sentezlenmiştir.

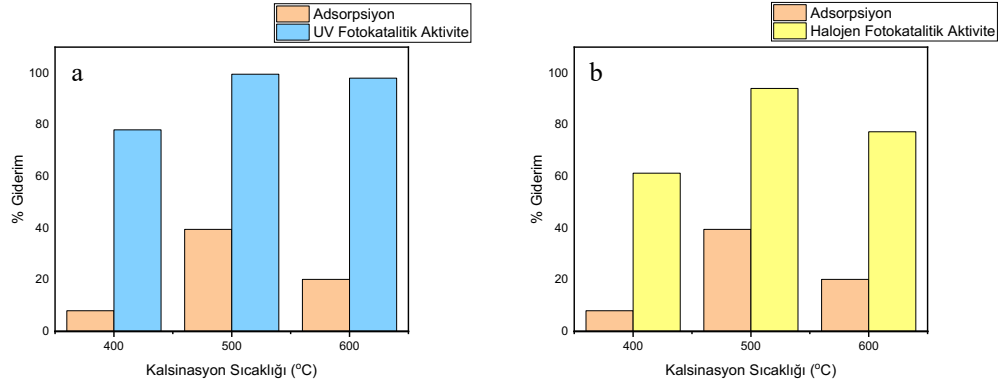
4.2.5. Kalsinasyon sıcaklığının fotokatalitik aktiviteye etkisi

Çalışmanın bu aşamasına kadar pH=10, reaksiyon sıcaklığı 80 °C, reaksiyon süresi 4 saat, SnCl₂:DEG oranı 0,4 M:0,4 M olarak belirlenmiştir. Bu aşamada ise kalsinasyon sıcaklığının fotokatalitik aktiviteye etkisinin incelenmesi amacıyla 400 °C, 500 °C ve 600 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta nanopartiküller kalsine edilmiş ve fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Fotokatalitik aktivite inceleme çalışmaları yine UV-Vis spektrofotometresiyle yapılmıştır. Absorbans şiddetleri belirli aralıklarla kaydedilmiştir. Absorbans şiddetlerine ait spektrumlar şekil 4.15'te görülmektedir.



Şekil 4.15. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ve halojen ışık UV-Vis Spektrumları (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1×10^{-5} M)

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen SnO₂ fotokatalizörlerinin absorbans spektrumları incelendiğinde 500 °C’de elde edilen nanopartiküllerin absorbans şiddetleri hem UV ışık altında hem de halojen ışık altında zamanla en hızlı düşüşü göstermiştir. 400 °C’de elde edilen nanopartiküllerin absorbans şiddetleri fotokatalitik reaksiyon sonucunda en yüksek kalmıştır. Fotokatalitik aktiviteleri de en düşük nanopartikülleri 400°C’de elde edilen nanopartiküller olmuştur. Absorbans spektrumlarından okunan değerlerle fotokatalitik aktiviteler elde edilmiştir. Şekil 4.16’da 3 farklı sıcaklıkta kalsine edilen nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitelerine ait sonuçlar verilmektedir.

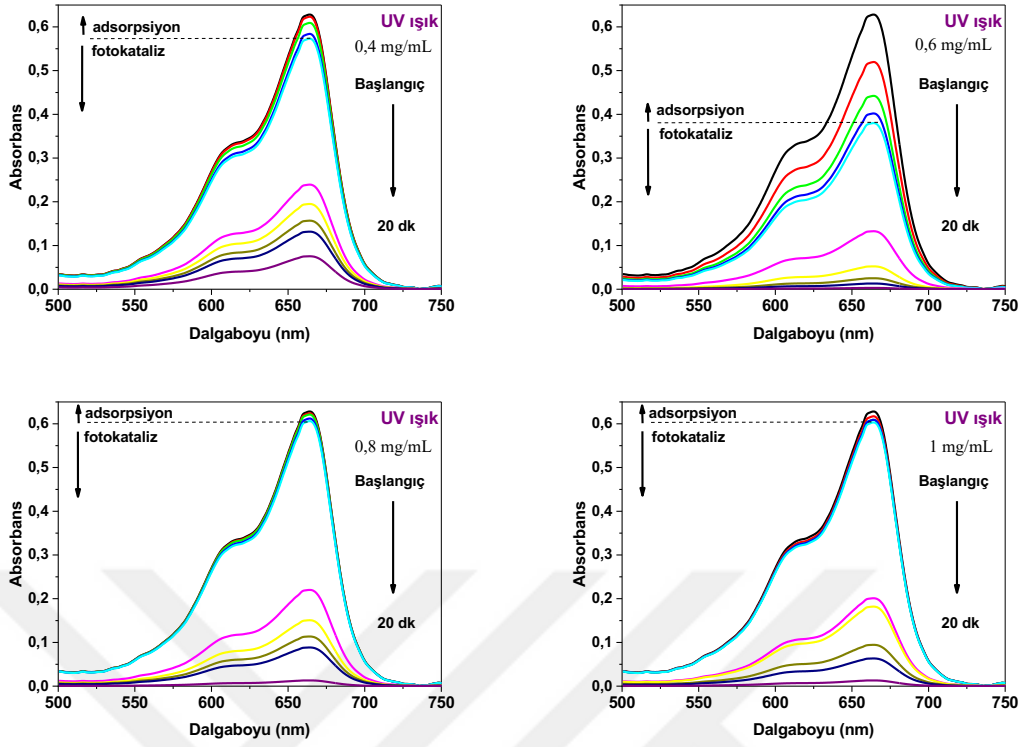


Şekil 4.16. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık altında 20 dakikada (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) fotokatalitik olarak bozunması (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1×10^{-5} M)

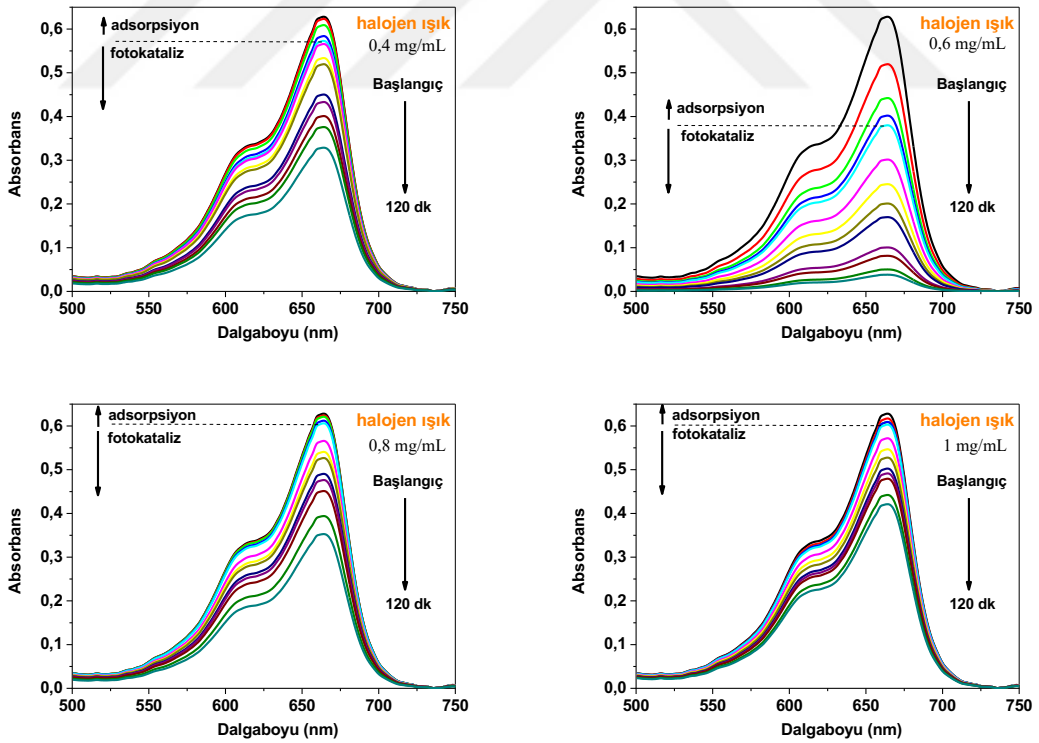
Şekil 4.16'da görüldüğü üzere 400 °C'de hem UV hem de görünür bölge ışımalarında fotokatalitik aktivitede ciddi bir düşüş gözlenirken 600 °C'de görünür bölge fotokatalitik aktivitesi 500 °C'ye oranla düşük kalmıştır. Düşük sıcaklıkta yapılan kalsinasyon esnasında safsızlıkların tamamen uzaklaştırılmadığı düşünülmektedir. Kalsinasyon esnasında yüksek sıcaklık değerleri sentez ortamında kalan safsızlıkları yakarak yok etmektedir. Fakat 600 °C'de yapılan kalsinasyon sonucu elde edilen maddenin görünür bölge fotokatalitik aktivitesinde düşüş olmuştur. Bu da çok yüksek sıcaklığın malzemenin morfolojik yapısında deformasyonlara sebep olarak aktiviteyi düşürdüğü sonucunu doğurmaktadır.

4.2.6. Katalizör yüklemesinin fotokatalitik aktiviteye etkisi

Çalışmanın bu aşamasında katalizör yüklemesinin fotokatalitik aktiviteye etkisinin incelenmesi amacıyla 0,4 mg/mL, 0,6 mg/mL, 0,8 mg/mL ve 1 mg/mL olmak üzere 4 farklı katalizör yüklemesiyle fotokatalitik aktivite çalışmaları yapılmıştır. UV fotokatalitik reaksiyonlar esnasında kaydedilen absorbans spektrumları şekil 4.17'de, halojen fotokatalitik reaksiyonlar esnasında kaydedilen absorbans spektrumları ise 4.18'de verilmiştir.

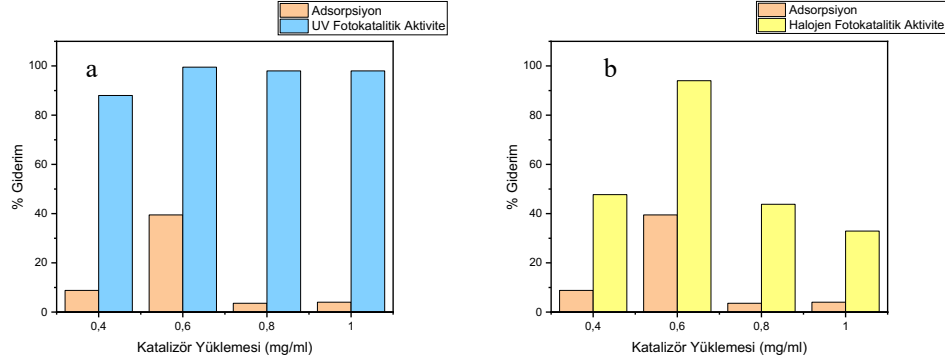


Şekil 4.17. Farklı katalizör yüklemeleriyle SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık UV-Vis Spektrumları (MM derişimi: 1×10^{-5} M)



Şekil 4.18. Farklı katalizör yüklemeleriyle SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının halojen ışık UV-Vis Spektrumları (MM derişimi: 1×10^{-5} M)

Absorbans spektrumlarından elde edilen fotokatalitik aktivite sonuçları şekil 4.19'da gösterilmiştir.



Şekil 4.19. Farklı katalizör yüklemeleriyle SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık altında 20 dakikada (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) fotokatalitik olarak bozunması (MM derişimi: 1×10^{-5} M)

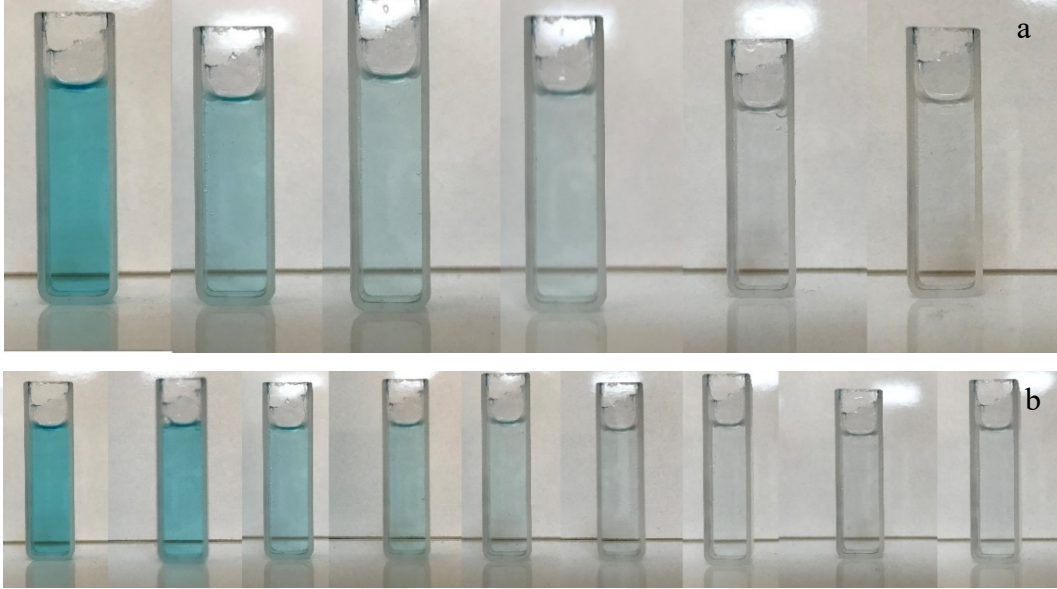
Şekil 4.19'da görüldüğü gibi 0,6 mg/mL katalizör yüklemesinde en yüksek fotokatalitik aktivite elde edilmiştir. Katalizör miktarı düşük olduğunda aktif katalizör yüzey alanının yetersiz kalması, yüksek katalizör miktarında ise aglomerasyonların artması nedeniyle aktivitenin azaldığı düşünülmektedir (Yunus ve ark., 2017).

4.2.7. Metilen mavisi derişiminin fotokatalitik aktiviteye etkisi

Şimdiye kadar metilen mavisi boya derişimi literatürde belirtilen değerde (10^{-5} M) kullanılmıştır. Metilen mavisi boyasının derişiminin fotokatalitik aktiviteye etkisinin incelenmesi için 1×10^{-4} M, 5×10^{-5} M ve 1×10^{-6} M olacak şekilde 3 farklı derişimde metilen mavisi boya hazırlanmış ve optimum sentez koşullarında elde edilen fotokatalizör ile fotokatalitik aktivite deneyleri yapılmıştır. Deney prosedürü önceden belirlenen şekilde devam ettirilmiştir. 1 saat karanlıkta beklendikten sonra deney tüpleri UV ve halojen fotoreaktöre konulmuştur. 1 saatlik adsorpsiyon-desorpsiyon sonucunda 1×10^{-4} M, 5×10^{-5} M ve 1×10^{-6} M için % adsorpsiyon değerleri sırasıyla %8,5, %3,89 ve %14,28'dir. Fotokatalitik aktivite sonuçları ise derişime göre farklılıklar göstermiştir. 1×10^{-6} M derişimindeki boya halojen ışık altında yarım saat sonunda 0,6 mg/mL katalizör yüklemesiyle %100 bozunmaya ulaşırken UV ışık altında yalnızca 4 dakika gibi kısa bir sürede bu tamamen yok edilmiştir. 5×10^{-5} M derişimindeki boya ise UV ışık altında 20 dakikada %50 giderilebilmiştir, halojen ışık altında ise 2 saat sonucunda %45 boya giderimine ulaşılmıştır. 1×10^{-4} M boya derişiminde aynı koşullarda fotokatalitik aktivite

çalışmaları yürütülmüştür. UV ışık altında 20 dakikada %42 boya giderimi elde edilirken halojen ışık altında 120 dakika sonucunda %29 boya giderimine ulaşılmıştır.

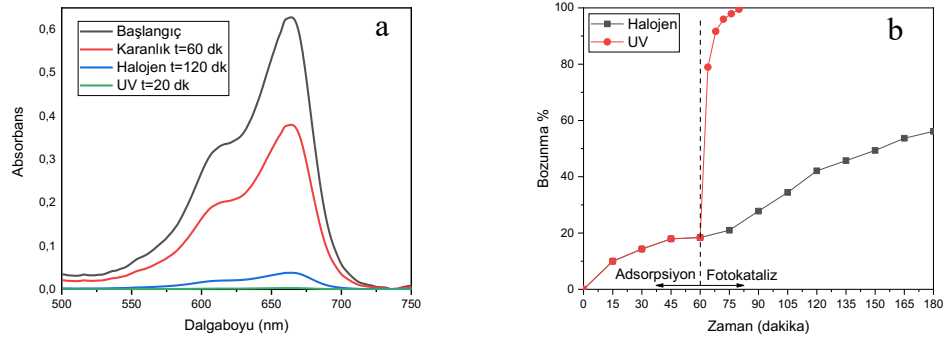
Optimum koşullarda sentezlenen fotokatalizör için 1×10^{-5} M boya bozundurulmasındaki boya rengi değişimi şekil 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.20. Optimum koşullarda sentezlenen SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ışık altında 20 dakikada (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) renk değişimi (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1×10^{-5} M)

Şekil 4.20 incelendiğinde boyanın renginin fotokatalitik reaksiyon sonucu zamanla açıldığı gözlemlenmiştir.

Optimum koşullarda sentezlenen nanopartiküle ait fotokatalitik aktivite grafiği ve UV-Vis Spektrumları şekil 4.21’de verilmiştir.



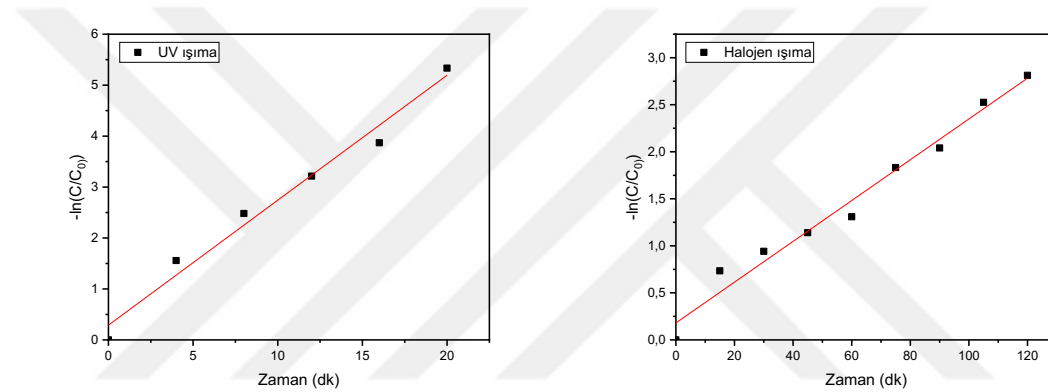
Şekil 4.21. Optimum koşullarda sentezlenen SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV ve halojen ışık altında başlangıç ve reaksiyon sonucundaki UV-Vis Spektrumları (a) bozunma grafiği(b) (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1×10^{-5} M)

Reaksiyon hız sabitini hesaplamak amacıyla sıfıncı derece, birinci derece, ikinci derece ve üçüncü derece reaksiyon kinetik grafikleri çizilmiştir. MM boyasının UV ve

halojen ışık altında SnO₂ fotokatalizörü varlığında bozunması birinci derece reaksiyon kinetiği grafiklerinde denklem 4.1 ile hesaplanmıştır. Burada C; t anındaki konsantrasyon, C₀; başlangıç konsantrasyonu, k; reaksiyon hız sabiti ve t zamandır.

$$\ln \frac{C}{C_0} = k \times t \quad \text{Denklem 4.1}$$

Bozunmanın lineer olduğu, dolayısıyla reaksiyonun birinci dereceden olduğu grafiklerden görülmüştür. Grafiklerin çiziminde C/C₀ değerleri denklem 3.3'te verilen absorbans değerleri kullanılarak türetilmiştir. C/C₀ değerleri -ln fonksiyonuna konularak -ln(C/C₀)-zaman grafiği oluşturulmuş ve regresyon yapılmıştır. Regresyon değerleri 1'e yakın olduğu görülmüştür. Çizilen grafiğin eğimi reaksiyon hız sabitini (k) vermektedir. Reaksiyon kinetiği grafiği şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.22. Optimum koşullarda sentezlenen SnO₂ fotokatalizörünün MM boyasında UV ve halojen ışık altında fotokatalitik bozunma reaksiyon kinetiği grafikleri (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1x10⁻⁵ M)

UV ve halojen ışıma altında SnO₂ fotokatalizörünün MM boyasının bozunmasındaki reaksiyon kinetiği grafiklerinden elde edilen reaksiyon hız sabiti ve doğrusal regresyon verileri çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. MM boyası bozunmasından elde edilen reaksiyon hız sabiti verileri ve grafiklerden elde edilen doğrusal regresyon katsayıları

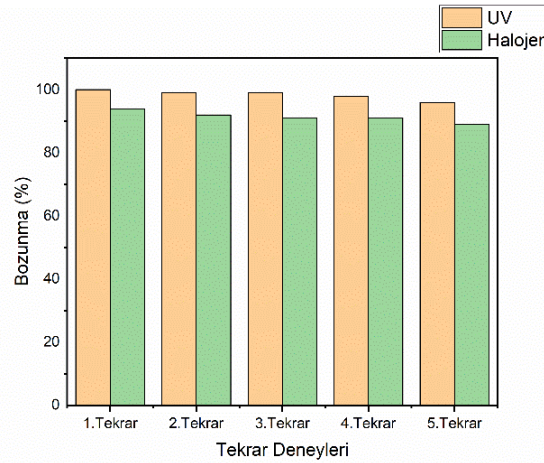
	k (dk ⁻¹)	R ²
UV Işıma	0,24525	0,97915
Halojen Işıma	0,02169	0,98904

Çizelge 4.1 incelendiğinde regresyon katsayılarının bire yakın olduğu görülmektedir. Böylece reaksiyon kinetiğinin birinci dereceden olduğu kanıtlanmaktadır. Reaksiyon hız sabitlerine bakıldığında SnO₂ fotokatalizörü UV ışıma altında, halojen

ışıma altındakine göre yaklaşık 12 kat daha hızlıdır. Bozunma sürelerine bakıldığında bu değerler de paralellik göstermektedir.

4.2.6. Tekrar kullanım deneyleri

Tekrar kullanım deneyleri fotokatalizörün fotokararlı olup olmadığını tespit etmek amacıyla optimum parametrelerde sürdürülmüştür. Tekrar kullanım deneylerine ait grafik şekil 4.23’de verilmiştir.



Şekil 4.23. SnO₂ fotokatalizörü varlığında MM boyasının UV (10 dakika) ve halojen (120 dakika) ışık altında fotokatalitik olarak bozunmasına tekrar kullanımın etkisi (Katalizör miktarı: 0,6 mg/mL, MM derişimi: 1×10^{-5} M)

Şekil 4.23’ten görüldüğü üzere fotokatalizör 5 kullanım sonunda görünür bölgede %5’lik, UV bölgede ise %4’lük bir aktivite düşüşü göstermiş ve fotokararlı olduğunu kanıtlamıştır.

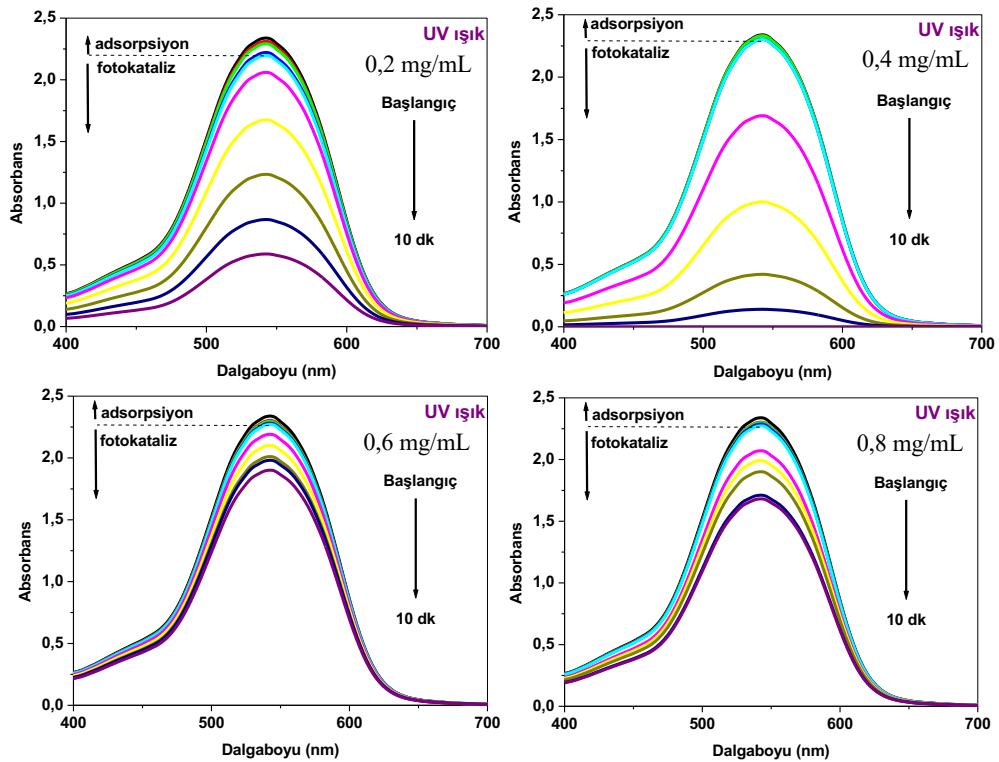
4.3. Üretilen SnO₂ Nanopartiküllerinin Krom (VI) iyonlarının Krom (III)’e İndirgenmesindeki Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi

Metilen mavisi boyasında en iyi aktiviteyi veren nanopartikül ile Cr(VI)’nın indirgenmesi üzerine çalışılmıştır. Cr(VI)’nın indirgenmesinde yapılan literatür araştırmaları sonucunda ortam pH’ının H₂SO₄, HNO₃, C₆H₈O₇, HCl gibi farklı asitlerle ayarlandığı görülmüştür. Laboratuvarımızda yapılan çalışmalar sonucunda en uygun asidin HCl olduğu görülmüş ve HCl ile pH ayarlaması yapıldıktan sonra optimum koşullarda sentezlenen nanopartikül ile Cr(VI)’nın indirgenmesi üzerine çalışılmıştır.

Cr(VI)'nın indirgenmesinin UV-Vis spektrometresiyle incelenebilmesi amacıyla kolorimetrik yöntem kullanılmıştır. Bunun için 1-5-difenil karbazit 10 mg tartılmış ve üzerine 10 mL aseton eklenmiştir. 10 mL'lik çözelti üzerine 50 ppm'lik 100 mL Cr(VI) çözeltisi eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıda karıştırılan çözelti üzerine rengi mora dönene kadar mikropipet yardımıyla damla damla 1 M HCl çözeltisi eklenmiştir (Hu ve ark., 2019). 10 dakika karıştırılan çözeltinin UV-Vis spektrometresinde 540 nm civarında pik verdiği görülmüştür.

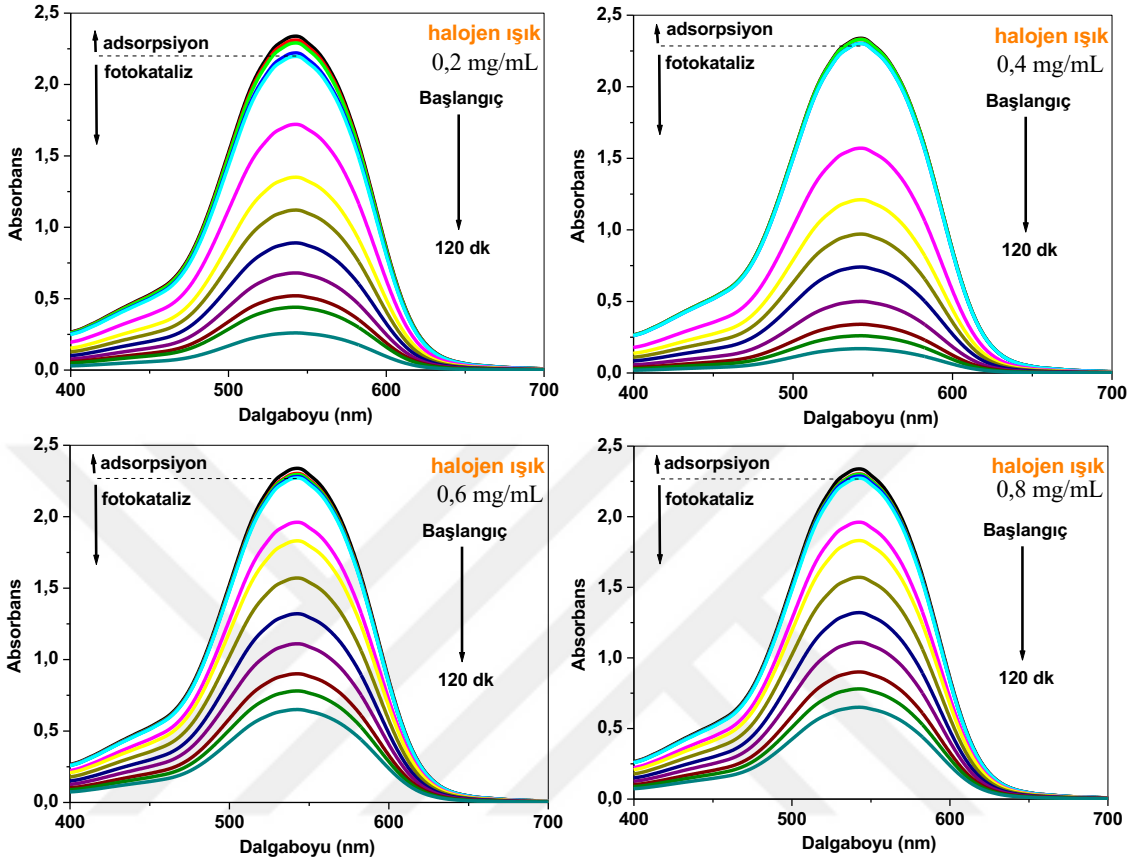
Hazırlanan Cr(VI) çözeltisi 3 mL alınarak kuartz tüplere konulmuştur. Üzerine 0,2 mg/mL, 0,4 mg/mL, 0,6 mg/mL ve 0,8 mg/mL katalizör yüklemesi olacak şekilde SnO₂ fotokatalizörü eklenmiştir. Hazırlanan kuartz tüpler 1 saat boyunca adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine gelmesi için karanlık ortamda bekletilmiştir. 1 saatin ardından fotokatalitik aktivitelerin incelenmesi için UV'de 2'şer dakikada, halojende ise 15'er dakikada ölçümler alınarak fotoreaksiyon gerçekleştirilmiştir. Fotokatalizörsüz olarak başka bir kuartz tüpe de çözelti eklenmiş ve fotoliz olayı incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucu fotoliz olayının %3 civarında olduğu görülmüştür.

Farklı katalizör yüklemeleriyle UV ışık altında elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları şekil 4.24'de gösterilmiştir.



Şekil 4.24. SnO₂ fotokatalizörü varlığında farklı katalizör yüklemeleriyle Cr(VI) ağır metalinin UV ışık altında gideriminde absorpsiyon spektrumları (Cr(VI) derişimi: 50 ppm)

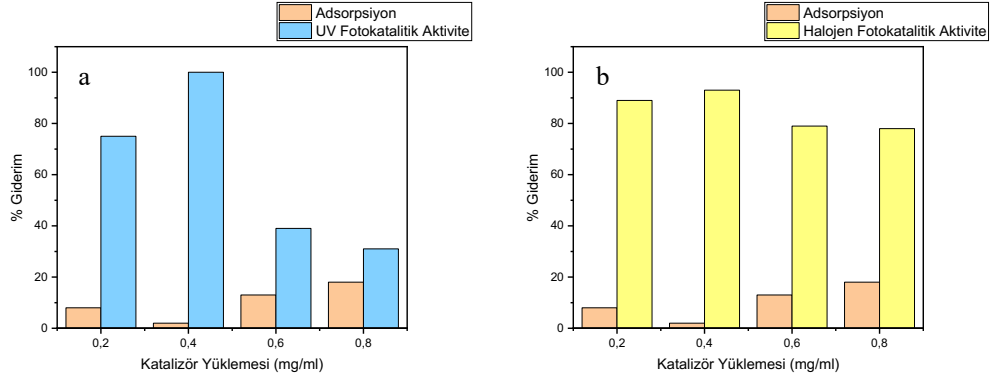
Farklı katalizör yüklemeleriyle halojen ışık altında elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları şekil 4.25’de gösterilmiştir.



Şekil 4.25. SnO₂ fotokatalizörü varlığında farklı katalizör yüklemeleriyle Cr(VI) ağır metalinin halojen ışık altında gideriminde absorpsiyon spektrumları (Cr(VI) derişimi: 50 ppm)

Absorpsiyon spektrumları (şekil 4.24 ve şekil 4.25) incelendiğinde krom(VI) iyonlarının absorbans değerlerinin UV ışık altında 0,4 mg/mL katalizör yüklemesiyle 10 dakikada sıfıra yakın bir değere ulaştığı görülmektedir. Halojen ışık altında da 90 dakika sonunda aynı miktarda katalizör yüklemesiyle 0,12 civarında bir absorbans değerine düştüğü görülmektedir. UV ışık altında 0,6 mg/mL katalizör yüklemesinde en yüksek absorpsiyon spektrumu elde edilmiştir. Buradan giderim veriminin düşük olduğu sonucuna ulaşılır. Absorpsiyon spektrumlarından okunan absorpsiyon değerleri denklem 3.3’te yerine konularak fotokatalitik aktivite sonuçları elde edilmiştir.

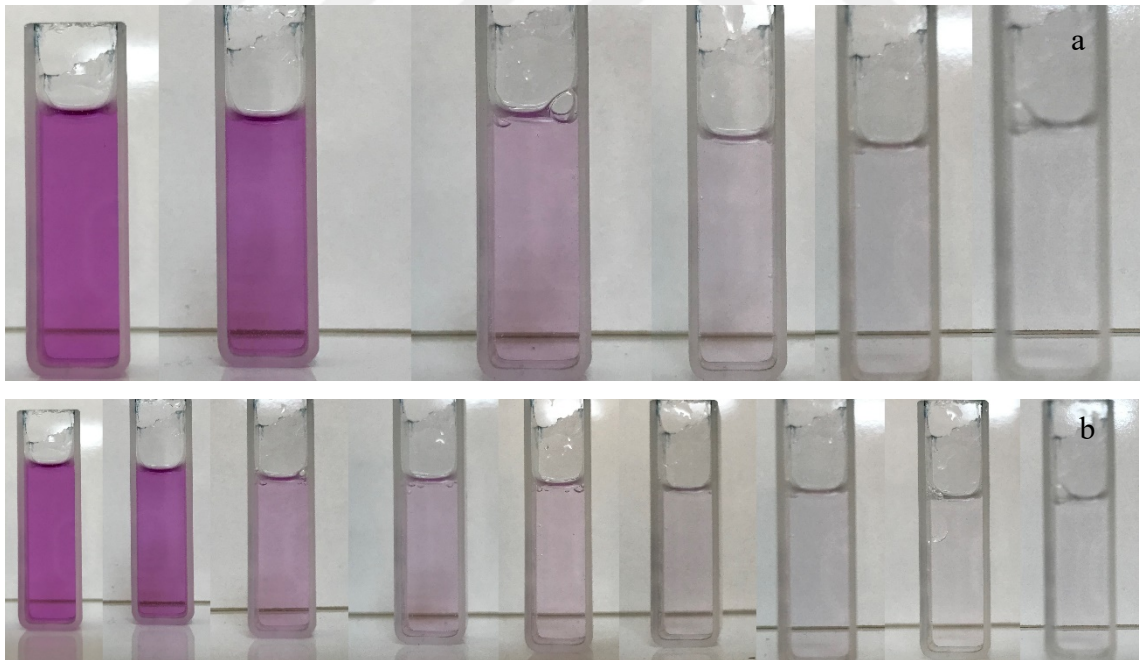
Şekil 4.26’da farklı miktarlarda katalizör yüklemesi ile elde edilen fotokatalitik aktivite sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.26. Farklı katalizör yüklemeleriyle SnO₂ fotokatalizörü varlığında Cr(VI) ağır metalinin UV ışık altında 10 dakikada (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) fotokatalitik olarak indirgenmesi (Cr(VI) derişimi: 50 ppm)

Şekil 4.26 incelendiğinde 0,4 mg/mL katalizör yüklemesinin UV ışımada 10 dakika gibi kısa bir süre sonucunda %100'e çok yakın bir indirgenme gösterdiği görülmektedir. Yine aynı katalizör yüklemesiyle adsorpsiyon %3 civarındadır. Halojen ışık altındaki fotokatalitik aktivite ise 120 dakika sonucunda %93 seviyesine ulaşmıştır.

Şekil 4.27'de Cr(VI) ağır metali ile 1-5-difenil karbazit kompleksinin UV ve halojen ışık altında SnO₂ fotokatalizörü varlığında zamanla renk değişimi verilmiştir.

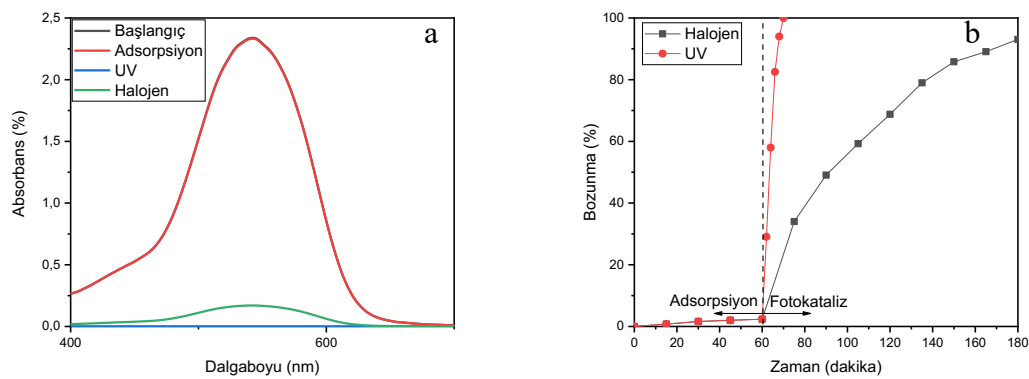


Şekil 4.27. Optimum koşullarda sentezlenen SnO₂ fotokatalizörü varlığında Cr(VI)'nın UV ışık altında 10 dakika (a) ve halojen ışık altında 120 dakikada (b) renk değişimi (Katalizör miktarı: 0,4 mg/mL, Cr(VI) derişimi: 50 ppm)

Çalışmanın bu aşamasında Cr(VI) derişiminin fotokatalitik aktiviteye etkisinin incelenmesi amacıyla farklı Cr(VI) derişimlerinde çözeltiler hazırlanmış ve fotokatalitik aktivite incelenmiştir. Bunun için 1-5-difenil karbazit çözeltileri 50 ppm çözeltiye

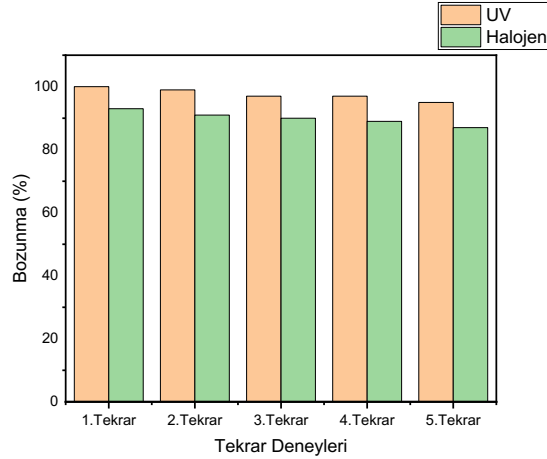
eklenene oranla her bir çözelti için yeniden hazırlanmıştır. 0,5 mg, 0,25 mg ve 0,125 mg 1-5-difenil karbazit üzerine birer mL aseton eklenmiş ve karıştırılmıştır. Karbazit çözeltileri üzerine sırasıyla 10'ar mL'lik 25 ppm, 10 ppm ve 5 ppm olacak şekilde 3 farklı derişimde krom çözeltisi hazırlanıp eklenmiştir. Renk dönüşümünün tamamlanması için 10'ar dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılan çözeltiler daha sonra 0,4 mg/mL katalizör yüklemesi olacak şekilde kuartz tüplere konulan fotokatalizörler üzerine eklenmiştir ve birer saat adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine gelmesi için karanlık ortamda bekletilmiştir. 1 saatin sonunda 25 ppm, 10 ppm ve 5 ppm'lik krom çözeltileri için % adsorpsiyonlar sırasıyla %8,1, %5,88 ve %6,67'dir. UV ışık altında Cr(VI) indirgenmesi 25 ppm için 4 dakika sonunda %100'e ulaşırken, 10 ve 5 ppm için 2 dakikada tamamen indirgenmiştir. Halojen ışık altında ise 120 dakika sonucunda bütün derişimlerde %100 indirgenme elde edilirken 90 dakika sonucunda sırasıyla %83,78, %70,58 ve %80 Cr(VI) indirgenmesine ulaşılmıştır. Adsorpsiyon oranının en yüksek olduğu 25 ppm'lik çözeltinin fotokatalitik aktivitesi diğerlerine göre daha yüksek çıkmıştır. Burada adsorpsiyon ile fotokatalizin sinerjetik etkisinin devreye girdiği söylenebilir. Fotokatalizörün adsorpsiyon yeteneğinin yüksek olması fotokatalitik aktivitenin artmasına olanak sağladığı bilinmektedir (Tan ve ark., 2019).

Optimum koşullarda yapılan Cr(VI) indirgenmesi çalışmalarına ait fotokatalitik aktivite grafiği ve UV-Vis spektrumları şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.28. Optimum koşullarda çalışılan Cr(VI) indirgenmesi çalışmalarının UV ve halojen ışık altında başlangıç ve reaksiyon sonucundaki UV-Vis Spektrumları (a) bozunma grafiği (b) (Katalizör miktarı: 0,4 mg/mL, Cr(VI) derişimi: 50 ppm)

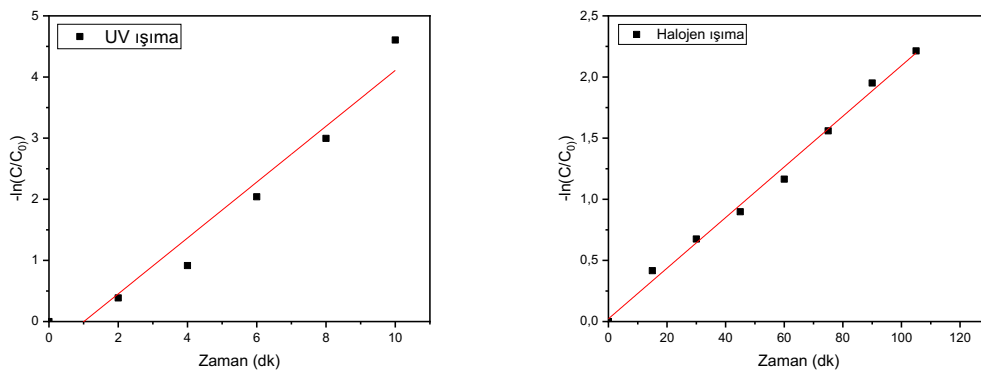
0,4 mg/mL katalizör yüklemesiyle elde edilen aktivite sonuçları göz önüne alınarak çalışmanın bu aşamasında fotokararlılık testleri bu katalizör yüklemesiyle yapılmıştır. Tekrar deneylerine ait grafik şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.29. SnO₂ fotokatalizörü varlığında Cr (VI)'nın UV (10 dakika) ve halojen (120 dakika) ışık altında fotokatalitik olarak indirgenmesine tekrar kullanımın etkisi (Katalizör miktarı: 0,4 mg/mL, Cr(VI) derişimi: 50 ppm)

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde UV ışık altında 5 kullanım sonunda %5'lik bir aktivite kaybı gözlenirken halojen ışık altında %6'lık bir aktivite kaybı yaşanmış ve üretilen nanopartiküllerin fotokararlı oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

0,4 mg/mL katalizör yüklemesiyle yapılan çalışma en iyi aktivite sonucuna ulaştığı için reaksiyon kinetiği çalışmaları da bu veriler üzerinden hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabitini hesaplamak için MM boyasının bozunmasında yapılan işlemler tekrarlanmıştır. Çizilen reaksiyon kinetiği grafiklerinden reaksiyonun yine birinci dereceden olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon kinetiğine ait grafikler şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30. Optimum koşullarda sentezlenen SnO₂ fotokatalizörünün Cr(VI) ağır metalinde UV ve halojen ışık altında fotokatalitik indirgenme reaksiyon kinetiği grafikleri (Katalizör miktarı: 0,4 mg/mL, Cr(VI) derişimi: 50 ppm)

Çizelge 4.2’de UV ve halojen ışımada SnO₂ fotokatalizörü varlığında zehirli Cr(VI) ağır metalinin indirgenmesindeki reaksiyon kinetiği grafiklerinden elde edilen reaksiyon hız sabiti ve doğrusal regresyon verileri verilmiştir.

Çizelge 4.2. Cr(VI) indirgenmesinde elde edilen reaksiyon hız sabiti verileri ve grafiklerden elde edilen doğrusal regresyon katsayıları

	k (dk⁻¹)	R²
UV Işıma	0,45686	0,97483
Halojen Işıma	0,02071	0,99677

Çizelge 4.2’ye bakıldığında regresyon katsayılarının bire çok yakın olduğu görülmektedir. Böylece reaksiyon kinetiğinin birinci dereceden olduğu doğrulanmıştır. Reaksiyon hız sabitlerine bakıldığında SnO₂ fotokatalizörü UV ışımada, halojen ışımada altındakine göre yaklaşık 20 kat daha hızlıdır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada SnO₂ nanopartikülleri basit ve endüstriyel uygulamalar için kolay uygulanabilir bir yöntem olan kimyasal çöktürme metotla DEG varlığında ilk defa sentezlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküller tekstil endüstrisi atık suları için model bileşik olarak kabul edilen MM boyasının giderilmesinde fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Sentez parametreleri değiştirilerek elde edilen SnO₂ nanopartiküllerinin fotokatalitik aktiviteleri incelenerek optimum sentez parametreleri belirlenmiştir. Ayrıca atık sularda bulunan en tehlikeli ve zehirli ağır metallerden bir olan Cr(VI)'nın zehirsiz, hatta sucul ortamda belli değerlerde varlığında besin olarak kullanılabilen Cr(III)'e indirgenmesinde fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin morfolojik, kimyasal ve yapısal karakterizasyonları için SEM, XRD, EDX, haritalama ve FTIR spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır.

Nanopartiküllerin sentezi için yapılan literatür araştırmasında bulunan sentez parametrelerinden ilk önce pH hariç bütün sentez parametreleri sabit tutularak sentez gerçekleştirilmiş ve 3, 6, 9, 10, 11 ve 12 pH değerlerinde 6 farklı nanopartikül sentezlenmiştir. Yapılan literatür araştırmalarında basit çöktürme metoduyla elde edilen nanopartiküllerin pH>9 olduğu görüldüğü için pH değerleri yakın tutularak 10,11 ve 12 seçilmiştir. Asidik ortamda nanopartiküllerin istenilen miktarda ve morfolojik yapıda çökmediği bilinmektedir. Elde edilen nanopartiküller MM boyasının giderilmesinde fotokatalitik olarak kullanılmış ve pH=10 değerinde sentezlenen nanopartikülün en iyi aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. Bundan sonra pH=10 sabit tutularak reaksiyon sıcaklığı 60 °C, 80 °C, 90 °C ve 100 °C olarak değiştirilmiş 4 farklı nanopartikül sentezlenmiştir. Optimum nanopartikül sentez parametresinin bulunması için yine fotokatalitik aktiviteleri incelenmiş ve 80 °C'de sentezlenen nanopartikülün en iyi aktiviteyi verdiği tespit edilmiştir. Reaksiyon süresi 2,4 ve 6 saat olarak değiştirilip pH=10 ve reaksiyon sıcaklığı 80 °C sabit tutularak yeniden sentezlenen nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesi incelendiğinde 4 saatlik reaksiyon sonucu elde edilen nanopartiküllerin halojen ışık altında 120 dakikalık fotokataliz olay sonucu %89'luk bir boya giderimine ulaştığı, UV ışımada ise 20 dakika sonucunda %99'luk bir giderime ulaştığı görülmüştür. Bundan sonraki aşamada başlangıç maddeleri olan SnCl₂ ve DEG oranları değiştirilmiş ve başlangıç maddelerinin fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. SnCl₂: DEG oranı 0,4:0,2 M, 0,4:0,4 M, 0,4:0,8 M olacak şekilde 3 farklı nanopartikül sentezlenmiştir. Eş molar olarak giren nanopartiküllerin fotokatalitik

aktivitesi diğerlerine göre daha iyi bulunmuştur. Burada yüzey aktif madde olan DEG'in ortamda fazla olmasının SnO₂ nanopartiküllerinin oluşmasını engellediği, az olmasının da oluşan SnO₂ nanopartiküllerinin morfolojik özelliklerinin daha kötü olmasına sebebiyet verdiği düşünülmektedir. 0,4:0,4 M başlangıç konsantrasyonuyla sentezlenen nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesi şimdiye kadar sentezlenen nanopartiküllerin en iyisi olarak bulunmuştur. UV ışık altında zaten çok iyi bir aktivite gösteren SnO₂ 0,4:0,4 M başlangıç konsantrasyonuyla sentezlendiğinde halojen ışık altında 120 dakikada %94'lük bir boya giderimiyle görünür bölgede de aktif bir fotokatalizör olmayı başarmıştır. UV ışımada ise fotokatalizör MM boyasının tamamını 20 dakikada gidermiştir. Bundan sonraki aşamada kalsinasyon sıcaklığı 400 °C, 500 °C ve 600 °C olarak değiştirilerek 3 farklı sentez daha yapılmış ve sentez aşaması tamamlanmıştır. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen nanopartiküllerin fotokatalitik aktiviteleri incelendiğinde 400 °C'de sentezlenen nanopartikülün UV'de %78 aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Bu değer elde edilen en düşük UV fotokatalitik aktivitedir. Bunun sebebi düşük sıcaklıkta safsızlıkların yeteri kadar yakılamaması olabilir. Kalsinasyonun malzemeler üzerindeki en önemli faydaları yapıyı sıkılaştırarak morfolojiyi düzenlemesi, sentez ortamında kalan safsızlıkların yakılarak giderilmesi olarak bilinir (Nadarajan ve ark., 2015; Mioduska ve ark., 2016). 400 °C'de yapılan kalsinasyon SnO₂ nanopartikülü için düşük bir sıcaklık olarak sayılmaktadır. Bu sıcaklıkta safsızlıkların tam giderilemediği ya da yüzeyin yeteri kadar tavlanmadığı bu sebepten fotokatalitik aktivitenin düşük çıktığı düşünülmektedir. 600 °C'de yapılan kalsinasyon sonucu elde edilen nanopartikülün de UV ışımada altında %98 bozundurmaya ulaşmasına rağmen halojen ışımada %77'de kalmıştır. Burada da yüksek sıcaklığın yapıyı bozmaya başladığı düşünülmektedir. Sentez aşaması bu deneylerle tamamlanmış olup katalizör yüklemesi, boya derişimi ve tekrar kullanım parametreleri çalışılarak MM boyası ile olan çalışmalar tamamlanmıştır. Katalizör yüklemesi çalışmaları 0,4 mg/mL, 0,6 mg/mL, 0,8 mg/mL ve 1 mg/mL olacak şekilde yapılmış UV ışık altında 20 dakikada sırasıyla %88, %100, %98 ve %98 sonuçları elde edilmiştir. Literatürde yapılan araştırmalara bakıldığında UV ışık altında 20 dakikada %100 giderime ulaşan SnO₂ nanopartikülüne rastlanmamıştır. Yapılan bir çalışmada MM boyasının giderilmesi için sentezlenen SnO₂ nanopartikülleri 5 saatlik UV ışımada sonucunda ancak %90,1 boya bozundurmasına ulaşabilmiştir (Sadeghzadeh-Attar, 2018). 0,4 mg/mL katalizör yüklemesinin UV ışık altında fotokatalitik aktivitesinin düşük olduğu görülmektedir. Az miktarda fotokatalizör yüklemesiyle yeteri kadar kataliz yüzey alanı sağlanamadığı için aktivite düşük çıkmıştır.

Halojen ışık altında 120 dakika sonucunda elde edilen fotokatalitik aktiviteler sırasıyla %48, %94, %44 ve %33'tür. Düşük katalizör yüklemesi yeteri kadar yüzey alanı sağlanamadığı için kataliz olay gerçekleşmezken optimum katalizör yüklemesinin (0,6 mg/mL) üzerindeki katalizör yüklemelerinde ise aglomerasyonun artması nedeniyle aktivitenin düştüğü düşünülmektedir. Fazla katalizör yüklemesi de düşük katalizör yüklemesi gibi kataliz için gerekli aktif yüzey alanının sağlanamamasına sebebiyet verir fakat bu sefer katalizörün az olmasından değil, fazla katalizör miktarının birbirlerinin aktif yüzeylerini kapatarak ışık alamamasından kaynaklanmaktadır (Ma ve ark., 2019). Literatüre bakıldığında SnO₂ ile yapılan araştırmalar içerisinde görünür ışık altında 120 dakikada %94 bozundurmaya ulaşabilen bir çalışmaya rastlanmamıştır. Honarmand ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada görünür ışık altında fotokatalitik reaksiyon sonucu ancak 300 dakikada %100 bozundurmaya ulaşılabilmiştir (Honarmand ve ark., 2020). Boya derişimi çalışmaları literatürde kullanılan derişimin dışında 10⁻⁴ M, 5x10⁻⁵ M ve 10⁻⁶ M olacak şekilde 3 farklı derişimde yapılmıştır. Boya derişimi arttıkça fotokatalitik aktivitede düşüş gözlenmiştir. UV ışık altında 10⁻⁴ M ve 5x10⁻⁵ M boya derişimlerinde 20 dakikada sırasıyla %42 ve %50 boya giderimi gözlenmiştir. 10⁻⁶ M'lık derişime sahip metilen mavisi ise 4 dakikada %100 bozundurulmuştur. Halojen ışık altında ise 10⁻⁴ M ve 5x10⁻⁵ M boya derişimlerinde 120 dakika sonucunda sırasıyla %29 ve %45 boya giderimi gözlenmiştir. 10⁻⁶ M derişimdeki metilen mavisi ise halojen ışık altında 30 dakikada %100 bozundurulmuştur. Bundan sonraki aşamada ise tekrar deneyleri yapılmış ve katalizörün 5 kullanım sonucu aktivitenin UV ışığa altında %4, halojen ışığa altında ise %5'lik bir düşüşle fotokararlı olduğu görülmüştür.

Optimum sentez parametreleriyle elde edilen nanopartikül ile zehirli Cr(VI)'nın indirgenmesi için yapılan deneylerde farklı miktarlarda fotokatalizör yüklemesi çalışılmıştır. 0,2 mg/mL, 0,4 mg/mL, 0,6 mg/mL ve 0,8 mg/mL katalizör yüklemesi yapılarak elde edilen halojen fotokatalitik aktiviteler 120 dakika sonucu sırasıyla %89, %93, %78 ve %78'dir. UV ışık altında 10 dakikada sırasıyla %75, %100, %39 ve %31'lik aktiviteler elde edilmiştir. Yüksek katalizör yüklemesinde aglomerasyon olayı burada da gerçekleşmiştir.

Cr(VI) çalışmaları kirletici derişimi 25 ppm, 10 ppm ve 5 ppm olmak üzere 3 farklı derişimde devam ettirilmiştir. Birer saatlik adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi beklendikten sonra elde edilen adsorpsiyon yüzdeleri sırasıyla %8,1, %5,88 ve %6,67'dir. 25 ppm için Cr(VI) UV ışık altında 4 dakika sonucunda %100 indirgenirken; 10 ppm ve 5 ppm için 2 dakikada tamamen indirgenmiştir. Halojen ışık altında ise 120 dakikada

bütün Cr(VI) çözeltileri %100 indirgenmiştir. 90 dakikalık fotoreaksiyon sonucunda 25 ppm, 10 ppm ve 5 ppm için yüzde indirgenmeler sırasıyla %83,78, %70,58 ve %80 olarak bulunmuştur. Burada indirgenmeler adsorpsiyonlarla doğru orantılı olarak gelişmiştir. Literatürde yapılan araştırmalar sonucunda adsorpsiyonun fotokatalitik aktiviteyi doğrudan etkilediği görülmektedir (Xu ve ark., 2015; Sun ve ark., 2016).

SnO₂ bant boşluğu enerjisi 3,6 eV olan bir yarı iletkenidir. Yüksek bant boşluğu enerjisi olan katalizörler uyarılması zor olan fotokatalizörler olmasına rağmen uyarıldıklarında elektronun alt enerji seviyesindeki boşluğa düşmesi (rekombinasyon) daha zor olacağı için daha fazla hidroksil radikalleri oluşturabilecekleri için aktiviteleri de daha yüksektir (Johar ve ark., 2015). SnO₂'nin hem Cr(VI)'nın indirgenmesinde hem de MM boyası gideriminde bu kadar yüksek aktivitelere ulaşabilmesinin sebebi budur. Görünür ışımaya aktiviteleri UV ışımaya aktivitelerine göre çok düşüktür. Bunun sebebi görünür ışığın katalizörün elektronlarını uyarabilecek kadar enerjiye sahip olmamasıdır. SnO₂'nin Au, Ag gibi metallerle katılanması LSPR etkisiyle birlikte görünür bölge fotokatalitik aktiviteyi de yükselteceği düşünülmektedir (Chang ve Wu, 2019). Aynı zamanda SnO₂'nin PANİ, Ppy gibi polimerlerle nanokompozitleri oluşturularak bant boşluğuna ara bantlar oluşturulur ve görünür bölgede aktivitesinin arttığı bilinmektedir (Li ve ark., 2018).

KAYNAKLAR

- Abruzzi, R. C., Dedavid, B. A. ve Pires, M. J. R., 2015, Characterization of tin dioxide nanoparticles synthesized by oxidation, *Cerâmica*, 61 (359), 328-333.
- Al-Hamdi, A. M., Rinner, U. ve Sillanpää, M., 2017, Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: A review, *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 190-205.
- Altintas Yildirim, O., 2019, Efficient vapor-liquid-solid synthesis of copper doped zinc oxide (Cu:ZnO) nanonails with highly homogeneous dopant distribution, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 101, 238-246.
- Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S. ve Kaowphong, S., 2019, Photocatalytic activity of AgCl/SnO₂ prepared by one-pot green synthesis, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 14.
- Anuchai, S., Phanichphant, S., Tantraviwat, D., Pluengphon, P., Bovornratanaraks, T. ve Inceesungvorn, B., 2018, Low temperature preparation of oxygen-deficient tin dioxide nanocrystals and a role of oxygen vacancy in photocatalytic activity improvement, *J Colloid Interface Sci*, 512, 105-114.
- Benhebal, H., Chaib, M., Léonard, A., Lambert, S. D. ve Crine, M., 2011, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of alkali metals doped tin dioxide, *Journal of Molecular Structure*, 1004 (1-3), 222-226.
- Cao, S., Zeng, W., Zhang, H. ve Li, Y., 2015, Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanocubes and nanospheres and their gas sensing properties, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (5), 2871-2878.
- Chang, Y.-C., Lin, J.-C., Chen, S.-Y., Hung, L.-Y., Lin, Y.-R. ve Chen, C.-Y., 2018, Complex SnO₂ nanoparticles and nanosheets with enhanced visible-light photocatalytic activity, *Materials Research Bulletin*, 100, 429-433.
- Chang, Y.-C. ve Wu, S.-H., 2019, Bi-functional Al-doped ZnO@SnO₂ heteronanowires as efficient substrates for improving photocatalytic and SERS performance, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 333-343.
- Chen, A., Xia, S., Pan, X., Lu, H. ve Ji, Z., 2018, Easily removable visible-light-driven photocatalyst of nickel modified SnS₂ nanosheets for reduction of Cr(VI), *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 1314-1318.
- Chen, Z., Li, Y., Guo, M., Xu, F., Wang, P., Du, Y. ve Na, P., 2016, One-pot synthesis of Mn-doped TiO₂ grown on graphene and the mechanism for removal of Cr(VI) and Cr(III), *J Hazard Mater*, 310, 188-198.
- Deng, Y. ve Zhao, R., 2015, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Current Pollution Reports*, 1 (3), 167-176.
- Eskizeybek, V., Sari, F., Gülce, H., Gülce, A. ve Avcı, A., 2012, Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations, *Applied Catalysis B: Environmental*, 119-120, 197-206.
- Fellahi, O., Barras, A., Pan, G. H., Coffinier, Y., Hadjersi, T., Maamache, M., Szunerits, S. ve Boukherroub, R., 2016, Reduction of Cr(VI) to Cr(III) using silicon nanowire arrays under visible light irradiation, *J Hazard Mater*, 304, 441-447.
- Ganesh, E. P., Dnyaneshwar, D. K., Vishwas, B. G. ve Gotan, H. J., 2012, Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles by hydrothermal route, *International Nano Letters*, 2 (17), 5.
- Georgekutty, R., Seery, M. K. ve Pillai, S. C., 2008, A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (35), 13563-13570.

- Gil, A., Galeano, L. A., ve Vicente, M. A., 2019, Applications of advanced oxidation processes (AOPs) in drinking water treatment, 67, *Springer*, Cham-İsviçre, 147-150
- Gnanasekaran, L., Hemamalini, R., Saravanan, R., Ravichandran, K., Gracia, F., Agarwal, S. ve Gupta, V. K., 2017, Synthesis and characterization of metal oxides (CeO₂, CuO, NiO, Mn₃O₄, SnO₂ and ZnO) nanoparticles as photo catalysts for degradation of textile dyes, *J Photochem Photobiol B*, 173, 43-49.
- Golshan, M., Zare, M., Goudarzi, G., Abtahi, M. ve Babaei, A. A., 2017, Fe₃O₄@HAP-enhanced photocatalytic degradation of Acid Red73 in aqueous suspension: Optimization, kinetic, and mechanism studies, *Materials Research Bulletin*, 91, 59-67.
- Gupta, V. K., Saravanan, R., Agarwal, S., Gracia, F., Khan, M. M., Qin, J. ve Mangalaraja, R. V., 2017, Degradation of azo dyes under different wavelengths of UV light with chitosan-SnO₂ nanocomposites, *Journal of Molecular Liquids*, 232, 423-430.
- Hariharan, D., Jegatha Christy, A., Mayandi, J. ve Nehru, L. C., 2018, Visible light active photocatalyst: Hydrothermal green synthesized TiO₂ NPs for degradation of picric acid, *Materials Letters*, 222, 45-49.
- Hashimoto, T., Takahashi, K., Kunugita, H., Sakama, H. ve Ema, K., 2009, Dynamics of photo-excited carriers in anatase TiO₂ thin film investigated by pump-probe method, *Journal of Physics: Conference Series*, 193.
- Haspulat, B., Saribel, M. ve Kaniş, H., 2017, Surfactant assisted hydrothermal synthesis of SnO nanoparticles with enhanced photocatalytic activity, *Arabian Journal of Chemistry*.
- Honarmand, M., Golmohammadi, M. ve Naeimi, A., 2020, Green synthesis of SnO₂-bentonite nanocomposites for the efficient photodegradation of methylene blue and eriochrome black-T, *Materials Chemistry and Physics*, 241.
- Hu, Q., Rezaee, E., Shan, H., Liu, P. ve Xu, Z.-X., 2019, Graphene oxide/N-CuMe₂Pc nanorod hybrid nanocomposite as efficient visible light photocatalyst for aqueous Cr(VI) reduction, *Catalysis Today*, 335, 180-186.
- Jeyakumari, A. P., Siva, P., Pachamuthu, P. ve Revathi, M., 2017, Structural, Optical and Antibacterial Activity of Pure and Cadmium Doped Zinc Oxide Nanoparticles, *IOSR Journal of Applied Physics*, 03 (01), 98-104.
- Johar, M. A., Afzal, R. A., Alazba, A. A. ve Manzoor, U., 2015, Photocatalysis and Bandgap Engineering Using ZnO Nanocomposites, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, 1-22.
- Joshi, M. ve Bhattacharya, A., 2008, Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles, *Indian Journal of Fibre & Textile*, 33, 14.
- Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. ve Daud, W. M. A. W., 2017, Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review, *Journal of Environmental Management*, 198, 78-94.
- Kuang, X., Liu, T., Wang, W., Hussain, S. ve Peng, X., 2015, Controlled synthesis of SnO₂ hierarchical architectures made of ultrathin nanoflakes for enhanced ethanol gas sensing properties, *Applied Surface Science*, 351, 1087-1093.
- Kumar, M., Kumar, A. ve Abhyankar, A. C., 2015, Occurrence of non-equilibrium orthorhombic SnO₂ phase and its effect in preferentially grown SnO₂ nanowires for CO detection, *RSC Advances*, 5 (45), 35704-35708.
- Li, J., Peng, T., Zhang, Y., Zhou, C. ve Zhu, A., 2018, Polyaniline modified SnO₂ nanoparticles for efficient photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) under visible light, *Separation and Purification Technology*, 201, 120-129.

- Lupan, O., Chow, L., Chai, G., Heinrich, H., Park, S. ve Schulte, A., 2008, Growth of tetragonal SnO₂ microcubes and their characterization, *Journal of Crystal Growth*, 311 (1), 152-155.
- Ma, Y., Zhang, J., Wang, Y., Chen, Q., Feng, Z. ve Sun, T., 2019, Concerted catalytic and photocatalytic degradation of organic pollutants over CuS/g-C₃N₄ catalysts under light and dark conditions, *J Adv Res*, 16, 135-143.
- Mazivila, S. J., Ricardo, I. A., Leitão, J. M. M. ve da Silva, J. C. G. E., 2019, A review on advanced oxidation processes: From classical to new perspectives coupled to two- and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*.
- Mioduska, J., Zielińska-Jurek, A., Janczarek, M. ve Hupka, J., 2016, The Effect of Calcination Temperature on Structure and Photocatalytic Properties of WO₃/TiO₂ Nanocomposites, *Journal of Nanomaterials*, 2016, 1-8.
- Mohite, S. V., Ganbavle, V. V. ve Rajpure, K. Y., 2017, Photoelectrocatalytic activity of immobilized Yb doped WO₃ photocatalyst for degradation of methyl orange dye, *Journal of Energy Chemistry*, 26 (3), 440-447.
- Mourdikoudis, S., Pallares, R. M. ve Thanh, N. T. K., 2018, Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties, *Nanoscale*, 10 (27), 12871-12934.
- Muthuvinayagam, A., Melikechi, N., Dennis Christy, P. ve Sagayaraj, P., 2010, Investigation on mild condition preparation and quantum confinement effects in semiconductor nanocrystals of SnO₂, *Physica B: Condensed Matter*, 405 (4), 1067-1070.
- Nadarajan, R., Wan Abu Bakar, W. A. ve Ali, R., 2015, Effect of Calcination Temperature on Metal Oxides and their Photocatalytic Activity, *Advanced Materials Research*, 1107, 73-78.
- Nasrazadani, S. ve Hassani, S., 2016, Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries, In: Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry, Eds, p. 39-54.
- Nezar, S., Cherifi, Y., Barras, A., Addad, A., Dogheche, E., Saoula, N., Laoufi, N. A., Roussel, P., Szunerits, S. ve Boukherroub, R., 2018, Efficient reduction of Cr(VI) under visible light irradiation using CuS nanostructures, *Arabian Journal of Chemistry*.
- Nixon, W. C., 1971, The General Principles of Scanning Electron Microscopy, *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 261 (837), 45-50.
- Sadeghzadeh-Attar, A., 2018, Efficient photocatalytic degradation of methylene blue dye by SnO₂ nanotubes synthesized at different calcination temperatures, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 183, 16-24.
- Sangami, G. ve Dharmaraj, N., 2012, UV-visible spectroscopic estimation of photodegradation of rhodamine-B dye using tin(IV) oxide nanoparticles, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 97, 847-852.
- Shuisheng, W., Huaqiang, C., Shuangfeng, Y., Xiangwen, L. ve Xinrong, Z., 2009, Amino Acid-Assisted Hydrothermal Synthesis and Photocatalysis of SnO₂ Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, 113, 6.
- Sun, M., Mu, K., Wei, Q., Yin, Z., Yan, W., Sun, L. ve Shao, Y., 2018, Highly efficient heterostructured stannic disulfide/stannic anhydride hybrids: Synthesis, morphology, and photocatalytic reduction of chromium (VI) under visible light, *J Colloid Interface Sci*, 518, 298-306.

- Sun, Z., He, X., Du, J. ve Gong, W., 2016, Synergistic effect of photocatalysis and adsorption of nano-TiO₂ self-assembled onto sulfanyl/activated carbon composite, *Environ Sci Pollut Res Int*, 23 (21), 21733-21740.
- Suryavanshi, R. D., Mohite, S. V., Bagade, A. A., Shaikh, S. K., Thorat, J. B. ve Rajpure, K. Y., 2018, Nanocrystalline immobilised ZnO photocatalyst for degradation of benzoic acid and methyl blue dye, *Materials Research Bulletin*, 101, 324-333.
- Tammina, S. K. ve Mandal, B. K., 2016, Tyrosine mediated synthesis of SnO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity towards Violet 4 BSN dye, *Journal of Molecular Liquids*, 221, 415-421.
- Tan, L., Yu, C., Wang, M., Zhang, S., Sun, J., Dong, S. ve Sun, J., 2019, Synergistic effect of adsorption and photocatalysis of 3D g-C₃N₄-agar hybrid aerogels, *Applied Surface Science*, 467-468, 286-292.
- Titus, D., James Jebaseelan Samuel, E. ve Roopan, S. M., 2019, Nanoparticle characterization techniques, In: Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles, Eds, p. 303-319.
- Velmurugan, V., Srinivasarao, U., Ramachandran, R., Saranya, M. ve Grace, A. N., 2016, Synthesis of tin oxide/graphene (SnO₂/G) nanocomposite and its electrochemical properties for supercapacitor applications, *Materials Research Bulletin*, 84, 145-151.
- Wang, L. K., Hung, Y. ve Shammass, N.K., 2005 Physicochemical Treatment Processes, 3, *Humana Press*, Totowa-New Jersey, 146-152
- Wang, G., Chang, Q., Zhang, M. ve Han, X., 2013, Effect of pH on the removal of Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solution by modified polyethyleneimine, *Reactive and Functional Polymers*, 73 (11), 1439-1446.
- Wang, S., Xie, Y., Cheng, W. ve Gao, J., 2017, Efficient photocatalytic removal of aqueous Cr(VI) by N-F-Al tri-doped TiO₂, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34 (9), 2507-2513.
- Xu, H. Y., Wu, L. C., Zhao, H., Jin, L. G. ve Qi, S. Y., 2015, Synergic Effect between Adsorption and Photocatalysis of Metal-Free g-C₃N₄ Derived from Different Precursors, *PLoS One*, 10 (11), e0142616.
- Yang, X., Zhang, Y., Zhang, Y., Peng, T. ve Zhu, A., 2018, Modification of SnO₂ nanoparticles by conjugated derivative of polyvinyl chloride for efficient photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible-light, *Materials Letters*, 218, 173-176.
- Yang, Y., Wang, Y. ve Yin, S., 2017, Oxygen vacancies confined in SnO₂ nanoparticles for desirable electronic structure and enhanced visible light photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 420, 399-406.
- Yunus, N. N., Hamzah, F., So'aib, M. S. ve J, K., 2017, Effect of Catalyst Loading on Photocatalytic Degradation of Phenol by Using N, S Co doped TiO₂, *Materials Science and Engineering: A*, 206, 6.
- Zhao, D. ve Wu, X., 2018, Nanoparticles assembled SnO₂ nanosheet photocatalysts for wastewater purification, *Materials Letters*, 210, 354-357.
- Zhou, X., Yin, Y.-X., Wan, L.-J. ve Guo, Y.-G., 2012, A robust composite of SnO₂ hollow nanospheres enwrapped by graphene as a high-capacity anode material for lithium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (34).

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Muhammed Hüseyin ORHAN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : ADANA / 17.06.1990
Telefon : +905315792348
Faks : -
E-Posta : hseyin.orhan@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı	İlçe	İl	Bitirme Yılı
Lise	: Karatay Anadolu Lisesi	Karatay	KONYA	2008
Üniversite	: Gazi Üniversitesi	Maltepe	ANKARA	2013
Yüksek Lisans	: Konya Teknik Üniversitesi	Selçuklu	KONYA	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Kamış, H., Haspulat Taymaz, B., Orhan, M.H., 2019, Preparation of the New Polyaniline/SnO₂ Nanocomposite and Its Photocatalytic Activity for Degradation of Methylene Blue Dye, *International Conferences on Science and Technology (ICONST19)*, Oral Presentation, August 26-30, Prizren/Kosova

Orhan, M.H., Kamış, H., Haspulat Taymaz, B., 2019, "Synthesis and characterization of SnO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity" *International Conferences on Science and Technology (ICONST19)*, Oral Presentation, August 26-30, Prizren/Kosova (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır)