



**SiO₂, TiO₂, ZnO ve Ag KATKILI MANYETİK
ÇEKİRDEK-KABUK YAPILI NANOKOMPOZİT
KATALİZÖRLERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU,
FOTOKATALİTİK VE ANTİBAKTERİYEL
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Hakan KIZILTAŞ

**Doktora Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı
Prof. Dr. Taner TEKİN
2018**

Her hakkı saklıdır.

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**SiO₂, TiO₂, ZnO ve Ag KATKILI MANYETİK ÇEKİRDEK-KABUK
YAPILI NANOKOMPOZİT KATALİZÖRLERİN ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU, FOTOKATALİTİK VE ANTİBAKTERİYEL
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Hakan KIZILTAŞ

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı**

**ERZURUM
2018**

Her Hakkı Saklıdır



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



**SiO₂, TiO₂, ZnO VE Ag KATKILI MANYETİK ÇEKİRDEK-KABUK YAPILI
NANOKOMPOZİT KATALİZÖRLERİN ÜRETİMİ, KAREKTERİZASYONU,
FOTOKATALİTİK VE ANTİBAKTERİYEL AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Taner TEKİN danışmanlığında, Hakan KIZILTAŞ tarafından hazırlanan bu çalışma, 03/08/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Taner TEKİN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ensar OĞUZ

İmza :

Üye : Prof. Dr. Hamdi Soner ALTUNDOĞAN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Muhammet Şaban TANYILDIZI

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **16.05/2018** tarih ve **...33.../...12...** nolu kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Doktora Tezi

SiO₂, TiO₂, ZnO ve Ag KATKILI MANYETİK ÇEKİRDEK-KABUK YAPILI NANOKOMPOZİT KATALİZÖRLERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOKATALİTİK VE ANTİBAKTERİYEL AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Hakan KIZILTAŞ

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

Danışman: Prof. Dr. Taner TEKİN

Çekirdek-kabuk yapıları malzemeler, kimyasal stabilizeye, yüksek etkinliğe, düşük maliyete ve büyük yüzey alanına sahip olduğundan katalizör olarak kullanılmaya oldukça elverişlidirler. Bu tez kapsamında, Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@ZnO, Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag ve Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozit katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenmiş olan nanokompozitlerin yapısal özelliklerinin incelenebilmesi için TEM, SEM-EDS, XRD, FT-IR, BET ve optik özelliklerinin incelenebilmesi için UV-Vis ve Dönüşümlü Voltametri analizlerinden faydalanılmıştır. Sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir.

Nanokompozitlerin sentezi dört aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak, solvotermal yöntem yardımıyla Fe₃O₄ nanopartikülleri sentezlenmiştir. İkinci aşamada, üretilmiş olan Fe₃O₄ nanopartiküllerin yüzeyi SiO₂ ile Stöber metodu yardımıyla kaplanarak Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitleri üretilmiştir. Üçüncü aşamada hidrotermal yöntem yardımıyla Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ ve Sol-jel yöntemi yardımıyla Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitleri sentezlenmiştir. Son aşamada ise, sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ ve Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanopartikülleri sol-jel yöntemi yardımıyla Ag ile katkılanarak Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag ve Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitleri elde edilmiştir. Elde edilen nanopartiküllerin ortalama çapları TEM ve SEM analizleri yardımıyla sırasıyla 210, 220, 240, 230, 255 ve 235 nm olarak belirlenmiştir. XRD analizleri yardımıyla sentezlenmiş olan nanokompozitlerin içerikleri birebir olarak her bir malzemenin karakteristik piklerini gösterdiği ve UV-Vis ölçümleri ile yasak enerji bant

aralıkları belirlenmiştir. Dönüşümlü voltametri ölçümleriyle 1,95 mA/cm²'lik en yüksek akım yoğunluğu ve BET analizleriyle 697 m²/g'lık en büyük yüzey alanı değerine sahip nanokompozitin Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag olduğu tespit edilmiştir.

Nanokompozitlerin kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitelerini ölçmek amacıyla 20ppm'lik Acid Blue 161 boya çözeltisindeki bozunma incelenmiştir ve en iyi giderim gösteren Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag nanokompozit fotokatalizörü boyanın tamamını 90-105 dk içerisinde parçalamıştır. Nanokompozitlerin antibakteriyel aktivitelerinin belirlenebilmesi için *Escherichia coli*'ye karşı antibakteriyel davranışları değerlendirilmiş ve en iyi antibakteriyel aktiviteyi bakteri sayısında %99,2 oranında azalmayı sağlayan Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag nanokompozitleri olduğu belirlenmiştir.

2018, 171 sayfa

Anahtar Kelimeler: Çekirdek-kabuk, manyetik fotokatalizör, antibakteriyel aktivite.

ABSTRACT

PhD Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF SiO₂, TiO₂, ZnO and Ag DOPED MAGNETIC CORE-SHELL NANOCHOMPOSITE CATALYSTS, INVESTIGATION OF THEIR PHOTOCATALYTIC AND ANTIBACTERIAL ACTIVITIES

Hakan KIZILTAŞ

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

Supervisor: Prof. Dr. Taner TEKİN

Core-shell materials are highly suitable for use as catalysts since they have the chemical stability, high activity, low cost and large surface area. In this thesis, Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@ZnO, Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag and Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanocomposite catalysts have been synthesized. In order to examine the structural properties of the synthesized nanocomposites, TEM, SEM-EDS, XRD, FT-IR were used. The BET, UV-Vis and Voltammetry analyzes were used to examine their optical properties. The photocatalytic and antibacterial properties of the synthesized nanocomposites have been investigated.

The synthesis of nanocomposites consists of four steps. Firstly, Fe₃O₄ nanoparticles were synthesized by solvothermal method. In the second step, Fe₃O₄@SiO₂ nanocomposites were produced by coating the surface of the produced Fe₃O₄ nanoparticles with SiO₂ with the aid of the Stöber method. In the third step, Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ and Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanocomposites was synthesized by hydrothermal and sol-gel method, respectively. In the last step, the synthesized Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ and Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanoparticles were doped with Ag particles by the sol-gel method, and Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag and Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanocomposites were obtained. The average diameters of the obtained nanoparticles by TEM and SEM analyzes were determined as 210, 220, 240, 230, 255 and 235 nm, respectively. The contents of the nanocomposites synthesized by XRD

analyses showed that the nanocomposites showed the characteristic peaks of each material and their band gap of forbidden energies were determined by UV-Vis measurements. the nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ with the largest surface area value of $697 \text{ m}^2/\text{g}$ and highest current density of $1.95 \text{ mA}/\text{cm}^2$ determined by BET and voltammetry measurements.

In order to measure the photocatalytic activity of the nanocomposites in the batch reactor, the degradation in the 20 ppm Acid Blue 161 dye solution was investigated and the best removal of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanocomposite photocatalyst degraded the dye completely within 90-105 minutes. To determine the antibacterial activities of nanocomposites antibacterial behavior against *Escherichia coli* was assessed and the best antibacterial activity was determined to be $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanocomposites, which resulted in a 99.2% reduction in the number of bacteria.

2018, 171 pages

Keywords: Core-shell, magnetic photocatalyst, antibacterial activity.

TEŐEKKÜR

Doktora çalıőmamı titizlikle yöneten, çalışma süresince teővik, hoőgörü ve fedakrlığını hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleri ile bana her zaman yol gösteren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Taner TEKİN'e en içten dileklerle teőekkür ederim.

Ayrıca çok değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Derya TEKİN, Sayın Arő. Gör. M. Selim GENLİ, Sayın Arő. Gör. Serdar ARAL, Sayın Dok. Öğr. Mehmet Koray ÇELİK'e, Sayın Dok. Öğr. Hande YILMAZ'a, Sayın Yük. Lis. Öğr. Büőra TÜKENMEZ ve Sayın Yük. Lis. Öğr. Yunus BİNGL'e tüm yardımları ve destekleri için çok teőekkür ederim.

Maddi manevi her türlü desteğini hiçbir zaman üzerimden esirgemeyen, hayatım boyunca varlıklarına sürekli őükrettięim annem ve babama sonsuz teőekkür ederim.

Ayrıca doktora eğitimim süresince burs sağlayan TÜBİTAK 2211-E Doğrudan Yurtiçi Doktora burs programına teőekkürü borç bilirim.

Hakan KIZILTAŞ

Ağustos, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	5
2.1.1. H ₂ O ₂ /UV.....	8
2.1.2. Fenton ve Foto-Fenton	9
2.1.2.a. Toprak iyileştirme uygulaması	14
2.1.3. Ozon (O ₃).....	15
2.1.4. Heterojen fotokataliz	17
2.1.5. Elektrokimyasal oksidasyon.....	19
2.1.6. Islak hava oksidasyonu ve süperkritik su oksidasyonu	20
2.2. Heterojen Fotokatalizörlere Giriş	21
2.2.1. Fotokatalizör.....	21
2.2.2. Bant teorileri.....	22
2.2.2.a n-tipi yarı iletkenler	23
2.2.2.b. p-tipi yarı iletkenler	24
2.2.3. Fotokatalitik sistem	25
2.3. Nanopartiküller.....	26
2.3.1. Farklı şekillere sahip nanopartiküller	28
2.3.2. Çekirdek-kabuk (core-shell) nanoparçacıklarının sınıfları.....	29
2.3.3. Çekirdek-kabuk (core-shell) nanopartikülü sentez metotları	30
2.3.4. Çekirdek-kabuk (core-shell) nanoparçacıklarının önemi	31
2.4. Çekirdek-Kabuk (Core-Shell) Nanopartiküllerinin Sınıflandırılması.....	32
2.4.1. İnorganik çekirdek-inorganik kabuk nanopartikülleri.....	32

2.4.2. İnorganik çekirdek-organik kabuk nanopartikülleri.....	33
2.4.3. Organik çekirdek-inorganik kabuk nanopartikülleri	34
2.4.4. Organik çekirdek-organik kabuk nanopartiküller	34
2.5. Çekirdek-Çok Kabuklu Nanopartiküller	36
2.6. Demir (II, III) Oksitin Özellikleri.....	36
2.6.1. Yapısal özellikleri.....	37
2.6.2. Fiziksel özellikler	38
2.6.3. Termal ve elektriksel özellikler	39
2.6.4. Manyetik özellikler.....	40
2.6.5. Demir oksit nanopartiküllerin sentez yöntemleri	41
2.6.5.a. Birlikte çökeltme yöntemi	42
2.6.5.b. Hidrotermal sentez yöntemi	44
2.6.5.c. Mikroemülsiyon yöntem.....	45
2.6.5.d. Termal bozunma.....	46
2.7. Silisyum Dioksitin Özellikleri.....	47
2.7.1. Yapısal özellikleri.....	49
2.7.2. Fiziksel özellikleri	50
2.7.3. Kimyasal özellikleri	51
2.8. Titanyum Dioksit'in Özellikleri	53
2.9. Çinko Oksit'in Özellikleri	54
2.10. Gümüş'ün Özellikleri	55
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	57
3.1. Materyal.....	57
3.1.1. Fe ₃ O ₄ sentezinde kullanılan malzemeler	57
3.1.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ sentezinde kullanılan malzemeler.....	57
3.1.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ sentezinde kullanılan malzemeler	57
3.1.4. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO sentezinde kullanılan malzemeler	58
3.1.5. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag ve Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag sentezinde kullanılan malzemeler	58
3.1.6. Fotokatalitik aktivitelerin belirlenmesinde kullanılan malzemeler	58
3.1.7. Nanokompozitlerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar	59
3.1.7.a. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	59

3.1.7.b. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	60
3.1.7.c. X-Işını kırınımı (X-ray diffraction, XRD).....	60
3.1.7.d. Dönüşümlü voltametre	61
3.1.7.e. Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)	61
3.1.7.f. UV-Vis spektrofotometresi	62
3.1.7.g. Spesifik yüzey alanı analizi (BET).....	62
3.2. Yöntem	63
3.2.1. Fe ₃ O ₄ sentezi	63
3.2.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ sentezi	64
3.2.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ sentezi.....	65
3.2.4. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO sentezi	65
3.2.5. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag ve Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag sentezi.....	66
3.2.7. Nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi	67
3.2.8. Nanokompozitlerin antibakteriyel aktivitelerinin belirlenmesi.....	69
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	71
4.1. Nanokompozitlerin Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	
Analizi Sonuçları	71
4.1.1. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin TEM analizi	71
4.1.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitlerinin TEM analizi	72
4.1.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozitlerinin TEM analizi.....	74
4.1.4. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO nanokompozitlerinin TEM analizi	75
4.1.5. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag nanokompozitlerinin TEM analizi	77
4.1.6. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag nanokompozitlerinin TEM analizi	78
4.2. Nanokompozitlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	
Analizi Sonuçları	80
4.2.1. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin SEM analizi	80
4.2.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitlerinin SEM analizi	82
4.2.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozitlerinin SEM analizi.....	84
4.2.4. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO nanokompozitlerinin SEM analizi	85
4.2.5. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag nanokompozitlerinin SEM analizi.....	87
4.2.6. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag nanokompozitlerinin SEM analizi	88
4.3. Nanokompozitlerin X Işını Kırınım (XRD) Analizi Sonuçları	90

4.3.1. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin XRD analizi	90
4.3.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitlerinin XRD analizi	91
4.3.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozitlerinin XRD analizi	92
4.3.4. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO nanokompozitlerinin XRD analizi.....	93
4.3.5. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag nanokompozitlerinin XRD analizi	93
4.3.6. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag nanokompozitlerinin XRD analizi.....	94
4.4. Nanokompozitlerin doğrusal taramalı voltametri sonuçları.....	95
4.4.1. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin doğrusal taramalı voltametri analizi.....	96
4.4.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri analizi	98
4.4.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri analizi	99
4.4.4. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri analizi	101
4.4.5. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri analizi	103
4.4.6. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri analizi	105
4.5. Nanokompozitlerin Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi Analizi Sonuçları	107
4.5.1. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin FT-IR analizi	107
4.5.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitlerinin FT-IR analizi.....	108
4.5.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozitlerinin FT-IR analizi.....	108
4.5.4. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO nanokompozitlerinin FT-IR analizi	109
4.5.5. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag nanokompozitlerinin FT-IR analizi.....	110
4.5.6. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag nanokompozitlerinin FT-IR analizi	111
4.6. UV-Vis Absorpsiyon Spektrometre Sonuçları	112
4.6.1. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin UV-Vis analizi.....	113
4.6.2. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitlerinin UV-Vis analizi.....	114
4.6.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozitlerinin UV-Vis analizi	116
4.6.4. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO nanokompozitlerinin UV-Vis analizi	117
4.6.5. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag nanokompozitlerinin UV-Vis analizi	119
4.6.6. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag nanokompozitlerinin UV-Vis analizi.....	121

4.7. Nanokompozitlerin yüzey alanı (BET) analizleri	122
4.8. Nanokompozitlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi.....	123
4.8.1. Sentezlenmiş nanokompozitlerin karanlık ortam içerisindeki fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	125
4.8.2. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	126
4.8.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitlerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi ...	127
4.8.4. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozitlerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi.....	128
4.8.5. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO nanokompozitlerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi.....	129
4.8.6. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag nanokompozitlerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi.....	130
4.8.7. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag nanokompozitlerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi.....	131
4.9. Nanokompozitlerin Antibakteriyel Aktivitelerinin İncelenmesi	133
5. SONUÇLAR.....	137
KAYNAKLAR	155
ÖZGEÇMİŞ	171

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°	Derece
C	Santigrat
nm	Nanometre
α	Alfa
β	Beta
θ	Kırınım açısı
λ	Dalga boyu
μ	Mikro

Kısaltmalar

UV	Ultraviyole
İOP	İleri oksidasyon prosesleri
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
h^+	Pozitif elektron boşlukları
e^-	Elektron
TOC	Toplam organik karbon
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EDS	Enerji dağılım spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı
BET	Brunauer–Emmett–Teller
CFU	Koloni oluşturan birim

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. TiO ₂ fotokatalizinin temel mekanizmasının şematik gösterimi.	19
Şekil 2.2. İletken, yarı iletken ve yalıtkana ait bant enerji seviyeleri	23
Şekil 2.3. Yarı iletkenlerin (a) n tipi kovalent bağ oluşumu b) n tipi için enerji seviyesi	24
Şekil 2.4. Yarı iletkenlerin (a) p tipi kovalent bağ oluşumu b) p tipi için enerji seviyesi	25
Şekil 2.5. Bir fotokatalizör yüzeyinde hidroksil ve süperoksit radikallerinin oluşumu .	26
Şekil 2.6. Farklı çekirdek-kabuk nanopartiküller	30
Şekil 2.7. Demir (II, III) oksit (manyetit) sentezi reaksiyonu.....	37
Şekil 2.8. Manyetitin yapısı ve birim hücresi	38
Şekil 2.9. Makro boyutta manyetit örneği	39
Şekil 2.10. Manyetitin ferrimanyetik davranışı	40
Şekil 2.11. Fe ₃ O ₄ 'ün sentezi üzerine yayınlanan çalışmaların karşılaştırılması.....	41
Şekil 2.12. Reaksiyon sıcaklığının Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerin boyutu üzerine etkisi	43
Şekil 2.13. Karıştırma hızının Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerin boyutu üzerine etkisi	43
Şekil 2.14. pH'ın Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerin boyutu üzerine etkisi	44
Şekil 2.15. Hidrotermal yöntemde sıvı-katı-solüsyon stajetjisi	45
Şekil 2.16. SiO ₂ 'nin yapısı.....	48
Şekil 3.1. Acid Blue 161 boyasına ait spektrum analizi	59
Şekil 3.2. Sentezlenen Fe ₃ O ₄ 'lerin çözelti ortamından ayrılması	63
Şekil 3.3. Fe ₃ O ₄ sentezinin şematik gösterimi	64
Şekil 3.4. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ sentezinin şematik gösterimi.....	64
Şekil 3.5. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ sentezinin şematik gösterimi	65
Şekil 3.6. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO sentezinin şematik gösterimi.....	66
Şekil 3.7. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag ve Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag sentezinin şematik gösterimi	67
Şekil 3.8. Acid Blue 161 boyar maddesinin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek.....	68
Şekil 3.9. Fotokatalitik bozunma reaksiyonu için deney düzeneği.....	69

Şekil 4.1. 20000 büyütmede Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerine ait TEM analizi.....	71
Şekil 4.2. 50000 büyütmede Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerine ait TEM analizi.....	72
Şekil 4.3. 20000 büyütmede Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitine ait TEM analizi.....	73
Şekil 4.4. 50000 büyütmede Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitine ait TEM analizi.....	73
Şekil 4.5. 20000 büyütmede Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozitine ait TEM analizi ...	74
Şekil 4.6. 50000 büyütmede Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozitine ait TEM analizi ...	75
Şekil 4.7. 20000 büyütmede Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO nanokompozitine ait TEM analizi....	76
Şekil 4.8. 50000 büyütmede Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO nanokompozitine ait TEM analizi....	76
Şekil 4.9. 20000 büyütmede Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag nanokompozitine ait TEM analizi.....	77
Şekil 4.10. 50000 büyütmede Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag nanokompozitine ait TEM analizi.....	78
Şekil 4.11. 20000 büyütmede Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag nanokompozitine ait TEM analizi.....	79
Şekil 4.12. 50000 büyütmede Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag nanokompozitine ait TEM analizi.....	79
Şekil 4.13. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerine ait SEM analizi.....	81
Şekil 4.14. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerine ait SEM analizi.....	81
Şekil 4.15. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerine ait EDS analizi	82
Şekil 4.16. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitine ait SEM analizi	83
Şekil 4.17. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitine ait EDS analizi.....	83
Şekil 4.18. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozitine ait SEM analizi.....	84
Şekil 4.19. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozitine ait EDS analizi	85
Şekil 4.20. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO nanokompozitine ait SEM analizi.....	86
Şekil 4.21. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO nanokompozitine ait EDS analizi	86
Şekil 4.22. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag nanokompozitine ait SEM analizi	87
Şekil 4.23. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag nanokompozitine ait EDS analizi.....	88
Şekil 4.24. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag nanokompozitine ait SEM analizi.....	89
Şekil 4.25. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag nanokompozitine ait EDS analizi	89
Şekil 4.26. Fe ₃ O ₄ nanopartikülüne ait XRD diyagramı	90
Şekil 4.27. (a) SiO ₂ ve (b) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitine ait XRD diyagramı.....	91
Şekil 4.28. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozitine ait XRD diyagramı.....	92

Şekil 4.29. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO nanokompozitine ait XRD diyagramı	93
Şekil 4.30. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag nanokompozitlerine ait XRD diyagramı	94
Şekil 4.31. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag nanopartiküllerine ait XRD diyagramı	95
Şekil 4.32. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	96
Şekil 4.33. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	97
Şekil 4.34. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitlerinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi.....	98
Şekil 4.35. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitlerinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	98
Şekil 4.36. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozitlerinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	99
Şekil 4.37. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozitlerinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	100
Şekil 4.38. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO nanokompozitlerinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	101
Şekil 4.39. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO nanokompozitlerinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	102
Şekil 4.40. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag nanokompozitlerinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	103
Şekil 4.41. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag nanokompozitlerinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	104
Şekil 4.42. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag nanokompozitlerinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	105
Şekil 4.43. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag nanokompozitlerinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	106
Şekil 4.44. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin FT-IR analizi spektrumu.....	107
Şekil 4.45. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu	108
Şekil 4.46. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu	109
Şekil 4.47. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu.....	110
Şekil 4.48. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu ...	111
Şekil 4.49. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu ...	112
Şekil 4.50. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin UV-Vis absorbands analizi.....	113

Şekil 4.51. Fe ₃ O ₄ 'ün absorbands verileri yardımıyla elde edilmiş ($\alpha h\nu$) ^{0,5} -(h ν) grafiği	114
Şekil 4.52. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitlerinin UV-Vis absorbands analizi.....	115
Şekil 4.53. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 'nin absorbands verileri yardımıyla elde edilmiş ($\alpha h\nu$) ^{0,5} -(h ν) grafiği	115
Şekil 4.54. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozitlerinin UV-Vis absorbands analizi	116
Şekil 4.55. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ 'nin absorbands verileri yardımıyla elde edilmiş ($\alpha h\nu$) ^{0,5} - (h ν) grafiği.....	117
Şekil 4.56. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO nanokompozitlerinin UV-Vis absorbands analizi.....	118
Şekil 4.57. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO'nun absorbands verileri yardımıyla elde edilmiş ($\alpha h\nu$) ^{0,5} - (h ν) grafiği.....	118
Şekil 4.58. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag nanokompozitlerinin UV-Vis absorbans analizi	119
Şekil 4.59. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag'nin absorbands verileri yardımıyla elde edilmiş ($\alpha h\nu$) ^{0,5} - (h ν) grafiği	120
Şekil 4.60. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag nanokompozitlerinin UV-Vis absorbans analizi	121
Şekil 4.61. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag'nin absorbands verileri yardımıyla elde edilmiş ($\alpha h\nu$) ^{0,5} - (h ν) grafiği	122
Şekil 4.62. Sentezlenmiş nanokompozitler üzerinde karanlık ortamda Acid Blue 161 boyarmaddesinin bozunması.....	125
Şekil 4.63. Fe ₃ O ₄ nanopartikülleri üzerinde Acid Blue 161 boyarmaddesinin bozunması	126
Şekil 4.64. Fe ₃ O ₄ nanopartüllerine ve Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ nanokompozitlerine ait fotokatalitik Acid Blue 161 çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği.....	127
Şekil 4.65. Fe ₃ O ₄ , TiO ₂ nanopartüllerine ve Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ , Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ nanokompozitlerine ait fotokatalitik Acid Blue 161 çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği	128
Şekil 4.66. Fe ₃ O ₄ , ZnO nanopartüllerine ve Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ , Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO nanokompozitlerine ait fotokatalitik Acid Blue 161 çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği	129

- Şekil 4.67.** Fe_3O_4 , TiO_2 nanopartüllerine ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$,
 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerine ait fotokatalitik
Acid Blue 161 çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği 130
- Şekil 4.68.** Fe_3O_4 , ZnO nanopartüllerine ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$,
 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ nanokompozitlerine ait fotokatalitik
Acid Blue 161 çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği 132
- Şekil 4.69.** Nanokompozitler için zamana bağlı öldürme grafiği 134



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı oksidanların normal hidrojene kıyasla standart indirgenme potansiyeli	5
Çizelge 2.2 İleri oksidasyon proseslerinin türleri ve sınıflandırılması.	7
Çizelge 2.3 Sentez yöntemlerinin karşılaştırılması.....	47
Çizelge 2.4. SiO ₂ 'nin fiziksel özellikleri	51
Çizelge 2.5. SiO ₂ 'nin kimyasal özellikleri.....	52
Çizelge 3.1. Acid Blue 161'in kapalı ve açık formülleri	58
Çizelge 4.1. Nanokompozitlerin yüzey alanı analiz değerleri	123
Çizelge 4.2. Sentezlenmiş nanokompozitlerin karanlık ortamda Acid Blue 161 boyarmaddesi giderimi deneme sonuçları	124
Çizelge 4.3. Sentezlenmiş TiO ₂ içerikli nanokompozitlerin UV ışınlama altında Acid Blue 161 boyarmaddesi giderimi deneme sonuçları	124
Çizelge 4.4. Sentezlenmiş ZnO içerikli nanokompozitlerin UV ışınlama altında Acid Blue 161 boyarmaddesi giderimi deneme sonuçları	125
Çizelge 4.5. Nanokompozitlerin eklemiş olduğu ve referans <i>E. Coli</i> bakterilerinin absorbans ve CFU değerleri	133

1. GİRİŞ

Dünya nüfusundaki sürekli artış, insanoğlunun ihtiyaçlarında da artışa sebep olmaktadır. İnsan ihtiyaçlarındaki bu artışlar birçok endüstri alanında teknolojik gelişmelere neden olmakta bundan dolayı da atık düzeyi sürekli artmaktadır. İnsanların hayatlarını kolaylaştıran ve renklendiren kozmetikler, kumaşlar, plastikler, medikal ürünler, sıvı kristaller gibi kimyasallar yaşamımızı tehdit eden kirliliklerin temel kaynaklarıdır. Özellikle kâğıt, boya kozmetik ve tekstil gibi endüstri kuruluşları doğal su kaynaklarının biraz daha fazla kirlenmesine sebep olarak, ekosistemin sürekli temiz tutulmasını kaçınılmaz hale getirmektedir. Bu tür endüstriyel kuruluşların atıklarının içeriği genel olarak bakteriler, boyarmaddeler, is tabakaları ve kötü kokular gibi organik bileşiklerdir ve yeni teknolojik arıtım cihazları vasıtasıyla giderilebilir duruma getirilebilmektedirler. Ancak bu atıkların içerisinde bulunan ağır metal iyonları ve organik maddelerin büyük çoğunluğu kanserojen olmaları ve kararlı yapıya sahip olmaları nedeniyle büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Bu kirliliklerin büyük bir çoğunluğunu oluşturan boyarmaddeler, genel olarak biyolojik bozunmalara karşı son derece dirençli olduklarından dolayı bilinen biyolojik prosesler ile bertaraf edilmeleri son derece zor olmasına rağmen ozonlama, adsorpsiyon, mikrofiltrasyon ve klorlama gibi farklı kimyasal, fiziksel ve biyolojik süreçler atık ortamların temizlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bazılarının ikincil bir kirlilik ortam oluşturmaları ve maliyetlilerinin yüksek olmaları nedeniyle etkin olarak kullanılmalarını sınırlamaktadırlar. Bu olumsuzluklardan dolayı, endüstriyel atıklar, ekosistem üzerinde ölümcül derecede zarara sahip kirliliklerin giderilmesi için etkin alternatif çözümlerin üretilmesi ve yeni tür malzemelerin üretilme çabası küresel ölçekte en çok ilgi uyandıran konulardandır.

Son yıllarda en etkin alternatif yöntemin geniş kullanıma sahip, verimli olmaları ve seçici olmamaları nedeniyle “İleri Oksidasyon Yöntemleri” olduğu belirlenmiştir. Atık sularındaki organik ve bakteriyel kirliticilerin giderilebilmesi için 1976 yılından itibaren yeni bir yöntem olan “Heterojen Fotokatalitik Degrasyon” kullanılmaya başlanmıştır (Ollis 1985). Bu yöntem, düşük enerjileri UV ışığıyla aktif hale getirilmiş yarı

iletkenlerin suda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırması ilkesine dayanır. UV ışığının etkisi ile yüzeyde kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) bir ortam oluşturan yarı iletkenlere fotokatalizör denilmektedir. Yerküredeki doğal ve doğal olmayan su kaynaklı sistemlerin temizlenmesi masraf gerektirmeyen güneş ışığı yardımıyla gerçekleştirilir. Çünkü gün ışınları, büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonunda H₂O, CO₂ ve mineral tuzları gibi ürünlerin oluşmasını sağlar. Heterojen Fotokatalitik Degradasyon bu doğal olaya dayanılarak geliştirilmeye başlanmıştır.

Heterojen Fotokatalitik Degradasyon sistemlerinde, genellikle fotokatalizör olarak metal oksitlerin kullanımları tercih edilmektedir (Peral *et al.* 1999). Bir yarı iletken 390 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip ışınlar vasıtasıyla uyarıldığında valans bandından bir elektron iletkenlik bandına geçerek valans bandında pozitif elektron boşluğu (h_{VB}^+) oluşurken, iletkenlik bandında da elektron yoğunluğu (e_{IB}^-) oluşur. Oluşan bu elektron-boşluk çiftleri, metal oksit yüzeyinde redoks tepkimelerini başlatabilme yeteneğine sahiptir. Sulu süspansiyon sistemlerinde, boşluklar yüzeydeki OH⁻ gruplarıyla reaksiyon vererek, OH radikalleri oluştururlar. OH radikalleri bilinen en iyi oksitleyicilerdir.

Metal oksit fotokatalizörlerin organik bileşiklerin fotokatalitik olarak parçalama özellikleri olmasına rağmen bu süreç yavaş bir şekilde meydana gelebilmektedir. Temel olarak bu yavaş işleyiş üç ana başlıkta açıklanabilir. i) Fotokatalizör olarak kullanılan yarı iletkenlerin bant genişlikleri 3,0-3,2 eV aralığında olduklarından düşük enerjili UV ışık altında uyarılarak etkin hale gelebilirler. ii) Doğal yani gün ışığı altında gerçekleştirilen deneylerde, güneş ışınlarının sadece %5'ten az kısmı fotokatalizörler tarafından soğurulabilmektedir. iii) Işınlama altında fotokatalizörün valans ve iletkenlik bandında oluşan elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme oranlarının yüksek olması nedeniyle, oluşan çiftlerin organik kirleticilerin parçalanmasında kullanılmadığından fotokatalizörün, fotokatalitik etkinliğinde büyük düşüslere sebep olmaktadır. Yukarıda belirtilmiş olan fotokatalizörlerin verimliliğinde negatif etkide bulunan sebeplerin üstesinden gelebilmek için katalizör yüzeylerinin farklı geçiş metalleri ile modifiye edilmesi, metal oksitlerle çift oluşturulması, polimerlerle yüzey modifikasyonu ve bazı

ametallerin katkılanması gibi yöntemler sıklıkla kullanılmaktadır (Kiziltaş and Tekin 2017). Farklı tür geçiş metallerinin fotokatalizörlerin yüzeyine katkılanması, bant genişliğini değiştirerek absorblama bölgesini görünür bölgeye taşıyabilmekte, dolayısıyla güneş ışınlarından daha fazla yararlanabilmeyi artırmakta ve ayrıca elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmeleri için bariyer etkisi meydana getirebilmektedir.

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

Yarı iletkenler arasından TiO_2 'nin yanı sıra 3,4 eV geniş bant aralığına sahip, doğada kolay ve ucuz bir şekilde bulunabilen, yüksek ısı, ışık, elektrik ve optik geçirgenliğe sahip ZnO'da fotokatalizör olarak kullanılabilir (Zhang *et al.* 2010). ZnO çevre şartlarında termodinamik olarak sabit hegzagonal wurtzide fazda kristal olarak bulunmaktadır. Farklı katkılama yöntemleri ve ısıl işlemlerle ZnO'un yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri kolaylıkla değiştirilebilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı, katkılı ve katkısız ZnO partikülleri güneş pili, akustik dalga cihazı, gaz sensörü, fotoelektrik cihazlar ve fotokatalizörler gibi farklı alanlarda sıklıkla kullanılabilir.

Fotokatalizör kullanımlarında en çok kullanılan yarı iletkenlerin TiO_2 ve ZnO olduğu belirlenmiş olsa da, ticari anlamda bu katalizörlere olan ilgi son yıllarda büyük ölçekte azalmıştır. Bunun en büyük nedeni, toz yapıda olmalarından dolayı reaksiyon sonunda çözelti ortamından uzaklaştırılmalarındaki zorluklardır. Filtrasyon yöntemleri gibi fiziksel ayırma yöntemleriyle çözelti ortamlarından uzaklaştırılmaya çalışılsa da, tam bir ayırıştırma yapılamadığından miktarlarında meydana gelen kayıplar aktivitelerinin düşmesine sebep olmaktadır. Son beş yıl içerisinde, bu sorunun ortadan kaldırılabilmesi

için ince film ve nanotüp levha fotokatalizörlerin kullanılması ön plana çıkmıştır (Indira *et al.* 2015). Etkin hidrofilik yüzey ve fotokatalitik etkinliklerinden dolayı, TiO_2 ve ZnO tabanlı ince filmler ve levha şeklindeki TiO_2 nanotüpler, antibakteriyel yüzeylerin oluşturulması, koku giderimi ve kendi kendini temizleme gibi özelliklerinden dolayı bilim dünyasında ilgi odağı olmuştur (Roy *et al.* 2011). Levha tipi ve ince filmler, UV ışın altında ışıklandırıldıklarında, yüzeye tutunan organik maddelerin parçalanmasına ve su moleküllerinin yüzeyden akarak uzaklaşmasını sağlayarak çözelti ortamından kolaylıkla ayrılabilmelerine olanak sağlamaktadır.

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

Bilim dünyası son dönemlerde bu fotokatalizörleri etkin bir şekilde kullanabilmek için çeşitli şekillerde sentez yöntemleri kullanmaya başlamışlardır. Çekirdek-kabuk yapılı fotokatalizörler bu sentez yöntemlerinden en etkin şekilde kullanılanlardan biridir (Ullah *et al.* 2015). Bu tip fotokatalizörlerde bir nano kristal (çekirdek), genellikle bir başka malzeme (kabuk) tabakası ile muntazam bir şekilde sarılır. Bu tür fotokatalizörlerin en büyük avantajları, yüksek yüzey alanına sahip olmaları ve daha az fotokatalizör yardımıyla daha yüksek verim elde edilebilmesidir. Fotokatalitik etkinliklerinin yüksek olmasının yanı sıra, en çok kullanım alanlarından biriside antibakteriyel aktivitelerdir. İnorganik nanopartiküller arasında, gümüş nanopartiküller temel karakteristik özellikleri nedeniyle etkili bir antimikrobiyal ajan olarak öne çıkmaktadır. Uzun süreli uygulamalarda antibakteriyel performansının düşmemesi için TiO_2 , SiO_2 , zeolitler ve manyetit ile desteklenmektedir. Çekirdek-kabuk kompozitler, yüksek antibakteriyel aktivitesi, düşük toksisite, kimyasal kararlılık, uzun süreli kullanım gibi antibakteriyel bir ajan olarak birçok avantajları vardır (Dhanalekshmi and Meena 2014).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), bir ortamda (atık su ve toprak gibi) bulunan toksik organik bileşikler için kullanılan yüksek oranda reaktif ve seçici olmayan maddeler olan hidroksil radikallerinin oluşumu ile karakterize edilen teknolojilerdir. Hidroksil radikali, Çizelge 2.1'de gösterildiği gibi yüksek bir oksidasyon potansiyeline ($E^0 = 2.8 \text{ V}$) sahiptir ve hemen hemen tüm organik bileşik sınıfları ile reaksiyona girerek tamamen mineralleşmesine neden olur (Pera-Titus *et al.* 2004).

Çizelge 2.1. Bazı oksidanların normal hidrojene kıyasla standart indirgenme potansiyeli

Oksidant	Standart indirgenme potansiyeli (V)
Flor (F_2)	3,03
Hidroksil Radikali (OH)	2,80
Ozon (O_3)	2,07
Hidrojen Peroksit (H_2O_2)	1,77
Potasyum Permanganat ($KMnO_4$)	1,67
Klor Dioksit (ClO_2)	1,50
Klor (Cl_2)	1,36
Brom (Br_2)	1,09

Zehirli kalıntıların kirletici yıkımı ve bunun sonucu olarak bu kalıntıların önlenmesi, İOP'nin temel avantajlarından bazılarıdır, çünkü flotasyon, filtrasyon ve aktif kömür ile adsorpsiyon gibi geleneksel su arıtma yöntemleri tahribatsız fiziksel ayrıştırma süreçleridir, yani sadece kirleticiler diğer fazlara aktararak, konsantre birikintiler oluştururlar (Crittenden *et al.* 1997).

Organik bileşiklerle hidroksil radikallerinin arasında gerçekleşen reaksiyonların olası yolları şunlardır; organik bir radikal oluşumuna yol açan bir π bağ içeren organik bileşiklere (doymamış veya aromatik) bir hidroksil radikalının elektrofilik olarak eklenmesi (Denklem 2.1), hidroksil radikalını doymuş alifatik bir bileşik ile reaksiyona

sokarak hidrojenleştirme (Denklem 2.2) ve hidroksil radikalının organik substrat ile bir hidroksil anyonuna indirgenmesi ile elektron transferi (Denklem 2.3) (Bossmann *et al.* 1998; Tang 2004).



Organik substratlar üzerindeki hidroksil radikali reaksiyonu, karbonat ve bikarbonat iyonları gibi sudaki (veya mineralizasyon işleminden kaynaklanan) bir dizi kimyasal türün varlığından etkilenebilir (Andreozzi *et al.* 1999). Bu iyonlar hidroksil radikalleri ile reaksiyona girebilir (Denklem 2.4 ve 2.5), böylece organik substratların hidroksil radikalleri ile reaksiyona girmesini engelleyebilir.



Hidroksil radikalleri, her bir özel iyileştirme koşulunda uygulanabilmesine olanak sağlayan birkaç İOP'tan üretilebilir. Yapılan bir çalışmada araştırmacılara göre İOP, homojen ve heterojen olarak sınıflandırılabilir (Huang *et al.* 1993). Bir başka araştırma grubu ise bu sınıflandırmayı, ışığın işlemede kullanılması açısından sınıflandırmıştır (Domènech *et al.* 2004). Çizelge 2.2, bu İOP sınıflandırmasını göstermektedir.

Çizelge 2.2 İleri oksidasyon proseslerinin türleri ve sınıflandırılması.

Fotokimyasal olmayan	Fotokimyasal
Homojen Prosesler	
Alkali ortamda ozonlama (O_3/OH^-)	Vakum ultraviyole suyunun fotolizi (VUV)
Hidrojen peroksit ile ozonlama (O_3/H_2O_2)	UV/ H_2O_2
Fenton (Fe^{+2} veya Fe^{+3}/H_2O_2)	UV/ O_3
Elektro Oksidasyon	
Elektrohidrolik akıntı-ultrases	Foto-Fenton (Fe^{+2} veya $Fe^{+3}/H_2O_2/UV$)
Islak hava oksidasyonu (WAO)	
Süperkritik su oksidasyonu (SCWO)	
Heterojen süreçler	
Katalitik ıslak hava oksidasyonu (CWAO)	Heterojen fotokataliz: ZnO/UV, SnO ₂ /UV, TiO ₂ /UV, TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV

İOP, H₂O₂ ve O₃ gibi reaktiflerin yüksek maliyeti ve UV radyasyonu uygulandığında elektrik enerjisi nedeniyle pahalı işlemlerdir. Bu nedenle, biyolojik olarak arıtılmayan atık suyun alternatif gideriminde kullanılırlar. Bir başka önemli husus, atık su içinde bulunan ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) cinsinden sürekli ifade edilen kirleticilerin yüküdür. Bu işlemlerin kullanımı sadece 5 g.L⁻¹'in altındaki KOİ içeren atık sular için uygulanır, çünkü daha yüksek bir KOİ indeksi, iyileştirmeyi engelleyen çok yüksek reaktif tüketimi gerektirir (Andreozzi *et al.* 1999).

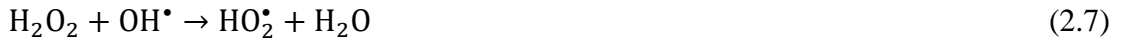
Yüksek organik yüke sahip atık sular için, ilk olarak yükün azaltılması için seyreltme, pıhtılaşma ve flokülasyon gibi ön işlemlerin yapılması gerekmektedir (Rivas *et al.* 2004). İOP kirlenmiş suların çok düşük organik yüklerle (ppb mertebesinde) çalışabilir ve bozunması zor olan çözünmüş organik bileşikleri içeren bir ortamda uygulanabilir. İOP maliyetlerini azaltmanın bir yolu toksisiteyi azaltmak için biyolojik arıtma gibi ön arıtma işlemleri kullanmaktır. Bu seçeneğin ekonomik açıdan oldukça uygun olduğu ve birkaç yazar tarafından araştırıldığı kanıtlanmıştır (Chamarro *et al.* 2001; Lucas *et al.* 2007; Malato *et al.* 2007; Perez-Moya *et al.* 2007; Garcia-Montano *et al.* 2008; Martin *et al.* 2008).

2.1.1. H₂O₂/UV

Hidrojen peroksit (H₂O₂), diğer amaçların yanı sıra, Çizelge 2.2'den görüldüğü üzere, atık sularda bulunan düşük kirletici seviyelerinin azaltılması için uygulanan güçlü bir oksidandır (Neyens and Baeyens 2003). Bununla birlikte, H₂O₂'nin bireysel kullanımı, daha az reaksiyon oranına sahip daha kompleks ve reaksiyona dirençli materyallerin oksitlenmesinde etkili değildir. H₂O₂ oksitleyici ajanlar olarak hareket edecek hidroksil radikallerini üretmek için ayrıştırabilen diğer reaktifler veya enerji kaynakları ile birlikte hareket ettiğinde daha etkili olmaktadır. 300 nm'den daha kısa dalga boylarında UV ışınımı ile H₂O₂, Denklem 2.6'da gösterildiği gibi ayrıştırılabilir ve hidroksil radikalleri üretebilir.



H₂O₂ ayrıca, Denklem 2.7 ile 2.11 arasında basitleştirilmiş bir şekilde tarif edilen reaksiyon mekanizmasına göre hidroksil radikalleri ve bu şekilde oluşan ara ürünler ile reaksiyona girebilir (Alfano *et al.* 2001).



Organik bileşiklerde meydana gelen bozunmalar, oluşan hidroksil (OH[•]) ve hidroperoksil (HO₂[•]) köklerinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, hidroperoksil radikalleri (1,7V), hidroksil radikallerinden (2,8V) daha düşük bir indirgeme potansiyeline sahiptir;

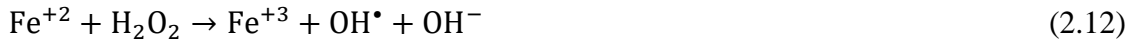
bu nedenle, bu oluşumlar organik bileşiklerde meydana gelen bozunmalar için çok önemli değildir. Bazı çalışmalar, H_2O_2 'nin başlangıç konsantrasyonundaki artışın, kirleticilerin bozulma oranını maksimum değere kadar arttırdığını, bunun ardından çok yüksek H_2O_2 seviyelerine ulaştıklarında azalmaya başladıklarını göstermiştir (Tang and Chen 1996; Lopez *et al.* 2000; Lunar *et al.* 2000; Cisneros *et al.* 2002; Zhao *et al.* 2004). H_2O_2 /UV proses verimindeki bu azalma, hidroksil radikalleri organik substratlarla reaksiyona girmek yerine H_2O_2 (Denklem 2.7) ile reaksiyona girerek, hidroperoksil radikali oluşmasına yol açmasından kaynaklanmaktadır.

H_2O_2 'nin fotolizi normalde gerekli olan H_2O_2 miktarını azaltmak için yüksek yoğunluklu, düşük veya orta basınçlı civa lambalarıyla elde edilir. Tüketilen enerjinin yaklaşık % 50'si ısı şeklinde veya 185 nm'den kısa dalga boylarında kaybolur (Litter 2005). Antiseptik lamba yaygın olarak kullanılan daha ucuz bir alternatiftir; bununla birlikte verim daha düşüktür, çünkü 210 ile 240 nm aralığında yayılır ve H_2O_2 absorpsiyonu maksimum 220 nm'ye ulaşır. H_2O_2 /UV işleminin kullanılmasının avantajları, reaktifin (H_2O_2) suda tamamen çözünür olması, kütle transferi sınırlaması olmaması, HO^{\bullet} 'nin etkili bir kaynağı olduğu gerçeğine atfedilebilir ve reaksiyonun tamamlanmasından sonra bir ayırma işlemine gerek yoktur (Gogate and Pandit 2004; Litter 2005). Çalışma pH'ının, radikal türlerin özellikle karbonat ve bikarbonat iyonları gibi iyonik türlerin etkisini azaltmak için düşük (pH <4) olması gerekir ve bu da daha iyi bir bozunma hızına yol açar.

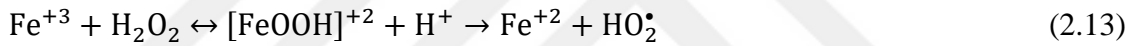
2.1.2. Fenton ve Foto-Fenton

Fenton reaktifi, hidrojen peroksit ve demir iyonlarının bir çözeltisidir ve 1894 yılında asit ortamındaki bu çözeltinin yüksek oksitleyici güce sahip olduğunu bildiren kimya mühendisi Henry John Horstman Fenton (1854-1929) tarafından keşfedilmiştir (Sychev and Duka 1986). Ancak, bir çalışma grubu yaptıkları çalışmada, toksik organik bileşikleri yok etmek için oksidasyon proseslerinde Fenton'un reaktifinin uygulanmasının yalnızca 1960'larda denendiğini belirtmiştir (Neyens and Baeyens 2003). Fenton reaksiyonunu içeren reaksiyon mekanizması hakkında önemli tartışmalar vardır. Klasik Fenton reaksiyonu, asit ortamında H_2O_2 'nin bir hidroksil iyonu ve bir hidroksil radikale

ayrışmasına yol açan sulu bir hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir iyonları (Fe^{+2}) kombinasyonundan oluşur, H_2O_2 'nin bir hidroksil iyonu ve bir hidroksil radikaline ayrışmasına ve Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e oksidasyonuna yol açar (Denklem 2.12).



Basitleştirilmiş bir şekilde gösterilen Fe^{+2} ve Fe^{+3} türleri, H_2O_2 ile $[\text{Fe}(\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ reaksiyonundan oluşan $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}_2)\cdot(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ve $[\text{Fe}(\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$ komplekslerine karşılık gelir (Bossmann *et al.* 1998). Denklem 2.12'de oluşturulan Fe^{+3} , ortamda bulunan H_2O_2 ile reaksiyona girebilir ve Denklem 2.13'e göre hidroperoksil radikalini oluşturarak tekrar Fe^{+2} 'ye indirgenebilir. Fe^{+3} iyonları ayrıca HO_2^\bullet ile reaksiyona girer ve Denklem 2.14'te gösterildiği gibi Fe^{+2} 'ye indirgenir.



Yapılan birçok çalışmada gösterildiği üzere, Fe^{+3} kullanan ilk bozulma oranı, Fe^{+2} kullanılarak elde edilenden çok daha düşüktür. Fenton'un reaksiyonunda ideal pH'ın bir dizi çalışmayla 3 olduğu belirlenmiştir (Pignatello 1992; Lin and Lo 1997; Benitez *et al.* 2001; Guedes *et al.* 2003). Bu yüzden çalışma pH'ı 3 olarak kabul edilir. Çok düşük pH'larda (<2.5), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ gibi komplekslerin oluşumu meydana gelir. Bunlar H_2O_2 ile daha yavaş reaksiyona girerek $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 'dan daha az miktarda hidroksil radikali üretirler ve bu da sistem verimliliğini azaltır (Gallard *et al.* 1998). Bazik pH'ta demir iyonları hidroksit iyonları (HO^-) ile reaksiyona girer ve H_2O_2 ile reaksiyona girmeyen demir hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ veya $\text{Fe}(\text{OH})_3$) iyonlarını oluştururlar ve sonuç olarak Fenton reaksiyonunu engellerler. Bu nedenle, Fenton reaktiflerini eklemeyen önce arıtılacak atık su içinde pH'ta bir ayarlama gereklidir ve buna ek olarak demir ve hidrojen peroksit iyonları arasındaki optimal ilişkiyi kurmak önemlidir. Hidrojen peroksit iyonlarına göre daha yüksek demir iyonu konsantrasyonları kullanıldığında, Denklem 2.12'de üretilen hidroksil radikalleri, Denklem 2.15'e göre, fazla demir içeren iyonlarla

reaksiyona girerek, organik substratlar üzerinde hidroksil radikallerinin etkisini azaltabilir (Neyens and Baeyens 2003).



Yapılan bir çalışmaya göre, $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ oranı 1/2'de daha yüksek bir bozunma hızına sahip olmasına rağmen, genellikle benzer sonuçlar veren ve daha az reaktif gerektiren 1/5 oranının kullanılması tavsiye edilmektedir (Guedes *et al.* 2003).

Çoğu durumda, Fenton reaksiyonu tek başına organik bileşiklerin parçalanmasını ve verimli bir şekilde mineralleştirilmesini sağlayamaz. Fenton reaksiyonu, ortamdaki tüm Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e okside olduğu ve böylece hidroksil radikallerinin oluşumunu ve sonuç olarak da organik bileşiklerin bozunmasını kesintiye uğrattığı zamana kadar etkilidir. Denklem 2.16'da gösterilen Fenton reaksiyonunu durduran veya yavaşlatan faktörlerden biri, Fe^{+3} iyonlarının ortamda bulunan bozunma ürünleri ile kararlı organik bileşikler oluşturarak Fe^{+2} oluşumunu durdurmasıdır (Balanosky *et al.* 2000).



Yaygın olarak araştırılmış ve iyi atık su arıtım sonuçları sağlanmış olmasına rağmen, Fenton reaksiyonu sisteme ultraviyole radyasyon eklendiğinde organik bileşikleri bozmak için güçlü bir araç olarak kabul edilmiştir. Bu reaksiyon sistemi, 1990'ların başında zehirli organik kirleticiler içeren atık suların arıtılmasında uygulandığı zaman elde edilmiştir (Pignatello 1992). Foto-Fenton sürecinin uygulanması ile ilgili bir dizi çalışma için bir başlangıç noktası olarak hizmet etmiştir (Bolton James *et al.* 1996; Maletzky and Bauer 1998; Fallmann *et al.* 1999; Emilio *et al.* 2002; Derbalah *et al.* 2004; Duran *et al.* 2008).

UV ışınlanması, Fenton reaktifinden gelen organik kirleticilerin bozunma hızını güçlü bir şekilde artırır ve bu da 300 nm'nin üzerindeki dalga boyları için UV-Vis radyasyonuna karşı hassas olma avantajına sahiptir (Pignatello 1992). Bu koşullar altında, Fe^{+3}

komplekslerinin fotolizi, H₂O₂ mevcut ise, Fe⁺²'nin yeniden oluşmasını ve Fenton reaksiyonunun ortaya çıkmasını sağlar. Foto-fenton işlemindeki baskın türlerin (pH 2.5-5 arasında), sulu kompleks Fe(OH).(H₂O)₅⁺² 'yi temsil eden basitleştirilmiş bir form olan ferrik kompleksin Fe(OH)⁺² olduğunu bildirmişlerdir ve bu kompleksin fotolizi (dalga boyları <410 nm) en büyük hidroksil radikal kaynağıdır (Denklem 2.17). Diğer fotoreaktif türler de, muhtemelen hidroksil radikallerinin oluşumuna yol açan Fe₂(OH)₂⁺⁴ ve Fe(OH)⁺² gibi reaksiyon ortamında bulunur (Faust and Hoigne 1990).



Fe⁺² yeniden oluşumunun, Denklem 2.18'de gösterildiği gibi oluşan Fe⁺³'den meydana gelen komplekslerin (Denklem 2.16) ve bozunma işleminde üretilen organik ürünlerin fotoliziyle de meydana gelebileceği bildirilmiştir (SafarzadehAmiri *et al.* 1997).

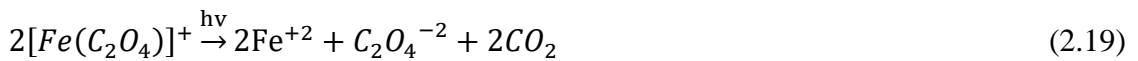


Böylece, Denklem 2.17 ve 2.18 tarafından rejenere edilen demirli iyonlar, daha fazla hidroksil radikali üretmek üzere, H₂O₂ çözeltisiyle (Denklem 2.12) tekrar reaksiyona girerek Fe⁺²/Fe⁺³ sisteminde bir fotokatalitik döngü oluşturabilir. Fenton reaksiyonunda olduğu gibi, iyi bir verim elde etmek için demirli iyonların konsantrasyonu çok yüksek olmamalıdır, çünkü demirli iyonların eklenmesi, solüsyon opaklığını arttırdığından, radyasyon penetrasyonunu engeller ve Fe⁺³'e okside edildiğinde Fe⁺² rejenerasyonunu tehlikeye sokar, sonuç olarak bozulma oranında azalmaya sebep olur (Bhatkhande *et al.* 2004).

Yüksek ışık penetrasyonu, derinliği ve kirletici ile oksitleyici ajan arasındaki yoğun temasın Foto-Fenton işleminin avantajlarından olduğu bilinmektedir. Foto-Fenton işleminin dezavantajları, gerekli olan düşük pH değerleriyle (normalde 4'ün altında) ve reaksiyondan sonra demirin uzaklaştırılmasıyla ilgilidir. Bununla birlikte, yasa tarafından belirlenen sınırının altındaki konsantrasyonlarda kullanıldığında demir giderilmesine

gerek olmayabilir. Çünkü atık sularda bulunan Cl^- , SO_4^{-2} , $H_2PO_4^- / HPO_4^{-2}$ gibi bazı maddeler, inorganik iyonlar veya reaktif olarak eklenen maddeler ($FeSO_4$, $FeCl_3$, HCl , H_2SO_4) Fenton ve Foto-Fenton sisteminin reaksiyon mekanizmasına müdahale ederek bozunma sürecini engelleyebilir (Nadtochenko and Kiwi 1998; De Laat *et al.* 2004). Bu etkilerin olası nedenlerinin, inorganik iyonun Fe^{+2} veya Fe^{+3} iyonları ile kompleksasyon reaksiyonları ve daha az reaktif inorganik radikallerin ($Cl^{\bullet-}$, $Cl_2^{\bullet-}$ ve $SO_4^{\bullet-}$) oluşumuna yol açan hidroksil radikalleri ile reaksiyonları olduğunu öne sürmektedir.

Reaksiyon ortamında klorür iyonlarının varlığından dolayı, $Cl_2^{\bullet-}$ radikal anyonlarının oluşumunun, organik bir substratın Foto-Fenton prosesi ile bozunma işleminin asit oluşumuna ve dolayısıyla pH indirgenmesine yol açtığı göz önüne alınır, reaksiyon süresince pH'ı 3'te sabit tutmaya çalışarak önlenemediği bulunmuştur (Machulek *et al.* 2007). Klorür iyonlarının varlığında pH'ın 2,5'tan aşağı düşmesi ferrik klorid komplekslerinin ($FeCl^{+2}$ ve $FeCl_2^+$) daha yoğun oluşmasına neden olur. Bu kompleksler ayrıca fotolizden geçerek Foto-Fenton işleminde ana hidroksil radikalleri kaynağı olan $Fe(OH)^{+2}$ miktarını azaltır, buna ek olarak Fe^{+2} (hidroksil radikalleri oluşmadan Fe^{+3} 'e okside olur) ve organik substrat ile reaksiyona girebilen $Cl_2^{\bullet-}$ radikal anyonun oluşumuna neden olur. Foto-Fenton işleminin diğer oksidasyon işlemleriyle karşılaştırılmasının başlıca avantajlarından biri, reaksiyon sürecinde güneş ışınımının kullanılmasıdır. Bu durumda, oksalat iyonları ($C_2O_4^{-2}$) varlığında, sulu ortamda mevcut olan Fe^{+3} , 570 nm'nin altındaki dalga boylarında ışığı absorblayan (görünür UV güneş spektrumunun daha büyük kısmı) $[Fe(C_2O_4)]^+$ kompleksini oluşturabilir (Denklem 2.19) (Machulek *et al.* 2007).



Solar radyasyon kullanma, lamba kullanmanıza gerek kalmadığı için enerji yönünden büyük bir tasarruf sağlar. İleri oksidasyon proseslerine uygulanan solar reaktörleri kullanan pilot atık su arıtma tesislerinin geliştirilmesi, araştırmaların ana odaklarından biri olmuştur (Blanco *et al.* 1999; Dillert *et al.* 1999; Xu *et al.* 2007).

2.1.2.a. Toprak iyileştirme uygulaması

Su kirlenmesine ek olarak, yağ ve türevleri de toprağı kirletebilir ve etkili bir iyileştirme süreci gerektirir. Toprak iyileştirme teknisyenler ve araştırmacılar için en büyük zorluklardan biridir. İleri oksidasyon proseslerini uygulayan çalışmalar, temel olarak biyolojik süreçlerden daha hızlı oldukları ve toksik dirençli maddeleri bozabildikleri için toprağın arıtılmasında ve iyileştirilmesinde etkili oldukları kanıtlanmıştır. Fenton reaksiyonu, toksik organik kirleticilerle kirlenmiş toprakların iyileştirilmesinde en çok kullanılan işlem olmuştur. Reaksiyonda, demir kaynakları çeşitlidir ve toprakta doğal olarak bulunan mineralleri içerir.

Dizel ile kirlenmiş toprağı iyileştirmek için Fenton benzeri reaksiyonda katalizör olarak kullanılan farklı demir türleri incelenmiştir (Watts and Dilly 1996). Demir (III) iyonları (Fenton-benzeri) ile katalize edilen H₂O₂ reaksiyonunun, demir (II) iyonları (Fenton) tarafından katalizlenenden daha etkili olduğu gösterilmiştir. Analiz edilen demir tuzları arasında, demir (III) perklorat ve demir (III) nitrat, en iyi dizel oksidasyon yüzdelere verenlerdir. Bununla birlikte, yazarlar, demir (III) perkloratın büyük ölçekli kullanımının sınırlı olduğunu, çünkü bu reaktifin ticari olarak temin edilemediğinin altını çizmektedir.

Dizel ile kirlenmiş toprağın iyileştirilmesi çalışmalarında tuz formunda bulunan demir türleri incelenmiştir (Kong *et al.* 1998). Mineral türlerinde (manyetit) demir türlerini ve bunların çözülebilir tuz formunda (FeSO₄) katalizör olarak ve Fenton reaksiyonu için reaktif olarak kullanmışlardır. FeSO₄ çözeltisi ile elde edilen dizel bozulma indeksine ulaşmak için (yaklaşık % 50) mineralli demirin kullanımının daha uzun sürdüğü görülmüştür, buda FeSO₄ kullanımında daha düşük H₂O₂ konsantrasyonu gerektirdiğinden daha ekonomik hale gelmektedir.

Watts vd (2000), Fenton'un reaktifini kullanarak toprak içeren benzinin, burada bulunan alifatik ve aromatik bileşiklerin degradasyonunu bireysel olarak analiz ederek dekontaminasyonunu incelemiştirler. Avantajlı ve toksik olmamasına rağmen, aromatiklerin alifatik bileşenlere göre oksidasyon için daha az reaktif (demir ve hidrojen

peroksit) ihtiyacı olduğu gözlenmiştir. Yazarlar, Fenton reaktifinin, yağla kirlenmiş toprakları saatler veya gün içinde etkili bir şekilde iyileştirebileceklerine vurgu yaparken, toprağın biyoremediasyonu veya doğal zayıflaması aylar veya yıllar sürebilmektedir. Yağ kontamine sudaki organik bileşiklerin mineralleştirilmesinde Fenton reaktifinin verimliliğini değerlendirmenin yanı sıra, organik kirleticilerin ham petrolle kirlenmiş topraklarda mineralizasyonunu araştırılmış, CO₂ ve H₂O₂'yi izleyerek mineralize edilmiş toplam organik karbon (TOC) oranını hesaplamıştır (Mater *et al.* 2007). Belirli çalışma koşulları altında, ham yağ ile kirlenmiş toprakta ilk TOC oranında % 70'lik bir azalma elde edilmiştir.

2.1.3. Ozone (O₃)

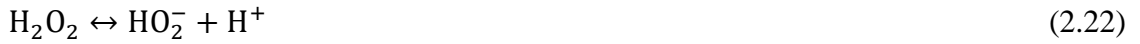
Son yıllarda önemli ölçüde büyüyen ozonlama kullanımlarından biri klor dezenfeksiyon işleminden kaynaklanabilecek klorlanmış bileşikler üretmemesi nedeniyle içme suyu arıtımıdır (Augugliaro *et al.* 2006). Buna ek olarak, ozonun kendisi çoğu organizmaya zarar vermeme avantajına sahiptir. Ancak, atık su arıtımında kullanımı, ozon üretmek için yüksek enerji talebinden dolayı sınırlıdır (Pera-Titus *et al.* 2004). Ayrıca, ozonun etkinliği, sulu çözeltilerdeki ozonun düşük çözünürlüğünden kaynaklanan gaz-sıvı kütle transferine aşırı derecede bağımlıdır.

Ozon yüksek bir indirgeme potansiyeline (2.07V) sahiptir ve organik bir substratla yavaş ve doğrudan reaksiyona girebilir. Bununla birlikte, ozon kullanımı, hidroksil radikalleri (Denklem 2.20) üretmek üzere ayrıştığında sadece İOP olarak tanımlanır ve alkali ortamda veya geçiş metali katyonları ile hidroksil iyonları (HO⁻) ile katalizlenebilir (Stahelin and Hoigne 1985; Pera-Titus *et al.* 2004; Augugliaro *et al.* 2006).



Ayrışan organik bileşiklerdeki ozonun verimliliği, H₂O₂, UV radyasyonu veya ultrases ile birleştirildiğinde geliştirilir. H₂O₂, O₃'ün H₂O₂ aktivasyonu olarak aşağıda basitleştirilmiş bir reaksiyonla (Denklem 2.21) elektron transferi yoluyla O₃'ün

ayrışmasını indükler (Huang *et al.* 1993). Reaksiyon mekanizması Denklem 2.22-2.29'da gösterilmiştir.



Denklem 2.30'da gösterildiği gibi, hidrojen peroksidin aynı anda süper oksit radikal anyonu ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ile başka bir hidroksil radikali üretmek için reaksiyona girebileceği bildirilmiştir (Wang *et al.* 2002).



Denklem 2.31'de gösterildiği gibi, O_3/UV prosesi, ozon ile doymuş sulu bir sistem üzerinde UV ışınması (254 nm) ile hidroksil radikalleri üretecek olan H_2O_2 üretimini içerir (Andreozzi *et al.* 1999). Bu işlemde, hidrojen peroksit oluşumu ile doğrudan ozonlama, doğrudan fotoliz ve hidroksil radikallerinin ayrışmasını içeren sinerjik bir etki yaratan hidroksil radikalleri oluşturmak için yeni reaksiyon yolları vardır (Denklem 2.21-2.29) (Wang *et al.* 2002; Agustina *et al.* 2005).



Diğer tekniklerle kombine edildiğinde, ultrases ve ozon kullanımı, hidroksil radikallerinin oluşumunu güçlendirebilir, çünkü ultrases tarafından indüklenen akustik akımın yarattığı türbülans, kütle transferinin sınırlarını azaltır (Gogate and Pandit 2004).

2.1.4. Heterojen fotokataliz

Bir organik kirleticiyi parçalamak için bir yarı iletkenin varlığında fotokataliz kullanımı üzerine geliştirilen ilk çalışmalar, 1980'lerin başlarında gerçekleştirilmiştir (Pruden and Ollis 1983). O zamandan beri bu süreç, ileri oksidasyon prosesleri arasındaki ana çalışmalardan biri olmuştur (Bockelmann *et al.* 1995; Alfano *et al.* 2001; Bhatkhande *et al.* 2004)

Heterojen fotokataliz prensibi, uygun bir dalga boyuna sahip radyasyonun etkisiyle yarı iletken parçacıklı malzemenin (CdS, TiO₂, ZnO, WO₃ vb.) aktivasyonuna dayanır. Bu aktivasyon, bir elektronun (e⁻) valans bandından (VB) (valans bandında bir boşluk bırakarak (h⁺)) iletim bandına (İB) (bandgap enerjisi olarak adlandırılan bir geçiş) iletilmesini desteklemek için yeterli enerjiye sahip olan yarı iletken parçacık tarafından fotonların emilmesi ile elde edilir (Serpone, 1997). Anataz formundaki titanyum dioksit (TiO₂), fotokatalitik su arıtma işlemlerinde, toksisite, foto korozyona karşı direnç, kullanılabilirlik, katalitik etkinlik ve maliyet göz önünde bulundurularak en çok kullanılan malzemedir. TiO₂, 400 nm'nin altındaki (güneş ışığının kullanılmasını sağlayan) dalga boylarındaki radyasyonu emer ve yeniden birleştirebilen e⁻/h⁺ çiftlerini (Denklem 2.34) oluşturabilir (Goslich *et al.* 1997).



Bu e⁻/h⁺ çiftlerinin oluşturulmasından sonra katalizörde, ortamda ısı, adsorbe edici su molekülleri ve hidroksil iyonları üreten bir kombinasyon meydana gelir. Denklemler 2.35

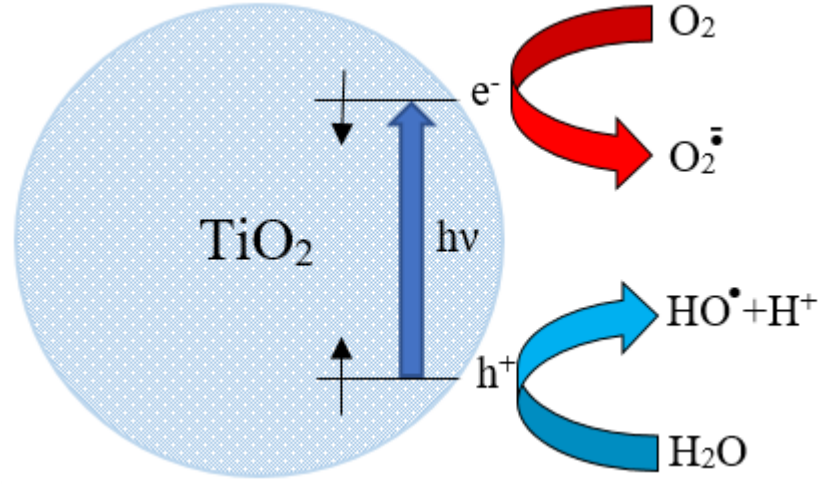
ve 2.36'da gösterildiği gibi, bunlar katalizörün boşluğunda (h^+) hidroksil radikalleri üreten elektron donörleri olarak işlev görecektir (Minero *et al.* 1996).



Mevcut olan veya ortama eklenen çözünmüş oksijen, bir elektron alıcısı olarak işlev görebilir, süperoksit radikalini (Denklem 2.37) üretebilir ve hidroksil radikallerinin oluşumuna yol açabilen bir dizi reaksiyonu tetikleyebilir (Valente *et al.* 2005). Denklem 2.38'de gösterildiği gibi, oksijen gibi hidrojen peroksit ilavesi de bu süreci destekleyebilir.



Şekil 2.1, elektron transfer reaksiyonları yoluyla adsorbe edilmiş oksijen, su, hidroksit iyonları veya organik türler ile reaksiyona girdiği anataz parçacığının yüzeyine göç edebilen UV ışığının oluşturduğu elektron ve boşlukları içeren reaksiyon mekanizmasını göstermektedir.



Şekil 2.1. TiO₂ fotokatalizinin temel mekanizmasının şematik gösterimi.

2.1.5. Elektrokimyasal oksidasyon

Elektrokimyasal süreçler iki yolla hidroksil radikalleri üretebilir: anodik oksidasyon (doğrudan form) ve aracı elektrooksidasyon (dolaylı form) (Brillas *et al.* 1998). Anodik oksidasyonda, bir elektrokimyasal hücrenin anodunda (Pt, PbO₂, SnO₂ vb. Katkılı) su oksidasyonundan (Denklem 2.39) hidroksil radikali oluşur. Denklem 2.40'da gösterildiği gibi, aracı elektro-oksidasyonda, H₂O₂ gibi kimyasal türler, çözülmüş oksijenin iki elektronunun indirgenmesiyle katotta sürekli olarak üretilir (Brillas and Casado 2002).



Üretilen hidrojen peroksit, Fenton sistemi için bir reaktif görevi görebilir ve demir ilavesiyle hidroksil radikallerinin oluşumuna neden olur (Denklem 2.12). Fenton reaksiyonundan gelen hidrojen peroksidin elektrokimyasal olarak üretildiği bu işlem, Elektro-Fenton prosesi olarak adlandırılır (Brillas and Casado 2002). Fenton reaksiyonu (Denklem 2.12) ile elde edilen veya çözeltiye ilave edilen Fe⁺³'ün, Denklem 2.41'de

gösterildiği gibi, bir elektrokimyasal kataliz süreci yaratarak, Fe^{+2} 'ye sürekli olarak indirgenebileceğini bildirmiştir.



Sistemin oksidasyon gücü, fotoelektron-Fenton işlemi olarak bilinen tekniklerin birleşiminden oluşan Wang vd (2008) tarafından gösterildiği gibi Fe^{+3} 'ü Fe^{+2} 'ye azaltılmasına yardımcı olmak için UV radyasyonun sisteme eklenmesiyle de artırılabilir. Denklemler 2.42 ve 2.43'te gösterildiği gibi, Fenton'un elektrokimyasal arıtımı, anodun solüsyona demir aktarma fonksiyonuna sahip olduğu ve katodun su indirgemesi için inert bir elektrot işlevi gördüğü demir elektrotları içeren bir elektrokimyasal hücre ile de kullanılabilir (Saltmiras and Lemley 2002). Katot tarafından transfer edilen Fe^{+2} , sisteme hidrojen peroksit ilavesiyle Fenton reaksiyonunda (Denklem 2.12) hareket eder.



Bu işlemin dezavantajlarından biri, katotta hidroksit iyonlarının oluşması nedeniyle, işlemin uygulandığı ortamın, Fenton reaksiyonu için uygun olmayan nötr pH'a yakın olmasıdır. Ayrıca, demir hidroksit çökmesinden dolayı çözültide katı partiküller oluşur (Saltmiras and Lemley 2002).

2.1.6. Islak hava oksidasyonu ve süperkritik su oksidasyonu

Islak hava oksidasyonu, organik kirleticiler içeren suyu arıtmak için ekolojik olarak güvenli bir teknolojidir (Zerva *et al.* 2003). Bu teknik, kirletici maddelerin yüksek basınç (10-220 bar) ve yüksek sıcaklık (150-370°C) koşullarında su içinde çözülmüş oksijeni okside ederek hidroksil radikallerinin oluşumuna yol açar (Rivas *et al.* 1998).

Islak hava oksidasyonu, reaksiyondaki homojen katalizörlerin (Cu^{+2} tuzları gibi) ve heterojen katalizörlerin (MnO_2 , CuO , Fe_2O_3 vb.) mevcudiyeti ile verimliliğini artırır ve katalitik ıslak hava oksidasyonu olarak bilinir.

2.2. Heterojen Fotokatalizörlere Giriş

Doğadaki canlı yaşamı üzerinde olumsuz sonuçlar doğuran önemli etkenlerin başında çevre kirliliği gelmektedir. Bilim dünyasının araştırma çabalarının merkezi haline gelen organik kirleticilerin daha az zararlı veya zararsız bileşiklere parçalanmasının temel sebebi canlı ve insan hayatındaki zararlı etkileri ortadan kaldırmaktır. Günümüzde yaşanan ekolojik problemlerin temelinde yatan sebep insan ihtiyaçlarından dolayı organik bileşiklerin ve ağır metallerin kontrolsüz bir şekilde doğaya salınmasıdır. Günümüzde sanayide kullanılan kirleticilerin geleneksel arıtma yöntemleriyle parçalanamamaları genellikle mümkün değildir ve biyolojik olarak giderimleri çok yavaştır. İleri oksidasyon prosesi yöntemlerinden en çok uygulanan fotokatalitik uygulamalar, yarı iletken malzemelerin UV ışığı altında toksit bileşikleri zararsız ürünlere parçalayan sistemlerdir (Chatterjee and Dasgupta 2005). Fotokatalitik sistemlerin sıklıkla kullanılmalarındaki en büyük nedenler, yarı iletkenlerin; toksik olmaması, maliyetinin düşük olması, bulunabilirliğinin ve yüzey alanının yüksek olması, farklı sentez yöntemleriyle çok küçük tane boyutlarında sentezlenebilmesi, modifiye edilmelerinin katkılama gibi yöntemlerle kolayca yapılabilmesi, çoklu elektron transferine uygun olmaları ve yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olmalarıdır (Legrini *et al.* 1993; Hoffmann *et al.* 1995; Lindner *et al.* 1997; Fujishima *et al.* 2000; Hariharan 2006).

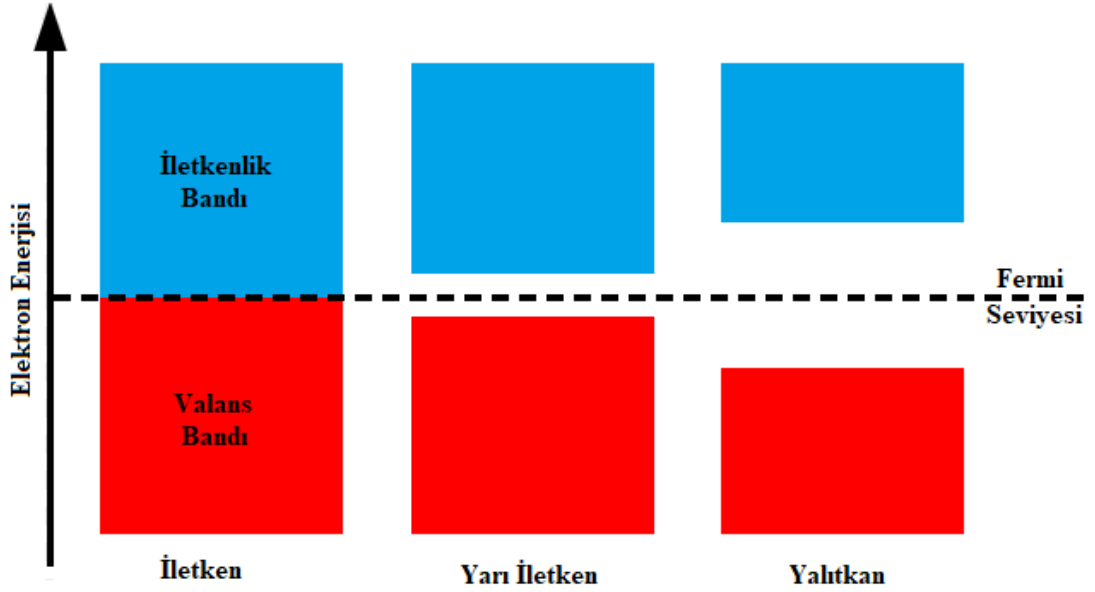
2.2.1. Fotokatalizör

Katalizör, bir reaksiyonda aktivasyon enerjisini azaltıp, tepkime hızını artırarak reaksiyonun kısa sürede dengeye gelmesini sağlayan ve tepkime sonunda değişime uğramayan maddelerdir. Katalizörler, reaksiyonun yeni ara radikaller oluşturarak gerçekleşmesi sağlar. Reaksiyonu ışık altında gerçekleştirebilen katalizörlere ise fotokatalizör adı verilmektedir.

Fotokatalizörler, UV ışığını maruziyetinde katalizör yüzeyinde kuvvetli oksitleyici elektron/boşluk çiftleri oluşturabilen yarı iletken malzemelere verilen isimdir. UV ışığı altında ışığı absorplar ve yüksek enerji seviyelerine ulaşır. Bu enerji yardımıyla kimyasal tepkimeyi başlatır. Absorpladığı foton enerjisi yardımıyla oluşan yüksek yükseltgeme gücü ile temas halinde olduğu zararlı organik kimyasal maddeler, mikrop, bakteri ve kötü kokuları karbondioksit ve su gibi zararsız bileşiklere ayrıştırarak temizleyebilir. Fotokatalitik reaksiyonlar genellikle su arıtımı, koku giderimi, ortamın uçucu organik bileşiklerden arıtımı, hava temizliği, çürümenin önlenmesi, tazeliğin korunması, bakteri ve mantarların öldürülmesinde antibakteriyel olarak kullanılma, leke barındırmama, malzemenin kendi kendini temizlemesi gibi farklı uygulamalarda kullanılabilmektedir (Fujishima *et al.* 2000).

2.2.2. Bant teorileri

Bant teorisine göre, tüm maddeler bant adı verilen farklı enerji seviyelerinden meydana gelmektedir. Maddelerin sınıflandırılması, bu bantlar arasındaki enerji seviyesi farkına göre yapılmaktadır. İletken olarak adlandırılan maddelerde valans bandı ile iletkenlik bandı birbirine çakışık durumda, yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır ve son olarak yalıtkanlarda bantlar arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Elektronların valans bandından iletkenlik bandına geçmesi dış bir etkenin (elektriksel, termal veya ışık gibi) madde üzerine enerji aktarmasıyla gerçekleşmektedir. Elektronun valans bandından iletkenlik bandına geçmesine neden olan etki ışık ise bu tür maddeler “fotokatalizör” olarak adlandırılır. Şekil 2.2’de iletken, yarı iletken ve yalıtkan maddelerin bant enerjileri gösterilmektedir.



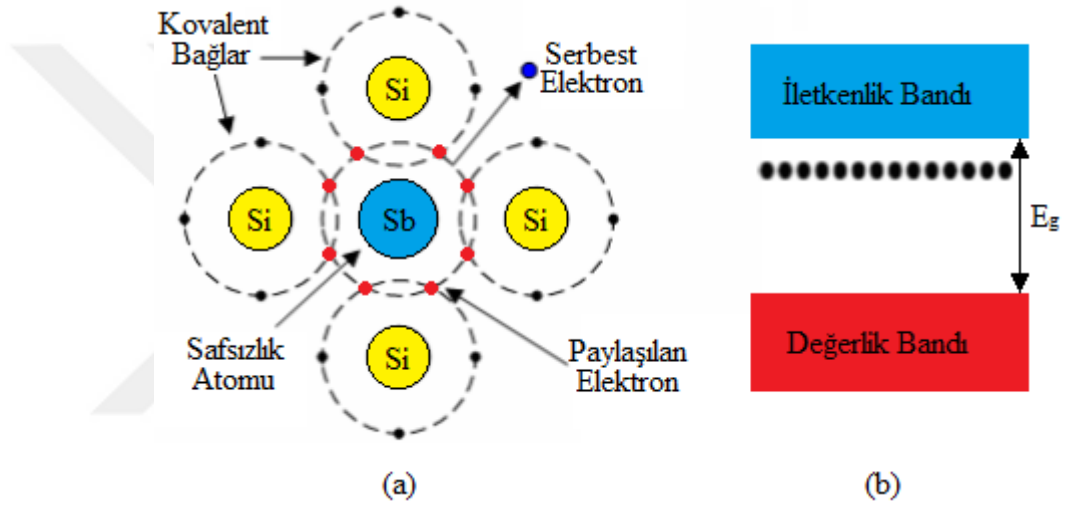
Şekil 2.2. İletken, yarı iletken ve yalıtkana ait bant enerji seviyeleri

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

2.2.2.a n-tipi yarı iletkenler

Periyodik cetvelin dört değerliğe sahip IVA grubu içerisinde yer alan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) gibi bir yarı iletken bir atomun elektronları diğer atomunkilerle kovalent bağ yapmaktadır. Bu yapıya VA grubu beş değerlikli (N, P, As, Sb, Bi) bir atom katkılanırdığında atomun dört elektronu kovalent bağ yapar, beşinci elektron zayıf bir bağla safsızlık atomuna bağlı kalır. Bağ yapamayan elektronlar iletkenlik bandının hemen altında bir enerji seviyesi oluşturur. Bu tip safsızlıklara verici (donor), oluşan enerji

seviyesine de verici (donor) seviyesi denir. Verici seviyedeki bu elektronlar az bir enerjiyle iletkenlik bandına geçer ve bu değerlik bandında katkısız yarı iletkenlerde olduğu gibi boşluklar oluşmaz. Buna ilaveten saf atomda değerlik bandından iletkenlik bandına elektron geçişleri de olabilir. Ancak iletkenlik bandındaki elektron sayısı değerlik bandındaki boşluklardan fazla olacağından iletkenlikte çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olmaktadır. Böyle yarı iletkenlere n-tipi yarı iletkenler denir. n-tipi yarı iletkenlerde fermi seviyesi verici seviyeye doğru yaklaşır (Şekil 2.3).

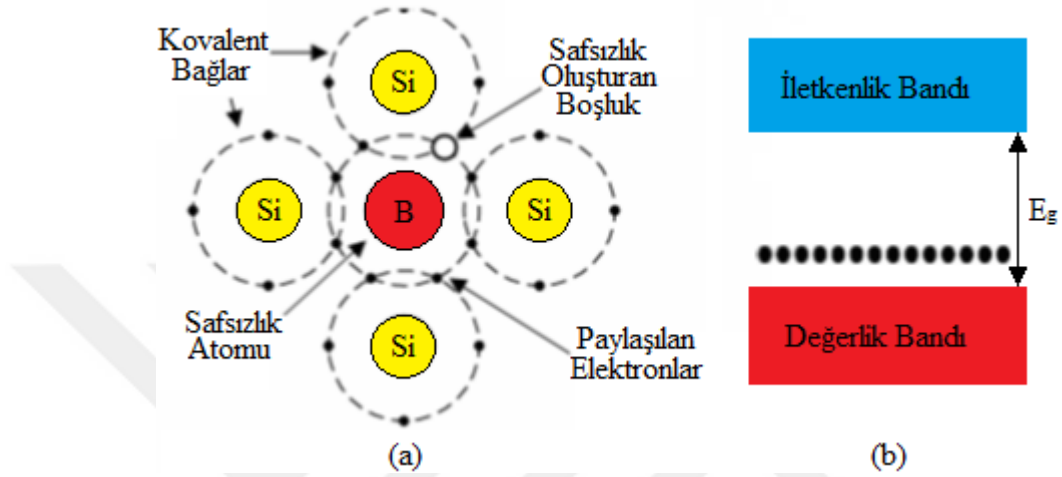


Şekil 2.3. Yarı iletkenlerin (a) n tipi kovalent bağ oluşumu b) n tipi için enerji seviyesi

2.2.2.b. p-tipi yarı iletkenler

Periyodik cetvelin dört değerliğe sahip IVA grubu içerisinde yer alan Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) gibi yarı iletkenler IIIA grubu elementlerinden biri (B, Al, Ga, In) ile katkılılandırıldığında kovalent bağ oluşumunda ana elementin bir elektronu bağ yapamayacaktır. Bu bağı tamamlayabilmek için kristal örgü de yapılmış bağdan bir elektron alır ve geride bir boşluk oluşur. Değerlik bantta bu şekilde boşluk oluşması karşılığında iletim bandına elektron çıkmaz. Bu boşluk safsızlık atomu içerisinde hareket eder ve iletkenliğe katkıda bulunur. Oluşan boşluklar valans bandına yakın bir enerji seviyesi oluşturur. Bu tip safsızlıklara alıcı (acceptor) ve bant aralığında meydana gelen yeni seviyeye de alıcı seviyesi denir. Boşluk sayısı elektron sayısından fazla olduğundan

burada çoğunluk taşıyıcıları boşluklar olmaktadır. Böyle yarı iletkenlere p-tipi yarı iletkenler denir. p-tipi yarı iletkenlerde fermi seviyesi alıcı seviyesine yakın bulunmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Yarı iletkenlerin (a) p tipi kovalent bağ oluşumu b) p tipi için enerji seviyesi

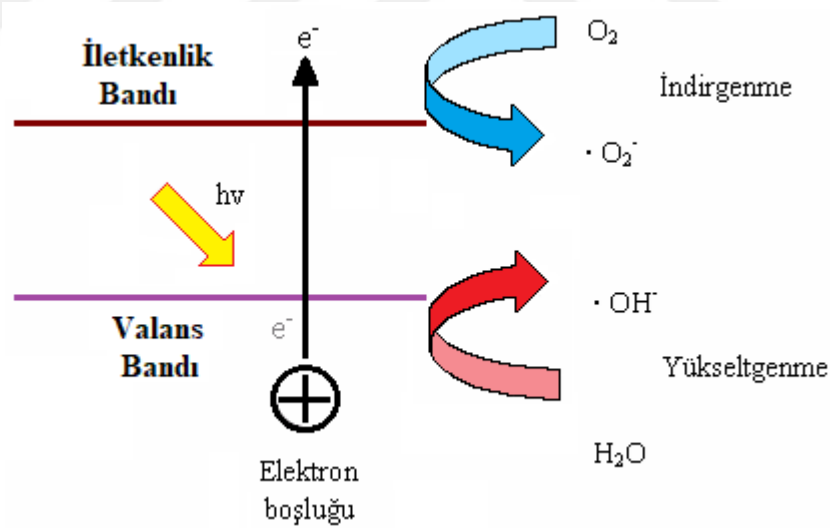
2.2.3. Fotokatalitik sistem

Fotokatalitik bir sistem içerisinde bir yarı iletken fotokatalizör ve çözeltiyi aydınlatarak fotokatalizörü aktif hale getirmek için kullanılan bir ışın kaynağı bulunur. Yarı iletkenler, dış bir etki ile enerji seviyesi değişebilen elektronların bulunduğu bir valans bandı (VB) ve uyarılan valans bandı elektronlarının sıçrama yaptığı bir iletkenlik bandından (İB) oluşur. Dış ortamdan çözeltiliye verilen ışığın $h\nu$ enerjisi yarı iletkenin bantları arasındaki enerji farkından (E_f 'den) büyük olduğu durumlarda yarı iletkenin elektronları, foton ($h\nu$) ile etkileşime girer ve valans bandından bir elektron ayrılarak iletkenlik bandına geçiş yapar. Böylece valans bandında bir pozitif boşluk h^+_{VB} bırakarak yarı iletken yüzeyinde redoks reaksiyonlarını başlatacak olan elektron/boşluk, e^-_{IB}/h^+_{VB} çiftleri oluşturur.

Oluşan boşluk yükseltgenme reaksiyonlarını, uyarılan elektron ise indirgenme reaksiyonlarını gerçekleştirmektedir. Ancak bazen fotokatalizörlerde isteyen bir durum olan e^-_{IB} ve h^+_{VB} birleşmesi (rekombinasyon) meydana gelerek yarı iletkenin herhangi bir reaksiyon gerçekleştirmeden tekrar temel hale geçmesine neden olabilir ve katalizör

aktivitesini düşürebilir. Uyarılarak iletkenlik bandına geçen elektronun bu enerji seviyesindeki kalma süresi iletkenlik bandındaki indirgenme reaksiyonlarını etkilediği gibi valans bandındaki yükseltgenme reaksiyonlarını da etkiler. Fotokatalitik reaksiyonların maksimum etkinliği hakkında bilgi elektronun valans bandına tekrar dönme hızınının, elektron–boşluk çiftinin oluşma hızına oranı bulunarak elde edilmektedir.

Uyarılmış olan elektronun iletkenlik bandına geçen elektronun Valans bandında oluşturmuş olduğu h^{+VB} 'ler, son derece yükseltgen özelliğe sahip olduğundan dolayı çözelti ortamında bulunan hidroksil gruplarını yükseltgeyerek daha fazla yükseltgeyici özelliği olan hidroksil radikallerini oluşturur. İletkenlik bandında oluşan e^{-CB} 'ler ise çözelti ortamındaki O_2 ile reaksiyona girerek O_2^{-} 'leri (süper oksit anyonları) oluştururlar (Konstantinou and Albanis 2004; Yang *et al.* 2007). Şekil 2.5 çözelti ortamındaki yarı iletken yüzeyinde meydana gelen çevrimi özetlemektedir.



Şekil 2.5. Bir fotokatalizör yüzeyinde hidroksil ve süperoksit radikallerinin oluşumu

2.3. Nanopartiküller

Nanomalzemeler, tanım olarak, nanometre ölçeğinde (~100 nm) bir veya daha fazla boyuta sahiptir ve nano ölçekte olmayan aynı malzemelerden farklı ve yeni özellikler göstermektedir. Nanopartiküllerin sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları, genel

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

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

Başlangıçta araştırmacılar tekli nanopartiküller üzerinde çalıştılar, çünkü bu tür parçacıklar dökme malzemelere göre çok daha iyi özelliklere sahiptir. 1980'lerin sonunda, araştırmacılar heterojen, kompozit veya sandviç koloidal yarı iletken parçacıkların, tek tek parçacıklardan daha iyi verimliliğe sahip olduklarını bulmuşlardır (Spanhel *et al.* 1987; Henglein 1989). Daha yakın zamanlarda, 1990'ların başlarında, araştırmacılar, bu tür yarı iletken malzemelerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla, eş merkezli çok katmanlı yarı iletken nanopartiküllerini sentezlemişlerdir. Daha sonra sentezlenen eş merkezli çok katmanlı yapılar için “Çekirdek-Kabuk (Core-Shell)” terminolojisinin kullanılması kabul görmüştür (Hoener *et al.* 1992; Honma *et al.* 1993; Zhou *et al.* 1994). Son yıllarda, modern teknolojinin taleplerine bağlı olarak daha gelişmiş malzemelere yönelik muazzam talep nedeniyle araştırma faaliyetlerinde kademeli bir artış olmuştur.

Aynı zamanda, karakterizasyon tekniklerinin ilerlemesi de, bu farklı çekirdek-kabuk nanoyapılarının oluşturulmasına büyük ölçüde yardımcı olmuştur.

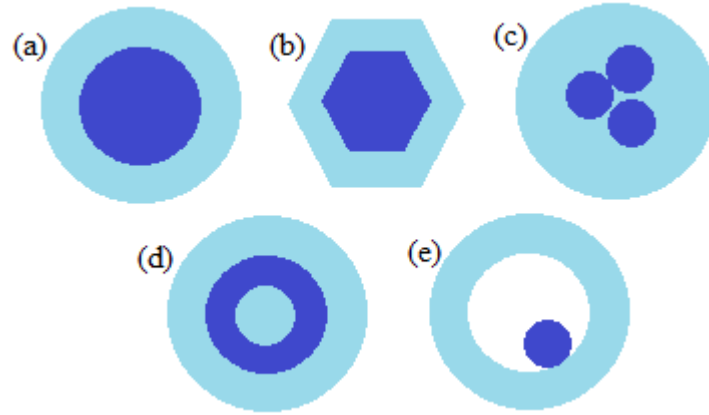
2.3.1. Farklı şekillere sahip nanopartiküller

Yeni sentez tekniklerindeki ilerlemeler sadece simetrik (küresel) şekilli nano parçacıkların sentezlenmesini değil, aynı zamanda küp (Ahmed *et al.* 2009), prizma (Hu *et al.* 2005), altıgen (Ren *et al.* 2008), sekizgen (Schmidt *et al.* 2009), disk (Qu *et al.* 2008), tel (Cao and Liu 2008), çubuk (Bok *et al.* 2008), tüp (Shelimov and Moskovits 2000) vb. gibi çeşitli şekilleri sentezlemeyi mümkün kılmaktadır.

Farklı şekilli nanopartiküller ile ilgili çalışmalar son zamanlarda dikkat çekmektedir. Basit küresel olmayan nanopartiküller için olduğu gibi, farklı şekillendirilmiş çekirdek-kabuk nanoparçacıklar da son zamanlarda bazı makalelerde bildirildiği gibi oldukça ulaşılabilir (Han *et al.* 2008; Libor and Zhang 2009; Min *et al.* 2010). Nanopartiküllerin özellikleri sadece boyuta bağlı değildir, aynı zamanda şeklide büyük önem taşımaktadır. Örneğin, manyetik doyumluk ve kalıcı mıknatıslanma gibi manyetik nanokristallerin belirli özelliklerinin hepsi parçacık boyutuna bağlıdır, ancak nanokristallerin manyetik özelliğini kaybetmeye karşı direnci tamamen yüzey anizotropi etkileri nedeniyle partikül şekline bağlıdır (Chen *et al.* 2005). Farklı şekilli manyetik nanokristaller, sadece manyetizmanın değil, aynı zamanda yüksek yoğunluklu bilgi deposu gibi alandaki teknolojik uygulamaların temel anlayışına yardımcı olmada muazzam bir potansiyele sahiptir (Song and Zhang 2004). Katalitik aktivite ve seçicilik (Zheng *et al.* 2006), elektrik (Lieber 1998) ve optik özellikleri (Stuart *et al.* 2005) ve erime noktası (Gupta *et al.* 2008) gibi diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri de tamamen şekil bağımlıdır. Ayrıca, yüzey güçlendirilmiş Raman saçılma (SERS) ve altın veya gümüş parçacıkların plazmon rezonans özellikleri gibi diğer özellikler de parçacık morfolojisine bağlıdır.

2.3.2. Çekirdek-kabuk (core-shell) nanoparçacıklarının sınıfları

Nanopartiküller tek veya çoklu materyallere göre basit, çekirdek/kabuk veya kompozit nanopartiküller halinde kategorize edilebilir. Genel olarak, basit nanopartiküller tek bir malzemeden yapılıdır; adından da anlaşılacağı gibi, kompozit ve çekirdek-kabuk parçacıkları iki veya daha fazla maddeden oluşmaktadır. Çekirdek-kabuk tipi nanoparçacıklar, bir çekirdek (iç malzeme) ve bir kabuk (dış katman malzemesi) ihtiva edecek şekilde genel olarak tanımlanabilir. Bunlar, inorganik-inorganik, inorganik-organik, organik-inorganik ve organik-organik materyaller dahil olmak üzere yakın etkileşim içinde geniş bir yelpazede farklı kombinasyonlardan oluşabilir. Çekirdek-kabuk nanopartikülünün kabuk malzemesi seçimi genellikle uygulamaya ve kullanıma büyük ölçüde bağlıdır. Şekil 2.6'da farklı sınıf çekirdek-kabuk nanopartikülleri şematik olarak gösterilmiştir. Aynı merkezli küresel çekirdek-kabuk nanopartikülleri, basit bir küresel çekirdek parçacığının tamamen farklı bir malzemeden bir kabuk ile kaplandığı en yaygın olanlardır (Şekil 2.6a). Farklı şekilli çekirdek-kabuk nanoparçacıkları da farklı yeni özelliklerinden dolayı büyük araştırmalara neden olmuştur. Şekil 2.6b'de gösterildiği gibi, çekirdek küresel olmadığından farklı şekilli çekirdek-kabuk nanopartikülleri oluşur. Çoklu çekirdek, çekirdek-kabuk parçacıkları, Şekil 2.6c'de gösterildiği gibi, tek bir kabuk malzemesi, birçok küçük çekirdek partikülü üzerine kaplandığında oluşur. Dielektrik nüve ve metal kabuk malzemenin birbiri üzerine alternatif kaplamalarının (A/B/A tipi) orta merkezli nano yapıları Şekil 2.6d'de gösterilmiştir. Burada nano ölçekli dielektrik boşluk tabakaları orta merkezli metalik katmanları ayırır. Bu tip parçacıklar çok katmanlı metal-dielektrik nanoyapılar veya nanomatruşka olarak da bilinir ve esas olarak plasmonik özellikleri için önemlidir (Bardhan *et al.* 2010). Şekil 2.6e'de görülen çekirdek materyalin iki tabakalı bir kaplamasından sonra bir üniform içi boş kabuk parçacığı içinde hareketli bir çekirdek parçacığının sentezlenmesi ve sadece uygun bir teknik kullanılarak birinci katmanın çıkarılması da mümkündür.



Şekil 2.6. Farklı çekirdek-kabuk nanopartiküller: (a) küresel çekirdek-kabuk nanopartiküller; (b) altıgen çekirdek-kabuk nanopartiküller; (c) tek kabuklu malzeme ile kaplanmış çok sayıda küçük çekirdek malzeme; (d) nanomatruşka malzemesi; (e) içi boş kabuk malzemesi içinde hareketli çekirdek.

2.3.3. Çekirdek-kabuk (core-shell) nanopartikülü sentez metotları

Nanomateryal sentez için yöntemler “yukarıdan aşağıya” ve “aşağıdan yukarıya” olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir. “Yukarıdan aşağıya” yaklaşımı, genellikle malzemelerin istenen şekil ve düzende oluşturulması, öğütülmesi ve şekillendirilmesi için harici olarak kontrol edilen aletlerin kullanıldığı geleneksel atölye veya mikro imalat yöntemlerini kullanır. Yaygın olarak litografik teknikler (UV, elektron veya iyon ışını, tarama probu) (Subramanian *et al.* 1998), lazer ışını işleme (Hong *et al.* 1997) ve mekanik teknikler (örneğin, işleme, taşlama ve parlatma) (Salari *et al.* 2009) kullanılmaktadır. Diğer taraftan, “aşağıdan yukarıya” yaklaşımlar, moleküllerin kimyasal özelliklerinden yararlanarak, bazı yararlı yapıların kendi kendini bir araya getirmelerine neden olurlar. En yaygın “aşağıdan yukarıya” sentez yaklaşımları kimyasal sentez, kimyasal buhar biriktirme, lazerle indüklenen oluşum (yani lazerle dokunma), kendi kendine oluşum, kolloidal agregasyon, film biriktirme ve film büyümedir (Wang *et al.* 2009). Bu sentez yöntemlerinden ne yukarıdan aşağıya ne de aşağıdan yukarıya sentez yaklaşımı daha üstündür. Çünkü her ikisinin de avantajı ve dezavantajı vardır. Ancak, aşağıdan yukarıya doğru yaklaşımı çok daha küçük boyutlu parçacıklar üretebilir ve gelecekte daha uygun maliyetli olma potansiyeline sahiptir. Çünkü süreç üzerinde tam kontrol ve yukarıdan aşağıya doğru yaklaşımla karşılaştırıldığında minimum enerji kaybı sağlar.

Çekirdek-kabuk nanoparçacıklarının sentezinin söz konusu olduğu durumlarda, parçacık oluşumu sırasında kabuk malzemelerinin muntazam bir kaplamasının elde edilmesi için yüksek kontrol gerekli olduğundan, aşağıdan yukarıya yaklaşımın daha uygun olduğu kanıtlanmıştır. İki yaklaşımın bir kombinasyonu da kullanılabilir, örneğin, yukarıdan aşağıya doğru bir yaklaşımla sentezlenen çekirdek parçacıklar, daha sonra düzgün ve kabuk kalınlığını korumak için aşağıdan yukarıya bir yaklaşımla kaplanır. Genel boyutu ve kabuk kalınlığını tam olarak kontrol etmek için, bir mikroemülsiyon kullanılarak bir bulk ortamın kullanılması yerine, su damlacıklarının bir şablon ya da nano-reaktör olarak hareket etmesi tercih edilir.

2.3.4. Çekirdek-kabuk (core-shell) nanoparçacıklarının önemi

Çekirdek-kabuk nanoparçacıkları giderek daha fazla dikkat çekmektedir, çünkü bu nanopartiküller malzeme kimyası ile elektronik, biyomedikal, farmasötik, optik ve kataliz gibi diğer alanlar arasındaki sınırdaki ortaya çıkmıştır. Çekirdek-kabuk nanoparçacıkları, modifiye edilmiş özelliklere sahip son derece işlevsel malzemelerdir. Bazen çekirdek veya kabuk malzemelerinden kaynaklanan özellikler oldukça farklı olabilir. Özellikleri, oluşturan malzemeleri veya çekirdek-kabuk oranını değiştirerek değiştirilebilir (Oldenburg *et al.* 1998). Kabuk malzeme kaplamasından dolayı, çekirdek parçacıkların reaktivite azalması veya termal kararlılık gibi özellikleri değiştirilebilir, böylece çekirdek parçacıklarının genel parçacık stabilitesi ve dağılılabirliği artar. Sonuç olarak, parçacıklar birlikte kullanılan farklı malzemelerin ayırt edici özelliklerini gösterir. Bu, özellikle farklı uygulama gereksinimlerini karşılamak için yüzey fonksiyonlarını manipüle etme becerisi için son derece önemlidir (Caruso 2001). Çekirdek parçacık üzerindeki kaplamanın amacı, yüzey modifikasyonu, işlevsellik, stabilite ve dispersiyonun artırılması, çekirdeğin kontrollü salımı, değerli malzemelerin tüketiminde azalma gibi pek çok özelliği rahatlıkla kullanılabilmesidir. Farklı araştırmacılardan alınan bireysel sonuçlar ayrıca çekirdek-kabuk nanopartiküllerinin biyomedikal (Balakrishnan *et al.* 2009) ve eczacılık uygulamaları (Caruso 2001), kataliz (Phadtare *et al.* 2003), elektronik (Kortan *et al.* 1990), arttırıcı foto ışımaya (Mews *et al.* 1994), fotonik kristaller (Scodeller *et al.* 2008) oluşturma gibi farklı uygulamalarda yaygın olarak kullanıldığını göstermektedir.

Özellikle biyomedikal alanda, bu parçacıkların çoğunluğu biyo-görüntüleme (Babes *et al.* 1999), kontrollü ilaç salımı (Dresco *et al.* 1999), hedefli ilaç taşıma (Yan *et al.* 2009), hücre etiketleme (Michalet *et al.* 2005) ve doku mühendisliği uygulamalarında (Salata 2004) kullanılmaktadır.

Geliştirilmiş malzeme özelliklerine ek olarak, çekirdek-kabuk malzemeleri ekonomik açıdanda önemlidir. Kıymetli malzemenin tüketimini azaltmak için, aynı büyüklükteki saf malzemeyle karşılaştırıldığında, pahalı olmayan bir malzeme üzerine kıymetli bir malzeme kaplanabilir. Çekirdek-kabuk nanoparçacıkları, aynı zamanda, çekirdeğin çözülmesinden veya kalsinasyondan arındırılmasından sonra içi boş partiküllerin hazırlanması için bir şablon olarak kullanılır. Nano ve mikro boyutlu içiboş parçacıklar mikro damarlar, katalitik destekler (Sakanishi *et al.* 1996), adsorban (Zhao *et al.* 1998), hafif yapısal malzeme (SUGAMA and LIPFORD 1997) ve termal ve elektrik izolatörleri gibi farklı amaçlar için kullanılmaktadır.

2.4. Çekirdek-Kabuk (Core-Shell) Nanopartiküllerinin Sınıflandırılması

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

2.4.1. İnorganik çekirdek-inorganik kabuk nanopartikülleri

İnorganik çekirdek-inorganik kabuk nanopartikülleri, çekirdek-kabuk nanopartiküllerinin en önemli sınıfıdır. Bu tip parçacıklar yarı iletken verimliliğinin geliştirilmesi, bilgi depolama, optoelektronik, kataliz, kuantum noktaları, optik biyo-görüntüleme, biyolojik

etiketleme gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, farklı inorganik-inorganik nanopartikül türlerinin, genel olarak hem çekirdeklerin hem de kabukların metal, metal oksit, diğer inorganik bileşikler veya silikadan meydana geldiği görülebilir. Kabuk malzemesinin doğasına bağlı olarak, çekirdek-kabuk parçacıkları silika içerenler ve başka herhangi bir inorganik malzemedan oluşanlar olarak iki kategoriye ayrılabilir.

2.4.2. İnorganik çekirdek-organik kabuk nanopartikülleri

İnorganik çekirdek-organik kabuk nanoparçacıkları, metalden, metalik bir bileşikten, metal oksitten veya bir polimer kabuklu veya diğer yüksek yoğunluklu organik malzemedan yapılmış bir kabuktan yapılmış bir silika çekirdekten yapılır. İnorganik malzeme üzerindeki organik kaplamanın birçok avantajı vardır. Metal çekirdeğin yüzey atomları normal bir ortamda metal okside oksitlenebildiği zaman metal çekirdeğin oksidasyon stabilitesini artırır (Salavati-Niasari *et al.* 2008). Ek olarak, biyolojik uygulama için geliştirilmiş biyoyuymuluk sergilerler (Li *et al.* 2005). Polimer kaplı inorganik malzemeler, katalizden katkı maddelerine, pigmentlere, boyalara, kozmetik ürünlere ve mürekkeplere kadar oluşan geniş bir uygulama alanına sahiptir (Sommertune *et al.* 2015). Birçok uygulamada, parçacıklar, bunları süspansiyon ortamında stabilize etmek için kaplanır ve bu tür bir kolloidal süspansiyonun stabilitesi esas olarak parçacıklar arasındaki çekici ve itici kuvvetlere bağlıdır. Dört farklı güç türü vardır: (i) van der waals kuvvetleri, (ii) kısa menzilli izotropik konumlar, (iii) elektrostatik itme ve (iv) sterik itme.

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

parçacıklarının malzeme özelliklerine bağlı olarak, (i) manyetik-organik ve (ii) manyetik olmayan organik çekirdek-kabuk nanopartikülleri iki farklı gruba ayrılabilir.

2.4.3. Organik çekirdek-inorganik kabuk nanopartikülleri

Organik çekirdek-inorganik kabuk nanopartikülleri yapısal olarak yukarıda açıklanan önceki türlerin tersidir. Bu çekirdek-kabuk nanopartikül sınıfının çekirdeği polistiren (Yang *et al.* 2008), poli(etilen oksit) (Sung and Lee 2004), poliüretan (Chen *et al.* 2006), poli(vinil benzil klorür) (Zhenping *et al.* 2008), poli(vinil piroldon) (Wang *et al.* 2006), ve dekstroz (Mallikarjuna and Rajender 2006) gibi bir polimerden yapılmıştır. Kabuk, metaller, (Zhenping *et al.* 2008), metal oksitler (Caruso *et al.* 1998; Song *et al.* 2009), metal kalgojenitler (Song *et al.* 2010) veya silika (Zhang *et al.* 2004) gibi farklı malzemelerden de yapılabilir. Bu tip parçacıklar, genel olarak, hem inorganik hem de organik materyallerin ikili özelliklerine sahiptir (Zhang *et al.* 2004). İnorganik malzeme, özellikle organik bir materyal üzerindeki metal oksit kaplama, genel malzemenin artan mukavemeti (Mahdavian *et al.* 2009), oksidasyona karşı direnç, termal ve koloidal stabilite (Feng *et al.* 2009) ve aşınma direnci (Shu-Xue *et al.* 2003) gibi çeşitli açılardan faydalıdır. Aynı zamanda, bu parçacıklar aynı zamanda mükemmel optik özellikler, esneklik ve sertlik gibi polimerik özellikler gösterir ve ayrıca inorganik parçacıkların kırılgenliğini geliştirebilirler (Mahdavian *et al.* 2007). Son zamanlarda, bu tür nanoparçacıklar, boyalar, manyetik sıvılar, kataliz, mikroelektronik ve biyoteknoloji dâhil olmak üzere farklı malzeme bilimi alanlarındaki geniş uygulamaları nedeniyle büyük bir araştırma alanının olduğunu göstermiştir. Polimer malzemeler üzerine kaplanan altın ve gümüş gibi soy metaller, proteinin immobilizasyon özelliklerini artırır; sonuç olarak bu parçacıklar farklı biyoteknoloji, bağışıklık sensörü ve biyomedikal uygulama alanlarında kullanılabilir (Wu *et al.* 2010).

2.4.4. Organik çekirdek-organik kabuk nanopartiküller

Bu kategoride, hem çekirdek hem de kabuk parçacıkları bir polimerden veya başka bir organik materyalden yapılır. Farklı ısıya duyarlı çekirdek-kabuk polimer nanopartikülleri

için farklı sentez yolları gözden geçirilmiştir (Ballauff and Lu 2007). Bu parçacık sınıfları “akıllı parçacıklar” olarak bilinmektedir ve ilaç dağıtımı (Soppimath *et al.* 2005), biyosensör (Hu *et al.* 1998), kimyasal ayırma, biyomateryal (Sahiner *et al.* 2006) ve katalizör (Lu *et al.* 2006) gibi farklı alanlarda geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bir polimer kaplamanın bir başka polimer üzerinde bulunmasının avantajları, sertlik veya cam geçiş sıcaklığı gibi malzemenin fiziksel özelliklerinin modifiye edilmesidir (Wu *et al.* 2004; Jang and Oh 2005). Polimer çekirdek-polimer kabuk tipi nanopartikülleri için amaçlanan uygulamaya bağlı olarak, cam geçiş sıcaklıkları (T_g) esas alınarak seçilirler. Cam geçiş sıcaklığı polimerin önemli bir özelliğidir çünkü bu sıcaklık polimerlerinin altında “camsı hal” denen durum söz konusudur. Malzemenin sıcaklığı cam geçiş sıcaklığını geçtiğinde, polimerlerin mekanik özellikleri bir camdan (kırılgan) bir lastik (elastik) malzemeye değişir. Örneğin, lateks bazlı boyaları modifiye etmek için farklı bir cam geçiş sıcaklığına sahip bir polimer üzerinde bir polimer kaplama kullanılır (Eliseeva 1985). Yüksek bir cam geçiş sıcaklığına sahip çekirdek malzemesi, mekanik stabiliteyi geliştirmenin etkisine sahipken, düşük bir cam geçiş sıcaklığına sahip kabuk malzemesi, film oluşturma yeteneğini geliştirir. Polimer çekirdek-polimer kabuk partikülleri aynı zamanda, biyolojik olarak iyi parçalanabilen ve ilaç kapsülleme özelliklerinden dolayı in vivo sistemlerde kontrollü ilaç salma uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır.

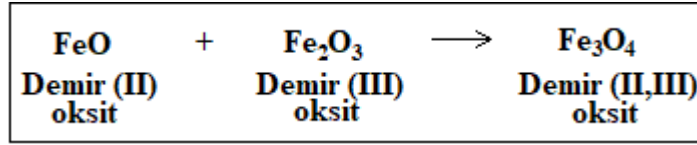
Polimer ile inorganik maddelerin bir harmanının da, polimer çekirdek-polimer kabuk nano parçacıklarındaki iki polimer arasındaki yapışmayı arttırdığı bulunmuş; sonuç olarak, mekanik özelliklerin geliştiği ortaya konmuştur. Örneğin, PMMA çekirdek-PVC kabuk partikülleri için PMMA çekirdeğinin sentezi sırasında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

2.5. Çekirdek-Çok Kabuklu Nanopartiküller

Çekirdek-çok kabuklu nanopartiküller arasında, bimetaller çok önemlidir. Çok kabuklu bimetalik nanopartiküller için son şeklinin, çekirdek metali seçimine bağlı olduğu birçok araştırma tarafından gösterilmiştir (Rodriguez-Gonzalez *et al.* 2005). Au-Ag bimetalik çok kabuklu nanopartiküller için, Ag'deki Au'nin birikmesi, yarı küresel bir geometri oluşturur. Bununla birlikte, Au'nun Ag üzerindeki birikimi, keskin köşelere sahip çok köşeli parçacıkların oluşumuna yol açar. Metal ve dielektrik malzemenin alternatif çok katmanlı çekirdek-kabuk parçacıklarının optik plazmonik rezonansı incelenmiştir (Radloff and Halas 2004). Bu tip bir parçacık için, iç ve dış metal tabakaların plazmon etkileşimi nedeniyle farklı enerjilerin simetrik ve antisimetrik plasmon rezonanslarını oluşturmak için enerji seviyesi metal plasmon bantlarının bir melezlenmesi olacaktır.

2.6. Demir (II, III) Oksitin Özellikleri

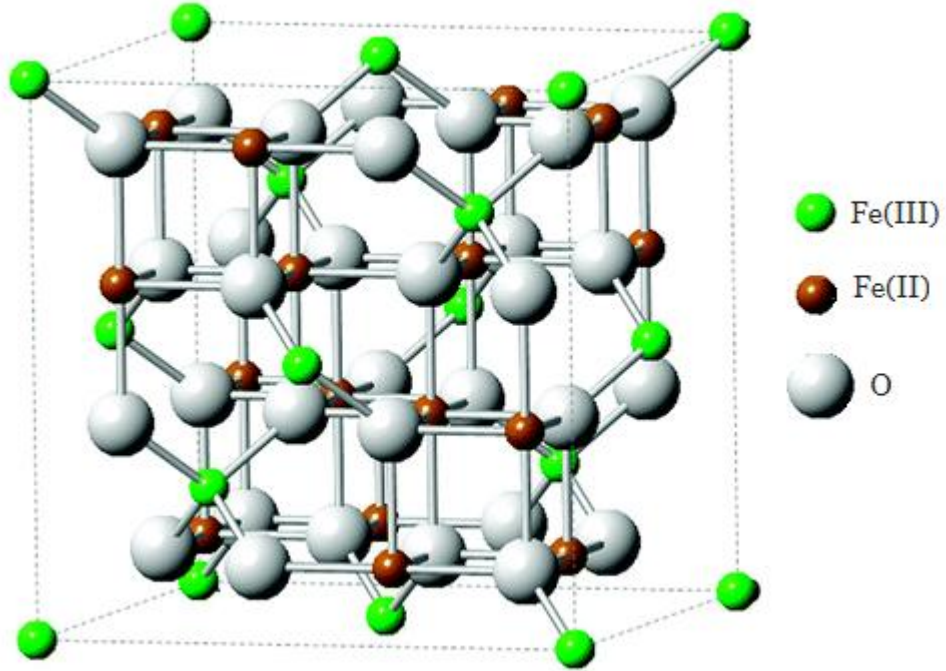
Mıknatısların navigasyon cihazları olarak kullanılması 8. yüzyıla kadar Çin'e uzanmaktadır; Ancak, yüktaşları lakaplı doğal mıknatıslar, 200 M.Ö'den beri falcılık cihazları olarak kullanılmıştır (Mills 2004). Manyetotaktik bakteriler olarak bilinen doğal organizmalar, eski zamanlardan beri nano ölçekli (30-100 nm) manyetik partiküller kullanarak, jeomanyetik alanları uygun habitatlara doğru yönlendirmek ve göç etmek için kullanılmıştır (Blakemore 1982). Çinli denizciler ve magnetotaktik organizmalar tarafından kullanılan manyetik parçacıklar kimyasal olarak Fe_3O_4 veya manyetitten oluşur; "Manyetit", büyük manyetit depozitlerinin bulunduğu Küçük Asya bölgesindeki Magnesia bölgesinden türemiştir. Hem indirgenmiş demir hem de oksitlenmiş demir türleri içeren manyetit çoğu zaman demir (II, III) oksit olarak tanımlanır. Basitleştirilmiş sentez reaksiyonu Şekil 2.7'de verilmiştir. Bu doğal olarak oluşan manyetik bileşik, çeşitli uygulamalar için birçok ilginç özellik ve potansiyel içermektedir.



Şekil 2.7. Demir (II, III) oksit (manyetit) sentezi reaksiyonu

2.6.1. Yapısal özellikleri

Manyetitin kristal yapısı, değişen oktahedral ve tetrahedral-oktahedra katmanları ile ters bir spinel paterni izler (Hill *et al.* 1979). Şekil 2.8'den, demir (II) türlerin daha büyük demirli kristal alan stabilizasyon enerjisi nedeniyle oktahedral kafes alanlarının yarısını işgal ettiği gözlemlenmiştir; diğer taraftan, demir (III) türler diğer oktahedral kafes bölgelerini ve tüm tetrahedral kafes bölgelerini işgal eder. Bu üstünlük, köşeli parantezlerin tetrahedral bölgeleri temsil ettiği köşeli ayraçların oktahedral bölgeleri temsil ettiği $Y[XY]O_4$ kimyasal formülünün uygulanmasına izin verir; Sonuç olarak, X ve Y sırasıyla demir (II) ve demir (III) içerir. Ayrıca, manyetit birim hücreler, kristal kafes parametresi, $a=0,8396$ nm ile merkeze giren kübik desene yapışır. Ayrıca, Şekil 2.8, her bir manyetit birim hücresinde sekiz formül biriminin (z parametresi) varlığını göstermektedir.



Şekil 2.8. Manyetitin yapısı ve birim hücresi

2.6.2. Fiziksel özellikler

Doğal ve sentezlenmiş manyetit mikro ölçekli kristaller, Şekil 2.9'da gösterildiği gibi metalik parlaklık ve opak siyah renk sergilemektedir. Manyetitin yoğunluğu $5,18 \text{ g/cm}^3$ olup, kırmızımsı kahverengi hematitten ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $5,26 \text{ g / cm}^3$) az daha hafif ve hafifçe sarımsı-turuncu ferrihidritten ($\alpha\text{-FeOOH}$; $4,26 \text{ g / cm}^3$) daha ağırdır; saf demir ($\alpha\text{-Fe}$) $7,87 \text{ g/cm}^3$ 'lük yoğunluğa sahiptir. Ortam sıcaklıklarında, manyetit parçacıkları, cam ile aynı olan, 5,5'lik bir sertlik sergilemektedir.



Şekil 2.9. Makro boyutta manyetit örneği

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

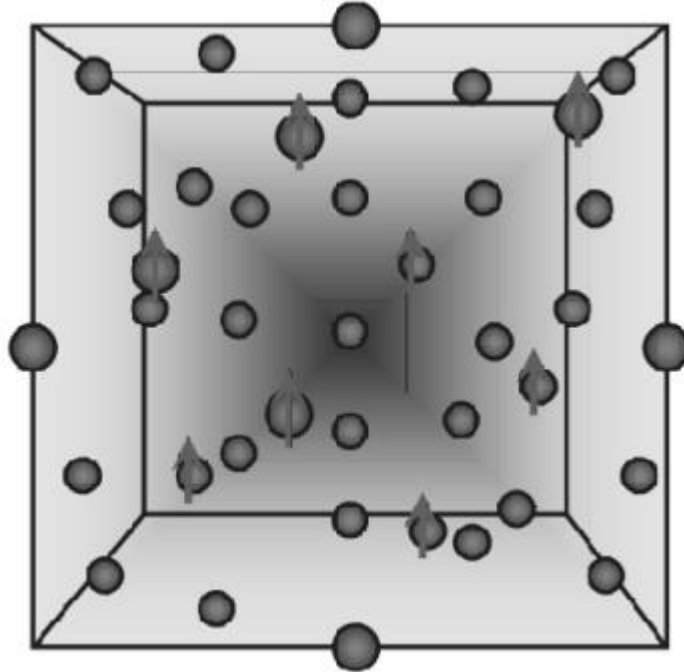
2.6.3. Termal ve elektriksel özellikler

Manyetit erime ve kaynama noktaları sırasıyla 1590 ve 2623°C 'dir. Füzyon, ayrışma ve buharlaşma ısıları sırasıyla $138,16$, $605,0$ ve $298,0 \text{ kJ/mol}$ (2623°C 'de)'dür. Daha önce de belirtildiği gibi manyetit yapısındaki oktahedral alanlar, demir ve demir türlerini içerir. Bu demir türleri ile koordine edilen elektronlar termal olarak delokalize edilir ve yüksek iletkenlik değişmez sabitlerine neden olan manyetit yapısı içinde sırasıyla -28 ile 3 J.K arasında, tetrahedral/oktahedral alanlar ve oktahedral/oktahedral alanlar arasında göç eder. Magnetit'in Verwey geçiş sıcaklığı (VGS) (118 K), oktahedral sitelerinde düzenli bir demir (II) ve demir (III) iyonları düzenlemesi sergiler ve sıcaklıklar VGS'nin altına

düştüğünde elektron delokalizasyonunu engeller. Ayrıca, elektron delokalizasyon etkileri nedeniyle manyetit oktahedral bölgelerinde metal eksik olabilir; Böyle bir eksiklik n ve p tipi manyetit yarı iletkenlere izin verir. Ortaya çıkan iletkenlikler $102-103 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ arasındadır.

2.6.4. Manyetik özellikler

Manyetitin Curie sıcaklığı 850 K'da gözlenmiştir. Curie sıcaklığının altında, demir (III) türlerin işgal ettiği tetrahedral bölgelerdeki manyetik momentler ferromanyetik olarak sıralanırken, demir (II) ve demir (III) türleri tarafından kaplanan oktahedral bölgelerdeki manyetik momentler antiferromanyetik ve birbirini nötrler; bu tür kombine davranışlar ferrimanyetik olarak adlandırılır. Bu nedenle, oda sıcaklığında, manyetit ferrimanyetikdir. Şekil 2.10, tetrahedral bölgelerin ferro-manyetik davranışını gösterir ve oktahedral alanların antiferro-manyetik davranışından bahseder.

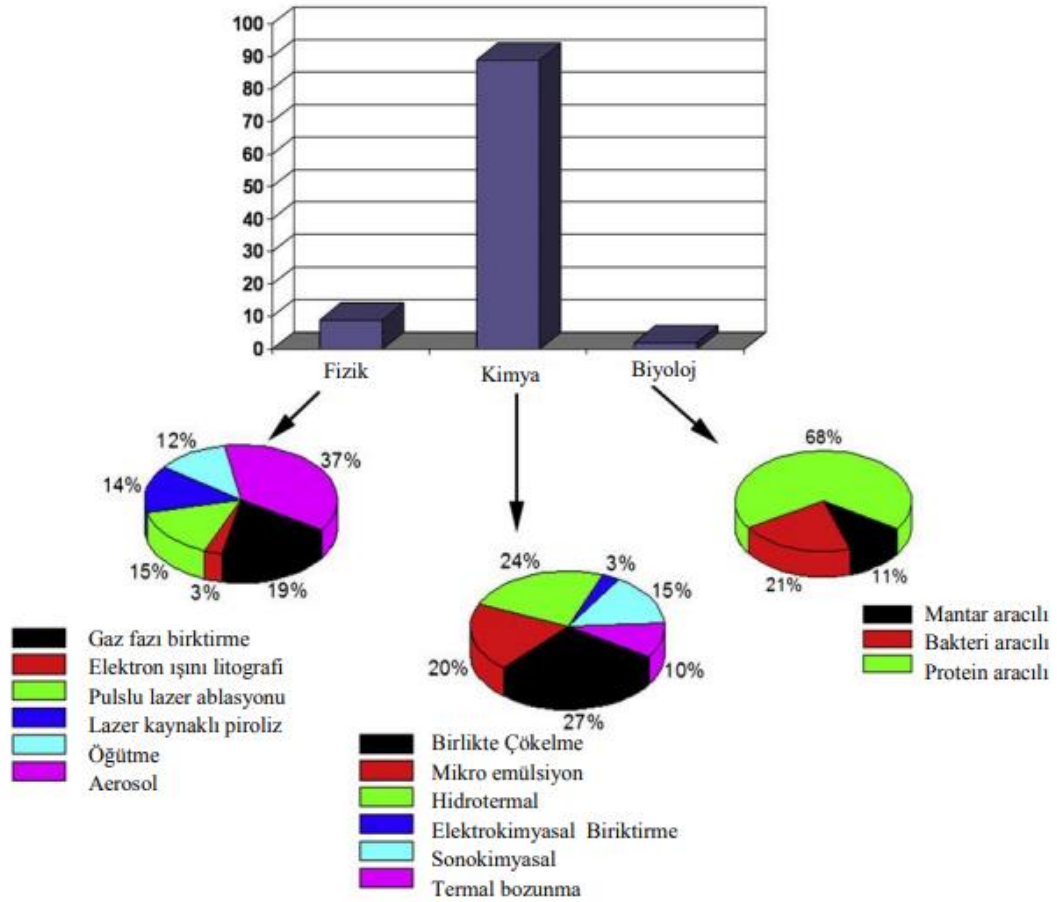


Şekil 2.10. Manyetitin ferrimanyetik davranışı

2.6.5. Demir oksit nanopartiküllerin sentez yöntemleri

Çok sayıda sentez yöntemine sahip olan demir oksit nanopartikülleri fizik, kimya ve biyoloji gibi alanlar başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Şekil 2.11’de bu nanopartiküllerin hangi alanlarda, hangi yöntemlerin üretildiği ve kullanılma oranı verilmiştir.

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



Şekil 2.11. Fe₃O₄'ün sentezi üzerine yayınlanan çalışmaların karşılaştırılması

2.6.5.a. Birlikte çökelme yöntemi

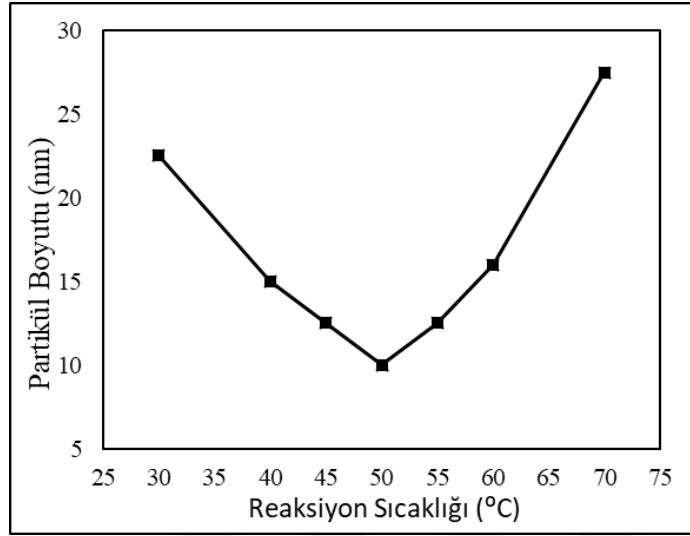
Birlikte çökelme, oda sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıklarda inert atmosfer altında bir bazın Fe^{+2}/Fe^{+3} eklenmesi ile demir oksitlerin (ya Fe_3O_4 yâda $\gamma-Fe_2O_3$) sentezlenmesinde kullanılan ucuz ve kolay bir yöntemdir. Manyetik nanopartiküllerin boyutu, şekli ve bileşimi, kullanılan tuzların çeşidine (kloritler, sülfatlar, nitratlar), Fe^{+2}/Fe^{+3} oranına, reaksiyon sıcaklığına, pH değerine, karıştırma hızına ve ortamın iyonik gücüne bağlıdır. Bu yöntemde reaksiyon şartları değiştirilerek istenilen özellik elde edilebilir.

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

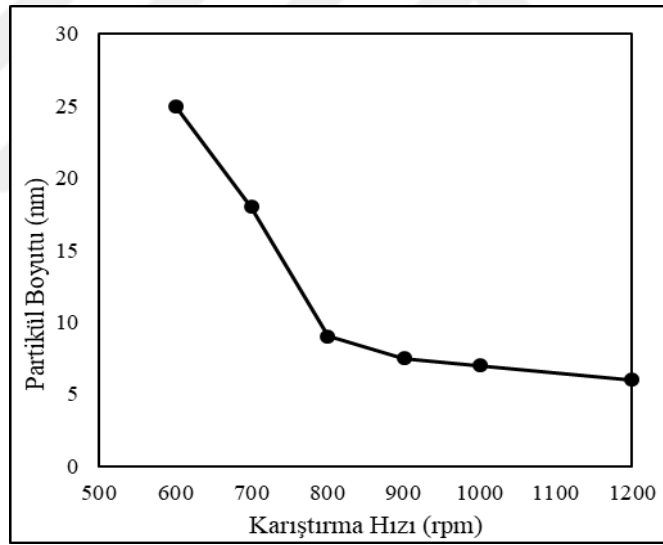


Manyetik nanopartiküller çevre şartları altında çok kararlı değildir, bundan dolayı kolayca maghemite okside olabilirler ve asidik bir ortamda çözünebilirler. Maghemit bir ferrimanyetik olduğu için oksidasyon problemi daha azdır. Bu yüzden, manyetik partiküller oksidasyona maruz kaldığı zaman maghemite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

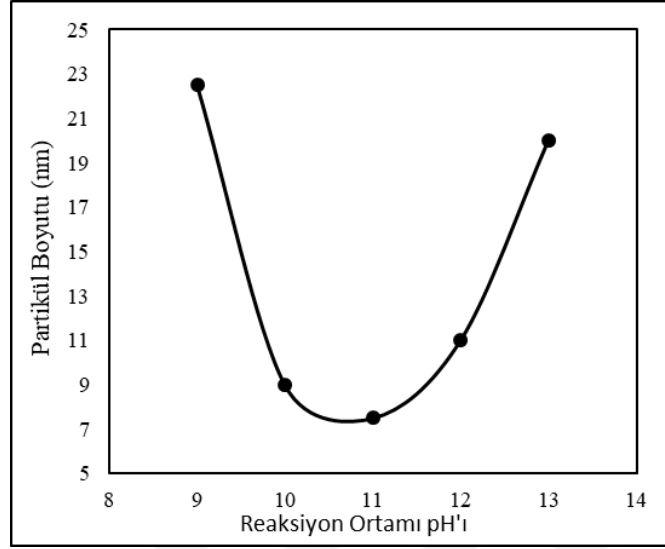
Birlikte çöktürme yöntemiyle, nanopartiküllerin boyutu üzerine reaksiyon sıcaklığının, karıştırma hızının ve reaksiyon pH ının etkisi, Şekil 2.12-2.14'de verilmektedir (Sun *et al.* 2007).



Şekil 2.12. Reaksiyon sıcaklığının Fe_3O_4 nanopartiküllerin boyutu üzerine etkisi



Şekil 2.13. Karıştırma hızının Fe_3O_4 nanopartiküllerin boyutu üzerine etkisi

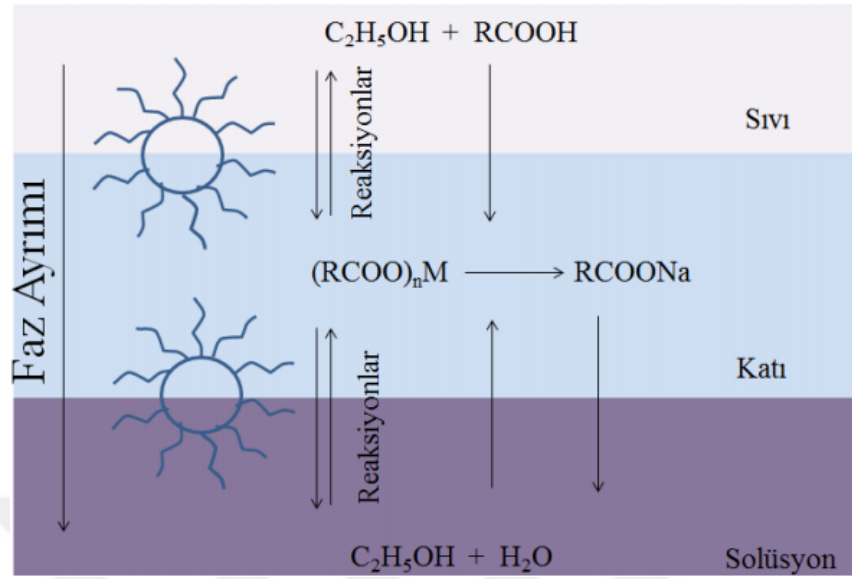


Şekil 2.14. pH'ın Fe₃O₄ nanopartiküllerin boyutu üzerine etkisi

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

2.6.5.b. Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal yöntemde başlangıç maddeleri ve çözücü kapalı bir kap içerisine konularak, belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılır. Çözücü su olursa hidrotermal, alkol ya da başka bir organik çözücü olursa solvotermal yöntem olarak adlandırılır. Hidrotermal şartlar altında, nanoyapılı metaryallerin geniş bir kısmı sentezlenebilir. Genel hidrotermal yönteminde farklı nano kristallerin sentezi için sıvı-katı solüsyon reaksiyonu kullanılmaktadır. Sistem hidrotermal şartlar altında, farklı reaksiyon sıcaklıklarında, katı faz olarak metal-linoleat, sıvı faz olarak etanol-linoik asit ve solüsyon fazında su-etanol karışımını içermektedir. Şekil 2.15'te görüldüğü gibi bu strateji, sentez boyunca sıvı, katı ve solüsyon fazlarının ara yüzeylerinde meydana gelen genel faz transferi ve ayırma mekanizmasına dayanır. FeCl₃, etilen glikol, sodyum asetat ve polietilen glikol içeren bir sistem, güçlü bir şekilde karıştırıldıktan sonra 200°C sıcaklıkta reaksiyon 8-72 saat devam ettirilir. Bu yol ile monodispers ferrit kürelerin boyutu 200-800 nm arasında ayarlanabilir (Lu *et al.* 2007).



Şekil 2.15. Hidrotermal yöntemde sıvı-katı-solüsyon stratejisi

2.6.5.c. Mikroemülsiyon yöntem

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

2.6.5.d. Termal bozunma

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

Eğer öncül içinde bulunan metal sıfır değerliğe sahipse, termal bozunma ilk olarak metalin oluşumuna yol açar. Ancak oksit nanopartiküllerin sentezi için iki basamaklı prosedür kullanılır. Örneğin demirpentakarbonil, 100°C'de oleik asit ve oktil eterin karışımında ayrıştırılır. Daha sonra sıcaklık yükseltılarak trietilamin oksit $(CH_3)_3NO$ eklenir. Reaksiyon, yaklaşık olarak 13 nm boyutunda γ -Fe₂O₃ nanokristallerin oluşumu ile sonuçlanır. Katyonik metal merkezler ile öncüllerin direk olarak bozunması ise oksit yapıların, yani Fe₃O₄ nanoyapıların oluşumunu sağlar.

Yukarıda açıklanan sentez yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.3'de karşılaştırma yapılarak, özetlenmiştir (Cheng *et al.* 2005).

Çizelge 2.3 Sentez yöntemlerinin karşılaştırılması

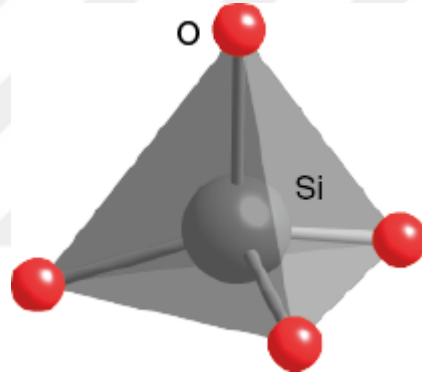
Sentez Metodu	Birlikte Çöktürme	Termal Bozunma	Mikro Emülsiyon	Hidrotermal
Sentez	Çok basit, uygun şartlar	Komplike, inert atmosferinde	Komplike, inert atmosferinde	Basit, yüksek basınç
Reaksiyon Sıcaklığı (° C)	20-90	100-320	20-50	220
Reaksiyon Süresi	Dakikalar	Saatler-Günler	Saatler	Saatler
Çözücü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

2.7. Silisyum Dioksitin Özellikleri

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

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

SiO₂, Şekil 2.16'da gösterildiği gibi, polimerik silisik asit içerisinde tetrahedral yapıda ara bağlara sahip SiO₄ şeklinde bulunmaktadır. Silika jel ise amorf geniş gözenek çapına sahip yüksek basınç altında ağırlıkça %35-45 nem adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.



Şekil 2.16. SiO₂'nin yapısı

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

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

- Silanlayıcı çeşitli maddeler eklenerek silika yüzeyinden istenilen fonksiyonelleştirmeler sağlanabilmektedir.
- Organik destekler çok fazla çapraz bağ gerektirdiklerinden silika yüzeyine bağlanma daha kolaydır.
- Silika sabit bileşimi ve yüksek spesifik yüzey alanına sahipliği nedeniyle yüzey çalışmaları için en popüler maddedir (Bogusław *et al.* 1998).

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

2.7.1. Yapısal özellikleri

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

Silika yapısının yapı taşı SiO_4 birimidir. Kristalin silika formlarının yapısı SiO_4 ünitesinin sürekli bağlantıları olarak temsil edilir. Silisyum atmosferdeki oksijene maruz kaldığında silisyum dioksit oluşur. Şekil 2.16'da gösterildiği gibi, silisyum dioksit atom modeli dört oksijen atomunun (kırmızıyla gösterilen) merkezde silisyum atomundan çok uzakta (gri olarak gösterilmiştir) bulunduğunu görülmektedir.

- Her bir -O-Si-O-bağı arasında oluşan açı 109,5 derece olmasına rağmen, kuartz da bu açı yaklaşık 144 derecedir.

- Düzgün dört yüzlüde yüksek derecede pozitif yüklü merkeze ve güçlü negatif köşelere sahip eşit olmayan yük dağılımı vardır.
- Gaz halinde silisyum dioksit yapısı doğrusal O=Si=O molekül yapısına sahiptir.
- Her bir SO₄ düzgün dörtyüzlüsü, köşegenlerde bitişik dörtyüzlü ile bağlanır ve üç boyutlu bir yapı oluşturur.
- Oksijen atomları tarafından, bitişik düzgün dörtyüzlü ile silisyum atomları arasında oluşturulan "köprü", silisyum dioksitin benzersiz özelliklerinden olan sertliğini belirler. Si-O bağının uzunluğu 0,16 nm'dir.

Silisyum dioksitin molekül formülünde, silisyumu çevreleyen dört oksijen atomu ile gösterilmesinin nedeni, her bir düzgün dört yüzlünün dört oksijen atomunun her birini komşu dörtyüzlü ile paylaşılması net kimyasal formülünün SiO₂ olmasını sağlar. Silisyum dioksit yüksek sıcaklık koşullarında silika triadmit ve kristobalit formunda bulunurken, yüksek basınç bölgelerinde sifertit ve kolezit olarak bulunur.

2.7.2. Fiziksel özellikleri

Silisyum dioksitin erime noktası düzgün dört yüzlü yapısından dolayı çok yüksektir. Güçlü silisyum-oksijen kovalent bağları 1700 ° C civarındaki çok yüksek sıcaklıklarda kırılır. Ayrıca, silisyum ve oksijen arasındaki güçlü kovalent bağdan dolayı, silisyum dioksit çok sert ve esnek olmayan bir katıdır. Moleküler yapıda serbest elektronlarının bulunmaması nedeniyle, silisyum dioksit çok zayıf bir elektrik iletkenidir ve hemen hemen bir yalıtkan olarak işlev görür. Silisyum dioksit suda ve organik solventlerin hiç birinde çözünmez. Ancak, alkali ve hidroflorik asitte çözünür. Aşağıda verilen Çizelge 2.4, hem kristal hem de amorf olan silisyum dioksitin bazı fiziksel özelliklerine ait değerleri içermektedir.

Çizelge 2.4. SiO₂'nin fiziksel özellikleri

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

2.7.3. Kimyasal özellikleri

Silisyum dioksit aşırı kararlı yapıda olduğundan, çok az madde ile reaksiyona girer. Çizelge 2.5'te silikon dioksitin yaygın reaksiyonlarının bazıları ve bunların her biri tarafından oluşturulan ürünler verilmiştir.

Çizelge 2.5. SiO₂'nin kimyasal özellikleri

Tepkime Maddesi	Reaksiyon Koşulları	Oluşan Ana Ürün	Reaksiyonlar
Sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) gibi güçlü alkaliler	Kristalli silisyum dioksit, sıcak alkali çözeltilerde çok yavaş çözülürken, amorf formu, oda sıcaklığında alkaliler ile reaksiyona girer.	Potasyum veya sodyum silikatları	$\text{SiO}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Hidroflorik asit (HF)	Kuvars diğer asitlerle reaksiyona girmez, ancak hidroflorik asit içinde çözülür ve reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleşir.	Hidrofluorosilik asit (H ₂ SiF ₆)	$\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$
Sodyum Karbonat (Na ₂ CO ₃) ve potasyum karbonat (K ₂ CO ₃)	Silisyum dioksit, sodyum ve potasyumun erimiş karbonatları ile reaksiyona girer.	Sodyum ve potasyum silikatları (K ₂ SiO ₃ ve Na ₂ SiO ₃)	$\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$ $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$
Kalsiyum karbonat (CaCO ₃)	600 ° C'nin üzerindeki çok yüksek sıcaklıklarda, kuvars kireçtaşı veya kalsiyum karbonat gibi alkali maddeler ile reaksiyona girer.	Yaygın olarak vollaştonit olarak bilinen kalsiyum silikat (Ca ₃ Si ₃ O ₉)	$3\text{SiO}_2 + 3\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9 + 3\text{CO}_2$
Karbon	Doğal silika veya kuvars, silisyum vermek üzere yaklaşık 2000 ° C'de karbonla reaksiyona girer. Bu reaksiyon cevherinden silisyum elde etmek için kullanılır.	Silisyum (Si)	$\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$
Su	Yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında, silis, yüksek oranda kararsız olan silisyum hidroksit oluşturmak için su ile hidrolize edilir.	Silikon hidroksit (Si(OH) ₄)	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si(OH)}_4$

2.8. Titanyum Dioksit'in Özellikleri

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

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

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

2.9. Çinko Oksit'in Özellikleri

Çinko oksit (ZnO) doğada beyaz hegzagonal kristal şeklinde bulunur. Işığa oldukça duyarlı olan çinko oksit, ısındığı durumda rengi beyazdan sarıya, soğuduğunda ise tekrar beyaz renge dönüşmektedir. Suda hemen hemen çözünmezler fakat asitlerde ya da alkalilerde kolaylıkla aşındırılabilirler. ZnO, doğada bol bulunan, kimyasal kararlılığı olan ve toksik olmayıp çevre dostu olan bir materyaldir (Tsay *et al.* 2010).

ZnO yarı iletkeni birçok uygulamada sıklıkla kullanılmaktadır, bunun temel sebebi ise fotoelektrik ve termoelektrik özellikleri oldukça iyi olmasıdır. İnce film transistörler, gaz sensörleri, optoelektronik cihazlar, fotoelektrik cihazlar, UV dedektörler, güneş hücreleri, termoelektrik aygıtlar, biosensörler ve pH sensörler, gibi uygulamalar sıklıkla kullanıldıkları alanlardır (Tsay *et al.* 2010).

Fiziksel özellikler açısından yüksek kırınım indisi, yüksek ısı iletkenliği, antibakteriyel olması ve özellikle de UV ışınımla olan etkileşimi oldukça önemlidir (Zheng *et al.* 2002). Titanyum dioksitle benzer olarak seramiklerde sıra olarak, pigment olarak, yemeklerde katkı maddesi olarak ve tıp sektöründe kullanılmaktadır (Yekta *et al.* 2006). Tıp sektöründe diş hekimleri çinko oksit mineralini protezlerde görsel malzeme olarak işlev görmektedir (Lee *et al.* 2000). Bunlara ek olarak UV ışınımla etkileşiminden ötürü, UVA ve UVB dalgalarını engellemek üzere, güneş kremlerinde de kullanımı mevcuttur (Mitchnick *et al.* 1999).

ZnO, UV ışınını absorbe ederek bant geçişlerini gerçekleştirir. Bu özelliğinden dolayı saydam iletken oksit ince film olarak kullanılabilirler. Son yıllarda yapılmış olan metal oksit çalışmalarını incelediğimizde ZnO, optik ve elektriksel özellikleri, yüksek kimyasal ve mekanik kararlılığı, doğada çok fazla olması ve buna bağlı olarak da çok düşük fiyatlı bir materyal olması nedeniyle ITO ve SnO₂ gibi diğer saydam iletken oksitler ile karşılaştırıldığında tercih sebebidir (Ashour *et al.* 2006).

ZnO, bilimsel araştırmaların yanı sıra, endüstride de birçok kullanım alanlarına sahiptir. ZnO endüstride boya maddesi olarak sıklıkla kullanılır. Ultraviyole ışığa karşı direnç gösterip renk kaybını önlediği gibi küflenmeye de engel olmaktadır. Güneşten ya da soğuktan oluşabilecek yanıklara karşı koruyucudur. Kaplama sanayinde de gerek korozyona karşı metal yüzeylerde gerekse elektrik direnci nedeniyle ev aletlerinde kaplama maddesi olarak kullanılmaktadır.

2.10. Gümüş'ün Özellikleri

Gümüş (Ag); katalitik, elektrik, optik ve biyosensör özelliklerinin yanı sıra antibakteriyel, antifungal, fotokatalitik, gaz sensör performansı ve medikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Özellikle antibakteriyel özelliği sebebiyle geniş ölçekli bir antimikrobiyal madde olarak, metalik gümüş ve gümüş nitrat bileşikleri halinde uzun yıllardır yanıkların, yaraların ve çok sayıda bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılmaktadır. Gümüş, büyük bir çoğunluğu insanlar üzerinde hastalık etkisine sahip 650 civarında mikro organizmayı etkisizleştirme özelliğine sahiptir. Sıklıkla rastlanan bir takım alerjiler, ayak mantarları, mafsal iltihabı, kan zehirlenmeleri ve parazitleri, yanıklar, bağırsak iltihabları ve egzama gibi rahatsızlıklar bunlar arasında sayılabilir. Bir dönem antibiyotiklerin keşfi ile kullanımı azalmış ancak antibiyotiklere karşı mikroorganizmaların direnç kazanması nedeni ile tekrar gümüşe olan ilgi artmıştır. Titanyum, çinko, altın gibi metallerinde antibakteriyel özellik gösteriyor oldukları bilinsede gümüş kadar etkili olmadıklarından dolayı kullanımları sınırlanmıştır. Bu nedenden dolayı gümüş antibakteriyel ajan olarak fotokatalitik çalışmalarında ve medikal uygulamalarda ve sıklıkla kullanılmaktadır. Gümüşün antibakteriyel etkisinin mekanizması ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bakteriler üzerinde, metalik gümüşün, gümüş nanopartiküllerinin ve iyonlarının morfolojik ve yapısal etkileri incelenerek mekanizma hakkında net bilgiler elde edilemeye çalışılmaktadır. Bu çalışmaların bazılarında gümüş partiküllerinin bakterilerin hücre zarlarına ve duvarlarına bağlanıp, tiyol grupları ile etkileşerek solunum enzimlerini inhibe ettiği ve böylece mikroorganizmanın ölümüne yol açtığı bilinmektedir. Gümüş nanopartiküllerin etki mekanizması ile ilgili çalışmaların çoğunda model bakteri olan *E.Coli* kullanılmıştır.

Yapılan diğer bir çalışmaya göre gümüş nanopartiküllerinin etki mekanizmasının üç aşamalı olduğu önerilmektedir. Birinci aşamada bakteri hücreleri ile etkileşim halinde olan gümüş nanopartikülleri hücre içine girerek bakterinin yaşamı için oldukça önemli olan solunum ve permeabilite gibi fonksiyonları bozmakta, ikinci aşama olarak ise nanopartiküller DNA ve proteinlere bağlanarak onların da yapılarını bozmaktadırlar. Son aşamada ise nanopartiküller gümüş iyonlarını serbest bırakarak ve reaktif oksijen türlerini oluşturarak hücre ölümüne katkıda bulunmaktadır.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Fe₃O₄ sentezinde kullanılan malzemeler

Solvotermal olarak sentezlenen Fe₃O₄ sentezinde demir (III) klorür hegzahidrat (Sigma Aldrich, %98), etilen glikol (Sigma Aldrich, %98), sodyum asetat (Sigma Aldrich, %99), polietilen glikol (Sigma Aldrich, M_r 7000-9000) kimyasalları ve distile su kullanılmıştır. Karıştırma işlemi için SONICS marka VCX750 model ultrasonik cihaz kullanılmıştır.

Solvotermal iyileştirme için 200 ml'lik teflon solvotermal sentez otoklav reaktörü kullanılmıştır. Isıl iyileştirme için PH050A model etüv kullanılmıştır.

3.1.2. Fe₃O₄@SiO₂ sentezinde kullanılan malzemeler

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

3.1.3. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ sentezinde kullanılan malzemeler

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

3.1.4. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO sentezinde kullanılan malzemeler

Üretilen Fe₃O₄@SiO₂ nanopartiküllerinin ZnO ile katkılanması için etanol (Sigma Aldrich, %99,8), çinko asetat dihidrat (Sigma Aldrich, %99), sodyum hidroksit (Sigma Aldrich, %99) kimyasalları ve distile su kullanılmıştır.

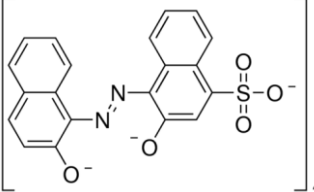
3.1.5. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag ve Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag sentezinde kullanılan malzemeler

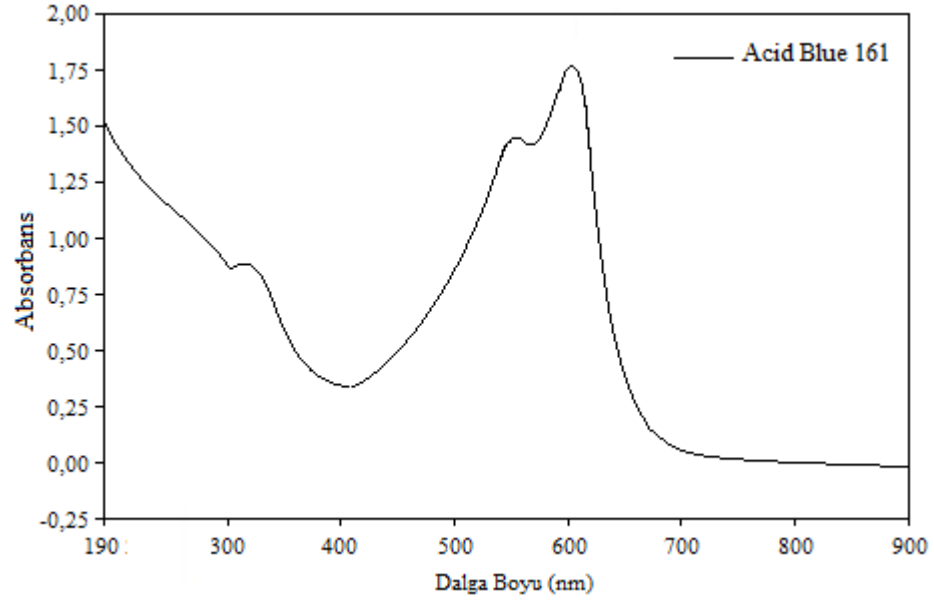
Üretilen Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag ve Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanopartiküllerinin Ag ile katkılanması için etanol (Sigma Aldrich, %99,8), polivinil prolidon (Sigma Aldrich, W_t 40,000), amonyum hidroksit (Sigma Aldrich, %25), gümüş nitrat (Sigma Aldrich, %99), sodyum hidroksit (Sigma Aldrich, %99) kimyasalları ve destile su kullanılmıştır.

3.1.6. Fotokatalitik aktivitelerin belirlenmesinde kullanılan malzemeler

Boyarmaddelerin fotokatalitik reaksiyonunun incelenmesi için gerekli olan boya madde, Acid Blue 161, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Çalışmaya başlamadan önce, bu boya için spektrum taramaları yapılmış olup bu boyaya ait bilgiler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Acid Blue 161’in kapalı ve açık formülleri

Kullanılan Boyanın			
Adı	Formülü	Açık Formülü	Dalga Boyu (nm)
Acid Blue 161	C ₂₀ H ₁₃ N ₂ O ₅ SNaCr _x	 2Na^+ Cr^{3+} H^+	602,5



Şekil 3.1. Acid Blue 161 boyasına ait spektrum analizi

3.1.7. Nanokompozitlerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar

3.1.7.a. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

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

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

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

3.1.7.b. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) yüksek enerjili elektronların numune üzerinde çok küçük bir alana odaklandırılıp yüzey taranması yapılması prensibiyle çalışmaktadır. Numunedeki atomların dış yörünge atomları ile yüksek enerjili elektronlar elastik olmayan girişim sonucunda düşük enerjiye sahip elektronlar oluşur. Düşük enerjiye sahip bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır. Yine yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune dış yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanmalar meydana gelir. Numune yüzeyinde toplanan bu elektronlara ikincil elektron adı verilir. Cihazın numune bölümünde bulunan sintilatörde bu ikincil elektronlar toplanarak elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. Numunenin yüksek çözünürlüğe sahip görüntülerinin elde edilebilmesi için oluşan bu ikincil elektronlar büyük bir öneme sahiptir.

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

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

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

kolaylıkla yapılmasını sağlar. XRD cihazıyla numunelerin nicel ve nitel analizleri de yapılabilir.

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

3.1.7.d. Dönüşümlü voltametre

Dönüşümlü voltametre taraması, ileri yönde daha önceden belirlenmiş gerilim değerine doğrusal bir artışla ulaşıldıktan sonra yine doğrusal olarak azalarak bir çevrim meydana getirmesi ile tamamlanır. İleri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları farklı şekillerde ayrı ayrı ayarlanabilmektedir. Buna ek olarak, ileri ve geri yöndeki gerçekleştirilen tarama bir kez (tek döngülü voltametre), veya birçok kez de (çok döngülü voltametre) uygulanabilmektedir. Bu tez kapsamında dönüşümlü ışık altında aynı tarama hızı ile tek döngülü olarak uygulanmıştır. Uygulanan potansiyel malzemeye göre farklılık göstermekle birlikte 0-1,2 volt arasında değişmektedir. Tarama hızı 10 mV/s olacak şekilde çalışılmıştır.

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

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

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

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

3.1.7.f. UV-Vis spektrofotometresi

UV-Vis spektrofotometresi esas olarak Lambert-Beer eşitliğine göre moleküllerin monokromatik ışınları adsorplaması temeline dayanarak analiz yapar. Bir ışık kaynağından gelen tek dalga boyundaki ışının içinde tayin edilecek numuneyi bulunduran bir tür özel küvetten geçerek analiz edilir. Işık küvetten geçtiği sırada ışığın bir kısmı numune tarafından absorplanır ve küvete giren ile çıkan ışık şiddetindeki değişimle sonuçlanan bu veriler analiz edilip yorumlanarak küvet içerisindeki tayin edilecek maddenin konsantrasyonu belirlenir.

Bu tez kapsamında üretilen nanokompozitlerin absorbans değerlerinin belirlenmesi için Shimadzu marka UV-3600 Plus model cihaz ve çözelti konsantrasyonlarının belirlenmesinde Optizen α marka cihaz kullanılmıştır.

3.1.7.g. Spesifik yüzey alanı analizi (BET)

Spesifik yüzey alanı analizi sistemi çok hızlı, doğru ve hassas bir şekilde makro boyutlarda gözenek içeren toz veya katı numunelerin fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle adsorblayıcı azot gazı kullanılarak numunenin yüzey alanını hesaplaması ve aynı zamanda numune içerisindeki gözenekli malzemenin boyutlarını ve dağılımlarını, alçak ve yüksek basınçlarda belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Brunaver Emmett ve Teller teorisini kullanarak analiz yapılan BET cihazı ile ölçüm, numunenin yüzeyinin tek bir molekül tabaka ile kaplanması için gerekli olan gaz miktarının hesaplanması esasına dayanmaktadır.

Bu tez kapsamında üretilen nanokompozitlerin BET analizleri Micromeritics marka 3Flex model cihaz ile -198°C deki sıvı azot ortamına bırakılan toz halindeki

numunelerin azot (N₂) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak m²/g olarak spesifik yüzey alanları ölçülmüştür.

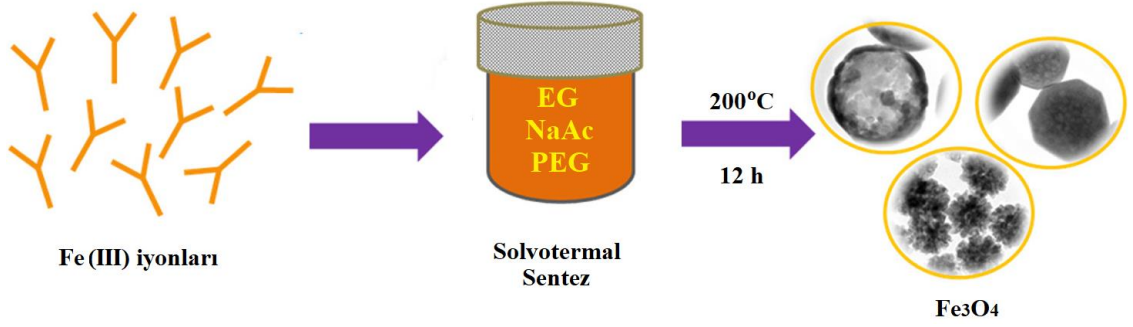
3.2. Yöntem

3.2.1. Fe₃O₄ sentezi

Fe₃O₄ solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir (Yang *et al.* 2016). 5,6 gr FeCl₃.6H₂O, 80 ml etilen glikol (EG) içerisinde ultrasonik karıştırıcı yardımıyla çözülür. Solüsyon açık sarı renk elde edilinceye kadar ultrasonikasyon altında karıştırıldıktan sonra, 14,4 gr sodyum asetat (NaAc) ve 4 gr polietilen glikol (PEG) solüsyona eklenir ve 15 dk süre ile karıştırılmaya devam edilir. Daha sonra elde edilen solüsyon 200 ml'lik teflon otoklav reaktöre aktarılarak 12 saat süreyle etüv içerisinde 200 ° C'de tutulur. Isıtma işlemi tamamlanmış otoklav reaktör oda sıcaklığına kadar soğutularak harici mıknatıs yardımıyla Şekil 3.2'de gösterildiği gibi çözelti ortamından uzaklaştırılır. Sırasıyla distile su ve etanol ile 5 kere yıkanarak, 60 ° C'de 3 saat süreyle kurumaya bırakılır. Fe₃O₄'ün sentez aşamasının şematik gösterimi Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Sentezlenen Fe₃O₄'lerin çözelti ortamından ayrılması



Şekil 3.3. Fe₃O₄ sentezinin şematik gösterimi

3.2.2. Fe₃O₄@SiO₂ sentezi

Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin sentezi Stöber metodu yardımıyla gerçekleştirilmiştir (Stöber *et al.* 1968). Daha önceden sentezlenmiş ve kurutma işlemine tabi tutulmuş olan 0,1 gr Fe₃O₄, 80 ml etanol + 20 ml diyonize sudan oluşan çözelti içerisinde 15 dakika süre ile ultrasonikasyon altında karıştırılır. Homojen bir çözelti elde edilmesinin ardından 5 ml %25'lik (w/w) NH₄OH eklenerek 5 dakika süreyle karıştırılmaya devam edilerek, 1 ml TEOS çözelti ortamına damlalık yardımıyla eklenir. Çözelti 3 h süreyle %45'lik amplitüd altında karıştırılmasının ardından, harici mıknatıs yardımıyla çözelti ortamından uzaklaştırılıp, sırasıyla distile su ve etanol ile 5 kere yıkanarak, 60 ° C'de 3 saat süreyle kurumaya bırakılır. Ardından, 200 ° C'de 2 saat süre ile kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Fe₃O₄@SiO₂'nin sentez aşamasının şematik gösterimi Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Fe₃O₄@SiO₂ sentezinin şematik gösterimi

3.2.3. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ sentezi

Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir (Zielińska-Jurek *et al.* 2017). Daha önceden sentezlenmiş ve kurutma işlemine tabi tutulmuş olan 1 gr Fe₃O₄@SiO₂ nanopartikülleri 56 ml etanol + 3,5 ml titanyum bütoksit (TBT) çözeltisi içerisine eklenerek, 15 dakika süre ile ultrasonikasyon altında karıştırılır. Daha sonra 200 ml'lik teflon otoklav reaktöre yerleştirilir. 14 ml distile su çözeltiye temas etmeyecek şekilde bir beher yardımıyla reaktör içerisine yerleştirilerek 12 saat süreyle etüv içerisinde 150 ° C'de tutulur. Isıtma işlemi tamamlanmış otoklav reaktör oda sıcaklığına kadar soğutulularak harici mıknatis yardımıyla çözelti ortamından uzaklaştırılır. Sırasıyla distile su ve etanol ile 5 kere yıkanarak, 60 ° C'de 3 saat süreyle kurumaya bırakılır. Ardından, 500 ° C'de 2 saat süre ile kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂'ün sentez aşamasının şematik gösterimi Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ sentezinin şematik gösterimi

3.2.4. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO sentezi

Daha önceden sentezlenmiş ve kurutma işlemine tabi tutulmuş olan 0,2 gr Fe₃O₄@SiO₂ nanopartikülleri 100 ml etanol + 1 gr Zn(Ac)₂.2H₂O çözeltisi içerisine eklenerek 60 ° C'de 15 dakika süreyle ultrasonikasyonla homojen bir çözelti haline gelmesi sağlanır. Ardından 20 ml'lik 0,25M NaOH çözeltisi solüsyon içerisine damlalık yardımıyla damla damla eklenerek 4 saat süreyle 60 ° C'de %45'lik amplitüd altında karıştırılır (Wang *et al.* 2015). Sürenin tamamlanmasının ardından çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulularak harici mıknatis yardımıyla çözelti ortamından uzaklaştırılır. Sırasıyla distile su ve etanol ile 5 kere yıkanarak, 60 ° C'de 3 saat süreyle kurumaya bırakılır. Ardından, 200 ° C'de

2 saat süre ile kalsinasyon işlemine tabi tutulur. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ 'nun sentez aşamasının şematik gösterimi Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ sentezinin şematik gösterimi

3.2.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ sentezi

Sentez aşaması iki aşamadan oluşmaktadır. 1. aşamada Tollen's reaktifi hazırlanıp 2. aşamada $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanopartiküllerinin Ag katkılama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Birinci aşamada; 500 ml $5 \cdot 10^{-3}$ M Tollen's reaktifi hazırlamak için; 25 ml 0,1 M AgNO_3 çözeltisi içerisine 1000 rpm karıştırma altında 25 ml 0,1 M NaOH çözeltisi damla damla eklenerek aşağıda gösterildiği üzere reaksiyonlar gerçekleştirilir (Zhang *et al.* 2018).

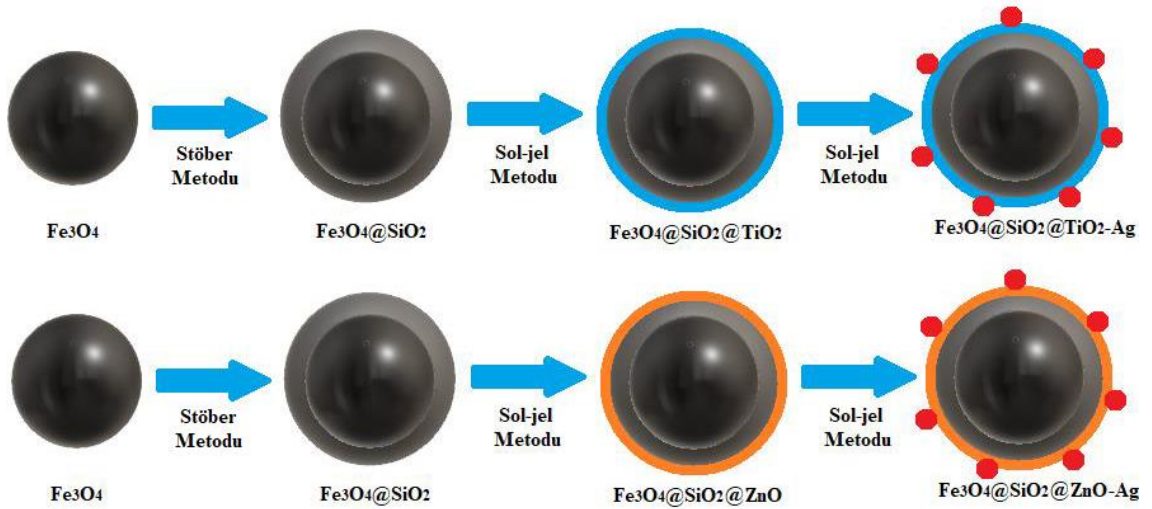


Elde edilen yeni çözelti içerisine çökelmiş olan partiküller ortamdan kaybolana kadar %25'lik NH_4OH çözeltisi eklenerek aşağıda gösterildiği üzere reaksiyon gerçekleştirilir.



Daha sonra elde edilen çözelti 500 ml'ye tamamlanarak $5 \cdot 10^{-3}$ M Tollen's reaktifi elde edilir.

İkinci aşamada 0,4 gr $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanopartikülleri ayrı ayrı tartılarak 100'er ml'lik Tollen's reaktifi içerisinde 15 dakika süreyle ultrasonikasyon altında karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilmesi sağlanmıştır (Chi *et al.* 2013; Wang *et al.* 2015). Ayrı beherlerde 90 ml etanol içerisinde 0,6 gr PVP çözdürüldükten sonra ayrı ayrı $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ çözeltileriyle karıştırılarak 4 saat süreyle 70°C 'de reflaks işlemine tabi tutulmuştur. Sürenin tamamlanmasının ardından çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulmuş harici mıknatıs yardımıyla çözelti ortamından uzaklaştırılır. Sırasıyla distile su ve etanol ile 5 kere yıkanarak, 60°C 'de 3 saat süreyle kurumaya bırakılır. Ardından, ayrı ayrı sırasıyla 500°C ve 200°C 'de 2 saat süre ile kalsinasyon işlemine tabi tutulur. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ 'nin sentez aşamalarının şematik gösterimi Şekil 3.7'de gösterilmiştir.

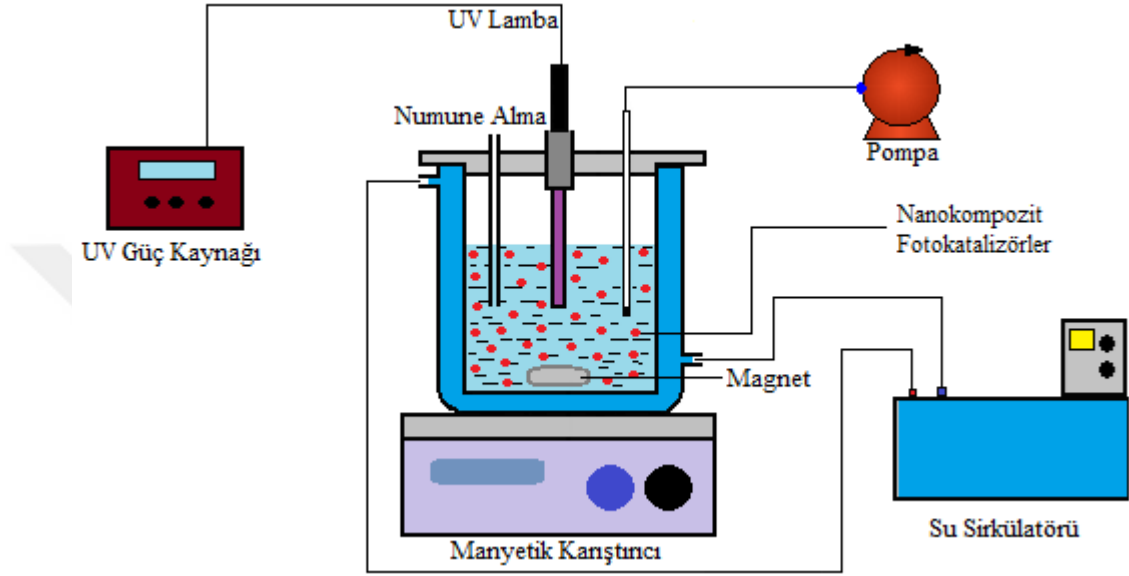


Şekil 3.7. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ sentezinin şematik gösterimi

3.2.7. Nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi

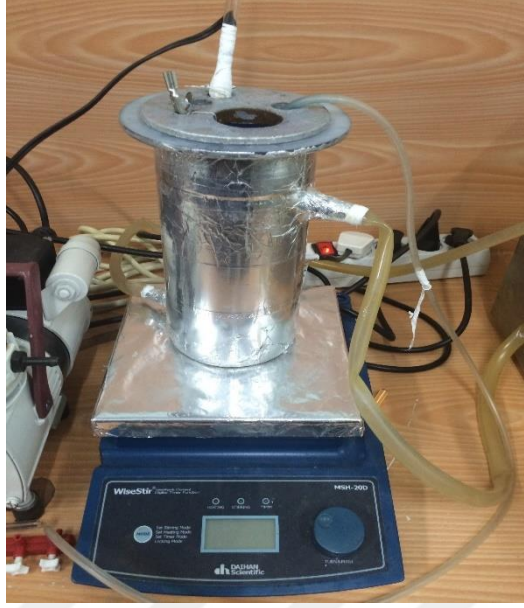
Fotokatalitik bozunma denemeleri için kullanılan deney düzeneği Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Deneyler, ışığa karşı dış yüzeyi iyice yalıtılmış, ısı kontrolünün rahatlıkla yapılabilmesi için ceketli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, programlanabilir sabit sıcaklık su sirkülatörü ile sabit 25°C 'de tutulmuştur. Reaktöre

üst kısımdan, ışın kaynağı olarak 44 W/m^2 'lik (257 nm) UV lamba çözeltiliye daldırılmıştır. Reaksiyon ortamına O_2 , bir pompa vasıtasıyla doymun konsantrasyon sağlayacak şekilde sabit debide hava gönderilerek sağlanmıştır.



Şekil 3.8. Acid Blue 161 boyar maddesinin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek

Fotokatalitik denemeler 50 mg'lık fotokatalizörler ve 400 ml 20 ppm boyarmadde çözeltisi varlığında gerçekleştirilmiştir. Üretilmiş olan nanokompozit fotokatalizörler ile karıştırılan Acid Blue 161 çözeltisi, 500 rpm karıştıma altındaki reaktör içerisinde dengeye gelmesi için 30 dk süre ile karanlıkta bekletilmiş ve deneme başlatıldıktan sonra belirli zamanlarda (15 dk aralıklarla) reaktörden numune çekilip UV spektrofotometrede (Optizenα spectrophotometer) kullanılarak boya konsantrasyonları tayin edilmiştir. Şekil 3.9'de deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Fotokolitik bozunma reaksiyonu için deney düzeneği

3.2.8. Nanokompozitlerin antibakteriyel aktivitelerinin belirlenmesi

Çalışmamızda üretilmiş nanokompozit tozların *Escherichia coli* (ATCC 25922) bakterileri üzerinde gösterdikleri antimikrobiyal aktiviteyi tespit etmek amacıyla bakteri kültürü Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü'nden temin edilmiş ve antibakteriyel aktiviteler Time Kill Curve (zamana bağlı öldürme) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada kullanılacak maddelerin uygun konsantrasyonlarda sulandırılması için LB broth besi yeri kullanılmıştır. Bunun için 0,2 gr besiyeri 100 ml distile suda çözünerek otoklavda 121 °C'de 1,1 atm basınçta 15 dakika steril edilmiştir. Daha önceden LB agar bulunan erlenlere stoktan ekilen bakteri kolonilerinden, tek bir koloni öze ile alınıp sıvı besi yerine aktarılmıştır. Bu besi yeri 37 °C de 24 saat 160 rpm'de çalkalanarak inkübe edilip ön kültür oluşturulmuştur.

Altı farklı nanokompozit için, yedi adet sıvı besi yukarıdaki hazırlama yöntemiyle hazırlanıp otoklavda 121 °C'de 1,1 atm basınçta 15 dakika steril edilmiştir. İnkübe

edilmiş ön kültürden 100'er µl alınarak yedi ayrı sıvı besi yerine eklenmiştir. Bu yedi numuneden biri referans (kör) numune olarak seçilmiş, diğerlerine sırasıyla Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$, $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$, $Fe_3O_4@SiO_2@ZnO$, $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2-Ag$ ve $Fe_3O_4@SiO_2@ZnO-Ag$ nanokompozitleri eklenerek 37 °C'de 24 saat 160 rpm'de inkübe edilmiştir (Foerster *et al.* 2016).

E.Coli bakterisinin UV-spektrumunda absorbans dalga boyu 600 nm'de (OD600) inkübasyon sonunda her bir erlenden 2'şer ml numune alınarak UV spektrumunda analiz edilmiştir.



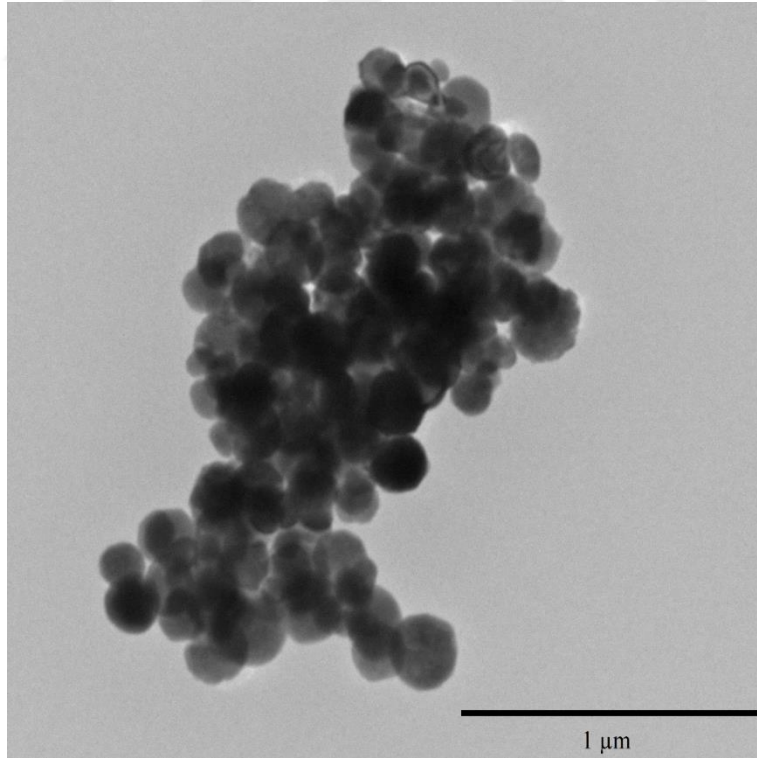
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Nanokompozitlerin Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi Sonuçları

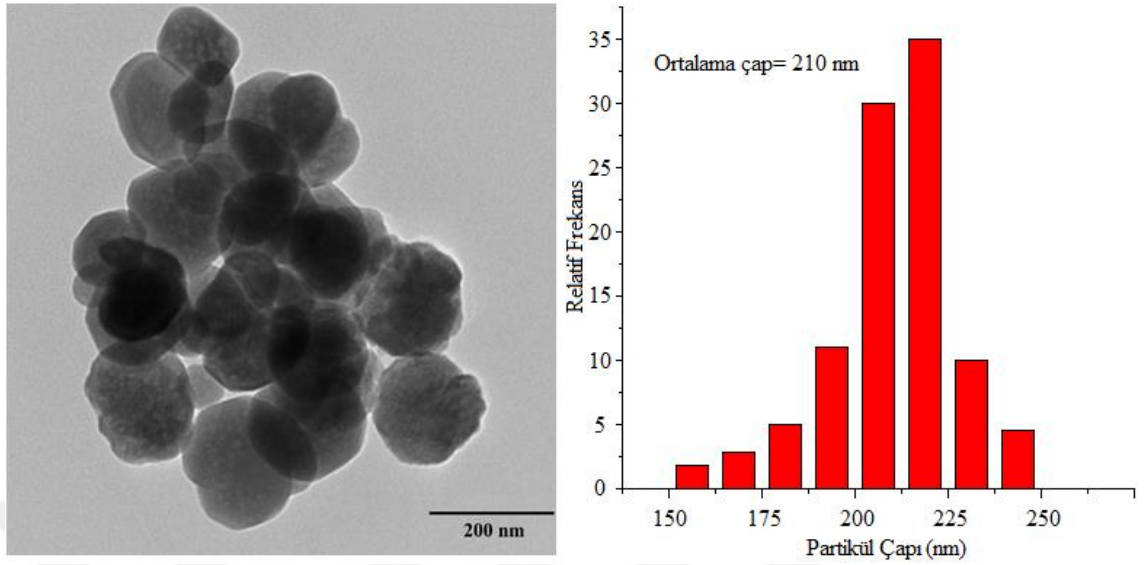
Sentezlenmiş olan Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}\text{-Ag}$ nanokompozitlerinin TEM analiz sonuçları ve nanopartiküllerin çap dağılım analizleri sırasıyla incelenmiştir

4.1.1. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin TEM analizi

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



Şekil 4.1. 20000 büyütmede Fe_3O_4 nanopartiküllerine ait TEM analizi

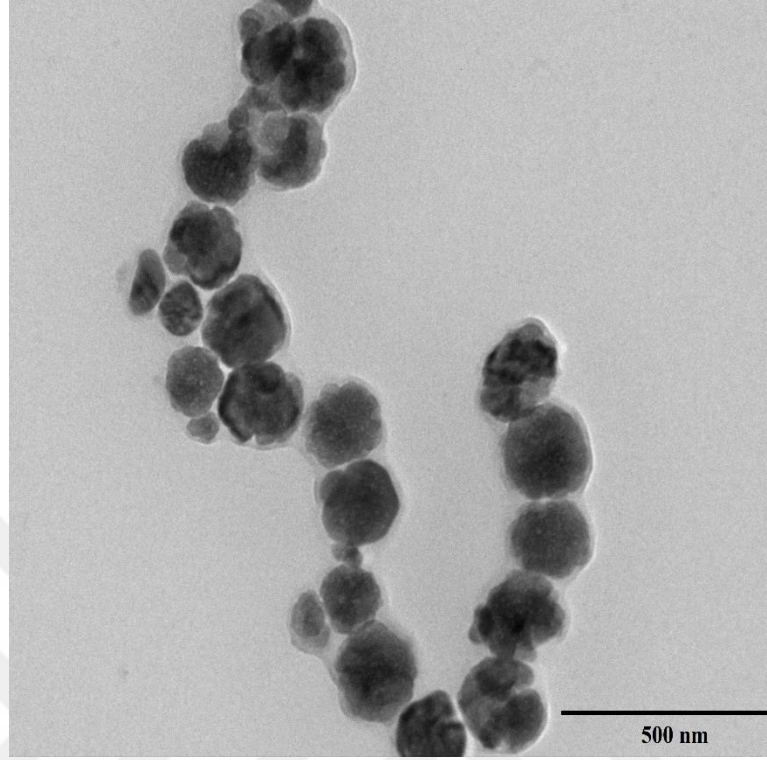


Şekil 4.2. 50000 büyütmede Fe₃O₄ nanopartiküllerine ait TEM analizi

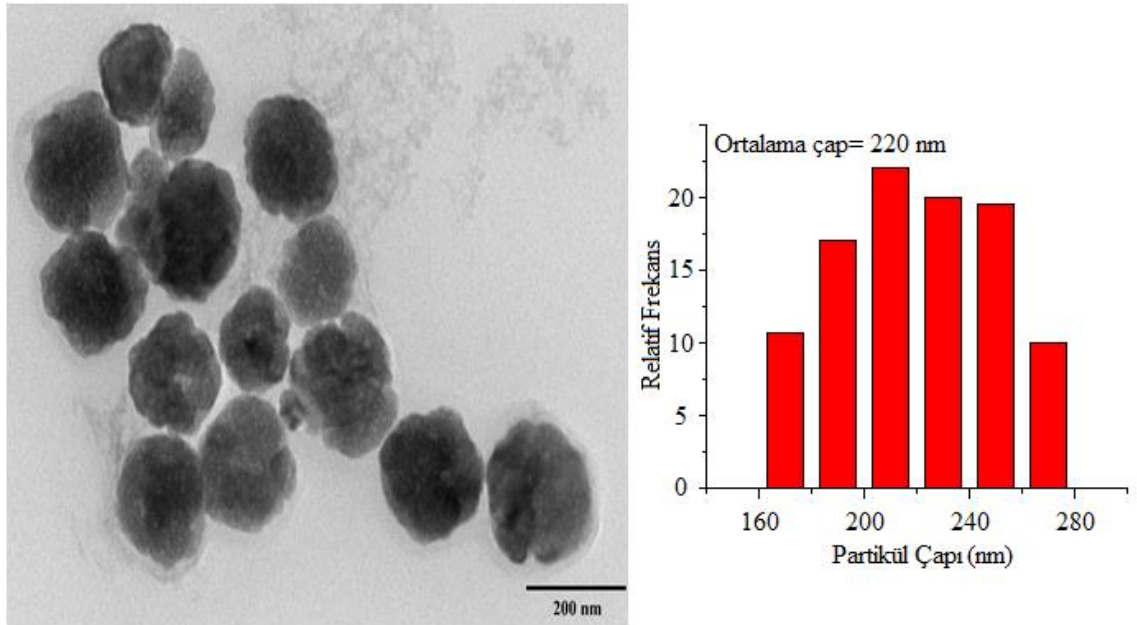
Şekil 4.1 ve 4.2’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan Fe₃O₄ nanopartikülleri homojen dağılmış, küresel olarak oluşumunu tamamlamış, aynı şekil ve hemen hemen aynı boyuta sahiptir. Partiküllerin yüzeyi tamamıyla pürüzsüz olmayışı, daha küçük çaplara sahip Fe₃O₄ nanopartiküllerinin tarafından bir araya gelerek oluşturulduğunu göstermektedir. Fe₃O₄ kürelerinin oluşumu genellikle nanokristal nükleasyon, kristal büyümesi ve kendi kendine birleşmeyi içermektedir (Zhu and Diao 2011). Yapılan partikül çapı dağılım analizini sonucunda, Fe₃O₄ nanopartikülleri 150 ile 250 nm aralığındaki çaplara ve 210 nm’lik ortalama çapa sahip olduğu belirlenmiştir.

4.1.2. Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin TEM analizi

Stöber metodu yardımıyla sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin karakterizasyonu için yapılan TEM analizi görüntüleri Şekil 4.3-4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.3. 20000 büyütmede $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine ait TEM analizi

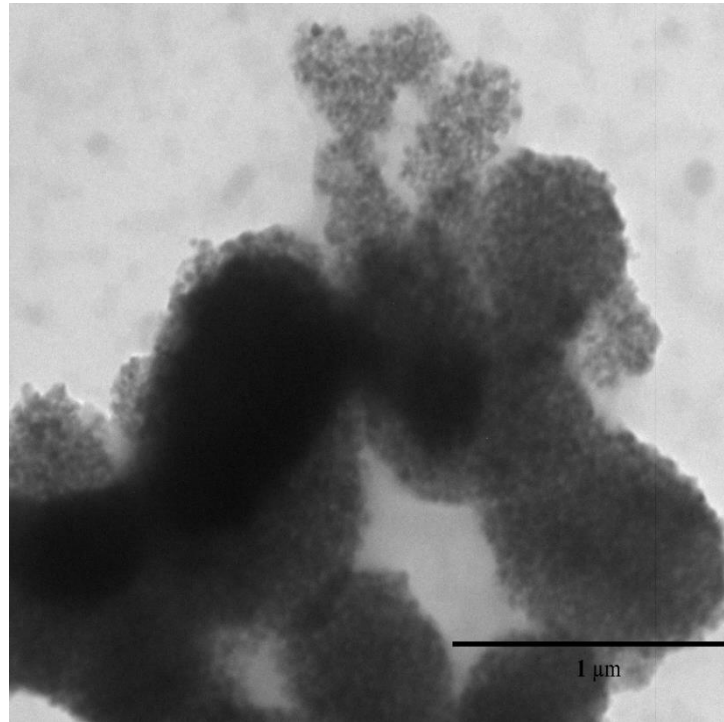


Şekil 4.4. 50000 büyütmede $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine ait TEM analizi

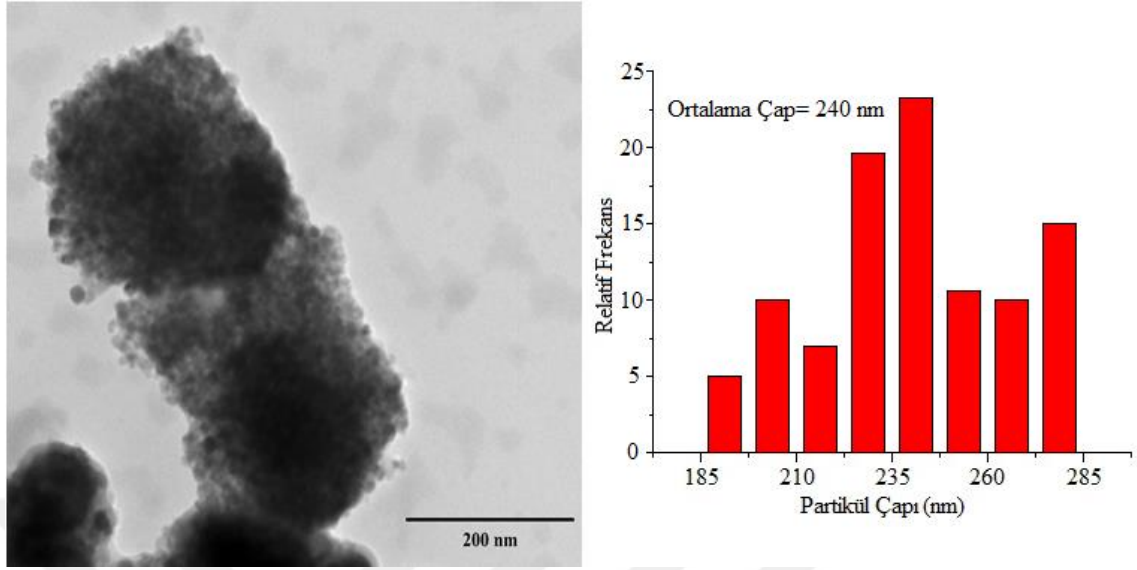
Şekil 4.3 ve 4.4’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitleri Fe_3O_4 nanopartikülleri gibi homojen dağılmış, küresel olarak oluşumunu tamamlamıştır. Şekil 4.4, SiO_2 'nin Fe_3O_4 yüzeyinde daha ince bir düz tabaka ile bir araya geldiğini göstermektedir ve amorf yapıda olduğundan dolayı Fe_3O_4 yüzeyine göre daha düz bir yüzeye sahiptir. Yumuşak SiO_2 kabuğu, manyetik nanoparçacıkların oksidasyona karşı korunmasında ve diğer işlevselleştirilmiş nanomateryallerle kovalent olarak bağlanmamasında önemli bir rol oynamaktadır. Yapılan partikül çapı dağılım analizini sonucunda, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitleri 160 ile 260 nm aralığında değişen çaplara sahip olduğu, ortalama çapın yaklaşık olarak 220 nm olduğu belirlenmiştir ve Fe_3O_4 nanopartiküllerinden daha büyüktür.

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

Solvotermal yöntem yardımıyla sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitlerinin karakterizasyonu için yapılan TEM analizi görüntüleri Şekil 4.5-4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.5. 20000 büyütmede $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine ait TEM analizi

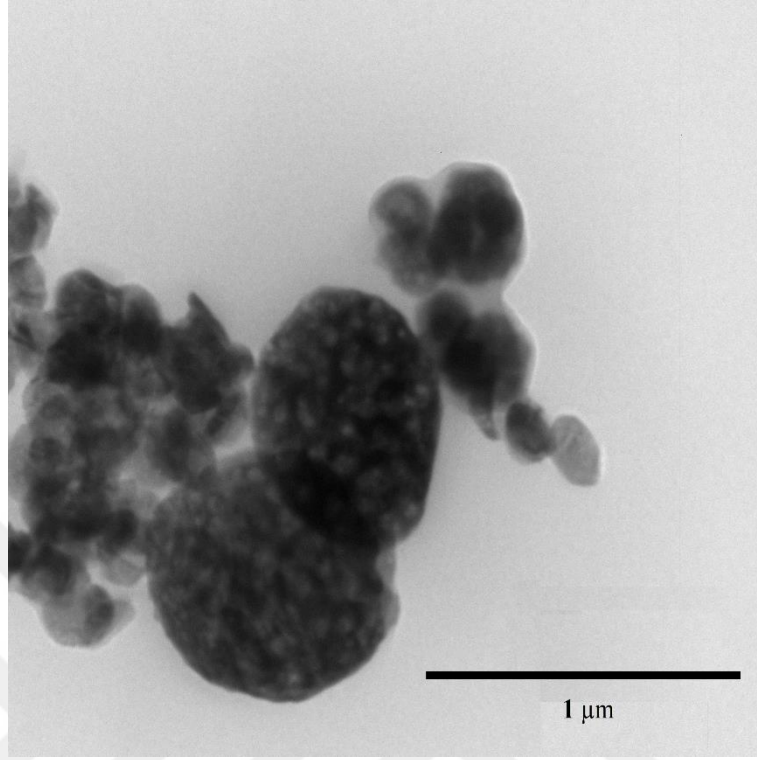


Şekil 4.6. 50000 büyütmede $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine ait TEM analizi

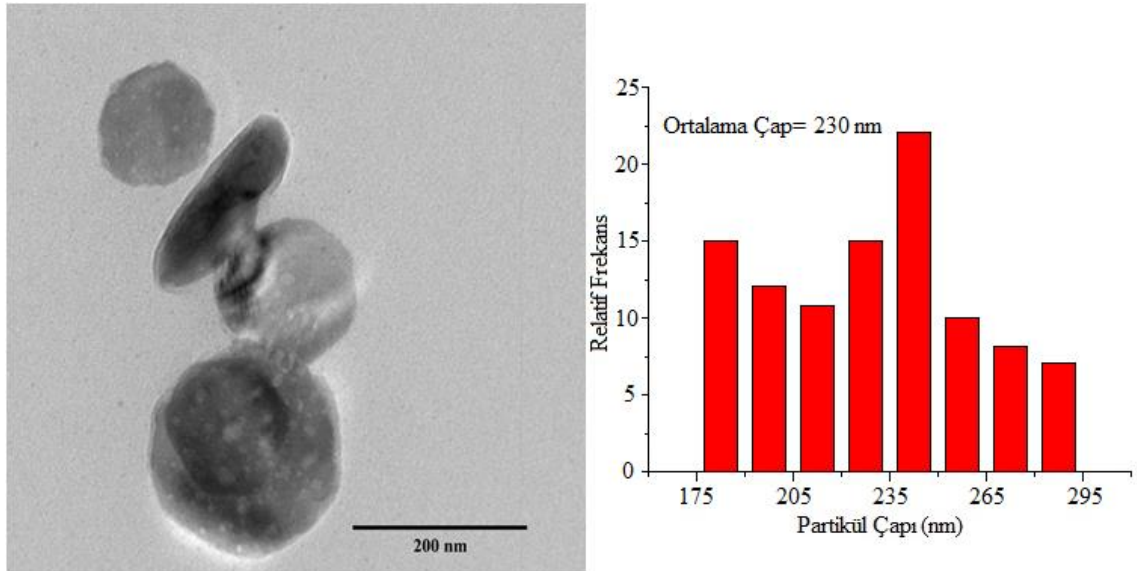
Şekil 4.5 ve 4.6’da gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartikülleri gibi homojen dağılıma sahip değildir ve TiO_2 nanopartikülleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yüzeyine heterojen bir şekilde dağılmıştır. TiO_2 dağılımının heterojen olması sebebiyle küresel şekle sahip olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompoziti şekilsel bozukluklara uğramış ve aglomerasyon meydana gelmiştir. Yapılan partikül çapı dağılım analizini sonucunda, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitleri 185 ile 285 nm aralığında değişen çaplara sahip, ortalama çapın yaklaşık olarak 240 nm olduğu belirlenmiştir ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartiküllerinden daha büyüktür.

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

Sol-jel metodu yardımıyla sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitlerinin karakterizasyonu için yapılan TEM analizi görüntüleri Şekil 4.7-4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.7. 20000 büyütmede $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitine ait TEM analizi



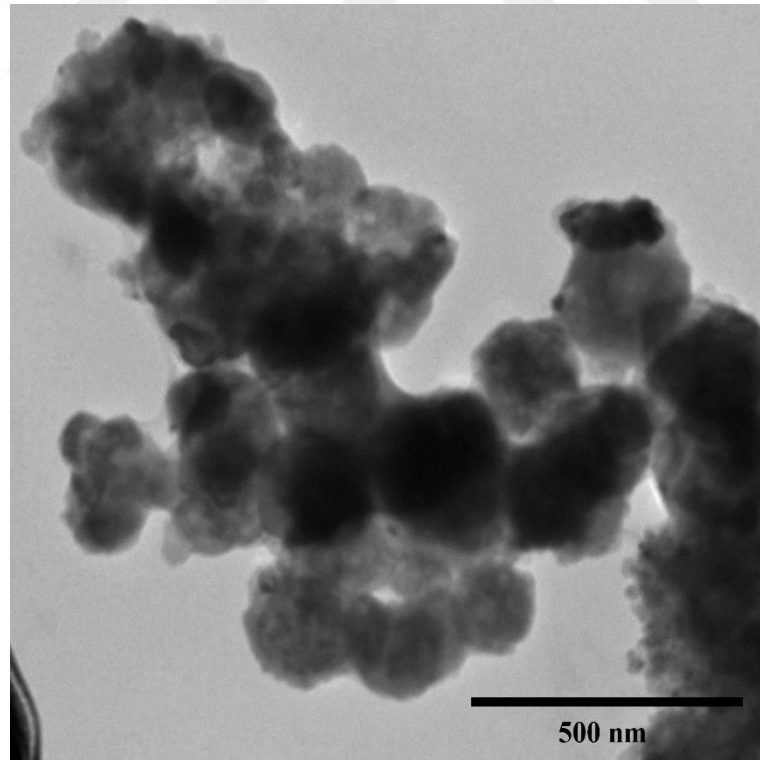
Şekil 4.8. 50000 büyütmede $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitine ait TEM analizi

Şekil 4.7 ve 4.8'de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartikülleri gibi homojen dağılıma sahiptir ve ZnO

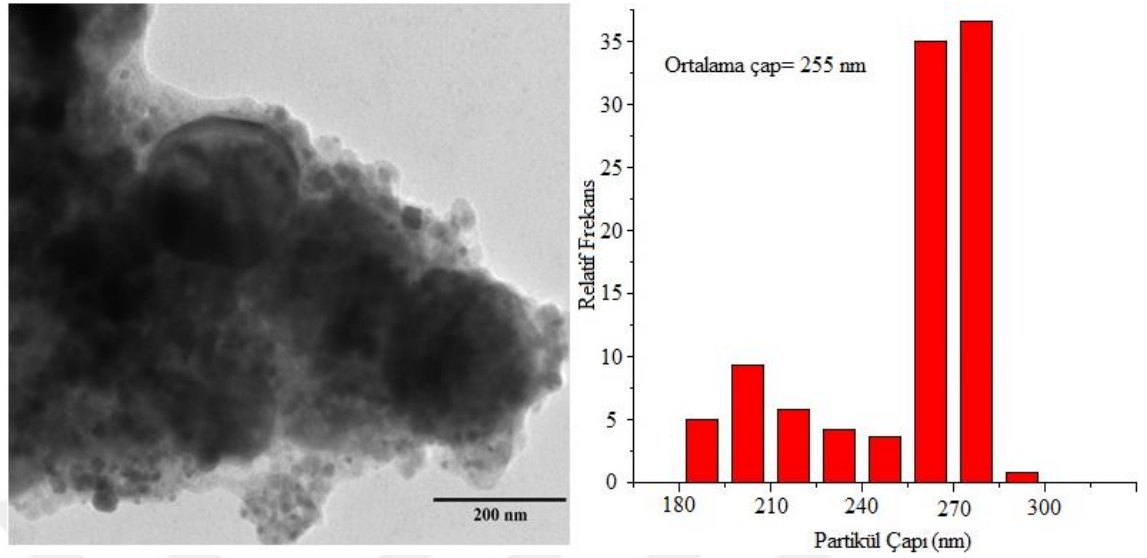
nanopartikülleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yüzeyine homojen bir şekilde dağılmıştır. ZnO nanopatikülleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yüzeyinde granüllü yapılar olarak görülmektedir. Bazı bölgelerde aglomerasyon sebebiyle şekil bozuklukları ve nanokopozitin çapında büyük artışlara sebep olmuştur. Yapılan partikül çapı dağılım analizini sonucunda, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitleri 175 ile 295 nm aralığında değişen çaplara sahip, ortalama çapı yaklaşık olarak 230 nm olduğu belirlenmiştir ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartiküllerinden daha büyüktür.

4.1.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerinin TEM analizi

Sol-jel metodu yardımıyla sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerinin karakterizasyonu için yapılan TEM analizi görüntüleri Şekil 4.9-4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.9. 20000 büyütmede $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitine ait TEM analizi

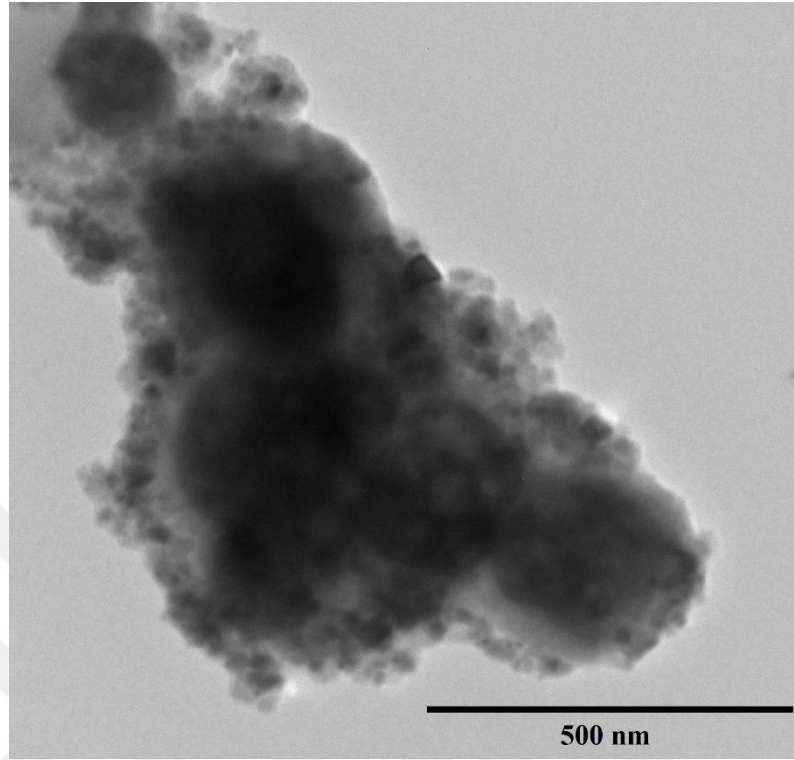


Şekil 4.10. 50000 büyütmede $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitine ait TEM analizi

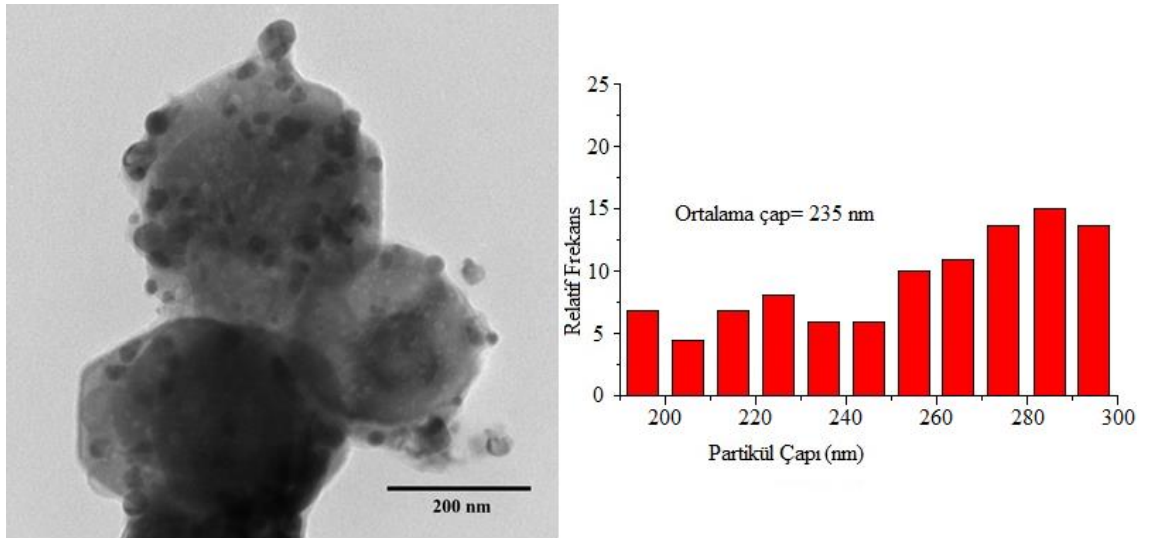
Şekil 4.9 ve 4.10'da gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitleri gibi heterojen dağılıma sahiptir ve Ag nanopartikülleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ yüzeyine heterojen bir şekilde dağılmıştır. TiO_2 sebebiyle küresel şekle sahip olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompoziti şekilsel bozukluklara uğramış olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine, Ag eklenmesi şekilsel bozukluğunda artış meydana getirmiş ve aglomerasyon oranında artış meydana getirmiştir. Ag nanopartiküllerinin ortalama çapı 2 nm olarak belirlenmiştir. Yapılan partikül çapı dağılım analizini sonucunda, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitleri 190 ile 300 nm aralığında değişen çaplara sahip, ortalama çapın yaklaşık olarak 255 nm olduğu belirlenmiştir ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanopartiküllerinden daha büyüktür.

4.1.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ nanokompozitlerinin TEM analizi

Sol-jel metodu yardımıyla sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ nanokompozitlerinin karakterizasyonu için yapılan TEM analizi görüntüleri Şekil 4.11-4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.11. 20000 büyütmede $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}-\text{Ag}$ nanokompozitine ait TEM analizi



Şekil 4.12. 50000 büyütmede $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}-\text{Ag}$ nanokompozitine ait TEM analizi

Şekil 4.11 ve 4.12’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}-\text{Ag}$ nanokompozitleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitleri gibi homojen dağılıma sahiptir ve Ag nanopartikülleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ yüzeyine homojen bir şekilde dağılmıştır. Ag

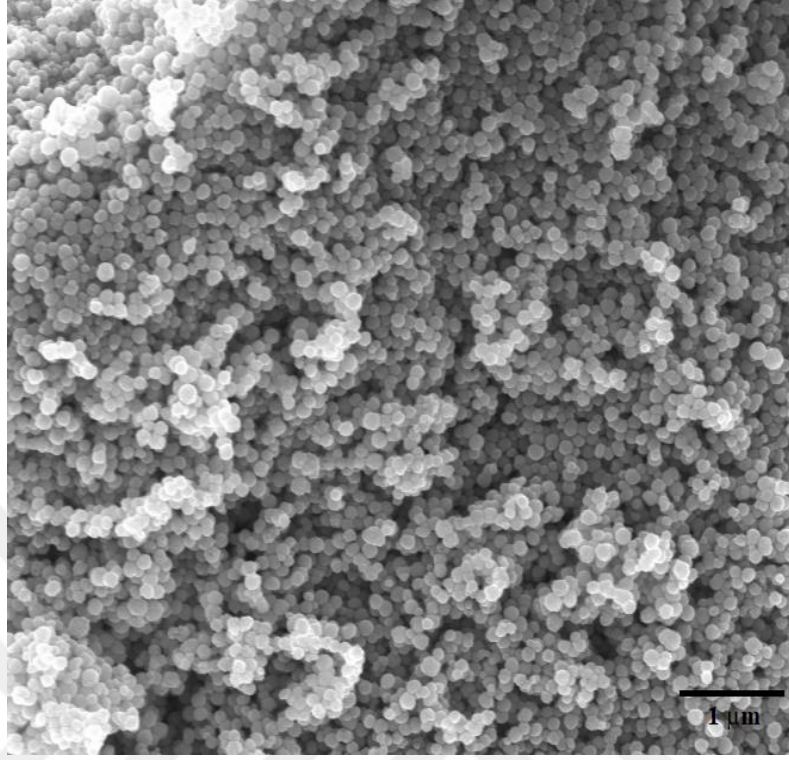
nanopartikülleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}-\text{Ag}$ yüzeyinde granüllü yapılar olarak görülmektedir. Ag nanopartiküllerinin ortalama çapı 2 nm olarak belirlenmiştir. Yapılan partikül çapı dağılım analizini sonucunda, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}-\text{Ag}$ nanokompozitleri 180 ile 290 nm aralığında değişen çaplara sahip, ortalama çapın yaklaşık olarak 235 nm olduğu belirlenmiş ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitinden daha büyüktür.

4.2. Nanokompozitlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

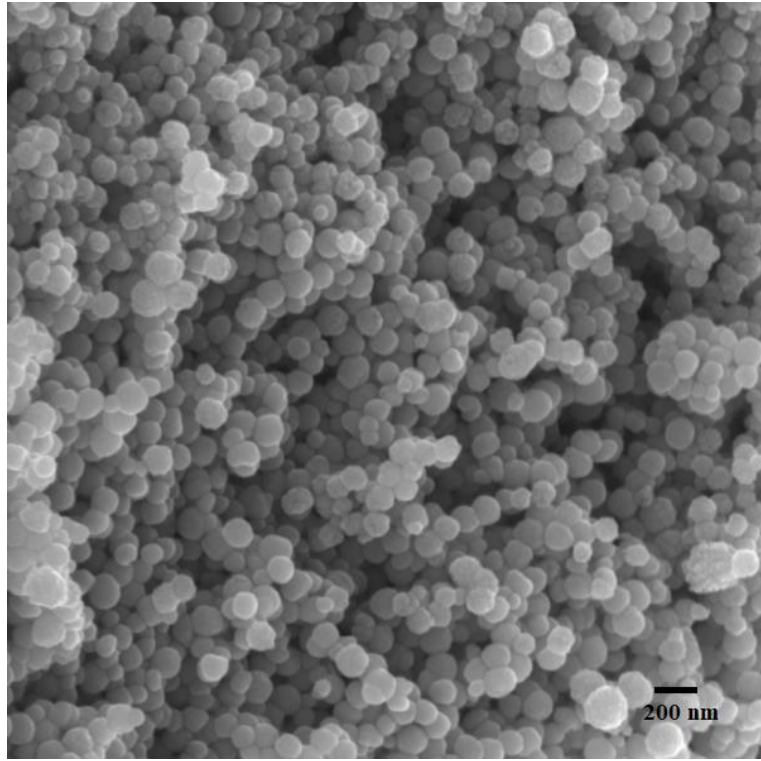
Sentezlenmiş olan Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2-\text{Ag}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}-\text{Ag}$ nanokompozitlerinin SEM ve EDS analiz sonuçları sırasıyla incelenmiştir. SEM görüntülerinden yüzey morfoloji ve EDS analizinden ise nanokompozitlerin içeriği hakkında bilgiler elde edilmiştir.

4.2.1. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin SEM analizi

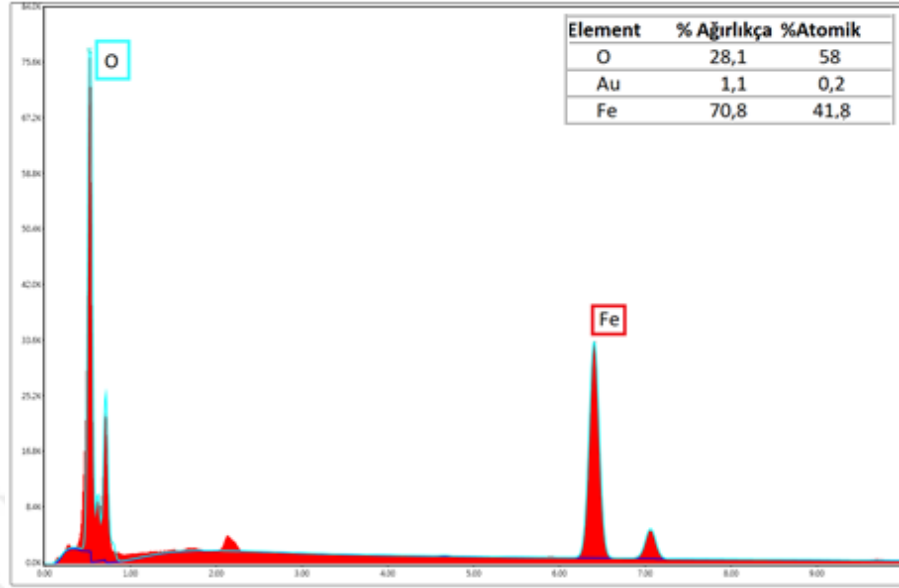
Solvotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin karakterizasyonu için yapılan SEM analizi görüntüleri Şekil 4.13-4.14'de ve EDS sonuçları Şekil 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.13. Fe₃O₄ nanopartiküllerine ait SEM analizi



Şekil 4.14. Fe₃O₄ nanopartiküllerine ait SEM analizi

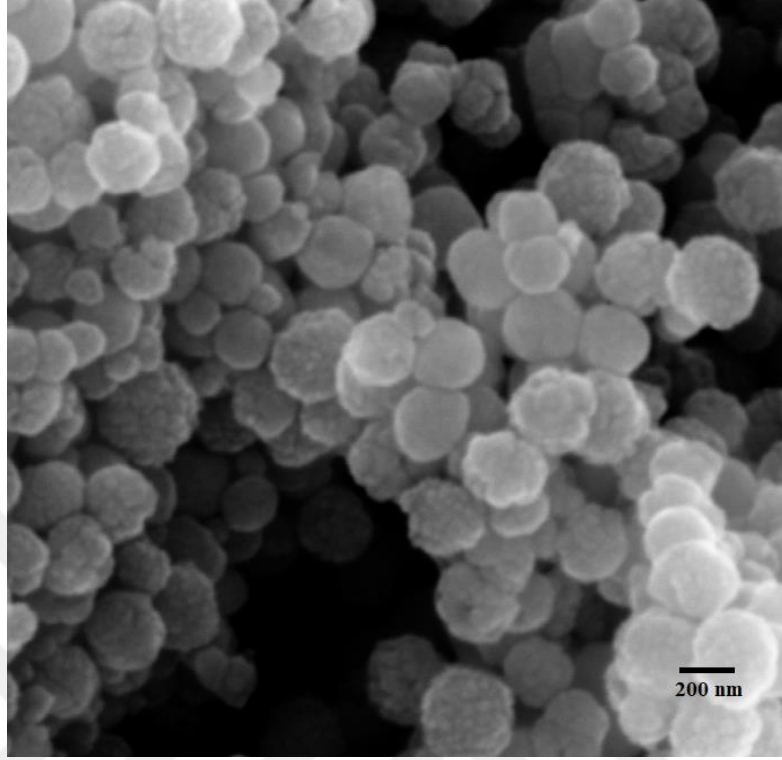


Şekil 4.15. Fe₃O₄ nanopartiküllerine ait EDS analizi

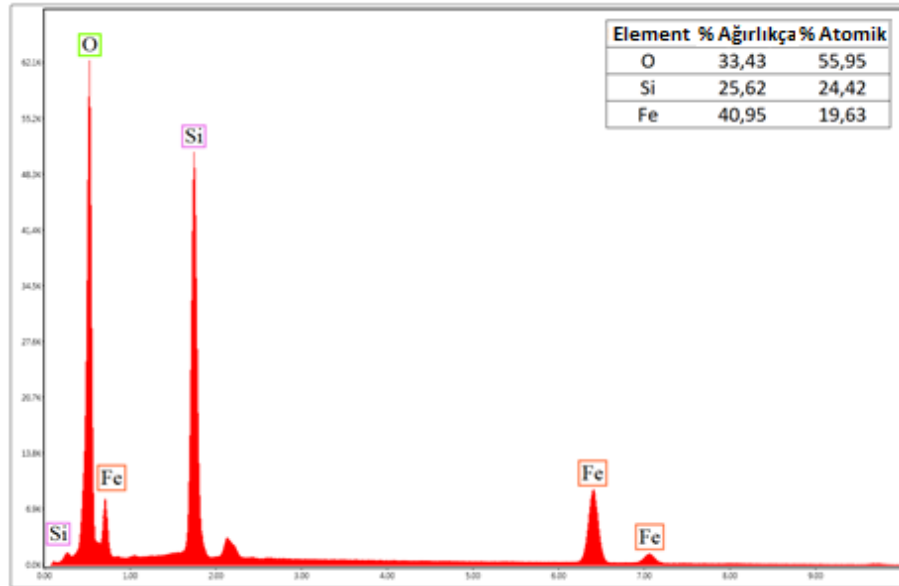
Şekil 4.13 ve 4.14’de gösterildiği gibi, solvotermal yöntemle sentezlenmiş olan Fe₃O₄ nanopartikülleri iyi bir monodispersiyon göstermektedir ve küresel olarak oluşumunu tamamlamıştır. Fe₃O₄ nanopartikülleri 150 ile 250 nm aralığındaki çaplara sahiptir ve ortalama çapı yaklaşık olarak 210 nm’dir. Fe₃O₄ nanopartiküllerine ait EDS analizi Şekil 4.15’de verilmiş ve nanopartiküldeki demir ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır. Üretimde kullanılan EG, kaynama noktası yüksek olan çözücü indirgeyici madde olarak görev yapmıştır (Zheng *et al.* 2012). Fe(III) iyonları, EG tarafından kısmen Fe(II) 'ye indirgenir ve daha sonra temel ortamda Fe(OH)₃ ve Fe(OH)₂'ye dönüşür (Liu *et al.* 2009; Lin *et al.* 2013). Daha sonra hidroksitler hidrotermal muamele altında Fe₃O₄ çekirdeklerine dönüşmüştür (Laurent *et al.* 2008). Yüksek yüzey enerjisiyle çekirdeklenen çok sayıda küçük Fe₃O₄ nanopartikülleri PEG yardımıyla, hızla toplanma eğilimi göstermiştir (Xuan *et al.* 2009).

4.2.2. Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin SEM analizi

Stöber metodu yardımıyla sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin karakterizasyonu için yapılan SEM analizi görüntüleri Şekil 4.16’da ve EDS analizi Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.16. Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitine ait SEM analizi



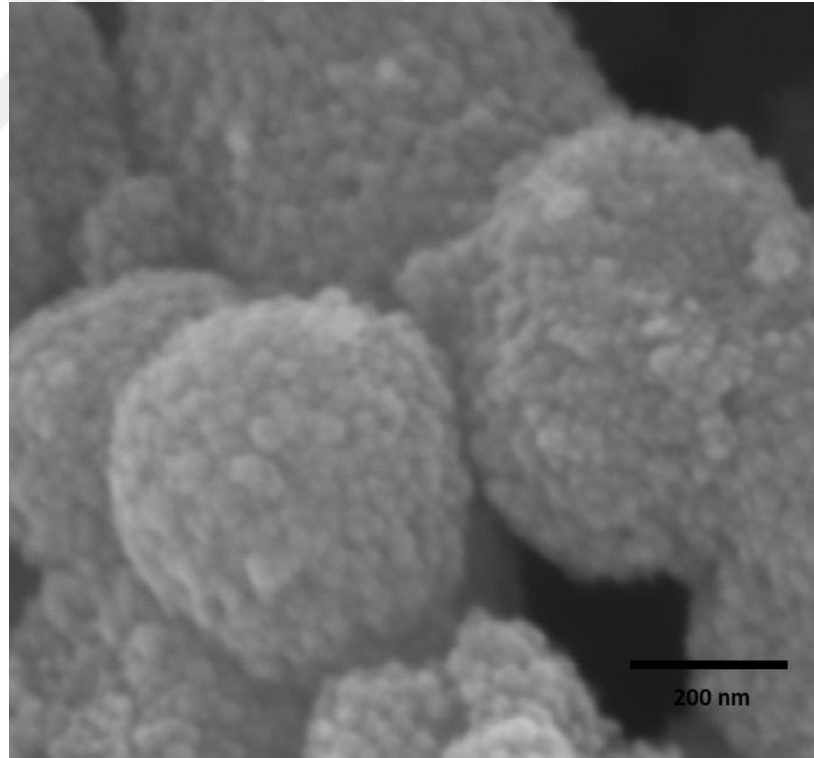
Şekil 4.17. Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitine ait EDS analizi

Şekil 4.16’da gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂ nanokompoziti, Fe₃O₄ gibi iyi bir monodispersiyon göstermektedir ve küresel olarak oluşumunu tamamlamıştır.

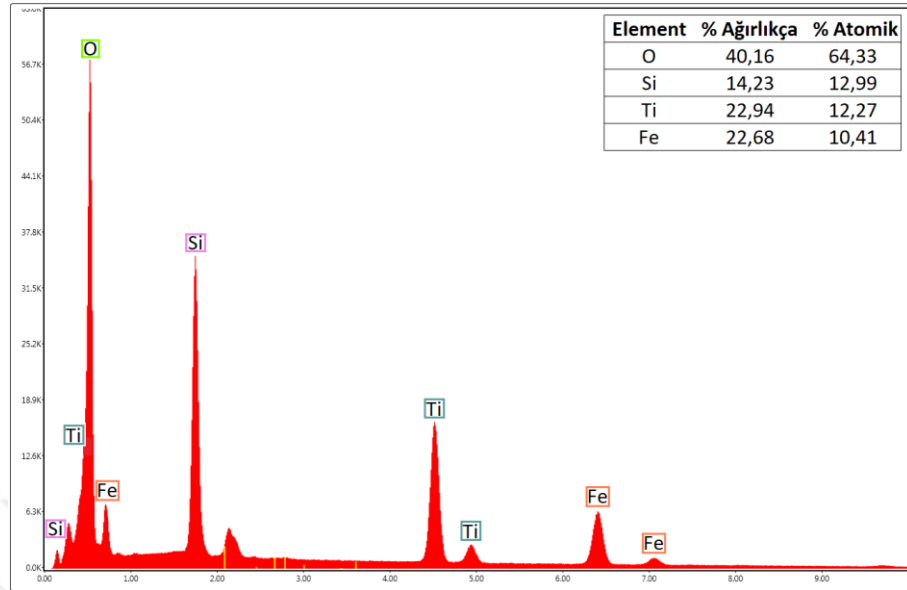
Fe_3O_4 yüzeyine kaplanmış olan SiO_2 nanopartikülleri granüller şeklinde görülmektedir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanokompoziti 160 ile 260 nm aralığındaki çaplara sahip, ortalama çapı yaklaşık olarak 220 nm'dir ve Fe_3O_4 nanopartiküllerine kıyasla daha büyüktür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanokompozitine ait EDS analizi Şekil 4.17'de verilmiş ve nanokompozitteki demir, silisyum ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır.

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

Solvotermal yöntem yardımıyla sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ nanokompozitlerinin karakterizasyonu için yapılan SEM analizi görüntüleri Şekil 4.18'de ve EDS analizi Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.18. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ nanokompozitine ait SEM analizi

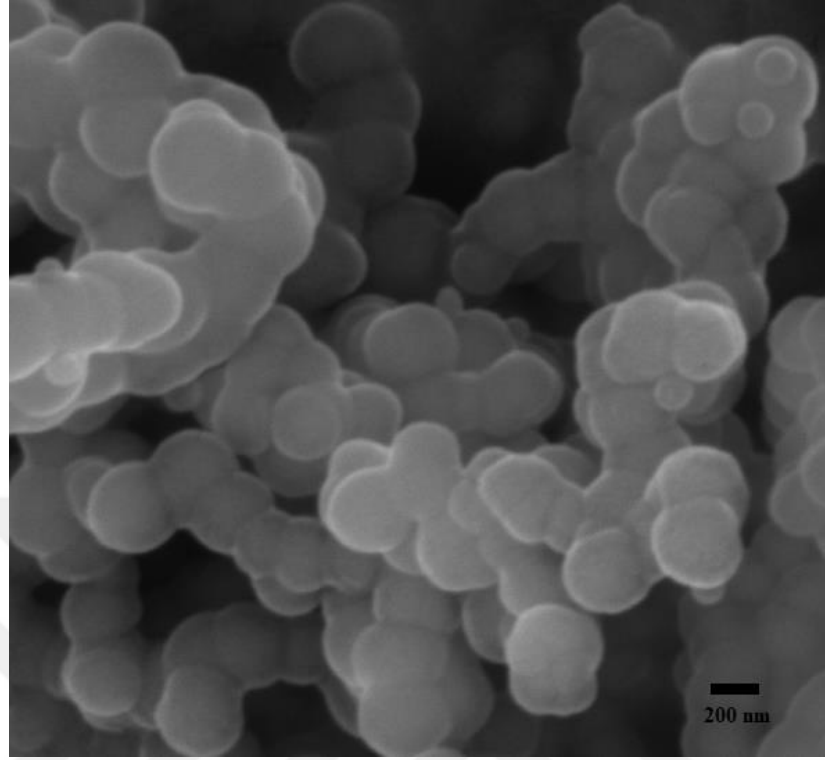


Şekil 4.19. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine ait EDS analizi

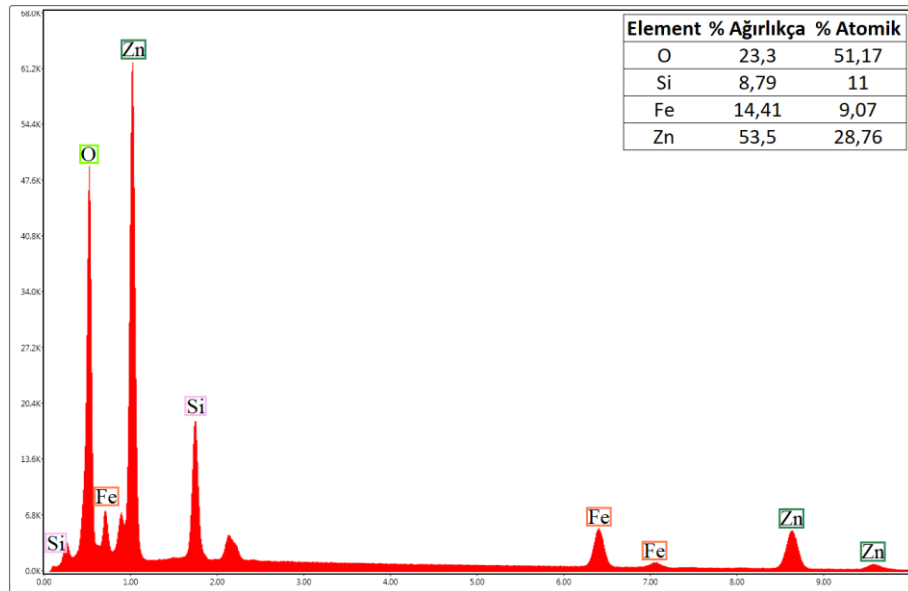
Şekil 4.18’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompoziti, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ gibi homojen bir dağılım göstermektedir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yüzeyine kaplanmış olan TiO_2 nanopartikülleri granüller şeklinde yüzeye dağılmış görülmektedir. Bu gözenekli yapı temas yüzey alanını artırdığından fotokatalitik bozunmalardaki verimi artırmaktadır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompoziti 185 ile 285 nm aralığındaki çaplara sahip, ortalama çapı yaklaşık olarak 240 nm’dir ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine kıyasla daha büyüktür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine ait EDS analizi Şekil 4.19’da verilmiş ve nanokompozitteki demir, silisyum, titanyum ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır.

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

Sol-jel metodu yardımıyla sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitlerinin karakterizasyonu için yapılan SEM analizi görüntüleri Şekil 4.20’de ve EDS analizi Şekil 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.20. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitine ait SEM analizi



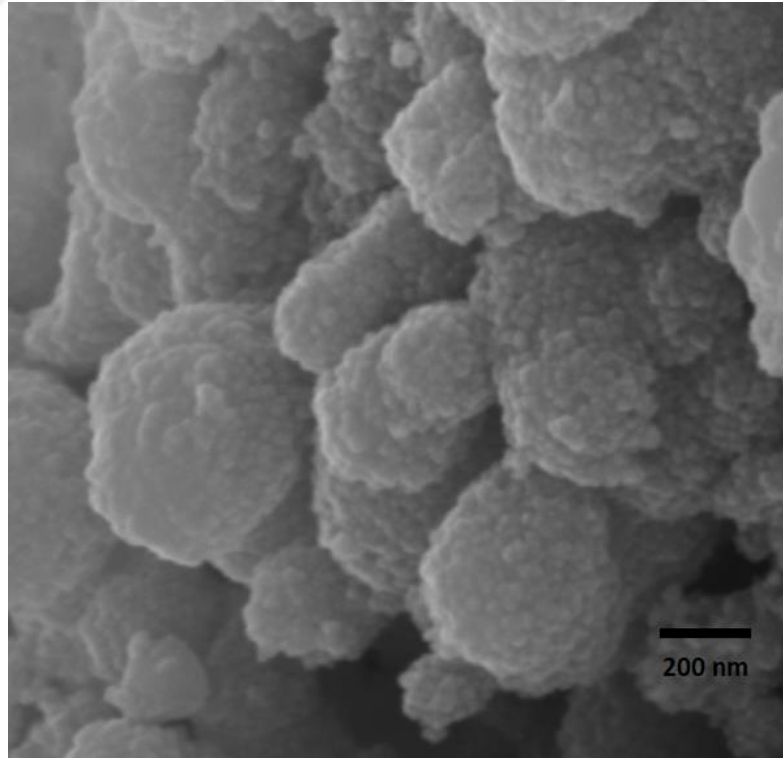
Şekil 4.21. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitine ait EDS analizi

Şekil 4.20’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompoziti, Fe₃O₄@SiO₂ gibi homojen bir dağılım göstermemektedir, ancak Fe₃O₄@SiO₂’den daha

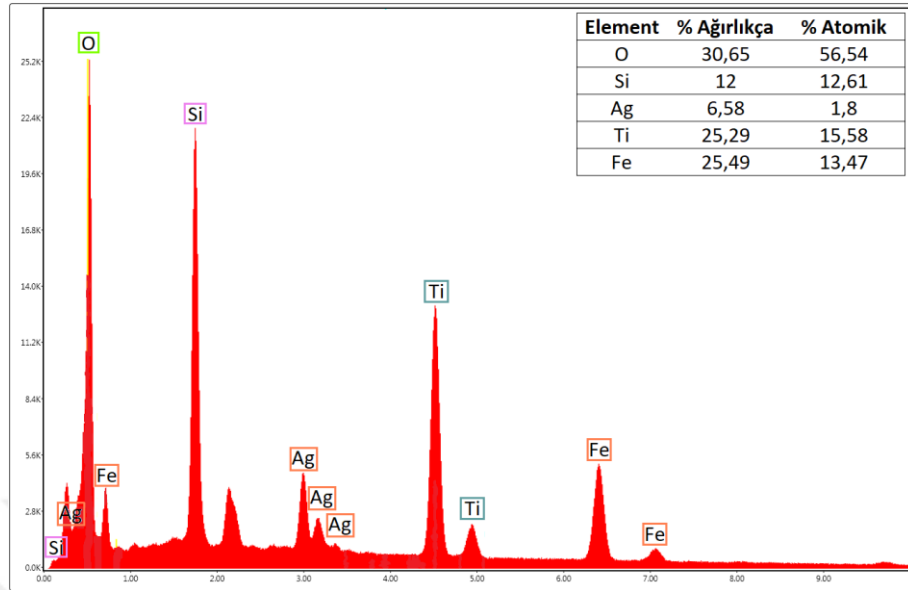
pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. ZnO kaplaması $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitlerinde aglomerasyon meydana getirmiş ve parçacıkların birleşerek şekil bozukluklarının meydana gelmesine sebep olmuştur. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompoziti 175 ile 385 nm aralığındaki çaplara sahip, ortalama çapı yaklaşık olarak 230 nm'dir ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine kıyasla daha büyüktür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitine ait EDS analizi Şekil 4.21'de verilmiş ve nanokompozitteki demir, silisyum, çinko ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır.

4.2.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerinin SEM analizi

Sol-jel metodu yardımıyla sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerinin karakterizasyonu için yapılan SEM analizi görüntüleri Şekil 4.22'de ve EDS analizi Şekil 4.23'de verilmiştir.



Şekil 4.22. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitine ait SEM analizi

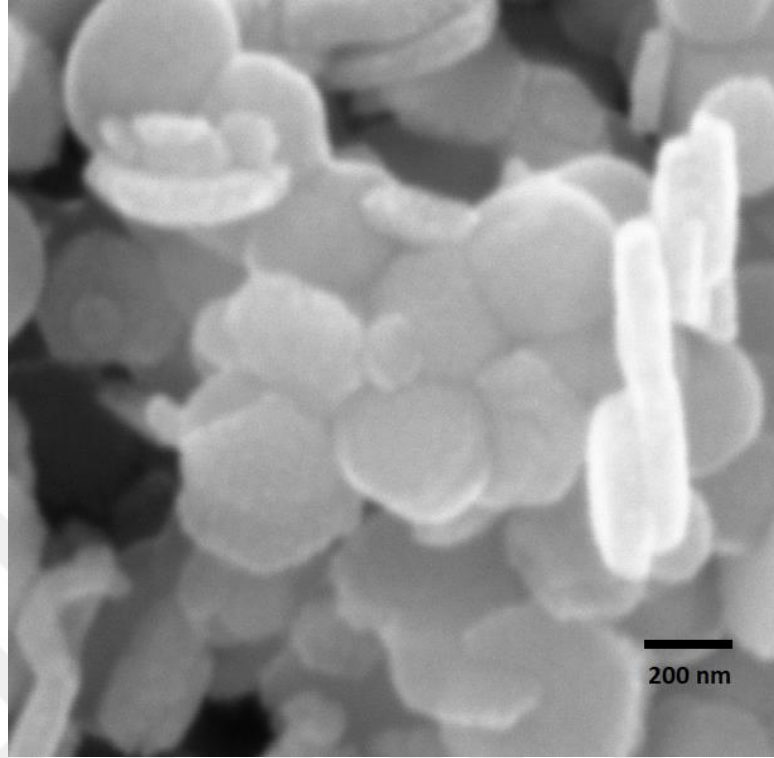


Şekil 4.23. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitine ait EDS analizi

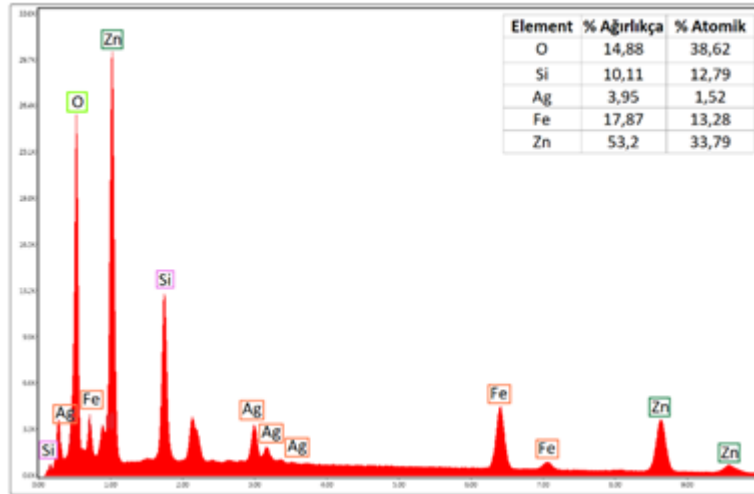
Şekil 4.22’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompoziti, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ gibi homojen bir dağılım göstermektedir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ yüzeyine kaplanmış olan Ag nanopartikülleri TiO_2 gibi granüller şeklinde yüzeye dağılmış olarak görülmektedir. Ag nanopartikülleri ile kaplanma $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanopartikülünde birleşmelere neden olmuştur ve bu nedenle nanokompozitin çapında artış meydana gelmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompoziti 185 ile 395 nm aralığındaki çaplara sahip, ortalama çapı yaklaşık olarak 255 nm’dir ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine kıyasla daha büyüktür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitine ait EDS analizi Şekil 4.23’te verilmiş ve nanokompozitteki demir, silisyum, titanyum, gümüş ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır.

4.2.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ nanokompozitlerinin SEM analizi

Sol-jel metodu yardımıyla sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ nanokompozitlerinin karakterizasyonu için yapılan SEM analizi görüntüleri Şekil 4.24’de ve EDS analizi Şekil 4.25’de verilmiştir.



Şekil 4.24. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitine ait SEM analizi



Şekil 4.25. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitine ait EDS analizi

Şekil 4.24’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompoziti, Fe₃O₄@SiO₂@ZnO’ya benzer olarak homojen bir dağılım göstermemektedir. Ag kaplaması da ZnO kaplaması gibi aglomerasyon miktarını artırarak şekil bozukluklarının

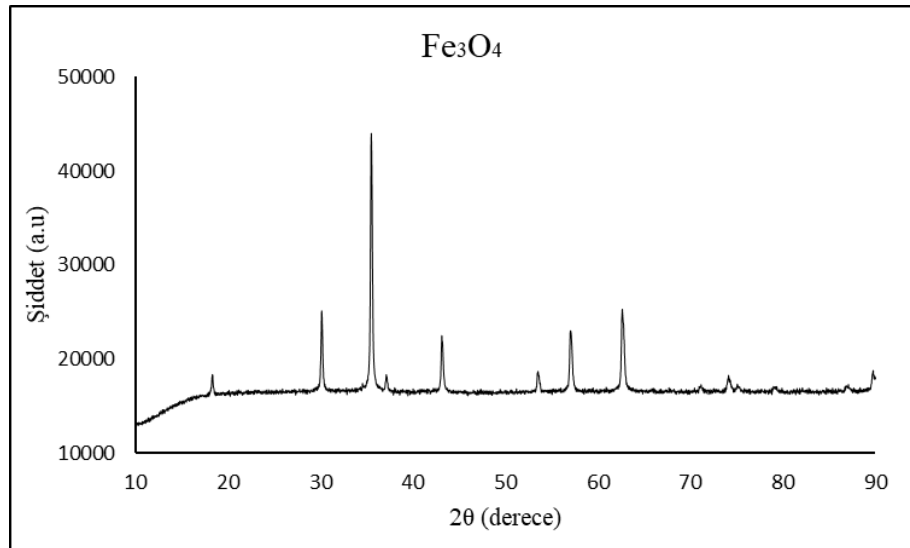
artmasına sebep olmuştur. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}-\text{Ag}$ nanokompoziti 180 ile 290 nm aralığındaki çaplara sahip, ortalama çapı yaklaşık olarak 235 nm'dir ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitine kıyasla daha büyüktür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}-\text{Ag}$ nanokompozitine ait EDS analizi Şekil 4.25'de verilmiş ve nanokompozitteki demir, silisyum, çinko, gümüş ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır.

4.3. Nanokompozitlerin X Işını Kırınım (XRD) Analizi Sonuçları

Sentezlenmiş olan Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2-\text{Ag}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}-\text{Ag}$ nanokompozitlerinin kristal yapılarının belirlenmesinde XRD analizlerinden yararlanılmıştır. Ölçümler 10° ile 90° açıları arasında yapılmıştır.

4.3.1. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin XRD analizi

Şekil 4.26'da solvotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin XRD analiz sonuçları görülmektedir.

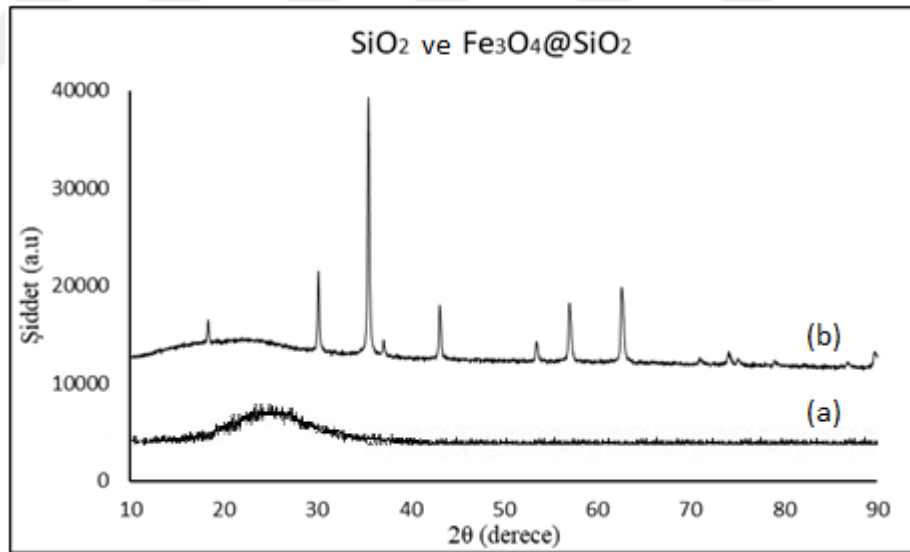


Şekil 4.26. Fe_3O_4 nanopartikülüne ait XRD diyagramı

Şekil 4.26'da gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan Fe_3O_4 nanopartikülünün 18,50, 30,38, 35,70, 43,36, 53,84, 57,36, 63,00 ve $74,48^\circ$ 'deki kırınım pikleri, Fe_3O_4 'ün (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (533) düzlemlerini göstermektedir. Sentezlenmiş olan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin pik ve düzlemleri, Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi tarafından sağlanan JCPDS:19-0629 nolu referans ile bire bir örtüşmektedir (Ma *et al.* 2013). Sonuçlar, literatür sonuçları ile bire bir manyetik çekirdeğin ana fazlarının kübik spinel yapıya saf manyetit olduğunu ve safsızlık belirtisi olan hiçbir pikin bulunmadığını göstermektedir (Guo *et al.* 2011).

4.3.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ nanokompozitlerinin XRD analizi

Şekil 4.27'da SiO_2 ve Stöber metodu yardımıyla sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ nanokompozitlerinin XRD analiz sonuçları görülmektedir.



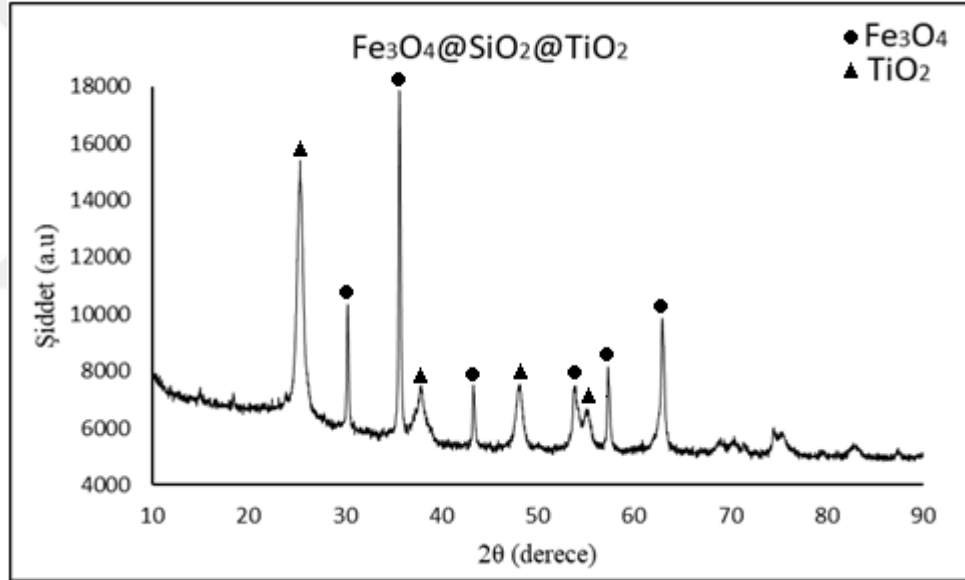
Şekil 4.27. (a) SiO_2 ve (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ nanokompozitine ait XRD diyagramı

Şekil 4.27a'da gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan SiO_2 nanopartikülünün amorf yapıya sahip olması gerçeği nedeniyle SiO_2 'ye karşılık gelen herhangi bir keskin pik gözlenmemiştir, ancak 20° ile 30° 'lik bir düşük kırınım açısındaki geniş zirve görülmektedir. Şekil 4.27b'de gösterildiği gibi, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ nanokompozitide Fe_3O_4

nanopartiküllerine ait JCPDS:19-0629 nolu kartı ile bire bir örtüşmektedir ve farklı herhangi pik bulunmamaktadır (Wang *et al.* 2012). Amorf kabuk SiO₂ nanopartiküllerinden dolayı 20° ile 30°'lik bir düşük kırınım açısındaki geniş zirve görülmektedir (Xiao and Xiao 2009).

4.3.3. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompozitlerinin XRD analizi

Şekil 4.28'de solvotermal yöntem yardımıyla sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompozitlerine ait XRD analiz sonucu görülmektedir.

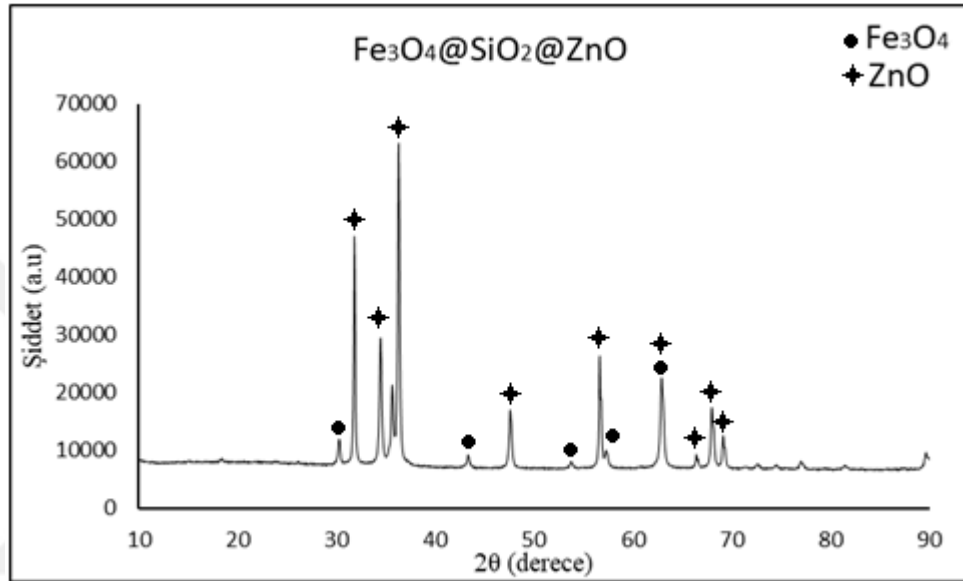


Şekil 4.28. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompozitine ait XRD diyagramı

Şekil 4.28'de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompoziti Fe₃O₄ nanopartiküllerine ait JCPDS:19-0629 nolu kartı ile örtüşen piklerin dışında, 25,27, 37,48, 48,87 ve 58,26° 'deki kırınım pikleri, TiO₂'nin sırasıyla (101), (004), (200) ve (211) tetragonal anataz düzlemlerini göstermektedir (Khojasteh *et al.* 2016). Sonuçlar, TiO₂'ye ait JCPDS:21-1272 kartı ile birebir örtüşmektedir (Wenbing and Tingying 2013).

4.3.4. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitlerinin XRD analizi

Şekil 4.29’da sol-jel metodu yardımıyla sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitlerine ait XRD analiz sonucu görülmektedir.

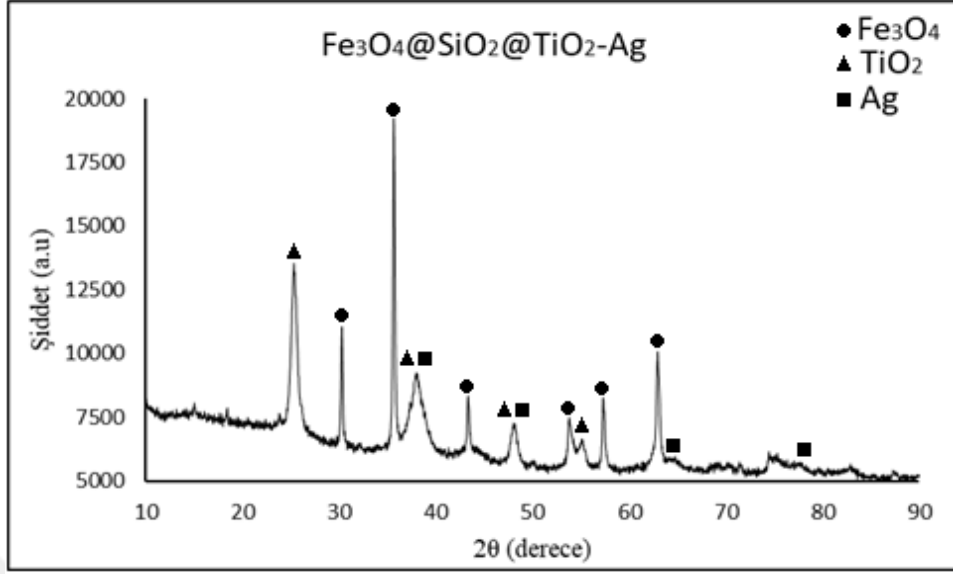


Şekil 4.29. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitine ait XRD diyagramı

Şekil 4.29’da gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompoziti Fe₃O₄ nanopartiküllerine ait JCPDS:19-0629 nolu kartı ile örtüşen pikler göstermektedir. Bunların dışında, 32,48, 35,00, 36,43, 47,92, 56,87, 63,04, 67,08, 68,12 ve 69,06 ° ’deki kırınım pikleri ZnO’nun sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) ve (201) altıgen wurtzit yapısını göstermektedir (Wang *et al.* 2015). Sonuçlar, ZnO’ya ait JCPDS:36-1451 kartı ile birebir örtüşmektedir (Azam and Babkair 2014).

4.3.5. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag nanokompozitlerinin XRD analizi

Şekil 4.30’da sol-jel metodu yardımıyla sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag nanokompozitlerine ait XRD analiz sonucu görülmektedir.

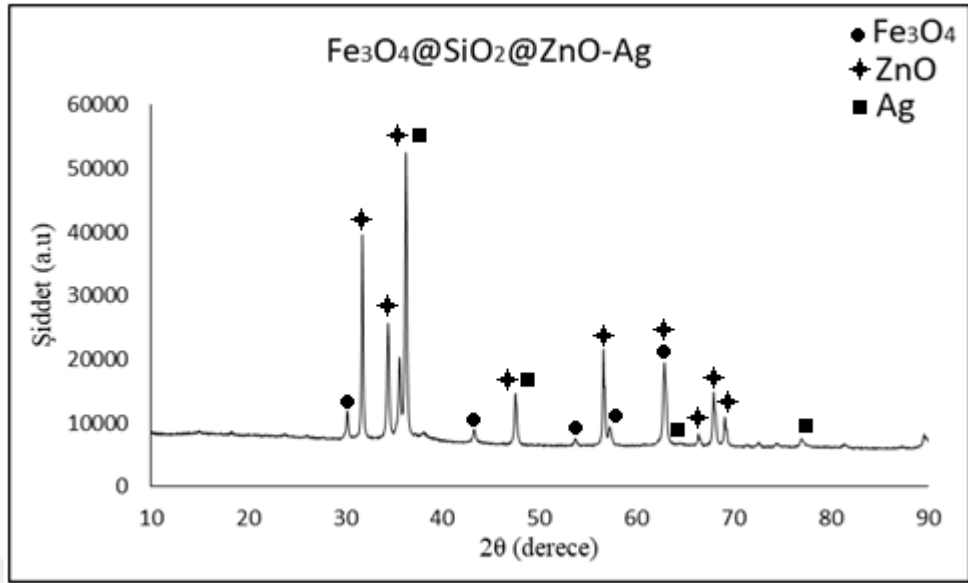


Şekil 4.30. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag nanokompozitlerine ait XRD diyagramı

Şekil 4.30’da gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag nanokompoziti Fe₃O₄’e ait JCPDS:19-0629 ve TiO₂’ye ait JCPDS:21-1272 nolu kartı ile örtüşen piklerin dışında, 37,90, 44,10, 64,30 ve 77,20°’deki kırınım pikleri Ag’in yüz merkezli-kübik yapısına kolayca endekslenebilir (Chi *et al.* 2013). Sonuçlar, Ag’ye ait JCPDS:04-0783 kartı ile birebir örtüşmektedir (Negahdary *et al.* 2012). Buda kristalize edilmiş Ag nanopartiküllerin dış kabuklarda biriktirildiğini göstermektedir. Literatür çalışmaları ile karşılaştırıldığında, Ag kırınım piklerinin genişlemesi, Ag gözlemlerimiz ile tutarlı olarak Ag parçacıklarının boyutunun nanometre aralığında olduğunu göstermektedir (Chi *et al.* 2013).

4.3.6. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitlerinin XRD analizi

Şekil 4.31’de sol-jel metodu yardımıyla sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitlerine ait XRD analiz sonucu görülmektedir.



Şekil 4.31. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ nanopartiküllerine ait XRD diyagramı

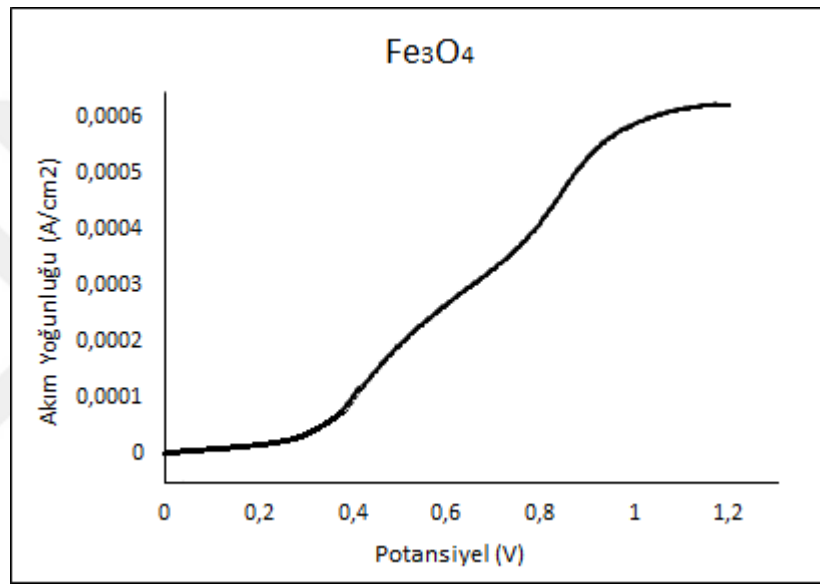
Şekil 4.31’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ nanokompoziti Fe_3O_4 ’e ait JCPDS:19-0629 ve ZnO ’ya ait JCPDS:36-1451 nolu kartı ile örtüşen piklerin dışında, 37,90, 44,10, 64,30 ve 77,20°’deki kırınım pikleri Ag’in yüz merkezli-kübik yapısına kolayca endekslenebilir (Wang *et al.* 2015). Sonuçlar, Ag’ye ait JCPDS:04-0783 kartı ile birebir örtüşmektedir (Negahdary *et al.* 2012). Buda kristalize edilmiş Ag nanopartiküllerin dış kabuklarda biriktirildiğini göstermektedir. Ag kırınım piklerinin genişlemesi, Ag gözlemlerimiz ile tutarlı olarak Ag parçacıklarının boyutunun birkaç nanometre aralığında olduğunu göstermektedir (Chi *et al.* 2013).

4.4. Nanokompozitlerin doğrusal taramalı voltametri sonuçları

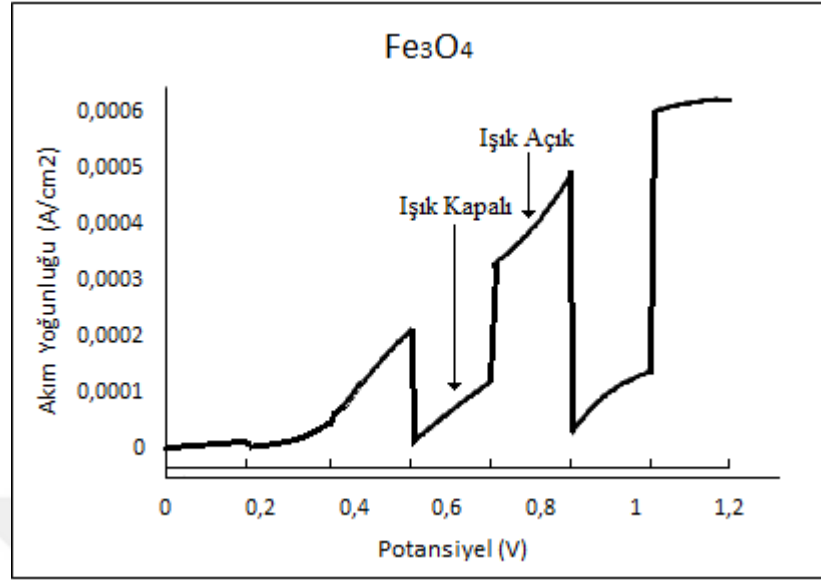
Sentezlenmiş olan Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ nanokompozitlerinin fotoelektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde doğrusal taramalı voltametri tekniğinden yararlanılmıştır. Ölçümler 0 ile 1,2 V gerilimleri arasında yapılmıştır.

4.4.1. Fe₃O₄ nanopartiküllerinin doğrusal taramalı voltametri analizi

Şekil 4.32’de solvotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan Fe₃O₄ nanopartiküllerinin doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Şekil 4.33’de ise ışık altında ve karanlık ortamda akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.32. Fe₃O₄ nanopartiküllerinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

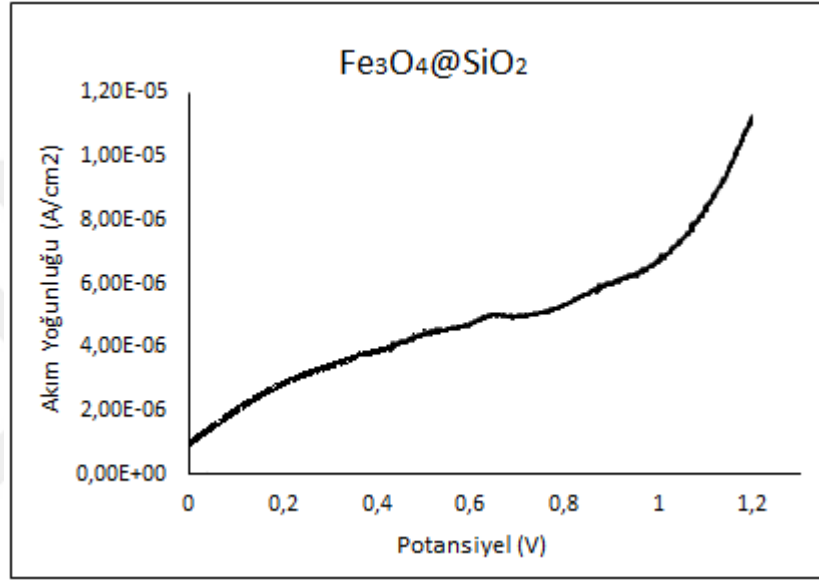


Şekil 4.33. Fe₃O₄ nanopartiküllerinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

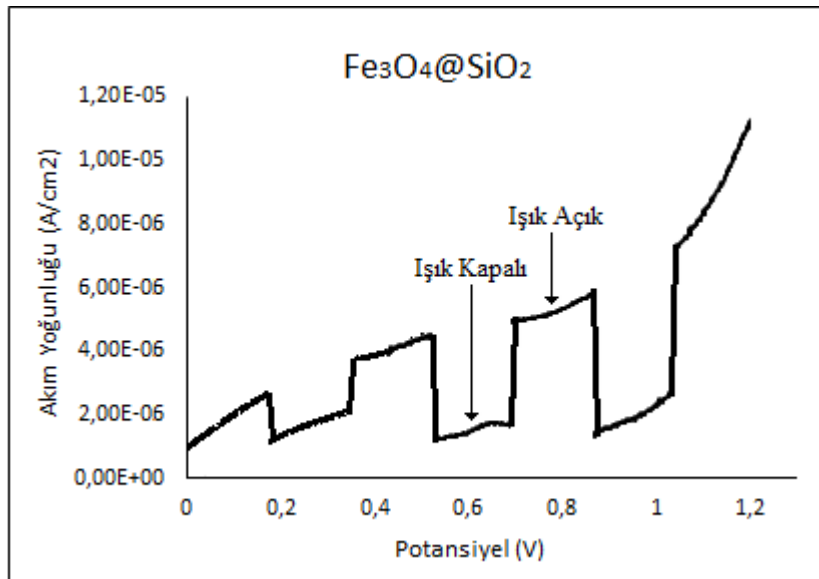
Fe₃O₄ nanopartiküllerinin fotoelektrokimyasal özellikleri doğrusal taramalı voltametri tekniği ile belirlenmiştir. Analizlerde bahsedilen voltaj değerleri Ag/AgCl referans elektrota göre belirtilmiştir. Şekil 4.32’de Fe₃O₄ nanopartiküllerinin UV ışık altındaki akım-voltaj eğrisi görülmektedir. Burada sentezlenen nanopartiküllerin akım yoğunluğu 60 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur. Şekilde 1 volt değerinden sonra akım yoğunluğunda hızlı bir düşüş görülmektedir. Fakat bu noktadan sonra oluşan akımın fotoakımın ışık etkisiyle değişmediği yani ışık etkisiyle uyarılan elektron ve hollerin oluşabilecekleri maksimum noktaya ulaştığı göstermektedir (Yin *et al.* 2017). Şekil 4.33’de tek döngülü voltametri ışık ve karanlık altında gerçekleştirilmiş ve görüldüğü gibi akım değeri karanlıkta yaklaşık sıfıra düşerek küçük salınımlar yapmıştır. Bu durum edilen akımın ışık etkisiyle oluştuğunun bir göstergesidir. Buradan oluşan akımın tamamının fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesinden kaynaklandığı ve yük transferinin çok hızlı olduğu sonucunu çıkarabiliriz. 0,6 ve 0,8 volt değerinden sonra ise ışık olmadığı durumda da belirli bir akım görülmüş ve bunun fotoakım olmadığı sonucuna varılmıştır. Oluşan bu akımın, ışık altında enerji absorplamış numunede oluşmuş ve henüz birleşimini tamalamamış olan elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonlarından kaynaklandığı literatür çalışmalarından elde edilmiştir (Zhu *et al.* 2017).

4.4.2. Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri analizi

Şekil 4.34’de Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Şekil 4.35’de ise ışık altında ve karanlık ortamda akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.34. Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

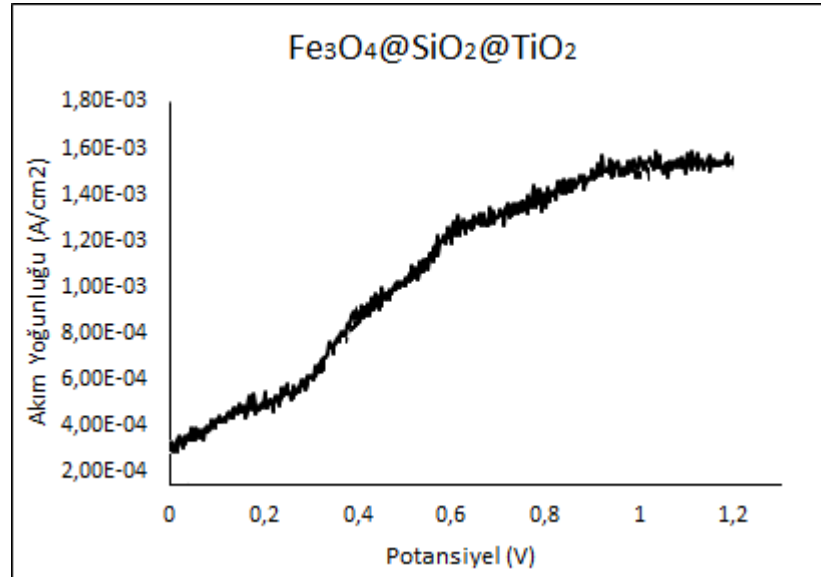


Şekil 4.35. Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

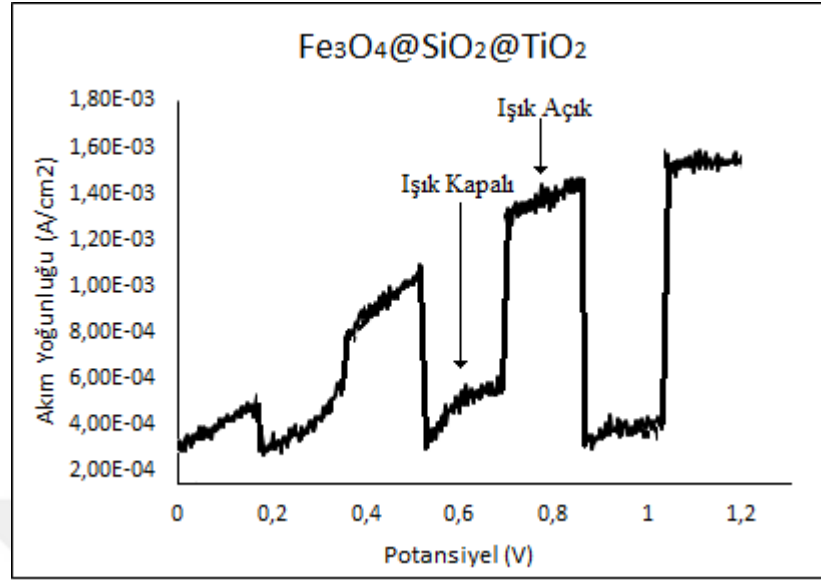
Şekil 4.34'de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitlerine ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi verilmiştir. Şekil 4.35'den de görüldüğü gibi anodik fotoakım 0 volt değerinden başlamış fakat malzeme de fotoakım dışında karanlıkta da gözlenen bir akım üretimi söz konusudur. Burada sentezlenen fotokatalizörün akım yoğunluğu $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur. Şekil 4.34'de de görüldüğü gibi, beklendiği üzere Fe_3O_4 çekirdeğinin SiO_2 ile kaplanması, SiO_2 'nin yalıtkan özelliğinden dolayı fotoelektrokimyasal etkinlikte kayda değer bir düşüşe neden olmuştur (Hu *et al.* 2011). Işığın kapalı olduğunda, yine düşük miktarlarda sızıntı akımının bulunduğu görülmektedir. Bu durum, birleşimini tamamlamamış olan elektron-boşluk çiftlerinin karanlık altında birleşmesinden kaynaklandığı literatür çalışmalarından belirlenmiştir (Zhu *et al.* 2017).

4.4.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri analizi

Şekil 4.36'da $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Şekil 4.37'de ise ışık altında ve karanlık ortamda akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.36. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitlerinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

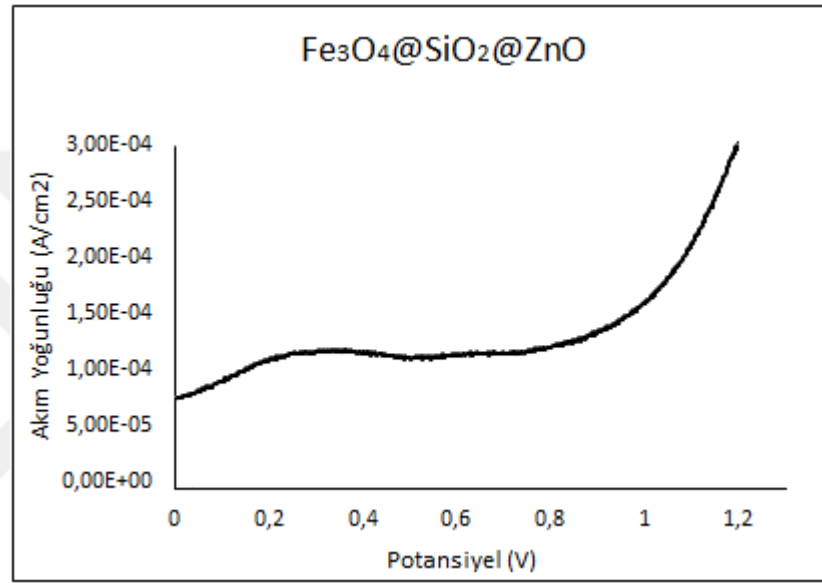


Şekil 4.37. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitlerinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

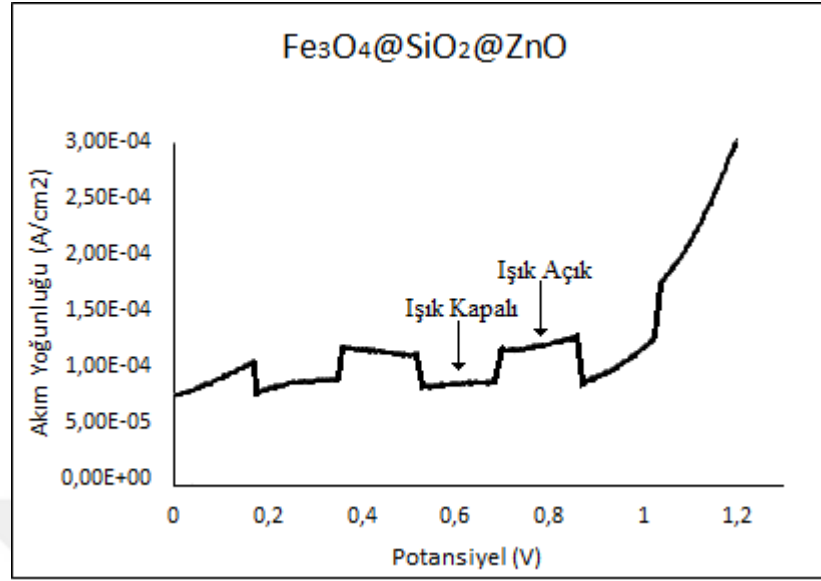
Şekil 4.36'da $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisi görülmektedir. Görüldüğü gibi malzemede anodik akım oluşumu 0 volt değerinden başlamış, 1 volt değerine kadar akım artışı kaydedilmiş ve 1 volt değerinden sonra sabit bir akım yoğunluğuna gelmiştir. Potansiyel değerinin 1 V'dan sonrasında elde edilen sabit fotoakım oluşumu oluşabilecek maksimum akım yoğunluğuna ulaşıldığını göstermektedir (Yin *et al.* 2017). Şekil 4.37'de gösterilen karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrisinden de görüleceği üzere fotoakım oluşumu 1 volta kadar devam etmiş ve elde edilen en yüksek akım yoğunluğu değerinin $1,8 \text{ mA/cm}^2$ olduğu görülmüştür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitinin akım yoğunluğu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozite göre yüksek bir artış göstermiştir, bunun sebebi de yarı iletken TiO_2 'nin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompoziti yüzeyini kaplamasından kaynaklanmaktadır (Hu *et al.* 2011). Işığın kapalı olduğu durumlarda, elde edilen akımın absorblanmış enerjiden kaynaklanan ve rekombinasyonunu tamamlamamış olan elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir (Zhu *et al.* 2017).

4.4.4. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri analizi

Şekil 4.38’de Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Şekil 4.39’da ise ışık altında ve karanlık ortamda akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.38. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitlerinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi



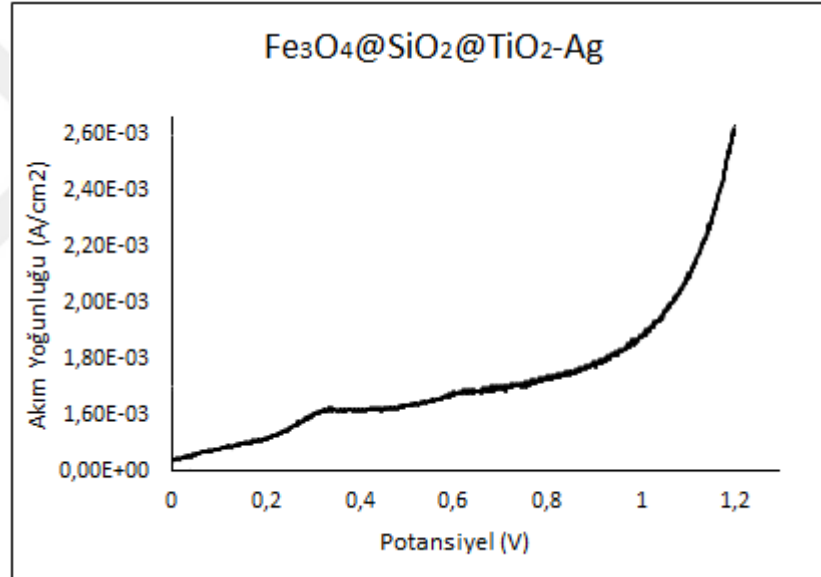
Şekil 4.39. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitlerinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.38’de Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitlerine ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisi görülmektedir. Görüldüğü gibi malzemede anodik akım oluşumu 0 volt değerinden başlamış ve 1 volt değerine kadar akım artışı kaydedilmiştir. 1 ile 1,2 volt değerleri arasında akım yoğunluğunda meydana gelen yüksek miktarda artış görülmektedir. Bu aralıkta oluşan akımın fotoakım olmadığı yani ışık etkisiyle uyarılan elektron ve hollerin etkisiyle oluşmadığı düşünülmektedir. Çünkü ışık etkisi ile üretilen taşıyıcı yükler sayesinde oluşan akım eğimi belirli bir hızda yükselirken aniden eğimin yükselmesi farklı iletim mekanizmalarının devreye girdiğini gösterir. Bu durum, literatür çalışlarında, elektrot/elektrolit ara yüzündeki yük taşıma direncinin azalmasından dolayı kaynaklandığı bildirilmiştir. (Yin *et al.* 2017). Şekil 4.30’da gösterilen karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrisinden de görüleceği üzere fotoakım oluşumu 1 volta kadar devam etmiş ve elde edilen en yüksek akım yoğunluğu değerinin 160 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ olduğu görülmüştür. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitlerinin akım yoğunluğu değerinin Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerine göre daha yüksek, Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompozitine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, ZnO yarı iletkeninin eklenmesiyle oluşan elektron boşluk çiftlerinin arttığını göstermektedir (Schneider *et al.* 2014). Işığın kapalı olduğu durumda yine bir miktar sızıntı akımının olduğu görülmektedir. Bu durum, birleşimini tamamlamamış olan elektron-boşluk

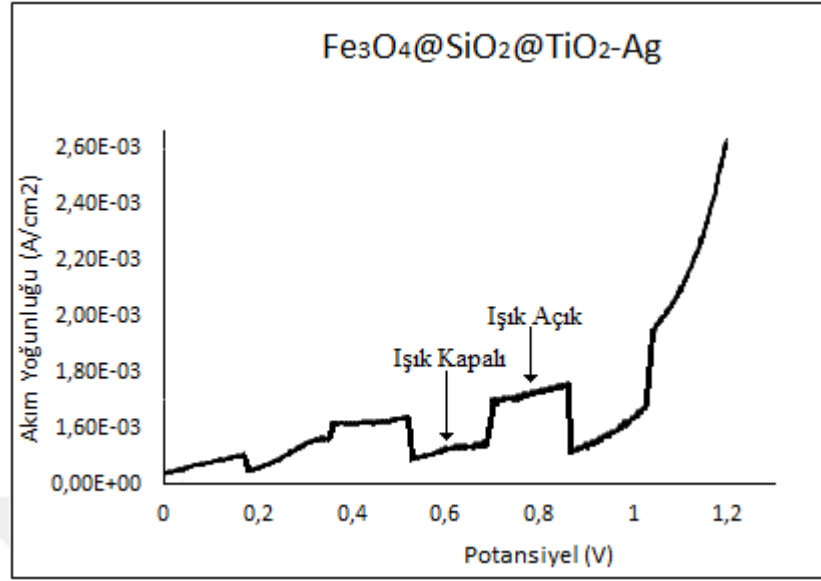
çiftlerinin karanlık altında birleşmesinden kaynaklandığı literatür çalışmalarından belirlenmiştir (Zhu *et al.* 2017).

4.4.5. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri analizi

Şekil 4.40'da Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Şekil 4.41'de ise ışık altında ve karanlık ortamda akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.40. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag nanokompozitlerinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

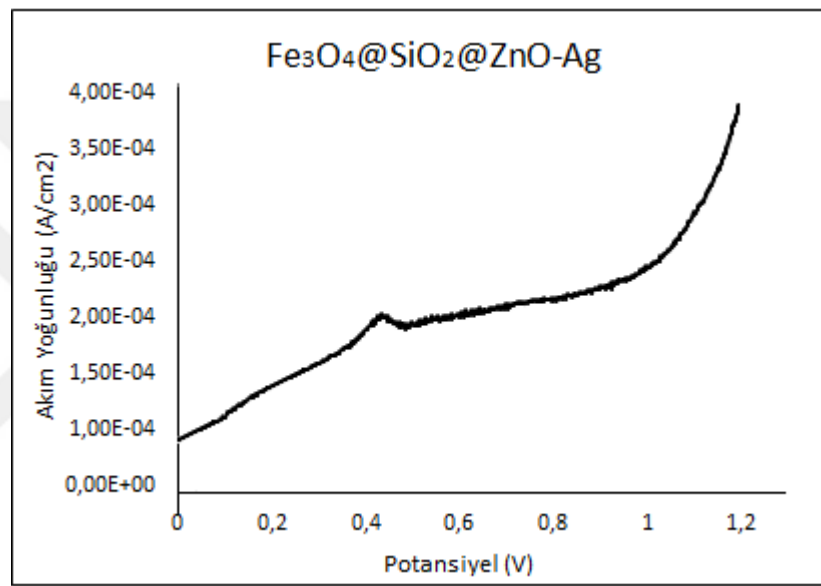


Şekil 4.41. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

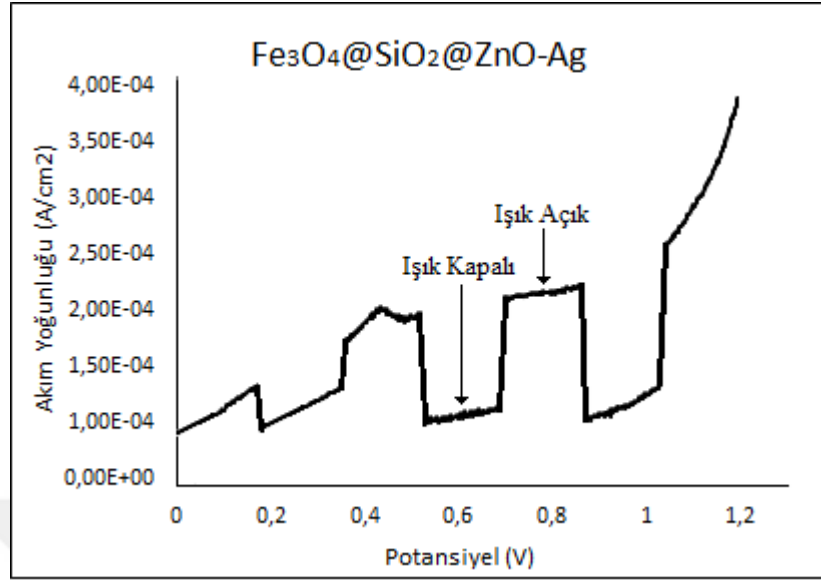
Şekil 4.40'da $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerine ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisi görülmektedir. 1 ile 1,2 volt değerleri arasında akım yoğunluğunda meydana gelen yüksek miktarda artış görülmektedir. Bu aralıkta oluşan akımın fotoakım olmadığı yani ışık etkisiyle uyarılan elektron ve hollerin etkisiyle oluşmadığı düşünülmektedir. Çünkü ışık etkisi ile üretilen taşıyıcı yükler sayesinde oluşan akım eğimi belirli bir hızda yükselirken aniden eğimin yükselmesi farklı iletim mekanizmalarının devreye girdiğini gösterir. Bu durum, literatür çalışmada, elektrot/elektrolit ara yüzündeki yük taşıma direncinin azalmasından dolayı kaynaklandığı bildirilmiştir. (Yin *et al.* 2017). Şekil 4.41'de gösterilen karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrisinden de görüleceği üzere fotoakım oluşumu 1 volta kadar devam etmiş ve elde edilen en yüksek akım yoğunluğu değerinin $1,95 \text{ mA/cm}^2$ olduğu görülmüştür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerine ait akım yoğunluğu değerinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine göre artmış olmasına rağmen çok büyük farklar kaydedilmemiştir. Bu artışın temel sebebi ise, Ag iyonlarının iletkenliğinin yüksek olmasıdır (Albiter *et al.* 2015) .

4.4.6. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri analizi

Şekil 4.42’de Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitlerinin doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Şekil 4.43’de ise ışık altında ve karanlık ortamda akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.42. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitlerinin akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi



Şekil 4.43. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitlerinin ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

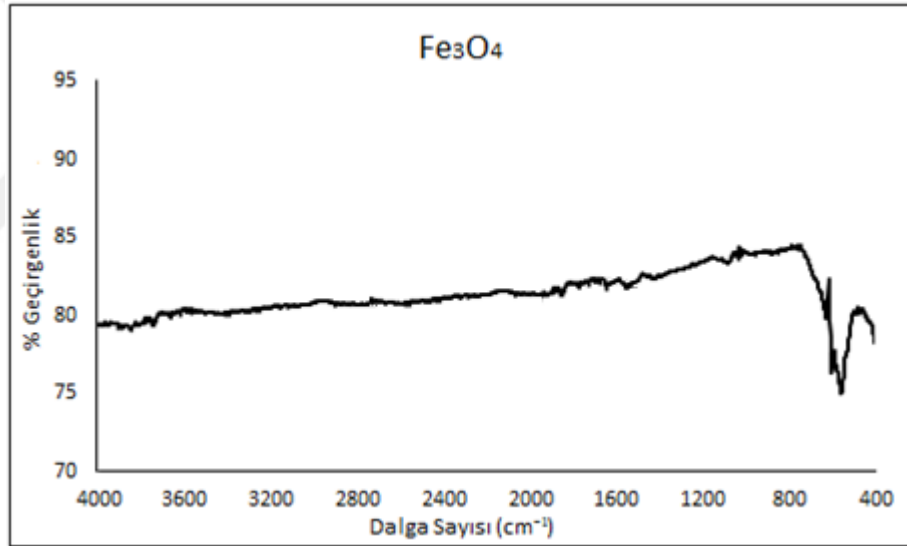
Şekil 4.42’de Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitlerine ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisi görülmektedir. Görüldüğü gibi malzemede anodik akım oluşumu 0 volt değerinden başlamış ve 1 volt değerine kadar akım artışı kaydedilmiştir. 1 ile 1,2 volt değerleri arasında akım yoğunluğunda meydana gelen yüksek miktarda artış görülmektedir. Bu aralıkta oluşan akımın fotoakım olmadığı yani ışık etkisiyle uyarılan elektron ve hollerin etkisiyle oluşmadığı düşünülmektedir. Çünkü ışık etkisi ile üretilen taşıyıcı yükler sayesinde oluşan akım eğimi belirli bir hızda yükselirken aniden eğimin yükselmesi farklı iletim mekanizmalarının devreye girdiğini gösterir. Bu durum, literatür çalışmasında, elektrot/elektrolit ara yüzündeki yük taşıma direncinin azalmasından dolayı kaynaklandığı bildirilmiştir. (Yin *et al.* 2017). Şekil 4.43’de gösterilen karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrisinden de görüleceği üzere fotoakım oluşumu 1 volta kadar devam etmiş ve elde edilen en yüksek akım değerinin 250 μ A/cm² olduğu görülmüştür. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitlerine ait akım yoğunluğu değerinin Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitine göre yüksek bir artış gösterdiği görülmektedir. Bunun temel sebebi ise, Ag iyonlarının iletkenliğinin yüksek olmasıdır (Albiter *et al.* 2015) .

4.5. Nanokompozitlerin Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopi Analizi Sonuçları

Sentezlenmiş olan Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}\text{-Ag}$ nanokompozitlerinin bileşimini ve yapısını doğrulamak için FT-IR analizlerinden yararlanılmıştır. Ölçümler 400 ile 4000 cm^{-1} dalga sayısı arasında yapılmıştır.

4.5.1. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin FT-IR analizi

Şekil 4.44’de solvotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin FT-IR analizi spektrumu görülmektedir.

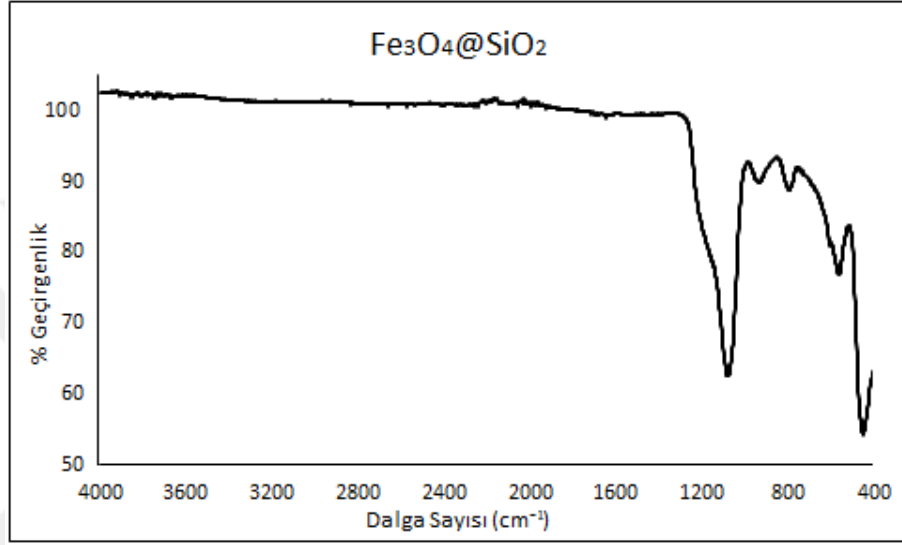


Şekil 4.44. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin FT-IR analizi spektrumu

Şekil 4.44’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan Fe_3O_4 nanopartikülünün ana karakteristik bantlarını açıkça görülebilmektedir. Karboksilat gruplarının varlığını 1635 ve 1406 cm^{-1} ’de karboksilat ile ilişkili absorpsiyon bantları göstermektedir (Yang *et al.* 2010). Literatür çalışmalarıyla bire bir örtüşen, $\text{Fe}_A\text{-O}$ ve $\text{Fe}_B\text{-O}$ esneme titreşimlerine bağlı olarak sırasıyla yaklaşık 542 ve 400 cm^{-1} ’dir. Bu iki pik Fe_3O_4 nanopartiküllerinin tetrahedral ve oktahedral Fe-O yapısal kovalent bağ yapısını göstermektedir (Rezayan *et al.* 2016).

4.5.2. Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin FT-IR analizi

Şekil 4.45’de Stöber yöntemiyle hazırlanmış Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu görülmektedir.

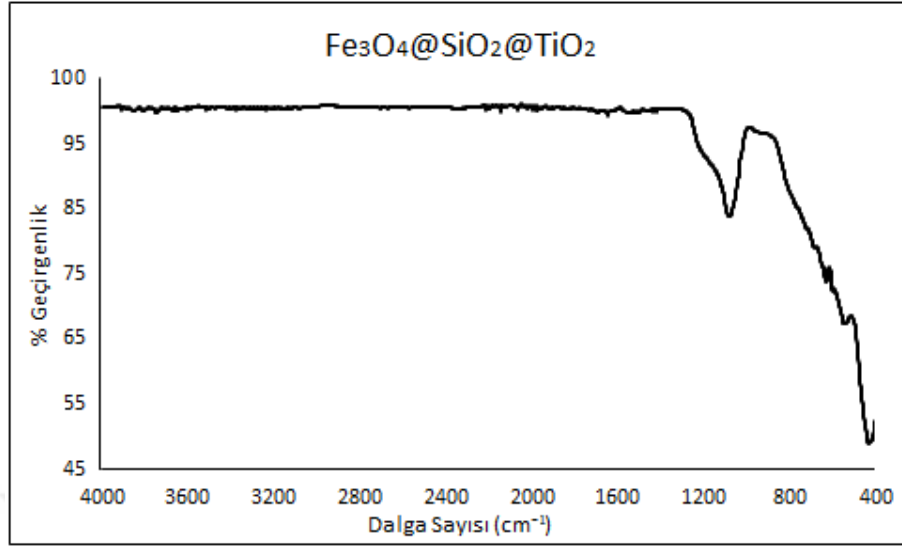


Şekil 4.45. Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu

Şekil 4.45’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitleri de Fe₃O₄ nanopartikülüne ait ana karakteristik bantlarını göstermektedir (Rezayan *et al.* 2016). Bu piklere ek olarak yaklaşık 1130 cm⁻¹’de geniş absorpsiyon bandı ve 795 cm⁻¹ civarındaki yeni bantlar Si-O-Si bağlarının asimetric titreşimi ile ilgilidir (Sari Hasnah *et al.* 2016). Bu pikler, SiO₂’nin Fe₃O₄ nano küreciklerinin yüzeylerinde sabitlendiğini göstermektedir (Gao *et al.* 2011).

4.5.3. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompozitlerinin FT-IR analizi

Şekil 4.46’da solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenen Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu görülmektedir.

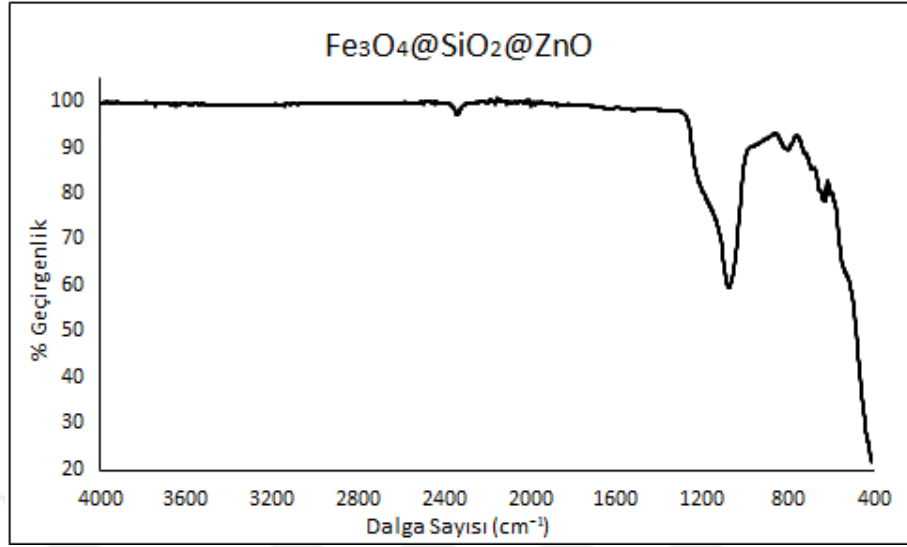


Şekil 4.46. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu

Şekil 4.46’da gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitleri de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine ait ana karakteristik bantlarını göstermektedir (Gao *et al.* 2011). Bu piklere ek olarak, yaklaşık $940\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ ’de ki dalga sayısı aralığında Si-O-Ti titreşimini ve $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ civarındaki yeni bantlar ise Ti-O-Ti bağlarının titreşimi ile ilgilidir (Habla *et al.* 2016). Bu pikler, literatür çalışmalarında elde edildiği gibi, TiO_2 ’nin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nano küreciklerinin yüzeylerinde sabitlendiğini göstermektedir (Xu *et al.* 2011).

4.5.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitlerinin FT-IR analizi

Şekil 4.47’de sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu görülmektedir.

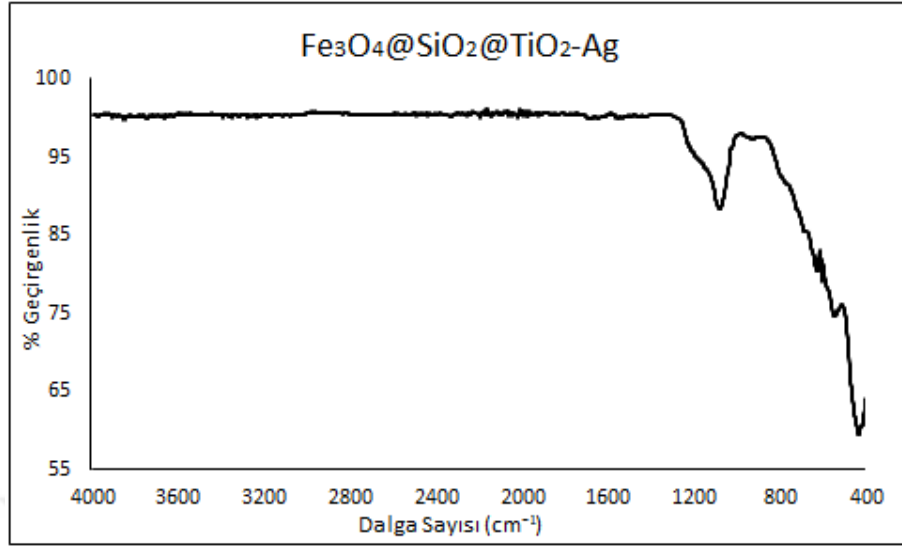


Şekil 4.47. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu

Şekil 4.47’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitleri de Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitine ait ana karakteristik bantlarını aynen göstermektedir. Bu piklere ek olarak yaklaşık 710-712 cm⁻¹’de ki dalga sayısı aralığında Si-O-Zn titreşimini ve 550-570 cm⁻¹ civarındaki yeni bantlar ise Zn-O-Zn bağlarının titreşime bağlı olarak görülmektedir (Galedari *et al.* 2017). Bu pikler, ZnO’nun Fe₃O₄@SiO₂ nano küreciklerinin yüzeylerinde tutunduklarını göstermektedir (Chen *et al.* 2017).

4.5.5. Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag nanokompozitlerinin FT-IR analizi

Şekil 4.48’de sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenen Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu görülmektedir.

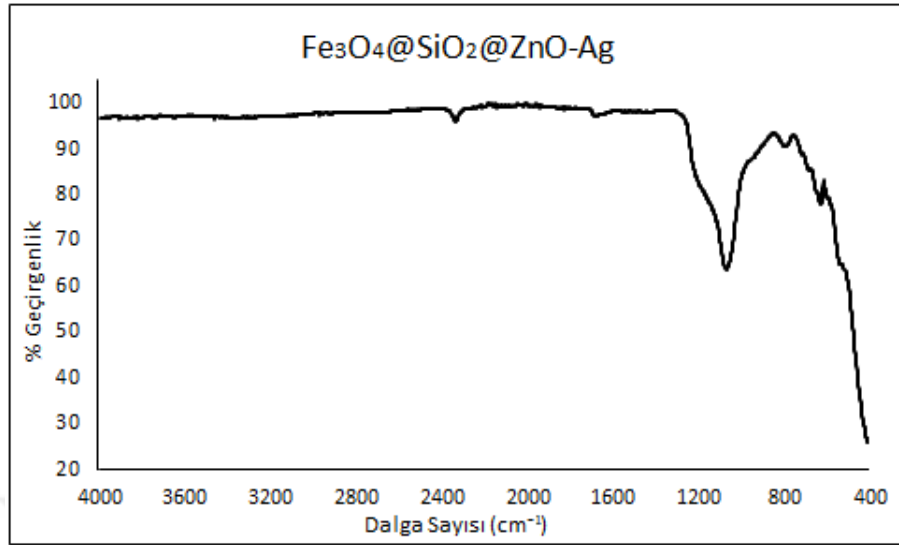


Şekil 4.48. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu

Şekil 4.48’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitleri de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine ait tüm bant değerlerinin aynısını göstermektedir (Habila *et al.* 2016). Literatür çalışmalarının birçoğunda olduğu gibi, Ag nanopartikülleri için elde edilmiş herhangi bir pik mevcut değildir (Peter *et al.* 2015). Ancak Ag'nin TiO_2 ana kafesine katkılanması, pik boyunundeğişmesine neden olmalıdır (Suwarnkar *et al.* 2014). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerine ait pik boyları incelendiğinde $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitinin piklerine göre daha kısa olduğu görülmektedir.

4.5.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ nanokompozitlerinin FT-IR analizi

Şekil 4.49’da sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.49. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitlerinin FT-IR analizi spektrumu

Şekil 4.49’de gösterildiği gibi, sentezlenmiş olan Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitleri de Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitine ait tüm bant değerlerinin aynısını göstermektedir. Ag katkılı örneklerde, tepe pozisyonunda hafif bir kayma gözlemlenmektedir. Bandın pozisyonunun daha düşük frekanslara doğru kayması, ZnO kafes bölgesinde Ag iyonunun kısmi ikamesi nedeniyle bağ uzunluğundaki değişikliklerle ilişkilidir (Kumaresan *et al.* 2017).

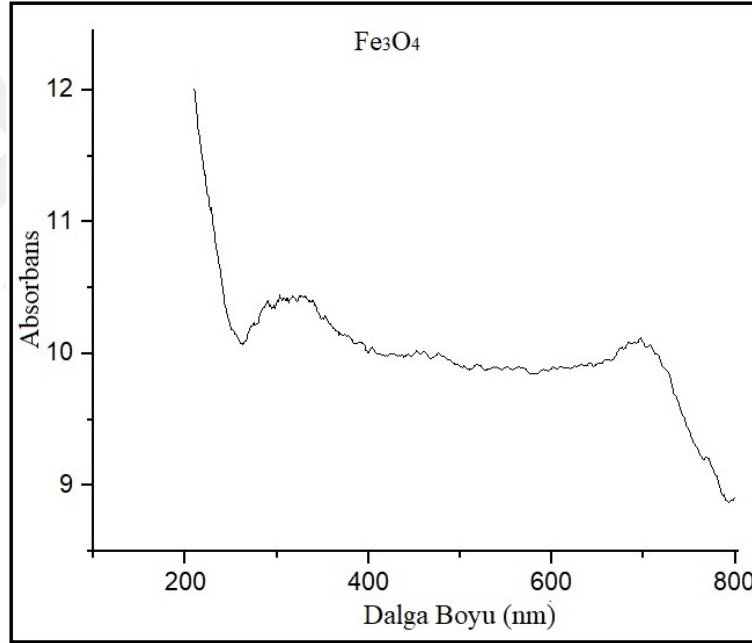
4.6. UV-Vis Absorpsiyon Spektrometre Sonuçları

Sentezlenmiş olan Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@ZnO, Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag, Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitlerinin yasak bant aralığı enerjisini belirlemek için UV-Vis absorpsiyon spektrometre ölçümlerinden yararlanılmıştır. Ölçümler 200 ile 800 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır. Yasak bant aralığını (yâda Tauc boşluğunu) belirlemek için literatürlerde sıklıkla Tauc Denklemi kullanılmaktadır. Hazırlanmış olduğumuz nanokompozitlerin yasak bant aralığı enerjisi Tauc Denklemi olarak bilinen $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ denklem kullanılmıştır. Bu denklemde yer alan α , soğurma katsayısı; h, foton enerjisi; E_g, yasak enerji aralığı; n üstel bir sabiti ifade etmektedir. Üstel sabit olan n değeri, doğrudan geçişli malzemeler için 0,5, dolaylı geçişli malzemeler için 2 olarak kullanılmaktadır. Kaynaklarda, çekirdek-kabuk yapıları

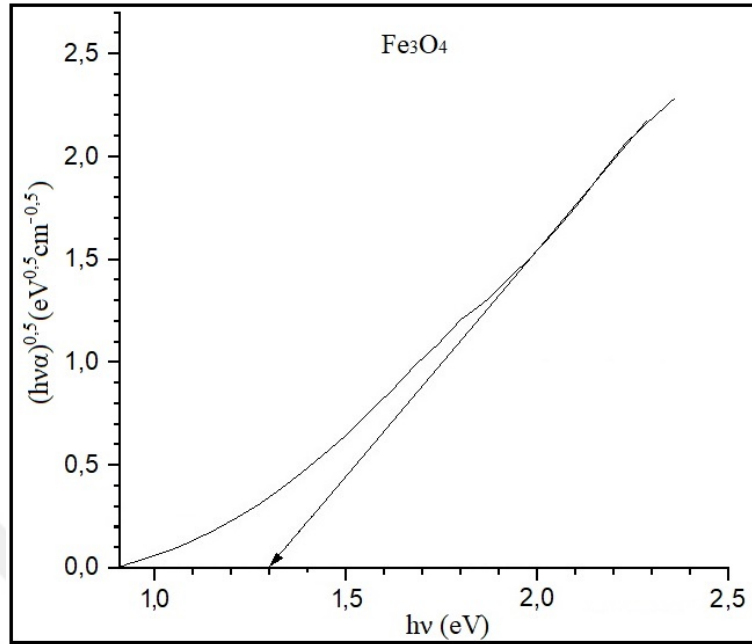
kompozit malzemeler için dolaylı geçiş malzemeleri için kullanılan 2 değeri kullanılmaktadır. Denkleme göre $(h\nu - E_g)^2$ ifadesini sıfır yapan değer yasak enerji aralığını vermektedir.

4.6.1. Fe₃O₄ nanopartiküllerinin UV-Vis analizi

Şekil 4.50’de solvotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan Fe₃O₄ nanopartiküllerinin UV-Vis absorbands analizi ve Şekil 4.51’de ise absorbands verileri yardımıyla elde edilmiş $(\alpha h\nu)^{0.5} - (h\nu)$ grafiği görülmektedir.



Şekil 4.50. Fe₃O₄ nanopartiküllerinin UV-Vis absorbands analizi

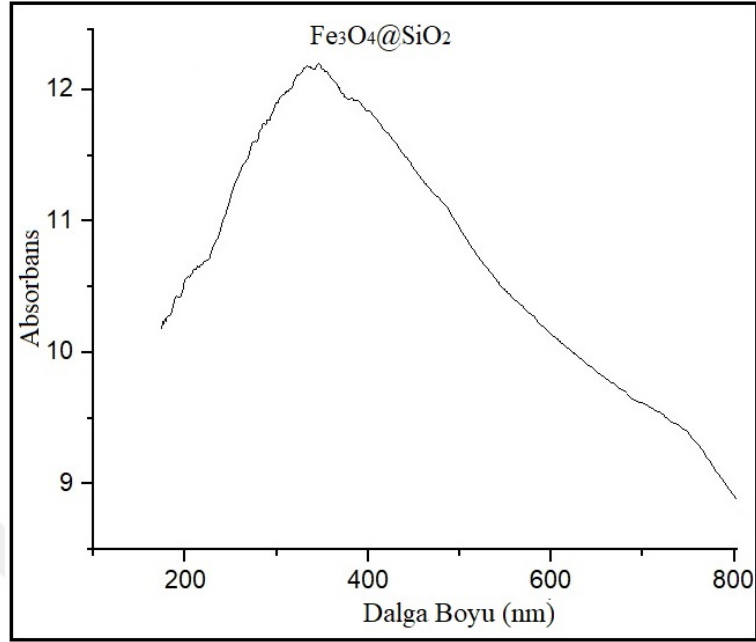


Şekil 4.51. Fe₃O₄'ün absorpsiyon verileri yardımıyla elde edilmiş $(\alpha hv)^{0.5}-(hv)$ grafiği

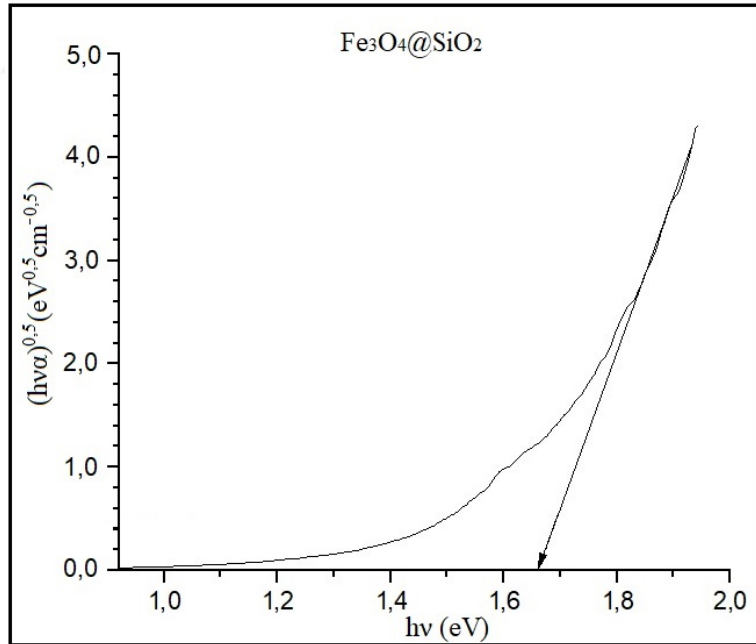
Fe₃O₄ yarı-metal olmasına ve 300 K'de bir bant boşluğuna sahip olmamasına rağmen, sentez ve oksidasyon sırasında Fe₃O₄ nanokürelerin yüzeyinde oluşan çok ince bir oksit (Fe₂O₃) tabakası varlığı nedeniyle yarı iletken olarak çalışabilmektedir (Wei *et al.* 2011). Şekil 4.51 yardımıyla yüksek enerji bölgesindeki lineer çizgiye paralel çizilerek bu çizgilerin x eksenini kestiği nokta yani yasak enerji bant aralığı hesaplanmıştır. Fe₃O₄ için bulunan yasak enerji bant aralığı 1,3 eV değerine sahiptir. Literatür çalışmalarında, Fe₃O₄ nanopartikülleri için elde edilen yasak enerji bant aralığı değerleri 1,16 ile 2,2 eV aralığında değişmektedir (Channei *et al.* 2014; Bachan *et al.* 2015; Kumar *et al.* 2017). Bu aralık içerisindeki değişikliklerin temel sebebi ise sentezleme koşulları ve nano küreler yüzeyinde oluşan ince Fe₂O₃ tabakasının kalınlığından kaynaklanmaktadır (Wei *et al.* 2011).

4.6.2. Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin UV-Vis analizi

Şekil 4.52'de Stöber yöntemi kullanılarak üretilmiş olan Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin UV-Vis absorpsiyon analizi ve Şekil 4.53'de ise absorpsiyon verileri yardımıyla elde edilmiş $(\alpha hv)^{0.5}-(hv)$ grafiği görülmektedir.



Şekil 4.52. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitlerinin UV-Vis absorbans analizi



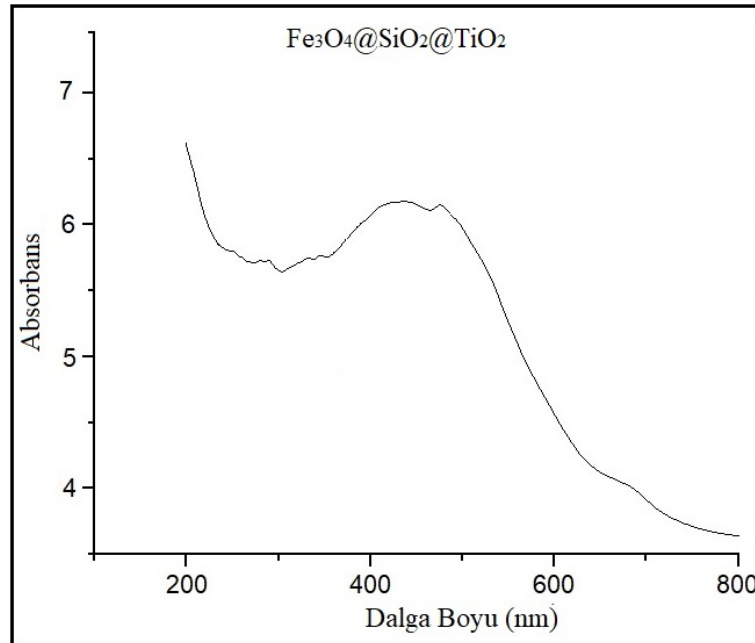
Şekil 4.53. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 'nin absorbans verileri yardımıyla elde edilmiş $(\alpha h\nu)^{0.5}-(h\nu)$ grafiği

SiO_2 çok iyi bir yarı iletken olup, yasak enerji bant aralığı literatür çalışmalarında yaklaşık 3,8 eV olarak belirlenmiştir (Bachan *et al.* 2015). Yasak enerji bant aralığı 1,6 eV olarak

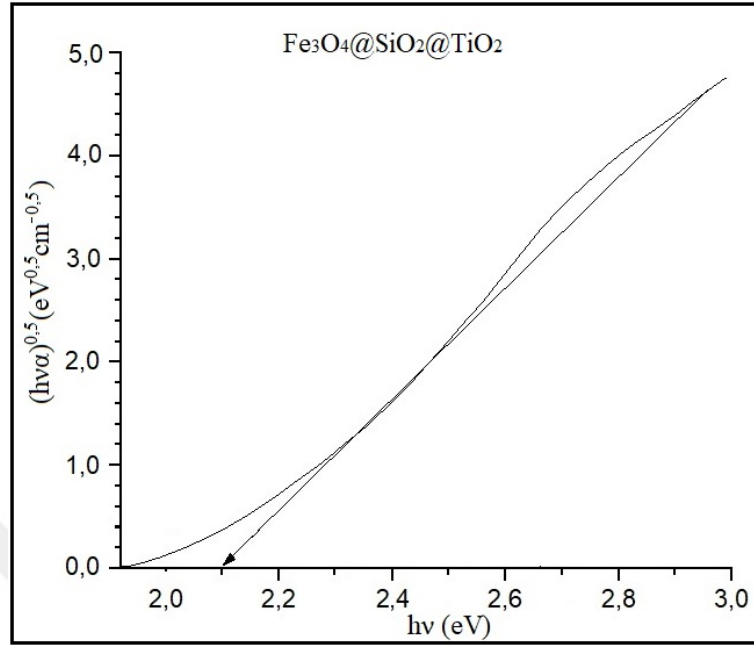
belirlenen Fe_3O_4 nanopartikülü yüzeyine SiO_2 yarı iletkeninin kaplanması yasak enerji bant aralığını artıracak bant teorisi ışığında tahmin edilebilir bir durumdur (Smith and Nie 2010). Şekil 4.53 yardımıyla yüksek enerji bölgesindeki lineer çizgiye paralel çizilerek bu çizgilerin x eksenini kestiği nokta yani yasak enerji bant aralığı hesaplanmıştır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ için bulunan yasak enerji bant aralığı 1,68 eV değerine sahiptir. Yasak bant aralığı enerjisinin Fe_3O_4 'e göre artması beklenen bir durumdur ancak artış çok az bir miktarda gerçekleşmiştir. Bunun temel sebebi ise, parçacık büyüklüğündeki artış malzemenin bant boşluğunun azalmasına ve absorpsiyon pikinin daha yüksek dalga boyu tarafına doğru kaymasına neden olmasındır (Lin *et al.* 2005).

4.6.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ nanokompozitlerinin UV-Vis analizi

Şekil 4.54'de Solvotermal yöntem kullanılarak üretilmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ nanokompozitlerinin UV-Vis absorpsiyon analizi ve Şekil 4.55'de ise absorpsiyon verileri yardımıyla elde edilmiş $(\alpha h\nu)^{0,5} - (h\nu)$ grafiği görülmektedir.



Şekil 4.54. $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ nanokompozitlerinin UV-Vis absorpsiyon analizi

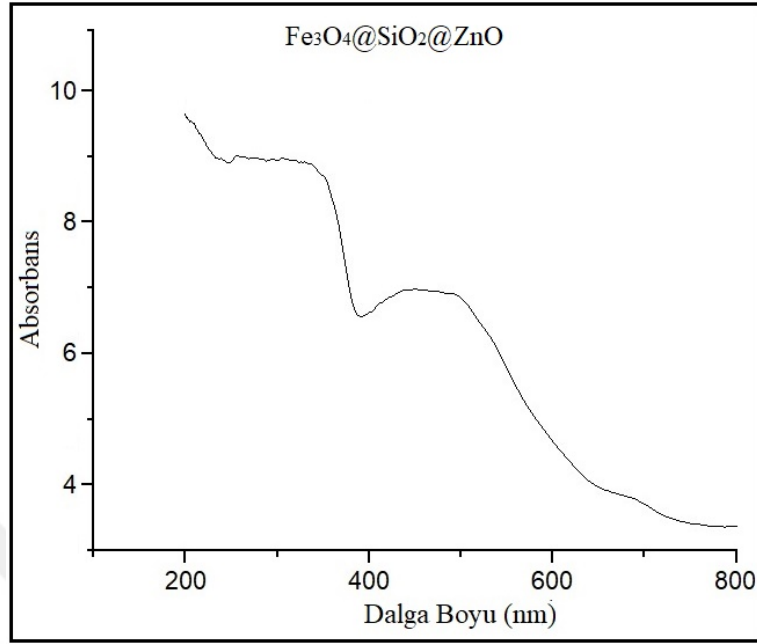


Şekil 4.55. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 'nin absorpsan verileri yardımıyla elde edilmiş $(\alpha hv)^{0.5} - (hv)$ grafiği

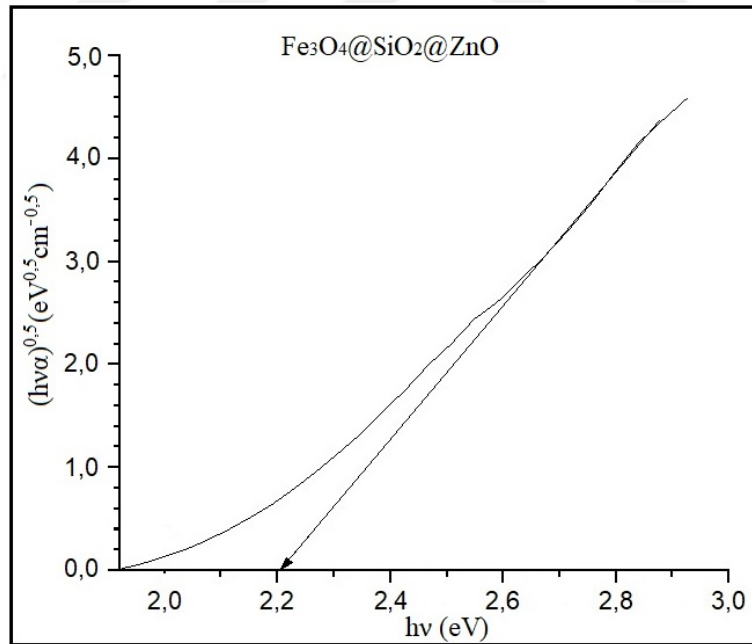
TiO_2 yarı iletken olup, yasak enerji bant aralığı literatür çalışmalarında yaklaşık 3,2 eV olarak belirlenmiştir (Dette *et al.* 2014). Yasak enerji bant aralığı 1,68 eV olarak belirlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompoziti yüzeyine TiO_2 yarı iletkeninin kaplanması yasak enerji bant aralığını artıracak bant teorisi ışığında tahmin edilebilir bir durumdur (Smith and Nie 2010). Şekil 4.55 yardımıyla yüksek enerji bölgesindeki lineer çizgiye paralel çizilerek bu çizgilerin x eksenini kestiği nokta yani yasak enerji bant aralığı hesaplanmıştır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ için bulunan yasak enerji bant aralığı 2,1 eV değerine sahiptir. Yasak bant aralığı enerjisinin TiO_2 'ye göre daha düşük enerjiye sahip olması, üretilmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitinin TiO_2 'ye göre daha yüksek fotokatalitik aktivite göstereceği anlamı taşımaktadır (Xue *et al.* 2013).

4.6.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitlerinin UV-Vis analizi

Şekil 4.56'de sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitlerinin UV-Vis absorpsan analizi ve Şekil 4.57'de ise absorpsan verileri yardımıyla elde edilmiş $(\alpha hv)^{0.5} - (hv)$ grafiği görülmektedir.



Şekil 4.56. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitlerinin UV-Vis absorbans analizi



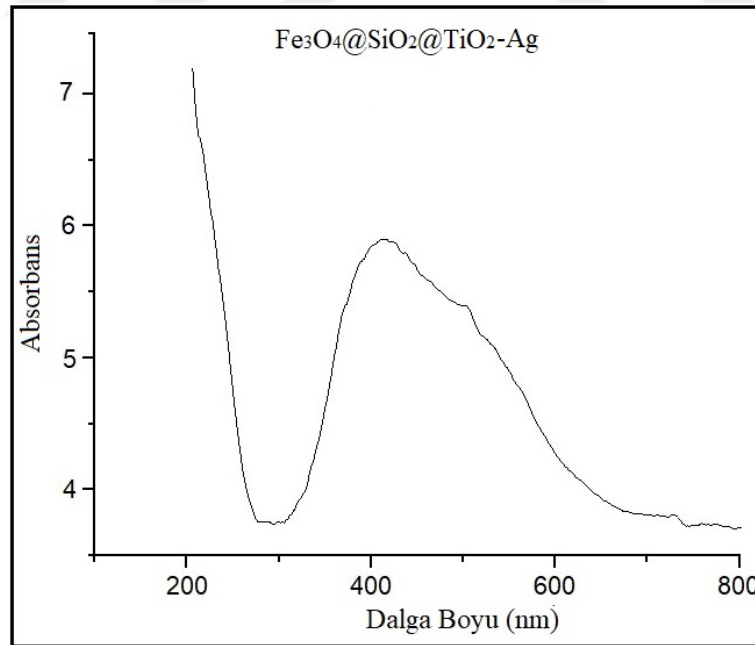
Şekil 4.57. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ 'nun absorbans verileri yardımıyla elde edilmiş $(\alpha hv)^{0,5} - (hv)$ grafiği

ZnO yarı iletken olup, yasak enerji bant aralığı literatür çalışmalarında yaklaşık 3,4 eV olarak belirlenmiştir (Geetha *et al.* 2016). Yasak enerji bant aralığı 1,68 eV olarak

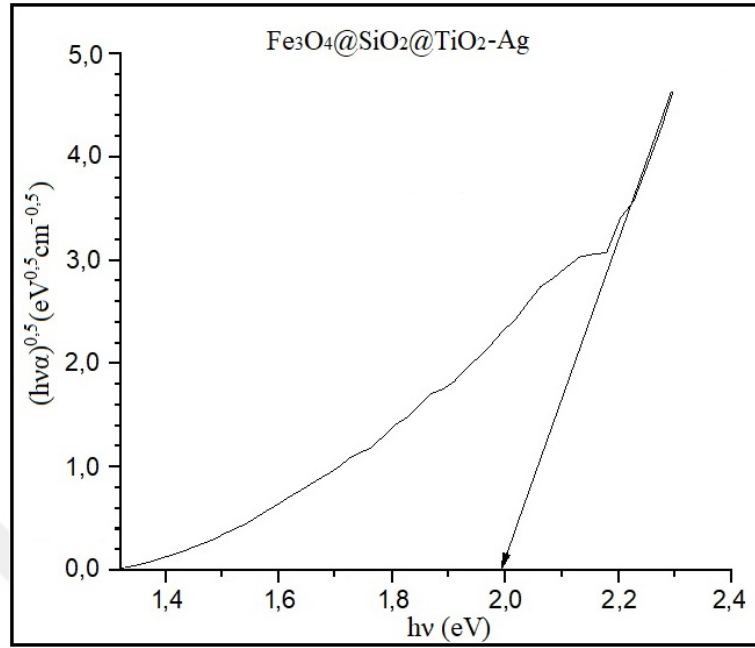
belirlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompoziti yüzeyine ZnO yarı iletkeninin kaplanması yasak enerji bant aralığını artıracak bant teorisi ışığında tahmin edilebilir bir durumdur (Smith and Nie 2010). Şekil 4.57 yardımıyla yüksek enerji bölgesindeki lineer çizgiye paralel çizilerek bu çizgilerin x eksenini kestiği nokta yani yasak enerji bant aralığı hesaplanmıştır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ için bulunan yasak enerji bant aralığı 2,2 eV değerine sahiptir. Yasak bant aralığı enerjisinin ZnO'ya göre daha düşük enerjiye sahip olması, üretilmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitinin ZnO'ya göre daha yüksek fotokatalitik aktivite göstereceği anlamı taşımaktadır (Wang *et al.* 2015).

4.6.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerinin UV-Vis analizi

Şekil 4.58'de sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerinin UV-Vis absorpsiyon analizi ve Şekil 4.59'da ise absorpsiyon verileri yardımıyla elde edilmiş $(\alpha h\nu)^{0,5} - (h\nu)$ grafiği görülmektedir.



Şekil 4.58. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerinin UV-Vis absorpsiyon analizi

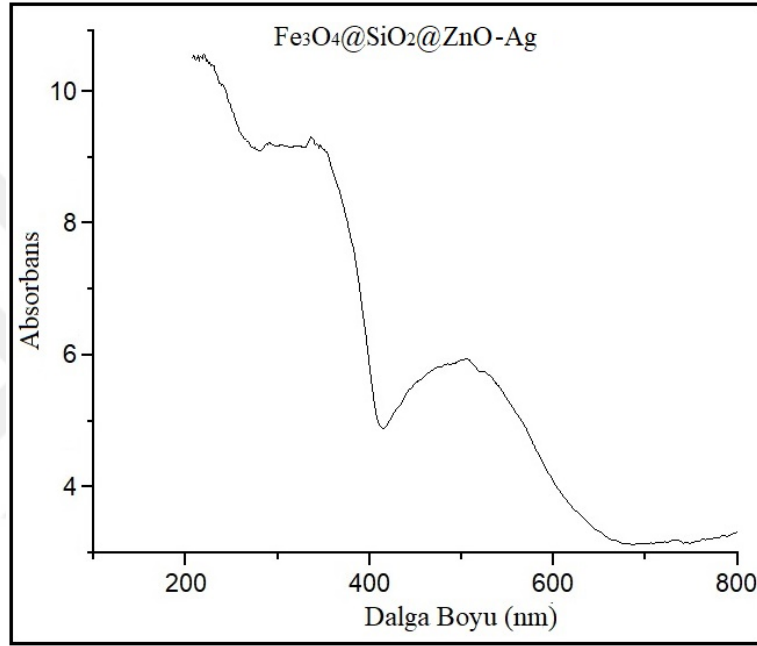


Şekil 4.59. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ 'nin absorbands verileri yardımıyla elde edilmiş $(\alpha hv)^{0,5} - (hv)$ grafiği

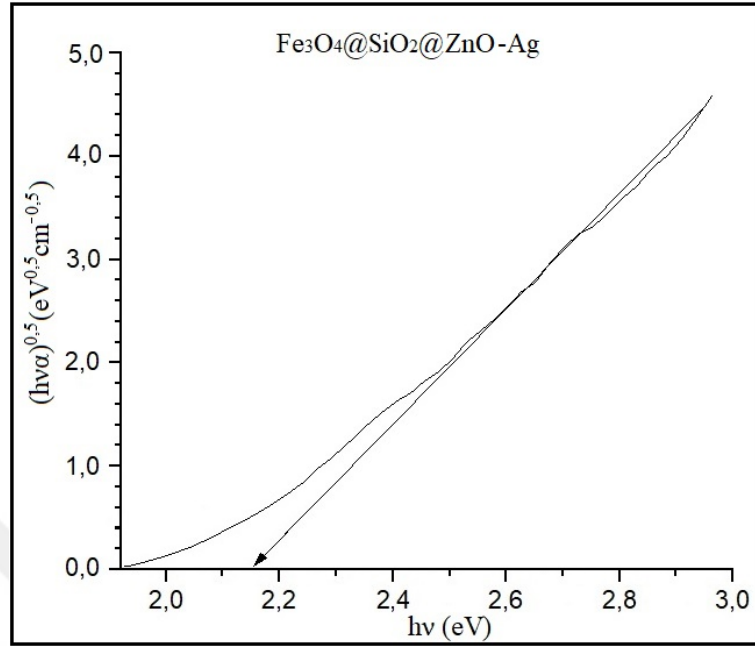
Ag iyi bir iletken olup, literatür çalışmalarından sıklıkla optik özellikleri incelenmiştir (Ordal *et al.* 1983). Yasak enerji bant aralığı 2,1 eV olarak belirlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompoziti yüzeyine Ag iletkeninin kaplanması yasak enerji bant aralığını azaltacağı bant teorisi ışığında tahmin edilebilir bir durumdur (Smith and Nie 2010). Şekil 4.59 yardımıyla yüksek enerji bölgesindeki lineer çizgiye paralel çizilerek bu çizgilerin x eksenini kestiği nokta yani yasak enerji bant aralığı hesaplanmıştır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ için bulunan yasak enerji bant aralığı yaklaşık 2,0 eV değerine sahiptir. Yasak bant aralığı enerjisinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 'ye göre daha düşük enerjiye sahip olması üretilmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 'ye göre daha yüksek fotokatalitik aktivite göstereceği elde edilmiştir (Chi *et al.* 2013).

4.6.6. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitlerinin UV-Vis analizi

Şekil 4.60’da sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmiş olan Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitlerinin UV-Vis absorbands analizi ve Şekil 4.61’de ise absorbands verileri yardımıyla elde edilmiş $(\alpha h\nu)^{0,5} - (h\nu)$ grafiği görülmektedir.



Şekil 4.60. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitlerinin UV-Vis absorbands analizi



Şekil 4.61. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag'nin absorbans verileri yardımıyla elde edilmiş $(\alpha hv)^{0.5} - (hv)$ grafiği

Ag iyi bir iletken olup, literatür çalışmalarından sıklıkla optik özellikleri incelenmiştir (Ordal *et al.* 1983). Yasak enerji bant aralığı 2,2 eV olarak belirlenen Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompoziti yüzeyine Ag iletkeninin kaplanması yasak enerji bant aralığını azaltacağı bant teorisi ışığında tahmin edilebilir bir durumdur (Smith and Nie 2010). Şekil 4.61 yardımıyla yüksek enerji bölgesindeki lineer çizgiye paralel çizilerek bu çizgilerin x eksenini kestiği nokta yani yasak enerji bant aralığı hesaplanmıştır. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag için bulunan yasak enerji bant aralığı yaklaşık 2,15 eV değerine sahiptir. Yasak bant aralığı enerjisinin Fe₃O₄@SiO₂@ZnO'ya göre daha düşük enerjiye sahip olması üretilmiş olan Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitinin Fe₃O₄@SiO₂@ZnO'ye göre daha yüksek fotokatalitik aktivite göstereceği elde edilmiştir (Wang *et al.* 2015).

4.7. Nanokompozitlerin yüzey alanı (BET) analizleri

Sentezlenmiş olan Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@ZnO, Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag, Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitlerinin yüzey alanlarını belirlemek için BET Yüzey Alanı ve Mikrogözenek Boyutu Ölçüm Cihazı'ndan

yararlanılmıştır. Nanokompozitlerin statik volumetrik metotla, dengelenmiş adsorpsiyon tekniği ile analiz tüpü ve boş denge tüpü kullanılarak, adsorplayıcı azot gazı yardımıyla BET ölçümleri yapılmıştır. Cihaz yardımıyla, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek, yüzey alanları hesaplanmıştır. Çizelge 4.1’de sentezlenmiş olan nanokompozitlerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemine göre ortalama özgül yüzey alanı analiz değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.1. Nanokompozitlerin yüzey alanı analiz değerleri

Nanokompozit	Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH Adsorpsiyon Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
Fe₃O₄	24	2,16	0,15
Fe₃O₄@SiO₂	239	1,52	0,28
Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂	608	0,82	0,4
Fe₃O₄@SiO₂@ZnO	513	1,11	0,32
Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag	697	0,71	0,43
Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag	595	0,93	0,35

Yarı iletken nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesi, fotokatalizör olarak kullanılan nanokompozitin tanecik boyutuna ve dolayısı ile yüzey alanına önemli ölçüde bağlıdır. Çünkü katalitik aktivitede için ilk basamak olan “adsorpsiyon” fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir (Gerasimova *et al.* 2016). Geniş yüzey alanından oluşan bir yüzeyde adsorplanan organik moleküllerin miktarı da fazla olacaktır. Böylece, fotokatalitik olarak parçalanmış molekül miktarı da artacaktır (Singh and Birajdar 2017). Çizelge 4.1’de verilen sonuçlara bakıldığında, çekirdek-kabuk yapılarında kabuk arttıkça yüzey alanında da artış gözlemlenmiştir. En büyük yüzey alanına 697 m²/g ile Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag nanokompoziti sahiptir ve en yüksek fotokatalitik ve biyolojik aktivitenin bu nanokompozite ait olması beklenmektedir.

4.8. Nanokompozitlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Acid Blue 161 çözeltilisinin fotokatalitik olarak incelenmesi için sentezlenmiş olan Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@ZnO, Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag, Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitleri kullanılmıştır. Fotokatalitik denemelerde; boya

konsantrasyonu 20 ppm, çözeltili hacmi 400 ml, ışık şiddeti 44W/m², sıcaklık 25°C ve katalizör miktarı 50 mg olarak sabit tutulmuştur.

Karanlık altında yapılan denemeler için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir ve Şekil 4.37’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Sentezlenmiş nanokompozitlerin karanlık ortamda Acid Blue 161 boyarmaddesi giderimi deneme sonuçları

Zaman (dk)	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag
0	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000
15	19,998	19,999	19,999	19,998	19,997	19,998
30	19,993	19,995	19,997	19,995	19,994	19,995
45	19,990	19,991	19,994	19,993	19,991	19,992
60	19,985	19,988	19,992	19,990	19,988	19,989
75	19,981	19,985	19,989	19,988	19,986	19,987
90	19,976	19,982	19,986	19,984	19,983	19,984
105	19,972	19,978	19,983	19,981	19,980	19,981
120	19,968	19,974	19,981	19,978	19,977	19,979

UV ışınlatma altında denemeler sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3-4.4’de verilmiştir ve Şekil 4.38-4.45’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Sentezlenmiş TiO₂ içerikli nanokompozitlerin UV ışınlatma altında Acid Blue 161 boyarmaddesi giderimi deneme sonuçları

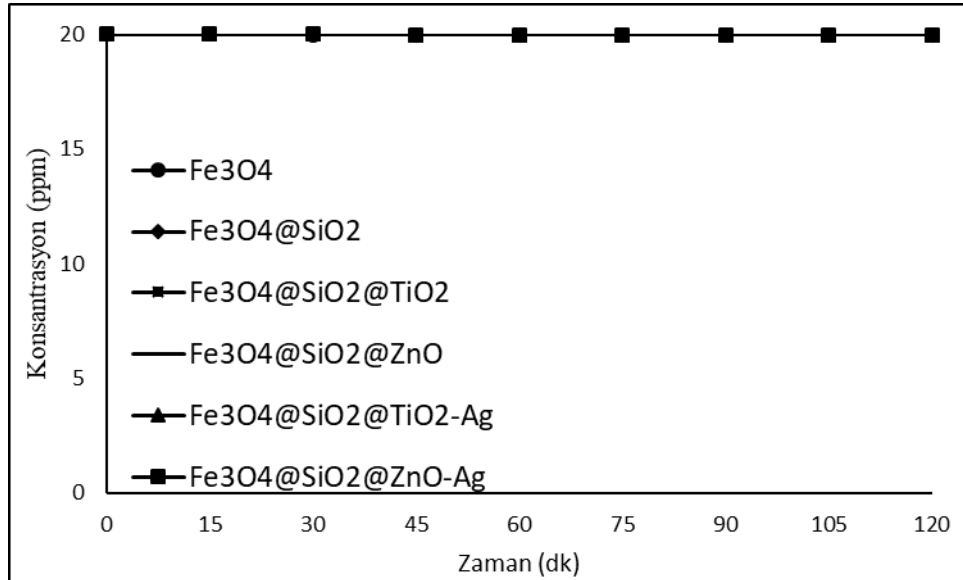
Zaman (dk)	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	TiO ₂	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ -Ag
0	20,000	20,000	20,000	20,000	20
15	19,882	18,931	18,245	17,389	16,082
30	19,755	17,921	16,507	14,288	13,462
45	19,665	17,265	14,139	11,534	9,972
60	19,580	16,850	11,524	8,194	6,303
75	19,485	16,466	9,115	5,637	3,726
90	19,379	16,122	7,526	2,646	0,628
105	19,259	15,796	5,081	0	0
120	19,129	17,694	3,129	0	0

Çizelge 4.4. Sentezlenmiş ZnO içerikli nanokompozitlerin UV ışınlama altında Acid Blue 161 boyarmaddesi giderimi deneme sonuçları

Zaman (dk)	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	ZnO	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO-Ag
0	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000
15	19,882	18,931	18,478	18,149	17,389
30	19,755	17,921	16,956	16,032	14,984
45	19,665	17,265	15,434	13,793	12,524
60	19,580	16,850	13,912	11,361	9,636
75	19,485	16,466	11,896	8,761	6,802
90	19,379	16,122	9,868	5,496	4,007
105	19,259	15,796	7,446	2,998	1,011
120	19,129	17,694	5,824	0	0

4.8.1. Sentezlenmiş nanokompozitlerin karanlık ortam içerisindeki fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Sentezlenmiş nanokompozitler üzerinde, karanlık ortamda kesikli reaktörde Acid Blue 161 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma grafiği Şekil 4.62’de gösterilmiştir.

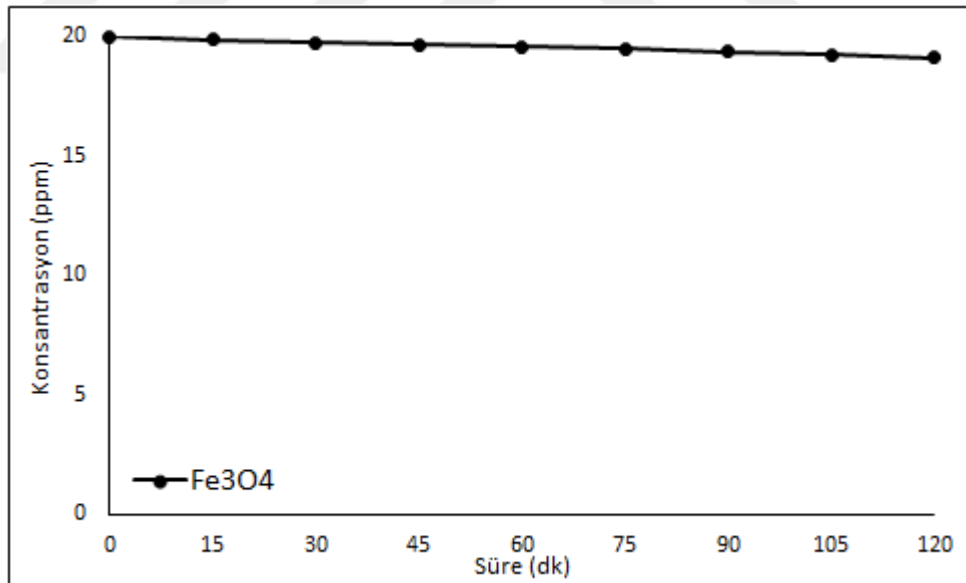


Şekil 4.62. Sentezlenmiş nanokompozitler üzerinde karanlık ortamda Acid Blue 161 boyarmaddesinin bozunması

Sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesi karanlık ortamda kesikli bir reaktörde Acid Blue 161 boyası üzerinde yapılmıştır. Şekil 4.62’de sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesi karanlık ortamda kesikli reaktörde boya giderimi grafiği görülmektedir, 120 dakikalık süre içerisinde boya konsantrasyonunda çok büyük bir değişim meydana gelmemiştir. Buradan, karanlık ortamda üretilmiş olan nanokompozit malzemelerin boya giderimi göstermediği ve UV ışınlama altında meydana gelen boya giderimlerinin adsorpsiyondan meydana gelmediği sonucuna ulaşılmaktadır (Kiziltaş and Tekin 2017).

4.8.2. Fe₃O₄ nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Fe₃O₄ nanopartikülleri üzerinde, kesikli reaktörde UV ışınlama altında Acid Blue 161 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma grafiği Şekil 4.62’de gösterilmiştir.



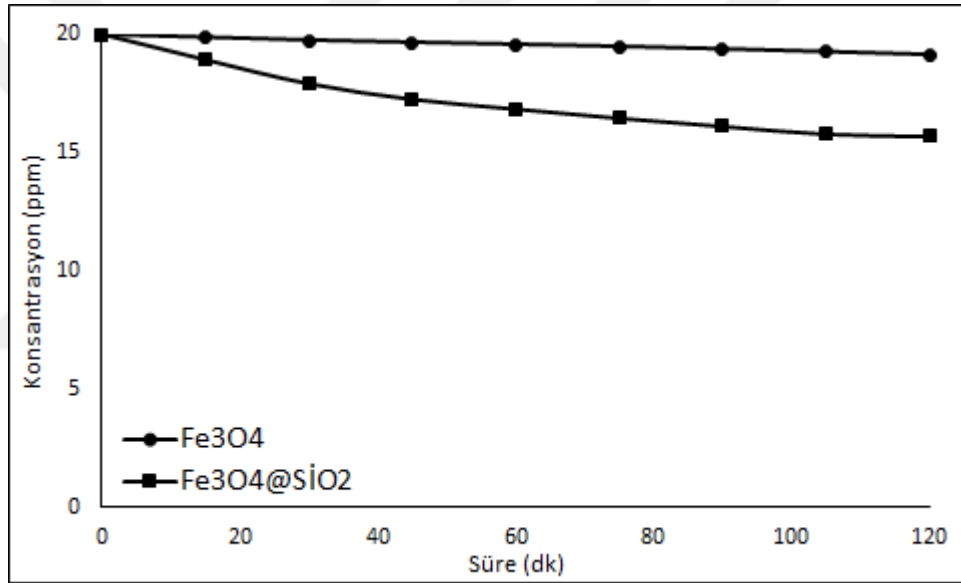
Şekil 4.63. Fe₃O₄ nanopartikülleri üzerinde Acid Blue 161 boyarmaddesinin bozunması

Solvotermal yöntem yardımıyla sentezlenen Fe₃O₄ nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesi kesikli bir reaktörde Acid Blue 161 boyası üzerinde yapılmıştır. Şekil 4.63’de sentezlenen Fe₃O₄ nanopartikülleri kesikli reaktörde boya giderimi grafiği görülmektedir, 120 dakikalık süre içerisinde boyanın % 4,36’lık kısmı giderilmiştir. Fe₃O₄

nanopartikülleri için elde edilen giderim sonucu, literatür çalışmaları ile benzer özellikler göstermektedir (Fisli *et al.* 2017; Mohamed *et al.* 2017).

4.8.3. Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Stöber metodu kullanılarak sentezlenen Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitleri üzerinde, kesikli reaktörde UV ışınlama altında Acid Blue 161 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma grafiği Fe₃O₄ nanopartülleri sonuçları ile birlikte Şekil 4.64’de gösterilmiştir.



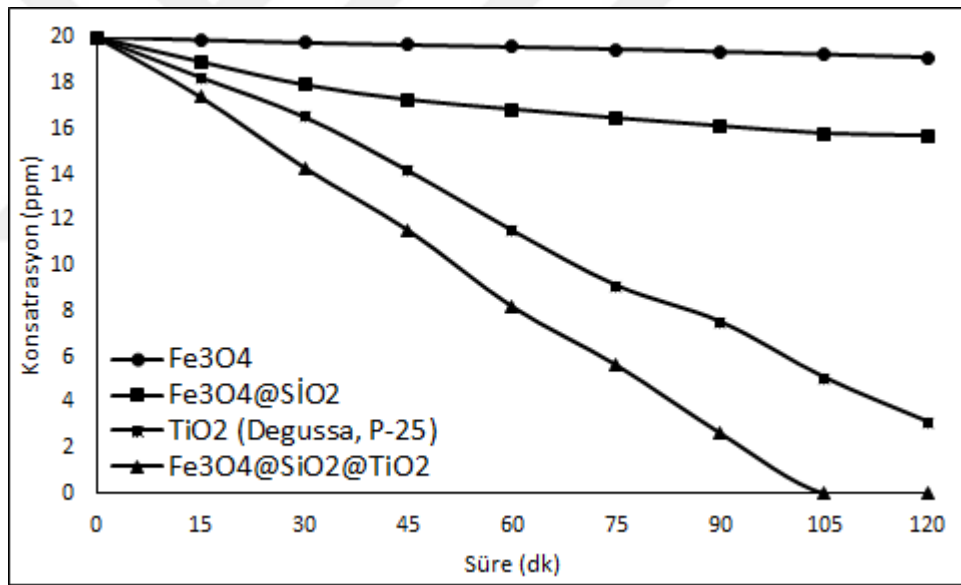
Şekil 4.64. Fe₃O₄ nanopartüllerine ve Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerine ait fotokatalitik Acid Blue 161 çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

Şekil 4.63’de Fe₃O₄ nanopartüllerine ve Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerine fotokatalizörüne ait fotokatalitik Acid Blue 161 çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde Fe₃O₄ ve Fe₃O₄@SiO₂ giderimleri arasındaki fark gözle görülür seviyededir. Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitleri 120 dakikalık süre sonunda boyanın %11,53’ü gidermiştir ve Fe₃O₄ nanopartiküllerine göre boya giderimi daha iyi seviyededir. Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitlerinin Fe₃O₄ nanopartiküllerinden daha iyi performans göstermesi SiO₂’nin yarı iletken özelliğinin

olmasından kaynaklanmaktadır ve literatür bilgileride bu durumu desteklemektedir (Wang *et al.* 2015)

4.8.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitlerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Solvotermal yöntemle sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitleri ve TiO_2 (Degussa, P25) nanopartikülleri üzerinde, kesikli reaktörde UV ışınlama altında Acid Blue 161 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma grafiği, Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitleri sonuçları ile Şekil 4.64'de gösterilmiştir.



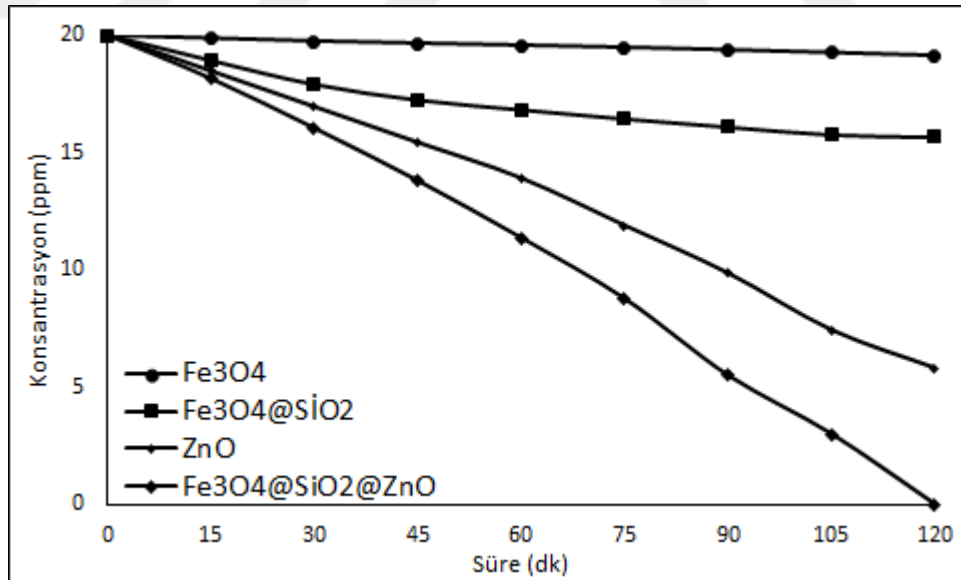
Şekil 4.65. Fe_3O_4 , TiO_2 nanopartüllerine ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitlerine ait fotokatalitik Acid Blue 161 çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

Şekil 4.65'de Fe_3O_4 , TiO_2 nanopartüllerine ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitlerine ait fotokatalitik Acid Blue 161 çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde her bir nanokompozitin giderimleri arasındaki fark gözle görülebilir seviyededir. TiO_2 (Degussa, P25) nanopartiküllerine ait 120 dakikalık giderim %84,36 iken $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompoziti 90-105 dakikalık zaman aralığı içerisinde %100'lük giderim göstermiştir, Fe_3O_4 , TiO_2 (Degussa, P25) ve

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 'ye göre boya giderimi daha iyi seviyededir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitinin TiO_2 'ye göre daha yüksek giderim göstermesinin temel sebebi SiO_2 - TiO_2 etkileşiminden kaynaklandığı literatür çalışmalarında ortaya konmuştur. Nanokompozit içindeki SiO_2 'nin varlığı sadece foto-çözünme etkisini engellemek için değil, aynı zamanda suda bulunan Acid Blue 161 boyarmaddesini parçalama etkisinin bulunmasıdır (Fisli *et al.* 2017).

4.8.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitlerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitleri ve ZnO nanopartikülleri üzerinde, kesikli reaktörde UV ışınlama altında Acid Blue 161 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma grafiği, Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitleri sonuçları ile Şekil 4.66'da gösterilmiştir.



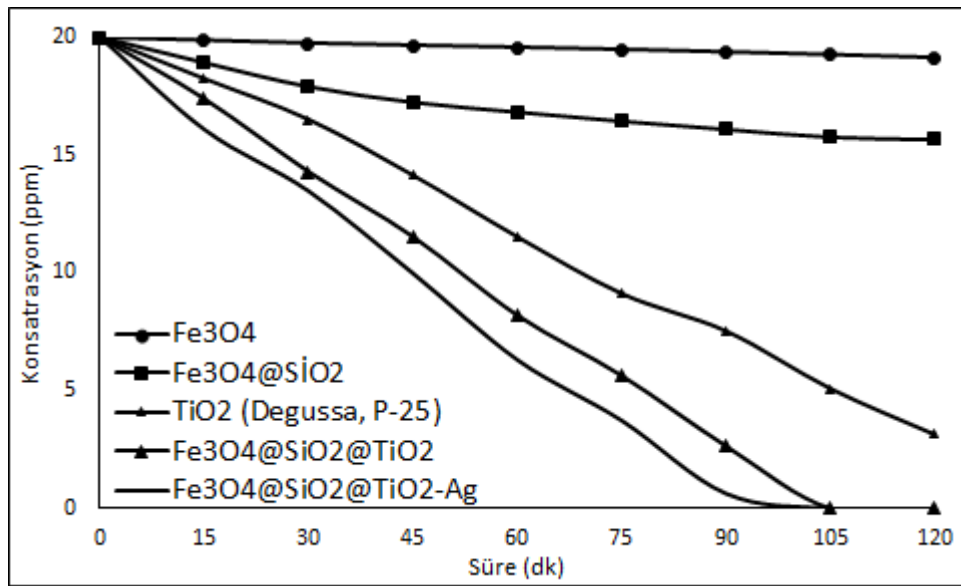
Şekil 4.66. Fe_3O_4 , ZnO nanopartüllerine ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitlerine ait fotokatalitik Acid Blue 161 çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

Şekil 4.66'da Fe_3O_4 , ZnO nanopartüllerine ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitlerine ait fotokatalitik Acid Blue 161 çözeltisi konsantrasyonuna karşılık

zaman grafiği gör÷lmektedir. Grafik incelendiğinde her bir nanokompozitin giderimleri arasındaki fark gözle gör÷lebilir seviyededir. ZnO nanopartiküllerine ait 120 dakikalık giderim %70,88 iken $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompoziti 90-105 dakikalık zaman aralığı içerisinde %100'lük giderim göstermiştir, Fe_3O_4 , ZnO ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 'ye göre de boya giderimi daha iyi seviyededir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitinin ZnO'ya göre daha yüksek giderim göstermesinin temel sebebi SiO_2 -ZnO etkilişiminden kaynaklandığı literatür çalışmalarında ortaya konmuştur. Nanokompozit içindeki SiO_2 'nin varlığı sadece foto-çözünme etkisini engellemek için değil, aynı zamanda suda bulunan Acid Blue 161 boyarmaddesini parçalama etkisinin bulunmasıdır (Wang *et al.* 2018).

4.8.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -Ag nanokompozitlerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -Ag nanokompozitleri üzerinde, kesikli reaktörde UV ışınlatma altında Acid Blue 161 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma grafiği Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, TiO_2 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitleri sonuçları ile Şekil 4.67'de gösterilmiştir.

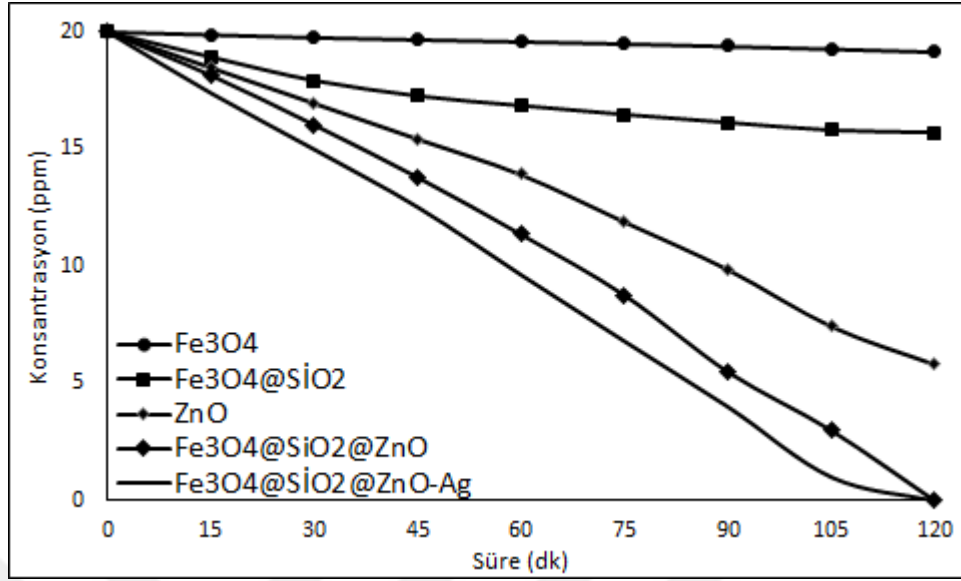


Şekil 4.67. Fe_3O_4 , TiO_2 nanopartiküllerine ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -Ag nanokompozitlerine ait fotokatalitik Acid Blue 161 çöztisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

Şekil 4.67’de Fe_3O_4 , TiO_2 nanopartüllerine ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerine ait fotokatalitik Acid Blue 161 çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde her bir nanokompozitin giderimleri arasındaki fark gözle görülebilir seviyededir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitleri 90-105 dakikalık zaman aralığı içerisinde, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine göre daha önce boyanın %100’ünü gidermiştir ve Fe_3O_4 , TiO_2 nanopartiküllerine ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitlerine göre boya giderimi daha iyi seviyededir. Fotokatalitik aktivite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine Ag nanopartiküllerinin katkılanmasıyla önemli ölçüde arttırılabilmektedir. Ag nanopartiküllerinin, TiO_2 yüzeyine çökeltilmesiyle, metal-yarıiletken homojen olmayan ekleminden dolayı, fotokatalizörde elektron-boşluk rekombinasyonunu önlemek için etkili bir elektron tuzağı görevi gören Schottky bariyeri oluşturulabilir (Liang *et al.* 2011; Pearson *et al.* 2011; Chi *et al.* 2013). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitinin daha yüksek fotokatalitik etkinliği, Ag nanopartiküllerinin katkılanmasının, foto elektronları çekerek yük ayırmasını kolaylaştırabileceği gerçeğine dayanmaktadır. Böylece daha fazla boşluk, organik türlerin oksidasyonu için TiO_2 yüzeyine serbestçe yayılabilir (Chi *et al.* 2013).

4.8.7. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}\text{-Ag}$ nanokompozitlerinin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}\text{-Ag}$ nanokompozitleri üzerinde, kesikli reaktörde UV ışınlama altında Acid Blue 161 boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma grafiği Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, ZnO ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitleri sonuçları ile Şekil 4.68’de gösterilmiştir.



Şekil 4.68. Fe₃O₄, ZnO nanopartüllerine ve Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@ZnO, Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitlerine ait fotokatalitik Acid Blue 161 çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

Şekil 4.68’de Fe₃O₄, ZnO nanopartüllerine ve Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@ZnO, Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitlerine ait fotokatalitik Acid Blue 161 çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde her bir nanokompozitin giderimleri arasındaki fark gözle görülebilir seviyededir. Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag nanokompozitleri 90-105 dakikalık zaman aralığı içerisinde, Fe₃O₄@SiO₂@ZnO’ya göre daha önce boyanın %100’ünü gidermiştir ve Fe₃O₄, ZnO nanopartiküllerine ve Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitlerine göre boya giderimi daha iyi seviyededir. Fotokatalitik aktivite Fe₃O₄@SiO₂@ZnO nanokompozitine Ag nanopartiküllerinin katılmasıyla önemli ölçüde arttırılabilmektedir. Ag katılmasının olumlu etkisi, ZnO yüzeyindeki Ag nanopartiküllerinin, fotojenli elektronların birikimi için alanlar sağlaması ve daha sonra foto indüklenmiş elektron/boşluk çiftlerinin ayrılmasını sağlayan elektron yakalayıcı gibi davrandığı gerçeğinden kaynaklanmaktadır (Wang *et al.* 2015).

4.9. Nanokompozitlerin Antibakteriyel Aktivitelerin İncelenmesi

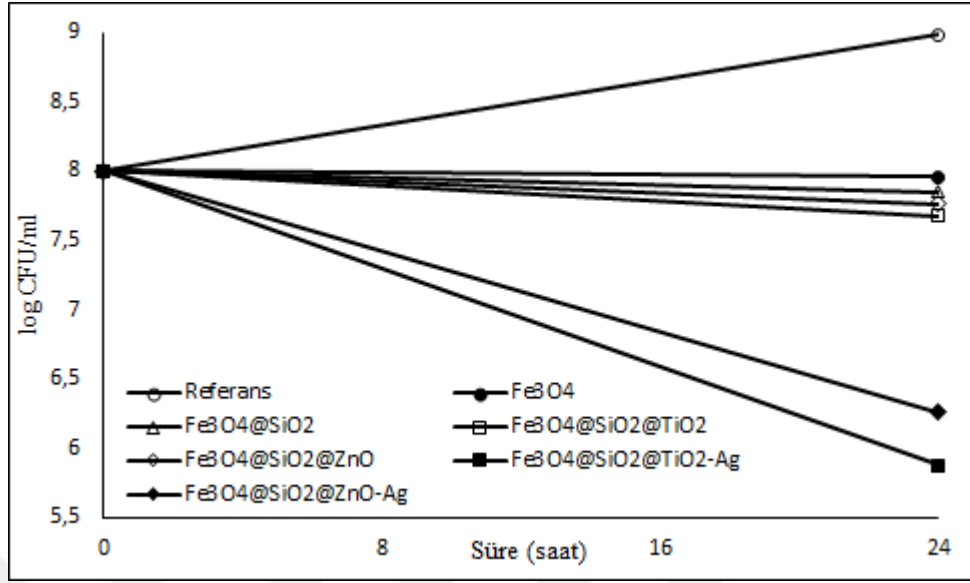
Sentezlenmiş olan Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ nanokompozitlerinin antibakteriyel aktivitelerinin belirlenebilmesi için *Escherichia coli*'ye karşı antibakteriyel davranışları değerlendirilmiştir. Hazırlanmış olan numunelerin konsantrasyonları OD600 yardımıyla belirlenmiştir (Lindqvist and Barmark 2014). Hazırlanmış olan numunelerin başlangıç ve 24 saat sonundaki absorbans ve *E. Coli* değerleri Çizelge 4.5'de verilmiştir. Absorbansa karşı *E. Coli* bakterisinin CFU (koloni oluşturan birim) miktarı aşağıdaki OD600 denklemi yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{CFU/ml} = \text{Absorbans} \times 8.10^8 \quad (4.1)$$

Çizelge 4.5. Nanokompozitlerin eklemiş olduğu ve referans *E. Coli* bakterilerinin absorbans ve CFU değerleri

Maddeler	Başlangıç		24 Saat Sonunda	
	Absorbans	CFU/ml	Absorbans	CFU/ml
Referans	0,125	$1,0 \times 10^8$	1,2	$9,6 \times 10^8$
Fe_3O_4	0,125	$1,0 \times 10^8$	0,113	$9,1 \times 10^7$
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	0,125	$1,0 \times 10^8$	0,088	$7,1 \times 10^7$
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ @TiO_2	0,125	$1,0 \times 10^8$	0,059	$4,7 \times 10^7$
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ @ZnO	0,125	$1,0 \times 10^8$	0,072	$5,8 \times 10^7$
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ @$\text{TiO}_2\text{-Ag}$	0,125	$1,0 \times 10^8$	0,001	$7,6 \times 10^5$
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ @ZnO-Ag	0,125	$1,0 \times 10^8$	0,002	$1,8 \times 10^6$

Antibakteriyel aktivite gösteren nanokompozitler için zamana bağlı öldürme eğrileri Şekil 4.69'da gösterilmiştir.



Şekil 4.69. Nanokompozitler için zamana bağlı öldürme grafiği

Referans (kör) olarak alınan numunedeki bakteri sayısında % 860 oranında artış meydana gelmiştir. Bu durum beklenen bir durum olup bakterilerin üremesinde engel olabilecek herhangi bir durum söz konusu değildir (Lindqvist and Barmark 2014). Fe₃O₄ nanopartiküllerinin kullanılmış olduğu numunedeki bakteri sayısında % 9,6 oranında azalma meydana gelmiştir. Buda göstermektedir ki Fe₃O₄ nanopartikülleri bakteri büyümesini engellemiş çok küçük bir miktarda da bakteri ölümlerine neden olmuştur (Sikora *et al.* 2018). Bakteriyel aktivitenin nedeni, farklı nanopartiküller tarafından üretilen reaktif oksijen türlerinin varlığına bağlıdır (Yamamoto 2001). Fe₃O₄ nanopartikülleri ve bakterilerin dış iki tabakası varlığında üretilen kimyasallar arasındaki kimyasal etkileşim Fe₃O₄'ün antibakteriyel aktivitesinin nedeni olabilir. Üretilen hidrojen peroksit bakteri hücre zarına girer ve ölümlerine neden olur (Prabhu *et al.* 2015). Fe₃O₄@SiO₂ nanokompozitinin kullanılmış olduğu numunedeki bakteri sayısında % 29,6 oranında azalma meydana gelmiştir. Buda göstermektedir ki, Fe₃O₄@SiO₂ nanokompoziti bakteri büyümesini engellemiş, Fe₃O₄ nanopartiküllerine göre çok küçük bir farkla daha fazla miktarda bakteri ölümlerine neden olmuştur. SiO₂ bilindiği üzere bakteriyel sistemlerden çok fazla etkin olmamasına rağmen bakteri gideriminin bir miktar artış sergilemiştir (Adams *et al.* 2006). Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanokompozitinin kullanılmış olduğu numunedeki bakteri sayısında % 52,8 oranında azalma meydana

gelmiştir. Buda göstermektedir ki, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompoziti bakteri büyümesi engellemiş, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartiküllerine göre daha fazla miktarda bakteri ölümlerine neden olmuştur. Bu sonuçlar TiO_2 'nin kendisinin güneş ışığı mevcudiyetinde geliştirilmiş antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. TiO_2 , antimikrobiyal olarak yararlı olduğunu bildirilen çalışmalar mevcuttur (Senarathna *et al.* 2017). TiO_2 'nin antibakteriyel etkisine sahip olmasından dolayı $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yüzeyin kabuk olarak kaplanması nanokompozitin antibakteriyel etkisini artacağı literatür çalışmalarıyla belirlenmiştir (Haghi *et al.* 2012). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitinin kullanılmış olduğu numunedeki bakteri sayısında % 42,4 oranında azalma meydana gelmiştir. Buda göstermektedir ki, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompoziti bakteri büyümesi engellemiş, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartiküllerine göre daha fazla $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine göre daha az miktarda bakteri ölümlerine neden olmuştur. ZnO yapılmış olan birçok araştırmada antibakteriyel özellikleri incelenmiş ve antibakteriyel etkiye sahip olduğu orta konmuştur (Saliani *et al.* 2015; Şahin *et al.* 2017). ZnO'nun antibakteriyel etkisine sahip olmasından dolayı $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yüzeyin kabuk olarak kaplanması nanokompozitin antibakteriyel etkisini artacağı literatür çalışmalarıyla belirlenmiştir (Xie *et al.* 2011). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitinin kullanılmış olduğu numunedeki bakteri sayısında % 99,2 oranında azalma meydana gelmiştir. Buda göstermektedir ki, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompoziti bakteri büyümesi engellemiş, kullanılmış olan tüm nanopartikül ve nanokompozitlere göre daha fazla miktarda bakteri ölümlerine neden olmuştur. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}\text{-Ag}$ nanokompozitinin kullanılmış olduğu numunedeki bakteri sayısında % 98,4 oranında azalma meydana gelmiştir. Buda göstermektedir ki, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}\text{-Ag}$ nanokompoziti bakteri büyümesi engellemiş, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitleri hariç kullanılmış olan tüm nanopartikül ve nanokompozitlere göre daha fazla miktarda bakteri ölümlerine neden olmuştur. Gümüşün geniş antimikrobiyal etkisi iyi bilinmektedir ve yıllarca ilaç iyileşmesinde ve biyomalzemelerin farklı alanlarında kullanılmaktadır. Gümüşün antimikrobiyal etkisi yüzeysel temas dayanmaktadır, çünkü gümüş solunum zincirinin enzimatik sistemlerini inhibe edebilir ve DNA sentezini değiştirebilir (Brett 2006). Gümüş nanopartikülleri, küçük boyutlarından dolayı diğer tuzlara ve hatta gümüş parçacıklara göre daha büyük temas alanına sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı mikroorganizmalar ile hücre zarına daha kolay bağlanarak ve hücre içine girerek daha fazla temas sağlar (Salomoni *et al.*

2017). Gümüşün bu özelliklerinden dolayı, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ naokompozitlerine katkılanmasıyla antibakteriyel etkileri gümüş katkılanmasıyla artmıştır.



5. SONUÇLAR

Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$, $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$, $Fe_3O_4@SiO_2@ZnO$, $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2-Ag$ ve $Fe_3O_4@SiO_2@ZnO-Ag$ çekirdek-kabuk yapıları nanokompozitleri sentezlenerek, fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi için boyarmadde olarak Acid Blue 161 ve antibakteriyel aktivitelerinin incelenmesi için *Escherichia coli* bakterileri kullanılmıştır. Sentezlenmiş olan çekirdek-kabuk nanokompozitlerinin karakterizasyon çalışmalarında TEM, SEM, XRD, FT-IR, UV-Vis Spektrofotometresi ve BET analizleri kullanılmıştır.

Yapılan TEM ve SEM analizleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

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

- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartikülleri gibi homojen dağılıma sahip olmadığı ve dolayısıyla TiO_2 nanopartikülleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yüzeyine heterojen bir şekilde dağıldığı belirlenmiştir. TiO_2 dağılımının heterojen olması sebebiyle küresel şekle sahip olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompoziti yüzeyinde aglomerasyon meydana gelmiş ve bu yüzden şekilsel bozukluklara uğramıştır. Yapılan partikül çapı dağılım analizini sonucunda, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitleri 185 ile 285 nm aralığında değişen çaplara sahip, ortalama çapın yaklaşık olarak 240 nm olduğu belirlenmiştir ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartiküllerinden daha büyüktür. Yapılan EDS analizi yardımıyla, sentezlenmiş olan nanokompozitlerin içeriğinde demir, silisyum, titanyum ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır.
- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartikülleri gibi homojen dağılıma sahip olduğu ve bundan yola çıkarak ZnO nanopartiküllerinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığı belirlenmiştir. ZnO nanopatikülleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yüzeyinde granüllü yapılar olarak gözlemlenmiştir. Bazı bölgelerde aglomerasyon sebebiyle şekil bozuklukları ve nanokopozitin çapında büyük artışlara sebep olmuştur. Yapılan partikül çapı dağılım analizini sonucunda, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitleri 175 ile 295 nm aralığında değişen çaplara sahip, ortalama çapı yaklaşık olarak 230 nm olduğu belirlemiştir ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartiküllerinden daha büyüktür. Yapılan EDS analizi yardımıyla, sentezlenmiş olan nanokompozitlerin içeriğinde demir, silisyum, çinko ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır.
- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartikülleri gibi heterojen dağılıma sahip olduğu belirlenmiştir. TiO_2 sebebiyle, küresel şekle sahip olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompoziti şekilsel bozukluklara uğramış olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitinin şekilsel bozukluğunda artış meydana gelmiş ve aglomerasyon oranında artış meydana gelmiştir. Ag nanopartiküllerinin ortalama çapı 2 nm olarak belirlenmiştir. Yapılan partikül çapı dağılım analizini sonucunda, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitleri 190 ile 300 nm aralığında değişen çaplara sahip, ortalama çapın yaklaşık olarak 255 nm olduğu belirlenmiştir ve

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanopartiküllerinden daha büyüktür. Yapılan EDS analizi yardımıyla, sentezlenmiş olan nanokompozitlerin içeriğinde demir, silisyum, titanyum, gümüş ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır.

- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}-\text{Ag}$ nanokompozitleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanopartikülleri gibi homojen dağılıma sahiptir ve Ag nanopartikülleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığı belirlenmiştir. Ag nanopatikülleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}-\text{Ag}$ yüzeyinde granüllü yapılar olarak gözlemlenmiştir Ag nanopartiküllerinin ortalama çapı 2 nm olarak belirlenmiştir. Yapılan partikül çapı dağılım analizini sonucunda, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}-\text{Ag}$ nanokompozitleri 180 ile 290 nm aralığında değişen çaplara sahip, ortalama çapın yaklaşık olarak 235 nm olduğu belirlenmiş ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitinden daha büyüktür. Yapılan EDS analizi yardımıyla, sentezlenmiş olan nanokompozitlerin içeriğinde demir, silisyum, çinko, gümüş ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır.
- Sentezlenmiş nanokompozitlerin ortalama çap değerleri karşılaştırıldığında, ortalama çap sıralaması $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2-\text{Ag} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}-\text{Ag} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4$ olarak belirlenmiştir.

Yapılan XRD analizleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Sentezlenmiş olan Fe_3O_4 nanopartikülünün 18,50, 30,38, 35,70, 43,36, 53,84, 57,36, 63,00 ve 74,48° 'deki kırınım pikleri, Fe_3O_4 'ün (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (533) düzlemlerini göstermiştir. Bu pik ve düzlemler, Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi tarafından sağlanan JCPDS kartı 19-0629 nolu referans ile bire bir örtüşmüştür (Ma *et al.* 2013). Sonuçlar, literatür sonuçları ile bire bir manyetik çekirdeğin ana fazlarının kübik spinel yapılı saf manyetit olduğunu ve safsızlık belirtisi olan hiçbir pikin bulunmadığını göstermektedir (Guo *et al.* 2011).
- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ile karşılaştırma amaçlı, sentezlenmiş olan SiO_2 nanopartikülünün amorf yapıya sahip olması gerçeği nedeniyle SiO_2 'ye karşılık gelen herhangi bir keskin pik gözlenmemiştir, ancak 20° ile 30°'lik bir düşük kırınım açısındaki geniş zirve

görülmüştür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitide Fe_3O_4 nanopartiküllerine ait JCPDS:19-0629 nolu kartı ile bire bir örtüşmüştür ve farklı herhangi pik bulunmamıştır (Wang *et al.* 2012). Amorf kabuk SiO_2 nanopartiküllerinden dolayı 20° ile 30° 'lik bir düşük kırınım açısındaki geniş zirve görülmektedir (Xiao and Xiao 2009).

- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompoziti Fe_3O_4 nanopartiküllerine ait JCPDS:19-0629 nolu kartı ile örtüşen piklerin dışında, $25,27, 37,48, 48,87$ ve $58,26^\circ$ 'deki kırınım pikleri, TiO_2 'nin sırasıyla (101), (004), (200) ve (211) tetragonal anataz düzlemlerini göstermiştir (Khojasteh *et al.* 2016). Sonuçlar, TiO_2 'ye ait JCPDS:21-1272 kartı ile birebir örtüşmektedir (Wenbing and Tingying 2013).
- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompoziti Fe_3O_4 nanopartiküllerine ait JCPDS:19-0629 nolu kartı ile örtüşen pikler göstermiştir. Bunların dışında, $32,48, 35,00, 36,43, 47,92, 56,87, 63,04, 67,08, 68,12$ ve $69,06^\circ$ 'deki kırınım pikleri ZnO 'nun sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) ve (201) altıgen wurtzit yapısını göstermiştir (Wang *et al.* 2015). Sonuçlar, ZnO 'ya ait JCPDS:36-1451 kartı ile birebir örtüşmektedir (Azam and Babkair 2014).
- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompoziti Fe_3O_4 'e ait JCPDS:19-0629 ve TiO_2 'ye ait JCPDS:21-1272 nolu kartı ile örtüşen piklerin dışında, $37,90, 44,10, 64,30$ ve $77,20^\circ$ 'deki kırınım pikleri Ag'in yüz merkezli-kübik yapısına kolayca endekslenmiştir (Chi *et al.* 2013). Sonuçlar, Ag'ye ait JCPDS:04-0783 kartı ile birebir örtüşmektedir (Negahdary *et al.* 2012). Buda kristalize edilmiş Ag nanopartiküllerin dış kabuklarda biriktirildiğini göstermektedir. Literatür çalışmaları ile karşılaştırıldığında, Ag kırınım piklerinin genişlemesi, Ag gözlemlerimiz ile tutarlı olarak Ag parçacıklarının boyutunun nanometre aralığında olduğunu göstermektedir (Chi *et al.* 2013).
- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}\text{-Ag}$ nanokompoziti Fe_3O_4 'e ait JCPDS:19-0629 ve ZnO 'ya ait JCPDS:36-1451 nolu kartı ile örtüşen piklerin dışında, $37,90, 44,10, 64,30$ ve $77,20^\circ$ 'deki kırınım pikleri Ag'in yüz merkezli-kübik yapısına kolayca endekslenmiştir (Wang *et al.* 2015). Sonuçlar, Ag'ye ait JCPDS:04-0783 kartı ile birebir örtüşmektedir (Negahdary *et al.* 2012). Buda kristalize edilmiş Ag

nanopartiküllerin dış kabuklarda biriktirildiğini göstermektedir. Ag kırınım piklerinin genişlemesi, Ag gözlemlerimiz ile tutarlı olarak Ag parçacıklarının boyutunun birkaç nanometre aralığında olduğunu göstermektedir (Chi *et al.* 2013).

Yapılan doğrusal taramalı voltametri analizleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Sentezlenen Fe_3O_4 nanopartiküllerinin akım yoğunluğu $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur. Ancak 1 volt değerinden sonra akım yoğunluğunda hızlı bir düşüş göstermiştir, bu noktadan sonra oluşan akımın fotoakımın ışık etkisiyle değişmediği yani ışık etkisiyle uyarılan elektron ve hollerin oluşabilecekleri maksimum noktaya ulaştığı göstermektedir (Yin *et al.* 2017). Sentezlenen Fe_3O_4 nanopartiküllerinin tek döngülü voltametri ışık ve karanlık altında gerçekleştirilmiş ve akım değeri karanlıkta yaklaşık sifıra düşerek küçük salınımlar yapmıştır. Bu durum edilen akımın ışık etkisiyle oluştuğunun bir göstergesidir. Buradan oluşan akımın tamamının fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesinden kaynaklandığı ve yük transferinin çok hızlı olduğu sonucunu çıkarılmıştır. 0,6 ve 0,8 volt değerinden sonra ise ışık olmadığı durumda da belirli bir akım görülmüş ve bunun fotoakım olmadığı sonucuna varılmıştır. Oluşan bu akımın, ışık altında enerji absorplamış numunede oluşmuş ve henüz birleşimini tamalamamış olan elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonlarından kaynaklandığı literatür çalışmalarından elde edilmiştir (Zhu *et al.* 2017).
- $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ nanokompozitlerine ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisinde, akım yoğunluğu $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur. Beklendiği üzere Fe_3O_4 çekirdeğinin SiO_2 ile kaplanması fotoelektrokimyasal etkinlikte kayda değer bir düşüşe neden olmuştur (Hu *et al.* 2011). Işığın kapalı olduğunda, yine düşük miktarlarda sızıntı akımının bulunduğu elde edilmiştir. Bu durum, birleşimini tamamlamamış olan elektron-boşluk çiftlerinin karanlık altında birleşmesinden kaynaklandığı literatür çalışmalarından belirlenmiştir (Zhu *et al.* 2017).

- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisinde, anodik akım oluşumu 0 volt değerinden başlamış, 1 volt değerine kadar akım artışı kaydedilmiş ve 1 volt değerinden sonra sabit bir akım yoğunluğuna gelmiştir. Karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrisinde fotoakım oluşumu 1 volta kadar devam etmiş ve elde edilen en yüksek akım yoğunluğu değerinin $1,8 \text{ mA/cm}^2$ olduğu görülmüştür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitinin akım yoğunluğu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozite göre yüksek bir artış göstermiştir, bunun sebebi de yarı iletken TiO_2 'nin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompoziti yüzeyini kaplamasından kaynaklanmaktadır (Hu *et al.* 2011). Işığın kapalı olduğu durumlarda, elde edilen akımın absorblanmış enerjiden kaynaklanan ve rekombinasyonunu tamamlamamış olan elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir (Zhu *et al.* 2017).
- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitlerine ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisinde, anodik akım oluşumu 0 volt değerinden başlamış ve 1 volt değerine kadar akım artışı kaydedilmiştir. 1 ile 1,2 volt değerleri arasında akım yoğunluğunda meydana gelen yüksek miktarda artış gözlemlenmiştir. Bu aralıkta oluşan akımın fotoakım olmadığı yani ışık etkisiyle uyarılan elektron ve hollerin etkisiyle oluşmadığı düşünülmektedir. Çünkü ışık etkisi ile üretilen taşıyıcı yükler sayesinde oluşan akım eğimi belirli bir hızda yükselirken aniden eğimin yükselmesi farklı iletim mekanizmalarının devreye girdiğini gösterir. Bu durum, literatür çalışmasında, elektrot/elektrolit ara yüzündeki yük taşıma direncinin azalmasından dolayı kaynaklandığı bildirilmiştir. (Yin *et al.* 2017). Karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrisinde fotoakım oluşumu 1 volta kadar devam etmiş ve elde edilen en yüksek akım yoğunluğu değerinin $160 \mu\text{A/cm}^2$ olduğu görülmüştür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitlerinin akım yoğunluğu değerinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitlerine göre daha yüksek, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum, ZnO yarı iletkeninin eklenmesiyle oluşan elektron boşluk çiftlerinin arttığını göstermektedir (Schneider *et al.* 2014). Işığın kapalı olduğu durumda yine bir miktar sızıntı akımının olduğu görülmektedir. Bu durum, birleşimini tamamlamamış olan elektron-boşluk çiftlerinin karanlık altında birleşmesinden kaynaklandığı literatür çalışmalarından belirlenmiştir (Zhu *et al.* 2017).

- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerine ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisinde, 1 ile 1,2 volt değerleri arasında ışık etkisiyle meydana gelmeyen akım yoğunluğunda yüksek miktarda artış belirlenmiştir. Bu aralıkta oluşan akımın fotoakım olmadığı yani ışık etkisiyle uyarılan elektron ve hollerin etkisiyle oluşmadığı düşünülmektedir. Çünkü ışık etkisi ile üretilen taşıyıcı yükler sayesinde oluşan akım eğimi belirli bir hızda yükselirken aniden eğimin yükselmesi farklı iletim mekanizmalarının devreye girdiğini gösterir. Bu durum, literatür çalışmasında, elektrot/elektrolit ara yüzündeki yük taşıma direncinin azalmasından dolayı kaynaklandığı bildirilmiştir. (Yin *et al.* 2017). Karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrisinde fotoakım oluşumu 1 volta kadar devam etmiş ve elde edilen en yüksek akım yoğunluğu değerinin $1,95 \text{ mA/cm}^2$ olduğu görülmüştür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerine ait akım yoğunluğu değerinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine göre artmış olmasına rağmen çok büyük farklar kaydedilmemiştir. Bu artışın temel sebebi ise, Ag iyonlarının iletkenliğinin yüksek olmasıdır (Albiter *et al.* 2015) .
- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ nanokompozitlerine ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisinde, anodik akım oluşumu 0 volt değerinden başlamış ve 1 volt değerine kadar akım artışı kaydedilmiştir. 1 ile 1,2 volt değerleri arasında akım yoğunluğunda meydana gelen yüksek miktarda artış görülmektedir. Bu aralıkta oluşan akımın fotoakım olmadığı yani ışık etkisiyle uyarılan elektron ve hollerin etkisiyle oluşmadığı düşünülmektedir. Çünkü ışık etkisi ile üretilen taşıyıcı yükler sayesinde oluşan akım eğimi belirli bir hızda yükselirken aniden eğimin yükselmesi farklı iletim mekanizmalarının devreye girdiğini gösterir. Bu durum, literatür çalışmasında, elektrot/elektrolit ara yüzündeki yük taşıma direncinin azalmasından dolayı kaynaklandığı bildirilmiştir. (Yin *et al.* 2017). Karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrisinden de görüleceği üzere fotoakım oluşumu 1 volta kadar devam etmiş ve elde edilen en yüksek akım değerinin $250 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ olduğu görülmüştür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ nanokompozitlerine ait akım yoğunluğu değerinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitine göre yüksek bir artış gösterdiği elde edilmiştir. Bunun temel sebebi ise, Ag iyonlarının iletkenliğinin yüksek olmasıdır (Albiter *et al.* 2015) .

- Sentezlenmiş nanokompozitlerin gerilime karşı akım yoğunluğu değerleri karşılaştırıldığında, akım yoğunluğu sıralaması $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ olarak belirlenmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine TiO_2 ve ZnO katkılanması akım yoğunluğu değerlerini arttırdığından dolayı boya gideriminde artışa neden olacağı ve yasak bant aralığı enerjisinin TiO_2 ve ZnO 'ya göre daha düşük olacağını göstermektedir. Ag katkılanmasının yapılması $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ nanokompozitlerinin Ag katkılanmamış $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitlerine göre akım yoğunluklarının daha yüksek olması, boya gideriminde artışa ve yasak bant aralığı enerjisinde azalmaya neden olacağını göstermektedir.

Yapılan FT-IR analizleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Sentezlenmiş olan Fe_3O_4 nanopartikülü, Fe_3O_4 'ün ana karakteristik bantlarını açıkça göstermiştir. Karboksilat gruplarının varlığını 1635 ve 1406 cm^{-1} 'de karboksilat ile ilişkili absorpsiyon bantlarını göstermiştir. (Yang *et al.* 2010). Literatür çalışmalarıyla bire bir örtüşen, $\text{Fe}_A\text{-O}$ ve $\text{Fe}_B\text{-O}$ esneme titreşimlerine bağlı olarak sırasıyla yaklaşık 542 ve 400 cm^{-1} 'dir. Bu iki pik Fe_3O_4 nanopartiküllerinin tetrahedral ve oktahedral Fe-O yapısal kovalent bağ yapısını göstermektedir (Rezayan *et al.* 2016).
- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitleri de Fe_3O_4 nanopartikülüne ait ana karakteristik bantlarını göstermiştir (Rezayan *et al.* 2016). Bu piklere ek olarak yaklaşık 1130 cm^{-1} 'de geniş absorpsiyon bandı ve 795 cm^{-1} civarındaki yeni bantlar Si-O-Si bağlarının asimetrik titreşimi ile ilgilidir (Sari Hasnah *et al.* 2016). Bu pikler, SiO_2 'nin Fe_3O_4 nano küreciklerinin yüzeylerinde sabitlendiğini göstermiştir (Gao *et al.* 2011).
- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitleri de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitine ait ana karakteristik bantlarını göstermiştir (Gao *et al.* 2011). Bu piklere ek olarak, yaklaşık $940\text{-}960 \text{ cm}^{-1}$ 'de ki dalga sayısı aralığında Si-O-Ti

titreşimini ve 500-900 cm^{-1} civarındaki yeni bantlar ise Ti-O-Ti bağlarının titreşimi ile ilgilidir (Habila *et al.* 2016). Bu pikler, literatür çalışmalarında elde edildiği gibi, TiO_2 'nin $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nano küreciklerinin yüzeylerinde sabitlendiğini göstermiştir (Xu *et al.* 2011).

- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{ZnO}$ nanokompozitleri de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanokompozitine ait ana karakteristik bantlarını aynen göstermiştir. Bu piklere ek olarak yaklaşık 710-712 cm^{-1} 'de ki dalga sayısı aralığında Si-O-Zn titreşimini ve 550-570 cm^{-1} civarındaki yeni bantlar ise Zn-O-Zn bağlarının titreşime bağlı olarak görülmüştür (Galedari *et al.* 2017). Bu pikler, ZnO'nun $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nano küreciklerinin yüzeylerinde tutunduklarını göstermektedir (Chen *et al.* 2017).
- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitleri de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ nanokompozitine ait tüm bant değerlerinin aynısını göstermiştir (Habila *et al.* 2016). Literatür çalışmalarının birçoğunda olduğu gibi, Ag nanopartikülleri için elde edilmiş herhangi bir pik mevcut değildir (Peter *et al.* 2015). Ancak Ag'nin TiO_2 ana kafesine katkılanması, pik boyunundeğişmesine neden olmalıdır (Suwarnkar *et al.* 2014). $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitlerine ait pik boyları incelendiğinde $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ nanokompozitinin piklerine göre daha kısa olduğu görülmektedir.
- Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{ZnO}\text{-Ag}$ nanokompozitleri de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{ZnO}$ nanokompozitine ait tüm bant değerlerinin aynısını göstermiştir Ag katkılı örneklerde, tepe pozisyonunda hafif bir kayma gözlemlenmektedir. Bandın pozisyonunun daha düşük frekanslara doğru kayması, ZnO kafes bölgesinde Ag iyonunun kısmi ikamesi nedeniyle bağ uzunluğundaki değişikliklerle ilişkilidir (Kumaresan *et al.* 2017).

Yapılan UV-Vis absorpsiyon spektrometre sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Nanokompozitlerin yasak bant aralığı enerjisi için Tauc Denklemi olarak bilinen $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ denklem kullanılmıştır. Absorbans verileri yardımıyla elde edilmiş $(\alpha h\nu)^{0,5} - (h\nu)$ grafiği yardımıyla yüksek enerji bölgesindeki lineer çizgiye paralel

çizilerek bu çizgilerin x eksenini kestiği nokta yani yasak enerji bant aralığı hesaplanmıştır.

- Fe_3O_4 yarı-metal olmasına ve 300 K'de bir bant boşluğuna sahip olmamasına rağmen, sentez ve oksidasyon sırasında Fe_3O_4 nanokürelerin yüzeyinde oluşan çok ince bir oksit (Fe_2O_3) tabakası varlığı nedeniyle yarı iletken olarak çalışabilmektedir (Wei *et al.* 2011). Fe_3O_4 için bulunan yasak enerji bant aralığı 1,3 eV değerine sahip olduğu elde edilmiştir. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin yasak enerji bant aralığı iletkenliğe yakın olduğunu göstermiştir. Literatür çalışmalarında, Fe_3O_4 nanopartikülleri için elde edilen yasak enerji bant aralığı değerleri 1,16 ile 2,2 eV aralığında değişmektedir (Channei *et al.* 2014; Bachan *et al.* 2015; Kumar *et al.* 2017). Bu aralık içerisindeki değişikliklerin temel sebebi ise sentezleme koşulları ve nano küreler yüzeyinde oluşan ince Fe_2O_3 tabakasının kalınlığından kaynaklanmaktadır (Wei *et al.* 2011).
- SiO_2 çok iyi bir yarı iletken olup, yasak enerji bant aralığı literatür çalışmalarında yaklaşık 3,8 eV olarak belirlenmiştir (Bachan *et al.* 2015). Yasak enerji bant aralığı 1,6 eV olarak belirlenen Fe_3O_4 nanopartikülü yüzeyine SiO_2 yarı iletkeninin kaplanması yasak enerji bant aralığını artıracak bant teorisi ışığında tahmin edilebilir bir durumdur (Smith and Nie 2010). $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ için bulunan yasak enerji bant aralığı 1,68 eV değerine sahip olduğu elde edilmiştir. SiO_2 katkılanması yasak enerji bant aralığının artmasına sebep olmuştur. Yasak bant aralığı enerjisinin Fe_3O_4 'e göre artması beklenen bir durumdur ancak artış çok az bir miktarda gerçekleşmiştir. Bunun temel sebebi ise, parçacık büyüklüğündeki artış malzemenin bant boşluğunun azalmasına ve absorpsiyon pikinin daha yüksek dalga boyu tarafına doğru kaymasına neden olmasıdır (Lin *et al.* 2005).
- TiO_2 yarı iletken olup, yasak enerji bant aralığı literatür çalışmalarında yaklaşık 3,2 eV olarak belirlenmiştir (Dette *et al.* 2014). Yasak enerji bant aralığı 1,68 eV olarak belirlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ nanokompoziti yüzeyine TiO_2 yarı iletkeninin kaplanması yasak enerji bant aralığını artıracak bant teorisi ışığında tahmin edilebilir bir durumdur (Smith and Nie 2010). $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ için bulunan yasak enerji bant

aralığı 2,1 eV değerine sahip olduğu elde edilmiştir. Yasak bant aralığı enerjisinin TiO_2 'ye göre daha düşük enerjiye sahip olması, üretilmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitinin TiO_2 'ye göre daha yüksek fotokalitik aktivite göstereceği anlamı taşımaktadır (Xue *et al.* 2013). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitinin yasak bant aralığı enerjisinin TiO_2 'ye göre daha düşük olması aynı ışınlama altında elektron-boşluk oranını artıracak ve daha fazla boya giderimi sağlayacağını göstermektedir.

- ZnO yarı iletken olup, yasak enerji bant aralığı literatür çalışmalarında yaklaşık 3,4 eV olarak belirlenmiştir (Geetha *et al.* 2016). Yasak enerji bant aralığı 1,68 eV olarak belirlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompoziti yüzeyine ZnO yarı iletkeninin kaplanması yasak enerji bant aralığını artıracak bant teorisi ışığında tahmin edilebilir bir durumdur (Smith and Nie 2010). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ için bulunan yasak enerji bant aralığı 2,2 eV değerine sahip olduğu elde edilmiştir. 3,4 eV yasak enerji bant aralığı değerine sahip olan ZnO katılmasına $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 'ye ait 1,68'lik yasak enerji bant aralığının artmasına neden olmuştur ve ZnO ile karşılaştırıldığında yasak bant aralığı değerinde iyileştirme meydana gelmiştir. Yasak bant aralığı enerjisinin ZnO'ya göre daha düşük enerjiye sahip olması, üretilmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitinin ZnO'ya göre daha yüksek fotokalitik aktivite göstereceği anlamı taşımaktadır (Wang *et al.* 2015).
- Ag iyi bir iletken olup, literatür çalışmalarından sıklıkla optik özellikleri incelenmiştir (Ordal *et al.* 1983). Yasak enerji bant aralığı 2,1 eV olarak belirlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompoziti yüzeyine Ag iletkeninin kaplanması yasak enerji bant aralığını azaltacak bant teorisi ışığında tahmin edilebilir bir durumdur (Smith and Nie 2010). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ için bulunan yasak enerji bant aralığı yaklaşık 2,0 eV değerine sahip olduğu elde edilmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 'ye ait 2,1'lik yasak enerji bant aralığının daralmasına neden olmuştur. Yasak bant aralığı enerjisinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 'ye göre daha düşük enerjiye sahip olması üretilmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 'ye göre daha yüksek fotokalitik aktivite göstereceği elde edilmiştir (Chi *et al.* 2013).

- Ag iyi bir iletken olup, literatür çalışmalarından sıklıkla optik özellikleri incelenmiştir (Ordal *et al.* 1983). Yasak enerji bant aralığı 2,2 eV olarak belirlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompoziti yüzeyine Ag iletkeninin kaplanması yasak enerji bant aralığını azaltacağı bant teorisi ışığında tahmin edilebilir bir durumdur (Smith and Nie 2010). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ -Ag için bulunan yasak enerji bant aralığı yaklaşık 2,15 eV değerine sahip olduğu elde edilmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ 'ya ait 2,2'lik yasak enerji bant aralığının daralmasına neden olmuştur. Yasak bant aralığı enerjisinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ 'ya göre daha düşük enerjiye sahip olması üretilmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ -Ag nanokompozitinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ 'ye göre daha yüksek fotokatalitik aktivite göstereceği elde edilmiştir (Wang *et al.* 2015).
- Sentezlenmiş nanokompozitlerin yasak enerji bant aralığı değerleri karşılaştırıldığında, enerji bant aralığı değerleri sıralaması $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}-\text{Ag} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2-\text{Ag} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4$ olarak belirlenmiştir.

Yapılan BET analizi sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Yarı iletken nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesi, fotokatalizör olarak kullanılan nanokompozitin tanecik boyutuna ve dolayısı ile yüzey alanına önemli ölçüde bağlıdır. Çünkü katalitik aktivitede için ilk basamak olan “adsorpsiyon” fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir (Gerasimova *et al.* 2016). Geniş yüzey alanından oluşan bir yüzeyde adsorplanan organik moleküllerin miktarı da fazla olacaktır. Böylece, fotokatalitik olarak parçalanmış molekül miktarı da artacaktır (Singh and Birajdar 2017).
- Fe_3O_4 için bulunan yüzey alanı $24 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine sahip olduğu elde edilmiştir.
- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ için bulunan yüzey alanı $239,415 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine sahip olduğu elde edilmiştir. SiO_2 kabuk malzemesinin eklenmesi çekirdek malzemesi olan Fe_3O_4 'ün yüzey alanında 10 kat yüzey alanı artışına neden olmuştur.

- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ için bulunan yüzey alanı $608 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine sahip olduğu elde edilmiştir. TiO_2 kabuk malzemesinin eklenmesi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 'nin yüzey alanında yaklaşık 2,5 kat artışa neden olmuştur.
- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ için bulunan yüzey alanı $513 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine sahip olduğu elde edilmiştir. ZnO kabuk malzemesinin eklenmesi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 'nin yüzey alanında yaklaşık 2 kat artışa neden olmuştur.
- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ için bulunan yüzey alanı $697 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine sahip olduğu elde edilmiştir. Ag katkılanması $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 'nin yüzey alanında az bir miktarda da olsa artışa neden olmuştur.
- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ için bulunan yüzey alanı $595 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine sahip olduğu elde edilmiştir. Ag katkılanması $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ 'nin yüzey alanında az bir miktarda da olsa artışa neden olmuştur.
- Sentezlenmiş nanokompozitlerin yüzey alanı değerleri karşılaştırıldığında, yüzey alanı sıralaması $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4$ olarak belirlenmiştir. Yüzey alanı büyük olan nanokompozitlerin daha fazla organik madde giderimi sağlayacağından boya giderimi etkinliği sıramasının yüzey alanı sıramasıyla aynı olması gerekmektedir (Singh and Birajdar 2017)

Yapılan fotokatalitik aktivite denemeleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Nanopartiküllerinin fotokatalitik aktivitesi kesikli bir reaktörde Acid Blue 161 boyası üzerinde yapılmıştır.

- Sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesi karanlık ortamda kesikli reaktörde boya giderimi grafiğinde 120 dakikalık süre içerisinde boya konsantrasyonunda çok büyük bir değişim meydana gelmemiştir. Buradan, karanlık ortamda, sentezlenmiş nanokompozit malzemelerin boya giderimi göstermediği ve

UV ışınlama altında meydana gelen boya giderimlerinin adsorpsiyondan meydana gelmediği sonucuna ulaşılmaktadır (Kiziltaş and Tekin 2017).

- Solvotermal yöntem yardımıyla sentezlenen Fe_3O_4 nanopartiküllerinin boya giderimi 120 dakikada % 4,36 olarak gerçekleşmiştir. Fe_3O_4 nanopartikülleri için elde edilen giderim sonucu, literatür çalışmaları ile benzer özellikler göstermektedir (Fisli *et al.* 2017; Mohamed *et al.* 2017). Bu durumun temel sebebi, Fe_3O_4 'ün temel anlamda iletken olmasına rağmen, yüzeyinde meydana gelen Fe_2O_3 ince filminden dolayı yarı iletken gibi davranmasından kaynaklanmaktadır (Wei *et al.* 2011).
- Stöber metodu kullanılarak sentezlenen $Fe_3O_4@SiO_2$ nanokompozitinin boya giderimi 120 dakikada % 11,53 olarak gerçekleşmiştir ve Fe_3O_4 nanopartiküllerine göre boya giderimi daha iyi seviyededir. $Fe_3O_4@SiO_2$ nanokompozitlerinin Fe_3O_4 nanopartiküllerinden daha iyi performans göstermesi SiO_2 'nin yarı iletken özelliğinin olmasından kaynaklanmaktadır ve literatür bilgileride bu durumu desteklemektedir (Wang *et al.* 2015)
- TiO_2 (Degussa, P25) nanopartiküllerine ait 120 dakikalık giderim % 84,36 iken, solvotermal yöntemi kullanılarak sentezlenen $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ nanokompoziti 90-105 dakikalık zaman aralığı içerisinde % 100'lük giderim göstermiştir, Fe_3O_4 ve $Fe_3O_4@SiO_2$ 'ye göre de boya giderimi daha iyi seviyededir. $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ nanokompozitinin TiO_2 'ye göre daha yüksek giderim göstermesinin temel sebebi SiO_2-TiO_2 etkileşiminden kaynaklandığı literatür çalışmalarında ortaya konmuştur. Nanokompozit içindeki SiO_2 'nin varlığı sadece foto-çözünme etkisini engellemek için değil, aynı zamanda suda bulunan Acid Blue 161 boyarmaddesini parçalama etkisinin bulunmasıdır (Fisli *et al.* 2017).
- ZnO nanopartiküllerine ait 120 dakikalık giderim % 70,88 iken, $Fe_3O_4@SiO_2@ZnO$ nanokompoziti 90-105 dakikalık zaman aralığı içerisinde %100'lük giderim göstermiştir, Fe_3O_4 ve $Fe_3O_4@SiO_2$ 'ye göre de boya giderimi daha iyi seviyededir. $Fe_3O_4@SiO_2@ZnO$ nanokompozitinin ZnO 'ya göre daha yüksek giderim

göstermesinin temel sebebi $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ etkilişiminden kaynaklandığı literatür çalışmalarında ortaya konmuştur. Nanokompozit içindeki SiO_2 'nin varlığı sadece fotoçözünme etkisini engellemek için değil, aynı zamanda suda bulunan Acid Blue 161 boyarmaddesini parçalama etkisinin bulunmasıdır (Wang *et al.* 2018).

- Sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitleri 90-105 dakikalık zaman aralığı içerisinde boyanın % 100'ünü gidermiştir ve Fe_3O_4 , TiO_2 nanopartiküllerine ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitlerine göre boya giderimi daha iyi seviyededir. Fotokatalitik aktivite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine Ag nanopartiküllerinin katkılanmasıyla önemli ölçüde arttırılabilmektedir. Ag nanopartiküllerinin, TiO_2 yüzeyine çökeltilmesiyle, metal-yarıiletken homojen olmayan ekleminden dolayı, fotokatalizörde elektron-boşluk rekombinasyonunu önlemek için etkili bir elektron tuzağı görevi gören Schottky bariyeri oluşturulabilir (Liang *et al.* 2011; Pearson *et al.* 2011; Chi *et al.* 2013). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitinin daha yüksek fotokatalitik etkinliği, Ag nanopartiküllerinin katkılanmasının, foto elektronları çekerek yük ayırmasını kolaylaştırabileceği gerçeğine dayanmaktadır. Böylece daha fazla boşluk, organik türlerin oksidasyonu için TiO_2 yüzeyine serbestçe yayılabilir (Chi *et al.* 2013).
- Sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}\text{-Ag}$ nanokompozitleri 90-105 dakikalık zaman aralığı içerisinde boyanın % 100'ünü gidermiştir ve Fe_3O_4 , ZnO nanopartiküllerine ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitlerine göre boya giderimi daha iyi seviyededir. Fotokatalitik aktivite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitine Ag nanopartiküllerinin katkılanmasıyla önemli ölçüde arttırılabilmektedir. Ag katkılanmasının olumlu etkisi, ZnO yüzeyindeki Ag nanopartiküllerinin, fotojenli elektronların birikimi için alanlar sağlaması ve daha sonra foto indüklenmiş elektron-boşluk çiftlerinin ayrılmasını sağlayan elektron yakalayıcı gibi davrandığı gerçeğinden kaynaklanmaktadır (Wang *et al.* 2015).
- Sentezlenmiş nanokompozitlerin fotokatalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında, fotokatalitik etkinliği sıralaması $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 >$

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO} > \text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4$ olarak belirlenmiştir. Sıralama yasak enerji bant aralığı ve BET yüzey alanı sıralamasıyla aynı olması beklenen bir sonuçtur.

Nanokompozitlerinin antibakteriyel aktivitelerinin belirlenebilmesi için *Escherichia coli*'ye karşı antibakteriyel davranışları değerlendirilmiştir. Hazırlanmış olan numunelerin konsantrasyonları OD600 yardımıyla belirlenmiştir. Yapılan antibakteriyel aktivite denemeleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Referans (kör) olarak alınan numunedeki bakteri sayısında % 860 oranında artış meydana gelmiştir. Bu durum beklenen bir durum olup bakterilerin üremesinde engel olabilecek herhangi bir durum söz konusu değildir (Lindqvist and Barmark 2014).
- Fe_3O_4 nanopartiküllerinin kullanılmış olduğu numunedeki bakteri sayısında % 9,6 azalma meydana gelmiştir. Buda göstermektedir ki Fe_3O_4 nanopartikülleri bakteri büyümesi engellemiş çok küçük bir miktarda da olsa bakteri ölümlerine neden olmuştur (Sikora *et al.* 2018). Bakteriyel aktivitenin nedeni, farklı nanopartiküller tarafından üretilen reaktif oksijen türlerinin varlığına bağlıdır (Yamamoto 2001). Fe_3O_4 nanopartikülleri ve bakterilerin dış iki tabakası varlığında üretilen kimyasallar arasındaki kimyasal etkileşim Fe_3O_4 'ün antibakteriyel aktivitesinin nedeni olabilir. Üretilen hidrojen peroksit bakteri hücre zarına girer ve ölümlerine neden olur (Prabhu *et al.* 2015).
- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompozitinin kullanılmış olduğu numunedeki bakteri sayısında % 29,6 oranında azalma meydana gelmiştir. Buda göstermektedir ki, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanokompoziti bakteri büyümesi engellemiş, Fe_3O_4 nanopartiküllerine göre çok küçük bir farkla daha fazla miktarda bakteri ölümlerine neden olmuştur. SiO_2 bilindiği üzere bakteriyel sistemlerden çok fazla etkin olmamasına rağmen bakteri gideriminin bir miktar artış sergilemiştir (Adams *et al.* 2006).

- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitinin kullanılmış olduğu numunedeki bakteri sayısında % 52,8 oranında azalma meydana gelmiştir. Buda göstermektedir ki, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompoziti bakteri büyümesi engellemiş, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartiküllerine göre daha fazla miktarda bakteri ölümlerine neden olmuştur. Bu sonuçlar TiO_2 'nin kendisinin güneş ışığı mevcudiyetinde geliştirilmiş antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. TiO_2 , antimikrobiyal olarak yararlı olduğunu bildirilen çalışmalar mevcuttur (Senarathna *et al.* 2017). TiO_2 'nin antibakteriyel etkisine sahip olmasından dolayı $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yüzeyin kabuk olarak kaplanması nanokompozitin antibakteriyel etkisini artacağı literatür çalışmalarıyla belirlenmiştir (Haghi *et al.* 2012).
- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitinin kullanılmış olduğu numunedeki bakteri sayısında % 42,4 oranında azalma meydana gelmiştir. Buda göstermektedir ki, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompoziti bakteri büyümesi engellemiş, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartiküllerine göre daha fazla $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanokompozitine göre daha az miktarda bakteri ölümlerine neden olmuştur. ZnO yapılmış olan birçok araştırmada antibakteriyel özellikleri incelenmiş ve antibakteriyel etkiye sahip olduğu orta konmuştur (Saliani *et al.* 2015; Şahin *et al.* 2017). ZnO 'nun antibakteriyel etkisine sahip olmasından dolayı $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yüzeyin kabuk olarak kaplanması nanokompozitin antibakteriyel etkisini artacağı literatür çalışmalarıyla belirlenmiştir (Xie *et al.* 2011).
- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitinin kullanılmış olduğu numunedeki bakteri sayısında % 99,2 oranında azalma meydana gelmiştir. Buda göstermektedir ki, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompoziti bakteri büyümesi engellemiş, kullanılmış olan tüm nanopartikül ve nanokompozitlere göre daha fazla miktarda bakteri ölümlerine neden olmuştur.
- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}\text{-Ag}$ nanokompozitinin kullanılmış olduğu numunedeki bakteri sayısında % 98,4 oranında azalma meydana gelmiştir. Buda göstermektedir ki, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}\text{-Ag}$ nanokompoziti bakteri büyümesi engellemiş,

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanokompozitleri hariç kullanılmış olan tüm nanopartikül ve nanokompozitlere göre daha fazla miktarda bakteri ölümlerine neden olmuştur.

- Gümüşün geniş antimikrobiyal etkisi iyi bilinmektedir ve yıllarca ilaç iyileşmesinde ve biyomalzemelerin farklı alanlarında kullanılmaktadır. Gümüşün antimikrobiyal etkisi yüzeysel temasa dayanmaktadır, çünkü gümüş solunum zincirinin enzimatik sistemlerini inhibe edebilir ve DNA sentezini değiştirebilir (Brett 2006). Gümüş nanopartikülleri, küçük boyutlarından dolayı diğer tuzlara ve hatta gümüş parçacıklara göre daha büyük temas alanına sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı mikroorganizmalar ile hücre zarına daha kolay bağlanarak ve hücre içine girerek daha fazla temas sağlar (Salomoni et al. 2017). Gümüşün bu özelliklerinden dolayı, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ nanokompozitlerine katkılanmasıyla antibakteriyel etkileri gümüş katkılanmasıyla artmıştır.
- Sentezlenmiş nanokompozitlerin antibakteriyel aktiviteleri karşılaştırıldığında, antibakteriyel etkinliği sıralaması $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4$ olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Adams, L.K., Lyon, D.Y. and Alvarez, P.J.J., 2006. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions. *Water Research*, 40(19), 3527-3532.
- Advincula, R.C., 2003. Surface initiated polymerization from nanoparticle surfaces. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 24(3-4), 343-361.
- Agustina, T.E., Ang, H.M. and Vareek, V.K., 2005. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 6(4), 264-273.
- Ahmed, J., Sharma, S., Ramanujachary, K.V., Lofland, S.E. and Ganguli, A.K., 2009. Microemulsion-mediated synthesis of cobalt (pure fcc and hexagonal phases) and cobalt-nickel alloy nanoparticles. *J Colloid Interface Sci*, 336(2), 814-819.
- Albiter, E., Valenzuela, M.A., Alfaro, S., Valverde-Aguilar, G. and Martínez-Pallares, F.M., 2015. Photocatalytic deposition of Ag nanoparticles on TiO₂: Metal precursor effect on the structural and photoactivity properties. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5), 563-573.
- Alfano, O.M., Brandi, R.J. and Cassano, A.E., 2001. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and uv radiation. *Chemical Engineering Journal*, 82(1-3), 209-218.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1), 51-59.
- Ashour, A., Kaid, M.A., El-Sayed, N.Z. and Ibrahim, A.A., 2006. Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Applied Surface Science*, 252(22), 7844-7848.
- Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, L. and Soria, J., 2006. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 7(4), 127-144.
- Azam, A. and Babkair, S.S., 2014. Low-temperature growth of well-aligned zinc oxide nanorod arrays on silicon substrate and their photocatalytic application. *Int J Nanomedicine*, 9, 2109-2115.
- Babes, L., Denizot, B.t., Tanguy, G., Le Jeune, J.J. and Jallet, P., 1999. Synthesis of iron oxide nanoparticles used as mri contrast agents: A parametric study. *J Colloid Interface Sci*, 212(2), 474-482.
- Bachan, N., Asha, A., Jeyarani, W.J., Kumar, D.A. and Shyla, J.M., 2015. A comparative investigation on the structural, optical and electrical properties of SiO₂-Fe₃O₄ core-shell nanostructures with their single components. *Acta Metallurgica Sinica-English Letters*, 28(11), 1317-1325.
- Bahnemann, D., Bockelmann, D. and Goslich, R., 1991. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions. *Solar Energy Materials*, 24(1), 564-583.

- Balakrishnan, S., Bonder, M.J. and Hadjipanayis, G.C., 2009. Particle size effect on phase and magnetic properties of polymer-coated magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(2), 117-122.
- Balanosky, E., Herrera, F., Lopez, A. and Kiwi, J., 2000. Oxidative degradation of textile waste water. Modeling reactor performance. *Water Research*, 34(2), 582-596.
- Ballauff, M. and Lu, Y., 2007. "Smart" nanoparticles: Preparation, characterization and applications. *Polymer*, 48(7), 1815-1823.
- Bardhan, R., Mukherjee, S., Mirin, N.A., Levit, S.D., Nordlander, P. and Halas, N.J., 2010. Nanosphere-in-a-nanoshell: A simple nanomatryushka. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(16), 7378-7383.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J. and Leal, A.I., 2001. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of P-Hydroxy Phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research*, 35(5), 1338-1343.
- Bhatkhande, D.S., Kamble, S.P., Sawant, S.B. and Pangarkar, V.G., 2004. Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light. *Chemical Engineering Journal*, 102(3), 283-290.
- Blakemore, R.P., 1982. Magnetotactic bacteria. *Annual Review of Microbiology*, 36(1), 217-238.
- Blanco, J., Malato, S., Fernandez, P., Vidal, A., Morales, A., Trincado, P., Oliveira, J.C., Minero, C., Musci, M., Casalle, C., Brunotte, M., Tratzky, S., Dischinger, N., Funken, K.H., Sattler, C., Vincent, M., Collares-Pereira, M., Mendes, J.F. and Rangel, C.M., 1999. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Solar Energy*, 67(4-6), 317-330.
- Bockelmann, D., Weichgrebe, D., Goslich, R. and Bahnemann, D., 1995. Concentrating versus non-concentrating reactors for solar water detoxification. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 38(1), 441-451.
- Bogusław, B., Marta, J., Mirosław, W. and Dušan, B., 1998. Survey and trends in the preparation of chemically bonded silica phases for liquid chromatographic analysis. *Journal of High Resolution Chromatography*, 21(5), 267-281.
- Bok, H.M., Kim, S., Yoo, S.H., Kim, S.K. and Park, S., 2008. Synthesis of perpendicular nanorod arrays with hierarchical architecture and water slipping superhydrophobic properties. *Langmuir*, 24(8), 4168-4173.
- Bolton James, R., Bircher Keith, G., Tumas, W. and Tolman Chadwick, A., 1996. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. In *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. pp: 13.
- Bossmann, S.H., Oliveros, E., Gob, S., Siegwart, S., Dahlen, E.P., Payawan, L., Straub, M., Worner, M. and Braun, A.M., 1998. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions. *Journal of Physical Chemistry A*, 102(28), 5542-5550.
- Brett, D.W., 2006. A discussion of silver as an antimicrobial agent: Alleviating the confusion. *Ostomy Wound Manage*, 52(1), 34-41.
- Brillas, E. and Casado, J., 2002. Aniline degradation by electro-fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere*, 47(3), 241-248.
- Brillas, E., Mur, E., Sauleda, R., Sánchez, L., Peral, J., Domènech, X. and Casado, J., 1998. Aniline mineralization by AOP's: Anodic oxidation, photocatalysis, electro-

- fenton and photoelectro-fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16(1), 31-42.
- Cao, G. and Liu, D., 2008. Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays. *Adv Colloid Interface Sci*, 136(1-2), 45-64.
- Caruso, F., 2001. Nanoengineering of particle surfaces. *Advanced Materials*, 13(1), 11-17.
- Caruso, F., Caruso, R.A. and Möhwald, H., 1998. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. *Science*, 282(5391), 1111-1114.
- Chamarro, E., Marco, A. and Esplugas, S., 2001. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, 35(4), 1047-1051.
- Channei, D., Inceesungvorn, B., Wetchakun, N. and Phanichphant, S., 2014. Synthesis of Fe₃O₄/SiO₂/CeO₂ core-shell magnetic and their application as photocatalyst. *J Nanosci Nanotechnol*, 14(10), 7756-7762.
- Chatterjee, D. and Dasgupta, S., 2005. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6(2), 186-205.
- Chen, J., Herricks, T. and Xia, Y., 2005. Polyol synthesis of platinum nanostructures: Control of morphology through the manipulation of reduction kinetics. *Angew Chem Int Ed Engl*, 44(17), 2589-2592.
- Chen, Y.C., Zhou, S.X., Yang, H.H. and Wu, L.M., 2006. Interaction and microstructure of polyurethane/silica hybrid films prepared by sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 37(1), 39-47.
- Chen, Y., Ding, H. and Sun, S., 2017. Preparation and characterization of ZnO nanoparticles supported on amorphous SiO₂. *Nanomaterials*, 7(8), 217.
- Cheng, Q., Peng, T.Z. and Liu, A.L., 2005. Preparation of functional magnetic nanoparticles and its application in diagnostic analysis. *Chinese Chemical Letters*, 16(8), 1059-1062.
- Chi, Y., Yuan, Q., Li, Y., Zhao, L., Li, N., Li, X. and Yan, W., 2013. Magnetically separable Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag microspheres with well-designed nanostructure and enhanced photocatalytic activity. *J Hazard Mater*, 262, 404-411.
- Cisneros, R.L., Espinoza, A.G. and Litter, M.I., 2002. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere*, 48(4), 393-399.
- Crittenden, J.C., Suri, R.P.S., Perram, D.L. and Hand, D.W., 1997. Decontamination of water using adsorption and photocatalysis. *Water Research*, 31(3), 411-418.
- De Laat, J., Le, G.T. and Legube, B., 2004. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere*, 55(5), 715-723.
- Derbalah, A.S., Nakatani, N. and Sakugawa, H., 2004. Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-fenton reaction. *Chemosphere*, 57(7), 635-644.
- Detle, C., Perez-Osorio, M.A., Kley, C.S., Punke, P., Patrick, C.E., Jacobson, P., Giustino, F., Jung, S.J. and Kern, K., 2014. TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region. *Nano Lett*, 14(11), 6533-6538.
- Dhanalekshmi, K.I. and Meena, K.S., 2014. Comparison of antibacterial activities of Ag@TiO₂ and Ag@SiO₂ core-shell nanoparticles. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 128, 887-890.

- Dillert, R., Cassano, A.E., Goslich, R. and Bahnemann, D., 1999. Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment. *Catalysis Today*, 54(2-3), 267-282.
- Domènech, X., Jardim, W. and Litter, M., 2004. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.pp.
- Dresco, P.A., Zaitsev, V.S., Gambino, R.J. and Chu, B., 1999. Preparation and properties of magnetite and polymer magnetite nanoparticles. *Langmuir*, 15(6), 1945-1951.
- Duran, A., Monteagudo, J.M. and Amores, E., 2008. Solar photo-fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor. *Applied Catalysis B-Environmental*, 80(1-2), 42-50.
- Eliseeva, V.I., 1985. Morphology and phase structure of latex particles. Their influence on the properties of latices and films. *Progress in Organic Coatings*, 13(3), 195-221.
- Emilio, C.A., Jardim, W.F., Litter, M.I. and Mansilla, H.D., 2002. EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT) - comparison with solar photo-fenton treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 151(1-3), 121-127.
- Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S. and Blanco, J., 1999. Applicability of the photo-fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today*, 54(2-3), 309-319.
- Faust, B.C. and Hoigne, J., 1990. Photolysis of Fe(III)-Hydroxy complexes as sources of oh radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment Part a-General Topics*, 24(1), 79-89.
- Feng, L., Wang, Y., Wang, N. and Ma, Y., 2009. Preparation of poly(ethylene glycol)-grafted silica nanoparticles using a facile esterification condensation method. *Polymer Bulletin*, 63(3), 313-327.
- Fisli, A., Ridwan, R., K. Krisnandi, Y. and Gunlazuardi, J., 2017. Preparation and characterization of Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ composite for methylene blue removal in water.pp.
- Foerster, S., Unemo, M., Hathaway, L.J., Low, N. and Althaus, C.L., 2016. Time-kill curve analysis and pharmacodynamic modelling for in vitro evaluation of antimicrobials against neisseria gonorrhoeae. *BMC Microbiol*, 16, 216.
- Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A., 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(1), 1-21.
- Galedari, N.A., Rahmani, M. and Tasbihi, M., 2017. Preparation, characterization, and application of ZnO@SiO₂ core-shell structured catalyst for photocatalytic degradation of phenol. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(14), 12655-12663.
- Gallard, H., de Laat, J. and Legube, B., 1998. Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de compose[prime or minute]s organiques par Fe(II)/H₂O₂. Me[prime or minute]canismes re[prime or minute]actionnels et mode[prime or minute]lisation. *New Journal of Chemistry*, 22(3), 263-268.
- Gao, M., Li, W., Dong, J., Zhang, Z. and Yang, B., 2011. Synthesis and characterization of superparamagnetic; core-shell composite nanoparticles. *World Journal of Condensed Matter Physics*, Vol.01, No.02, 4.
- Garcia-Montano, J., Perez-Estrada, L., Oller, I., Maldonado, M.I., Torrades, F. and Peral, J., 2008. Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-fenton and

- biological processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 195(2-3), 205-214.
- Geetha, M.S., Nagabhushana, H. and Shivananjaiah, H.N., 2016. Green mediated synthesis and characterization of ZnO nanoparticles using euphorbia jatropa latex as reducing agent. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 1(3), 301-310.
- Gerasimova, T.V., Evdokimova, O.L., Kraev, A.S., Ivanov, V.K. and Agafonov, A.V., 2016. Micro-mesoporous anatase TiO₂ nanorods with high specific surface area possessing enhanced adsorption ability and photocatalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 235, 185-194.
- Gogate, P.R. and Pandit, A.B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), 553-597.
- Goslich, R., Dillert, R. and Bahnemann, D., 1997. Solar water treatment: Principles and reactors. *Water Science and Technology*, 35(4), 137-148.
- Guedes, A.M.F.M., Madeira, L.M.P., Boaventura, R.A.R. and Costa, C.A.V., 2003. Fenton oxidation of cork cooking wastewater-overall kinetic analysis. *Water Research*, 37(13), 3061-3069.
- Guo, X.M., Guo, B., Zhang, Q. and Sun, X., 2011. Absorption of 10-Hydroxycamptothecin on Fe₃O₄ magnetite nanoparticles with layer-by-layer self-assembly and drug release response. *Dalton Transactions*, 40(12), 3039-3046.
- Gupta, S.K., Talati, M. and Jha, P.K., 2008. Shape and size dependent melting point temperature of nanoparticles. *Materials Science Forum*, 570, 132-137.
- Habila, M.A., Allothman, Z.A., El-Toni, A.M., Labis, J.P. and Soylak, M., 2016. Synthesis and application of Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ for photocatalytic decomposition of organic matrix simultaneously with magnetic solid phase extraction of heavy metals prior to ICP-MS analysis. *Talanta*, 154, 539-547.
- Haghi, M., Hekmatafshar, M., Janipour, M., Seyyed, S., Kazem Faraz, M., Sayyadifar, F. and Ghaedi, M., 2012. Antibacterial effect of TiO₂ nanoparticles on pathogenic strain of e. Coli.
- Han, W., Yi, L., Zhao, N., Tang, A., Gao, M. and Tang, Z., 2008. Synthesis and shape-tailoring of copper sulfide/indium sulfide-based nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 130(39), 13152-13161.
- Hariharan, C., 2006. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited. *Applied Catalysis A: General*, 304, 55-61.
- Henglein, A., 1989. Small-particle research: Physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chemical Reviews*, 89(8), 1861-1873.
- Hill, R.J., Craig, J.R. and Gibbs, G.V., 1979. Systematics of the spinel structure type. *Physics and Chemistry of Minerals*, 4(4), 317-339.
- Hoener, C.F., Allan, K.A., Bard, A.J., Campion, A., Fox, M.A., Mallouk, T.E., Webber, S.E. and White, J.M., 1992. Demonstration of a shell core structure in layered CdSe-ZnSe small particles by x-ray photoelectron and auger spectroscopies. *Journal of Physical Chemistry*, 96(9), 3812-3817.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. and Bahnemann, D.W., 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69-96.

- Hong, L., Vilar, R.M. and Youming, W., 1997. Laser beam processing of a sic particulate reinforced 6061 aluminium metal matrix composite. *Journal of Materials Science*, 32(20), 5545-5550.
- Honma, I., Sano, T. and Komiyama, H., 1993. Surface-enhanced raman scattering (sers) for semiconductor microcrystallites observed in silver-cadmium sulfide hybrid particles. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(25), 6692-6695.
- Hsieh, P.-W., Tseng, C.-L. and Kuo, D.-H., 2015. Preparation of SiO₂-protecting metallic Fe nanoparticle/SiO₂ composite spheres for biomedical application. *Materials*, 8(11), 7691-7701.
- Hu, J.S., Guo, Y.G., Liang, H.P., Wan, L.J. and Jiang, L., 2005. Three-dimensional self-organization of supramolecular self-assembled porphyrin hollow hexagonal nanoprisms. *J Am Chem Soc*, 127(48), 17090-17095.
- Hu, X., Yang, J. and Zhang, J., 2011. Magnetic loading of TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ nanoparticles on electrode surface for photoelectrocatalytic degradation of diclofenac. *J Hazard Mater*, 196, 220-227.
- Hu, Z., Chen, Y., Wang, C., Zheng, Y. and Li, Y., 1998. Polymer gels with engineered environmentally responsive surface patterns. *Nature*, 393, 149.
- Huang, C.P., Dong, C. and Tang, Z., 1993. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13(5), 361-377.
- Indira, K., Mudali, U.K., Nishimura, T. and Rajendran, N., 2015. A review on TiO₂ nanotubes: Influence of anodization parameters, formation mechanism, properties, corrosion behavior, and biomedical applications. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 1(4), 28.
- Jang, J. and Oh, J.H., 2005. Fabrication of a highly transparent conductive thin film from polypyrrole/poly(methyl methacrylate) core/shell nanospheres. *Advanced Functional Materials*, 15(3), 494-502.
- Jankiewicz, B.J., Jamiola, D., Choma, J. and Jaroniec, M., 2012. Silica-metal core-shell nanostructures. *Adv Colloid Interface Sci*, 170(1-2), 28-47.
- Khojasteh, H., Salavati-Niasari, M., Mazhari, M.-P. and Hamadianian, M., 2016. Preparation and characterization of Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂@Pd and Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂@Pd-Ag nanocomposites and their utilization in enhanced degradation systems and rapid magnetic separation. *Rsc Advances*, 6(81), 78043-78052.
- Kiziltaş, H. and Tekin, T., 2017. Increasing of photocatalytic performance of TiO₂ nanotubes by doping AgS and CdS. *Chemical Engineering Communications*, 204(8), 852-857.
- Kong, S.-H., Watts, R.J. and Choi, J.-H., 1998. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 37(8), 1473-1482.
- Konstantinou, I.K. and Albanis, T.A., 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations - a review. *Applied Catalysis B-Environmental*, 49(1), 1-14.
- Kortan, A.R., Hull, R., Opila, R.L., Bawendi, M.G., Steigerwald, M.L., Carroll, P.J. and Brus, L.E., 1990. Nucleation and growth of CdSe on ZnS quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media. *Journal of the American Chemical Society*, 112(4), 1327-1332.

- Kumar, P., Joshi, C., Barras, A., Sieber, B., Addad, A., Boussekey, L., Szunerits, S., Boukherroub, R. and Jain, S.L., 2017. Core-shell structured reduced graphene oxide wrapped magnetically separable rGO@CuZnO@Fe₃O₄ microspheres as superior photocatalyst for CO₂ reduction under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 654-665.
- Kumaresan, S., Vallalperuman, K. and Sathishkumar, S., 2017. A novel one-step synthesis of Ag-doped ZnO nanoparticles for high performance photo-catalytic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(8), 5872-5879.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L. and Muller, R.N., 2008. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, 108(6), 2064-2110.
- Lee, S.Y., Wang, C.C., Chen, D.C. and Lai, Y.L., 2000. Retentive and compressive strengths of modified zinc oxide-eugenol cements. *Journal of Dentistry*, 28(1), 69-75.
- Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A.M., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671-698.
- Li, Z., Zhu, S., Gan, K., Zhang, Q., Zeng, Z., Zhou, Y., Liu, H., Xiong, W., Li, X. and Li, G., 2005. Poly-l-lysine-modified silica nanoparticles: A potential oral gene delivery system. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(8), 1199-1203.
- Liang, Y.-C., Wang, C.-C., Kei, C.-C., Hsueh, Y.-C., Cho, W.-H. and Perng, T.-P., 2011. Photocatalysis of Ag-loaded TiO₂ nanotube arrays formed by atomic layer deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(19), 9498-9502.
- Libor, Z. and Zhang, Q., 2009. The synthesis of nickel nanoparticles with controlled morphology and SiO₂/Ni core-shell structures. *Materials Chemistry and Physics*, 114(2), 902-907.
- Lieber, C.M., 1998. One-dimensional nanostructures: Chemistry, physics & applications. *Solid State Communications*, 107(11), 607-616.
- Lin, K.-F., Cheng, H.-M., Hsu, H.-C., Lin, L.-J. and Hsieh, W.-F., 2005. Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method. *Chemical Physics Letters*, 409(4), 208-211.
- Lin, M., Huang, H., Liu, Z., Liu, Y., Ge, J. and Fang, Y., 2013. Growth-dissolution-regrowth transitions of Fe₃O₄ nanoparticles as building blocks for 3D magnetic nanoparticle clusters under hydrothermal conditions. *Langmuir*, 29(49), 15433-15441.
- Lin, S.H. and Lo, C.C., 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, 31(8), 2050-2056.
- Lindner, M., Theurich, J. and Bahnemann, D.W., 1997. Photocatalytic degradation of organic compounds: Accelerating the process efficiency. *Water Science and Technology*, 35(4), 79-86.
- Lindqvist, R. and Barmark, G., 2014. Specific growth rate determines the sensitivity of *escherichia coli* to lactic acid stress: Implications for predictive microbiology. *BioMed Research International*, 2014, 471317.
- Litter, M.I., 2005. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. *Environmental photochemistry part II*, P. Boule, D. W. Bahnemann and P. K. J. Robertson. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg: pp: 325-366.

- Liu, S., Xing, R., Lu, F., Rana, R.K. and Zhu, J.-J., 2009. One-pot template-free fabrication of hollow magnetite nanospheres and their application as potential drug carriers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(50), 21042-21047.
- Lopez, J.L., Einschlag, F.S.G., Gonzalez, M.C., Capparelli, A.L., Oliveros, E., Hashem, T.M. and Braun, A.M., 2000. Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-Chloro-3,5-Dinitrobenzoic acid in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 137(2-3), 177-184.
- Lu, A.H., Salabas, E.L. and Schuth, F., 2007. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew Chem Int Ed Engl*, 46(8), 1222-1244.
- Lu, Y., Mei, Y., Drechsler, M. and Ballauff, M., 2006. Thermosensitive core-shell particles as carriers for Ag nanoparticles: Modulating the catalytic activity by a phase transition in networks. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(5), 813-816.
- Lucas, M.S., Dias, A.A., Sampaio, A., Amaral, C. and Peres, J.A., 2007. Degradation of a textile reactive azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton's reagent-yeast. *Water Research*, 41(5), 1103-1109.
- Lunar, L., Sicilia, D., Rubio, S., Perez-Bendito, D. and Nickel, U., 2000. Degradation of photographic developers by fenton's reagent: Condition optimization and kinetics for metal oxidation. *Water Research*, 34(6), 1791-1802.
- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E. and Batzill, M., 2014. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports*, 4, 4043.
- Ma, J., Xu, Y., Li, W., Zhao, J., Zhang, S. and Basov, S., 2013. Experimental investigation into the forced convective heat transfer of aqueous Fe₃O₄ nanofluids under transition region. *Journal of Nanoparticles*, 2013, 5.
- Machulek, A., Moraes, J.E.F., Vautier-Giongo, C., Silverio, C.A., Friedrich, L.C., Nascimento, C.A.O., Gonzalez, M.C. and Quina, F.H., 2007. Abatement of the inhibitory effect of chloride anions on the photo-fenton process. *Environmental Science & Technology*, 41(24), 8459-8463.
- Mahdavian, A.R., Ashjari, M. and Makoo, A.B., 2007. Preparation of poly (styrene-methyl methacrylate)/SiO₂ composite nanoparticles via emulsion polymerization. An investigation into the compatibilization. *European Polymer Journal*, 43(2), 336-344.
- Mahdavian, A.R., Sarrafi, Y. and Shabankareh, M., 2009. Nanocomposite particles with core-shell morphology III: Preparation and characterization of nano Al₂O₃-poly(styrene-methyl methacrylate) particles via miniemulsion polymerization. *Polymer Bulletin*, 63(3), 329-340.
- Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M.I., Oller, I., Gernjak, W. and Perez-Estrada, L., 2007. Coupling solar photo-fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant. *Journal of Hazardous Materials*, 146(3), 440-446.
- Maletzky, P. and Bauer, R., 1998. The photo-fenton method - degradation of nitrogen containing organic compounds. *Chemosphere*, 37(5), 899-909.
- Mallikarjuna, N.N. and Rajender, S.V., 2006. Dextrose-templated microwave-assisted combustion synthesis of spongy metal oxides. *Smart Materials and Structures*, 15(5), 1260.

- Martin, M.M.B., Perez, J.A.S., Sanchez, J.L.G., de Oca, L.M., Lopez, J.L.C., Oller, I. and Rodriguez, S.M., 2008. Degradation of alachlor and pyrimethanil by combined photo-fenton and biological oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1-2), 342-349.
- Mater, L., Rosa, E.V.C., Berto, J., Corrêa, A.X.R., Schwingel, P.R. and Radetski, C.M., 2007. A simple methodology to evaluate influence of H₂O₂ and Fe²⁺ concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminated with crude petroleum. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 379-386.
- Mews, A., Eychemueller, A., Giersig, M., Schooss, D. and Weller, H., 1994. Preparation, characterization, and photophysics of the quantum dot quantum well system cadmium sulfide/mercury sulfide/cadmium sulfide. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(3), 934-941.
- Michalet, X., Pinaud, F.F., Bentolila, L.A., Tsay, J.M., Doose, S., Li, J.J., Sundaresan, G., Wu, A.M., Gambhir, S.S. and Weiss, S., 2005. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *Science*, 307(5709), 538-544.
- Mills, A.A., 2004. The lodestone: History, physics, and formation. *Annals of Science*, 61(3), 273-319.
- Min, M., Kim, C. and Lee, H., 2010. Electrocatalytic properties of platinum overgrown on various shapes of gold nanocrystals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 333(1), 6-10.
- Minero, C., Pelizzetti, E., Malato, S. and Blanco, J., 1996. Large solar plant photocatalytic water decontamination: Effect of operational parameters. *Solar Energy*, 56(5), 421-428.
- Mitchnick, M.A., Fairhurst, D. and Pinnell, S.R., 1999. Microfine zinc oxide (Z-cote) as a photostable UVa/UVb sunblock agent. *J Am Acad Dermatol*, 40(1), 85-90.
- Mohamed, M.M., Bayoumy, W.A., Goher, M.E., Abdo, M.H. and Mansour El-Ashkar, T.Y., 2017. Optimization of α -Fe₂O₃@Fe₃O₄ incorporated N-TiO₂ as super effective photocatalysts under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 412, 668-682.
- Nadtochenko, V. and Kiwi, J., 1998. Photoinduced mineralization of xylydine by the fenton reagent. 2. Implications of the precursors formed in the dark. *Environmental Science & Technology*, 32(21), 3282-3285.
- Negahdary, M., Mazaheri, G., Rad, S., Hadi, M., Malekzadeh, R., Saadatmand, M.M., Rezaei-Zarchi, S., Pishbin, F. and Khosravian-hemami, M., 2012. Direct electron transfer of hemoglobin on Manganese (III) oxide-Ag nanofibers modified glassy carbon electrode. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 7.
- Neyens, E. and Baeyens, J., 2003. A review of classic fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1), 33-50.
- Oldenburg, S.J., Averitt, R.D., Westcott, S.L. and Halas, N.J., 1998. Nanoengineering of optical resonances. *Chemical Physics Letters*, 288(2), 243-247.
- Ollis, D.F., 1985. Contaminant degradation in water. *Environmental Science & Technology*, 19(6), 480-484.
- Ollis, D.F., Pelizzetti, E. and Serpone, N., 1991. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science & Technology*, 25(9), 1522-1529.

- Ordal, M.A., Long, L.L., Bell, R.J., Bell, S.E., Bell, R.R., Alexander, R.W. and Ward, C.A., 1983. Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared. *Applied Optics*, 22(7), 1099-1119.
- Pearson, A., Bhargava, S.K. and Bansal, V., 2011. UV-switchable polyoxometalate sandwiched between TiO₂ and metal nanoparticles for enhanced visible and solar light photocatalysis. *Langmuir*, 27(15), 9245-9252.
- Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Banos, M.A., Gimenez, J. and Esplugas, S., 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. *Applied Catalysis B-Environmental*, 47(4), 219-256.
- Peral, J., Domènech, X. and Ollis David, F., 1999. Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 70(2), 117-140.
- Perez-Moya, M., Graells, M., del Valle, L.J., Centelles, E. and Mansilla, H.D., 2007. Fenton and photo-fenton degradation of 2-Chlorophenol: Multivariate analysis and toxicity monitoring. *Catalysis Today*, 124(3-4), 163-171.
- Peter, A., Mihaly-Cozmuta, L., Mihaly-Cozmuta, A., Nicula, C., Cadar, C., Jastrzębska, A., Kurtycz, P., Olszyna, A., Vulpoi, A., Danciu, V., Radu, T. and Baia, L., 2015. Silver functionalized titania-silica xerogels: Preparation, morpho-structural and photocatalytic properties, kinetic modeling. *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 890-902.
- Phadtare, S., Kumar, A., Vinod, V.P., Dash, C., Palaskar, D.V., Rao, M., Shukla, P.G., Sivaram, S. and Sastry, M., 2003. Direct assembly of gold nanoparticle “shells” on polyurethane microsphere “cores” and their application as enzyme immobilization templates. *Chemistry of Materials*, 15(10), 1944-1949.
- Pignatello, J.J., 1992. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen-peroxide. *Environmental Science & Technology*, 26(5), 944-951.
- Pignatello, J.J., 1992. Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 26(5), 944-951.
- Prabhu, Y.T., Rao, K.V., Kumari, B.S., Kumar, V.S.S. and Pavani, T., 2015. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and its antibacterial application. *International Nano Letters*, 5(2), 85-92.
- Pruden, A.L. and Ollis, D.F., 1983. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. *Journal of Catalysis*, 82(2), 404-417.
- Qu, X., Omar, L., Le, T.B., Tetley, L., Bolton, K., Chooi, K.W., Wang, W. and Uchegbu, I.F., 2008. Polymeric amphiphile branching leads to rare nanodisc shaped planar self-assemblies. *Langmuir*, 24(18), 9997-10004.
- Radloff, C. and Halas, N.J., 2004. Plasmonic properties of concentric nanoshells. *Nano Letters*, 4(7), 1323-1327.
- Ren, T.-Z., Yuan, Z.-Y., Hu, W. and Zou, X., 2008. Single crystal manganese oxide hexagonal plates with regulated mesoporous structures. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112(1), 467-473.
- Rezayan, A.H., Mousavi, M., Kheirjou, S., Amoabediny, G., Ardestani, M.S. and Mohammadnejad, J., 2016. Monodisperse magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles modified with water soluble polymers for the diagnosis of breast cancer by MRI method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 420, 210-217.

- Rivas, F.J., Beltran, F., Carvalho, F., Acedo, B. and Gimeno, O., 2004. Stabilized leachates: Sequential coagulation-flocculation plus chemical oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 116(1-2), 95-102.
- Rivas, F.J., Kolaczowski, S.T., Beltran, F.J. and McLurgh, D.B., 1998. Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism. *Chemical Engineering Science*, 53(14), 2575-2586.
- Robie, R.A. and Hemingway, B.S., 1995. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. In *Bulletin*.
- Rodriguez-Gonzalez, B., Burrows, A., Watanabe, M., Kiely, C.J. and Liz Marzan, L.M., 2005. Multishell bimetallic AuAg nanoparticles: Synthesis, structure and optical properties. *Journal of Materials Chemistry*, 15(17), 1755-1759.
- Roy, P., Berger, S. and Schmuki, P., 2011. TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. *Angew Chem Int Ed Engl*, 50(13), 2904-2939.
- SafarzadehAmiri, A., Bolton, J.R. and Cater, S.R., 1997. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research*, 31(4), 787-798.
- Sahiner, N., Godbey, W.T., McPherson, G.L. and John, V.T., 2006. Microgel, nanogel and hydrogel-hydrogel semi-ipn composites for biomedical applications: Synthesis and characterization. *Colloid and Polymer Science*, 284(10), 1121-1129.
- Sakanishi, K., Hasuo, H.U., Kishino, M., Mochida, I. and Okuma, O., 1996. Catalytic activity of nimo sulfide supported on a particular carbon black of hollow microsphere in the liquefaction of a subbituminous coal. *Energy & Fuels*, 10(1), 216-219.
- Salari, M., Mousavi khoie, S.M., Marashi, P. and Rezaee, M., 2009. Synthesis of TiO₂ nanoparticles via a novel mechanochemical method. *Journal of Alloys and Compounds*, 469(1), 386-390.
- Salata, O.V., 2004. Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of Nanobiotechnology*, 2, 3-3.
- Salavati-Niasari, M., Davar, F. and Mir, N., 2008. Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition. *Polyhedron*, 27(17), 3514-3518.
- Saliani, M., Jalal, R. and Kafshdare. Goharshadi, E., 2015. Effects of pH and temperature on antibacterial activity of zinc oxide nanofluid against *escherichia coli* o157: H7 and *staphylococcus aureus*. *Jundishapur Journal of Microbiology*, 8(2), e17115.
- Salomoni, R., Léo, P., Montemor, A.F., Rinaldi, B.G. and Rodrigues, M.F.A., 2017. Antibacterial effect of silver nanoparticles in *pseudomonas aeruginosa*. *Nanotechnology, Science and Applications*, 10, 115-121.
- Saltmiras, D.A. and Lemley, A.T., 2002. Atrazine degradation by anodic fenton treatment. *Water Research*, 36(20), 5113-5119.
- Sari Hasnah, D., Sutanto, Fisli, A. and Wardiyati, S., 2016. Synthesis and characterization of magnetized photocatalyst Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ by heteroagglomeration method. *Journal of Physics: Conference Series*, 739(1), 012113.
- Schmidt, E., Vargas, A., Mallat, T. and Baiker, A., 2009. Shape-selective enantioselective hydrogenation on Pt nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 131(34), 12358-12367.

- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M. and Bahnemann, D.W., 2014. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chemical Reviews*, 114(19), 9919-9986.
- Scodeller, P., Flexer, V., Szamocki, R., Calvo, E.J., Tognalli, N., Troiani, H. and Fainstein, A., 2008. Wired-enzyme core-shell Au nanoparticle biosensor. *Journal of the American Chemical Society*, 130(38), 12690-12697.
- Senarathna, U.L.N.H., Fernando, S.S.N., Gunasekara, T.D.C.P., Weerasekera, M.M., Hewageegana, H.G.S.P., Arachchi, N.D.H., Siriwardena, H.D. and Jayaweera, P.M., 2017. Enhanced antibacterial activity of TiO₂ nanoparticle surface modified with garcinia zeylanica extract. *Chemistry Central Journal*, 11, 7.
- Shelimov, K.B. and Moskovits, M., 2000. Composite nanostructures based on template-grown boron nitride nanotubules. *Chemistry of Materials*, 12(1), 250-254.
- Shu-Xue, Z., Li-Min, W., Jian, S. and Wei-Dian, S., 2003. Effect of nanosilica on the properties of polyester-based polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(1), 189-193.
- Sikora, P., Augustyniak, A., Cendrowski, K., Nawrotek, P. and Mijowska, E., 2018. Antimicrobial activity of Al₂O₃, CuO, Fe₃O₄, and ZnO nanoparticles in scope of their further application in cement-based building materials. *Nanomaterials*, 8(4), 212.
- Singh, I. and Birajdar, B., 2017. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of mesoporous Na-doped TiO₂ nano-powder prepared via a solvent-controlled non-aqueous sol-gel route. *Rsc Advances*, 7(85), 54053-54062.
- Smith, A.M. and Nie, S., 2010. Semiconductor nanocrystals: Structure, properties, and band gap engineering. *Accounts of chemical research*, 43(2), 190-200.
- Sommertune, J., Sugunan, A., Ahniyaz, A., Stjernberg Bejhed, R., Sarwe, A., Johansson, C., Balceris, C., Ludwig, F., Posth, O. and Fornara, A., 2015. Polymer/iron oxide nanoparticle composites-a straight forward and scalable synthesis approach. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(8), 19752-19768.
- Song, C., Yang, M., Wang, D. and Hu, Z., 2010. Synthesis and optical properties of ZnS hollow spheres from single source precursor. *Materials Research Bulletin*, 45(8), 1021-1025.
- Song, C., Yu, W., Zhao, B., Zhang, H., Tang, C., Sun, K., Wu, X., Dong, L. and Chen, Y., 2009. Efficient fabrication and photocatalytic properties of TiO₂ hollow spheres. *Catalysis Communications*, 10(5), 650-654.
- Song, Q. and Zhang, Z.J., 2004. Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 126(19), 6164-6168.
- Soppimath, K.S., Tan, D.C.W. and Yang, Y.Y., 2005. Ph-triggered thermally responsive polymer core-shell nanoparticles for drug delivery. *Advanced Materials*, 17(3), 318-323.
- Spanhel, L., Weller, H. and Henglein, A., 1987. Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron ejection from illuminated cadmium sulfide into attached titanium and zinc oxide particles. *Journal of the American Chemical Society*, 109(22), 6632-6635.
- Stachelin, J. and Hoigne, J., 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environmental Science & Technology*, 19(12), 1206-1213.

- Stöber, W., Fink, A. and Bohn, E., 1968. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1), 62-69.
- Stuart, D.A., Haes, A.J., Yonzon, C.R., Hicks, E.M. and Van Duyne, R.P., 2005. Biological applications of localised surface plasmonic phenomena. *IEE Proc Nanobiotechnol*, 152(1), 13-32.
- Subramanian, R., Denney, P.E., Singh, J. and Otooni, M., 1998. A novel technique for synthesis of silver nanoparticles by laser-liquid interaction. *Journal of Materials Science*, 33(13), 3471-3477.
- Sugama, T. and Lipford, B., 1997. Hydrothermal light-weight calcium phosphate cements: Use of polyacrylonitrile-shelled hollow microspheres. *Journal of Materials Science*, 32(13), 3523-3534.
- Sun, J., Zhou, S., Hou, P., Yang, Y., Weng, J., Li, X. and Li, M., 2007. Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 80(2), 333-341.
- Sung, Y.-M. and Lee, J.-K., 2004. Controlled morphology and crystalline phase of poly(ethylene oxide)-TiO₂ nanohybrids. *Crystal Growth & Design*, 4(4), 737-742.
- Suwarnkar, M.B., Dhabbe, R.S., Kadam, A.N. and Garadkar, K.M., 2014. Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO₂ nanoparticles synthesized by a microwave assisted method. *Ceramics International*, 40(4), 5489-5496.
- Sweeton, F.H. and Baes, C.F., 1970. The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2(4), 479-500.
- Sychev, A.Y. and Duka, G.G., 1986. Mechanism of tartaric acid catalytic-oxidation in the presence of iron ions. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 60(1), 78-82.
- Şahin, E., Musevi, S.J. and Aslani, A., 2017. Antibacterial activity against *escherichia coli* and characterization of ZnO and ZnO-Al₂O₃ mixed oxide nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S230-S235.
- Tang, W.Z., 2004. *Physicochemical treatment of hazardous wastes* / walter z. Tang. Lewis Publishers, pp., Boca Raton, Fla.
- Tang, W.Z. and Chen, R.Z., 1996. Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system. *Chemosphere*, 32(5), 947-958.
- Tsay, C.Y., Fan, K.S., Chen, S.H. and Tsai, C.H., 2010. Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 495(1), 126-130.
- Ullah, S., Ferreira-Neto, E.P., Pasa, A.A., Alcântara, C.C.J., Acuña, J.J.S., Bilmes, S.A., Martínez Ricci, M.L., Landers, R., Fermino, T.Z. and Rodrigues-Filho, U.P., 2015. Enhanced photocatalytic properties of core@shell SiO₂@TiO₂ nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 333-343.
- Valente, J.P.S., Araújo, A.B., Bozano, D.F., Padilha, P.M. and Florentino, A.O., 2005. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: Fotocatálise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. *Eclética Química*, 30, 7-12.
- Wang, D., Han, D., Yang, J., Wang, J., Li, X. and Song, H., 2018. Controlled preparation of superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Au core-shell photocatalyst with

- superior activity: Rhb degradation and working mechanism. *Powder Technology*, 327, 489-499.
- Wang, D., Song, C., Lin, Y. and Hu, Z., 2006. Preparation and characterization of TiO₂ hollow spheres. *Materials Letters*, 60(1), 77-80.
- Wang, J., Yang, J., Li, X., Wei, B., Wang, D., Song, H., Zhai, H. and Li, X., 2015. Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂@ZnO–Ag core–shell microspheres for the repeated photocatalytic degradation of Rhodamine B under UV irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 406, 97-105.
- Wang, R., Wang, X., Xi, X., Hu, R. and Jiang, G., 2012. Preparation and photocatalytic activity of magnetic Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ composites. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012, 8.
- Wang, S., Shiraishi, F. and Nakano, K., 2002. A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 87(2), 261-271.
- Wang, S.P., Shiraishi, F. and Nakano, K., 2002. A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 87(2), 261-271.
- Wang, Y., Sun, D., Liu, G. and Jiang, W., 2015. Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂@ZnO core–shell structured microspheres and microwave absorption properties. *Advanced Powder Technology*, 26(6), 1537-1543.
- Wang, Y.Y., Cai, K.F. and Yao, X., 2009. Facile synthesis of pbte nanoparticles and thin films in alkaline aqueous solution at room temperature. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(12), 3383-3386.
- Watts, R.J. and Dilly, S.E., 1996. Evaluation of iron catalysts for the fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 51(1), 209-224.
- Wei, X., Xie, T., Peng, L., Fu, W., Chen, J., Gao, Q., Hong, G. and Wang, D., 2011. Effect of heterojunction on the behavior of photogenerated charges in Fe₃O₄@Fe₂O₃ nanoparticle photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(17), 8637-8642.
- Wenbing, L. and Tingying, Z., 2013. The diffraction rings indexed according to JCPDS, Card No: 21–1272.
- Wiberg, E., Wiberg, N. and Holleman, A.F., 2001. *Inorganic chemistry*. Academic Press ; De Gruyter, pp., San Diego; Berlin; New York.
- Wu, G., Zhao, J., Shi, H. and Zhang, H., 2004. The influence of core–shell structured modifiers on the toughness of poly (vinyl chloride). *European Polymer Journal*, 40(11), 2451-2456.
- Wu, W., Shen, J., Banerjee, P. and Zhou, S., 2010. Core–shell hybrid nanogels for integration of optical temperature-sensing, targeted tumor cell imaging, and combined chemo-photothermal treatment. *Biomaterials*, 31(29), 7555-7566.
- Xiao, Q. and Xiao, C., 2009. Preparation and characterization of silica-coated magnetic–fluorescent bifunctional microspheres. *Nanoscale Research Letters*, 4(9), 1078.
- Xie, X.-L., Li, R.K.-Y., Liu, Q.-X. and Mai, Y.-W., 2004. Structure-property relationships of in-situ pmma modified nano-sized antimony trioxide filled poly(vinyl chloride) nanocomposites. *Polymer*, 45(8), 2793-2802.

- Xie, Y., He, Y., Irwin, P.L., Jin, T. and Shi, X., 2011. Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against campylobacter jejuni. *Applied and Environmental Microbiology*, 77(7), 2325-2331.
- Xu, M.J., Wang, Q.S. and Hao, Y.L., 2007. Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2), 103-109.
- Xu, X., Ji, F., Fan, Z. and He, L., 2011. Degradation of glyphosate in soil photocatalyzed by Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ under solar light. *Int J Environ Res Public Health*, 8(4), 1258-1270.
- Xuan, S., Wang, Y.-X.J., Yu, J.C. and Cham-Fai Leung, K., 2009. Tuning the grain size and particle size of superparamagnetic Fe₃O₄ microparticles. *Chemistry of Materials*, 21(21), 5079-5087.
- Xue, C., Zhang, Q., Li, J., Chou, X., Zhang, W., Ye, H., Cui, Z. and Dobson, P.J., 2013. High photocatalytic activity of Fe₃O₄-SiO₂-TiO₂ functional particles with core-shell structure. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 8.
- Yamamoto, O., 2001. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. *International Journal of Inorganic Materials*, 3(7), 643-646.
- Yan, E., Ding, Y., Chen, C., Li, R., Hu, Y. and Jiang, X., 2009. Polymer/silica hybrid hollow nanospheres with pH-sensitive drug release in physiological and intracellular environments. *Chemical Communications*(19), 2718-2720.
- Yang, K., Peng, H., Wen, Y. and Li, N., 2010. Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Applied Surface Science*, 256(10), 3093-3097.
- Yang, L., Chen, X., Zhou, Z., Zhang, R., Li, L., Cheng, Z. and Fang, X., 2016. Magnetic Fe₃O₄@SiO₂/Pd and Fe₃O₄@SiO₂/Pd-m (m=Ag, Cu and Zn) catalysts for selective hydrogenation of phenylacetylene. *ChemistrySelect*, 1(18), 5599-5606.
- Yang, R.Y., Wang, M., Shen, Z.Q., Wang, W.F., Ma, H.J. and Gu, J.Z., 2007. The degradation and mineralization of 4-Chlorophenol in aqueous solutions by electron beam irradiation in the presence of TiO₂ nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry*, 76(7), 1122-1125.
- Yang, Z., Yang, L., Zhang, Z., Wu, N., Xie, J. and Cao, W., 2008. Hollow spheres of silver synthesized using polyelectrolyte capsules as microreactors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312(2), 113-117.
- Yekta, B.E., Alizadeh, P. and Rezazadeh, L., 2006. Floor tile glass-ceramic glaze for improvement of glaze surface properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(16), 3809-3812.
- Yin, R., Liu, M., Tang, R. and Yin, L., 2017. CdS nanoparticle-modified α -Fe₂O₃/TiO₂ nanorod array photoanode for efficient photoelectrochemical water oxidation. *Nanoscale Research Letters*, 12(1), 520.
- Zerva, C., Peschos, Z., Pouloupoulos, S.G. and Philippopoulos, C.J., 2003. Treatment of industrial oily wastewaters by wet oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1-3), 257-265.
- Zhang, K., Zhang, X., Chen, H., Chen, X., Zheng, L., Zhang, J. and Yang, B., 2004. Hollow titania spheres with movable silica spheres inside. *Langmuir*, 20(26), 11312-11314.

- Zhang, M., An, T., Liu, X., Hu, X., Sheng, G. and Fu, J., 2010. Preparation of a high-activity ZnO/TiO₂ photocatalyst via homogeneous hydrolysis method with low temperature crystallization. *Materials Letters*, 64(17), 1883-1886.
- Zhang, S., Zhang, Y., Liu, J., Xu, Q., Xiao, H., Wang, X., Xu, H. and Zhou, J., 2013. Thiol modified Fe₃O₄@SiO₂ as a robust, high effective, and recycling magnetic sorbent for mercury removal. *Chemical Engineering Journal*, 226, 30-38.
- Zhang, W., Deng, H., Liu, Y., Zhang, S., Hu, B., Jia, S. and Wu, S., 2018. In-situ loading nano silver on magnetic carbon using Tollen's reagent. *Materials Chemistry and Physics*, 207, 289-293.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F. and Stucky, G.D., 1998. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279(5350), 548-552.
- Zhao, X.K., Yang, G.P., Wang, Y.J. and Gao, X.C., 2004. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by fenton reagent. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 161(2-3), 215-220.
- Zheng, J., Liu, Z.Q., Zhao, X.S., Liu, M., Liu, X. and Chu, W., 2012. One-step solvothermal synthesis of Fe₃O₄@C core-shell nanoparticles with tunable sizes. *Nanotechnology*, 23(16).
- Zheng, S.K., Wang, T.M., Hao, W.C. and Shen, R., 2002. Improvement of photocatalytic activity of TiO₂ thin film by Sn ion implantation. *Vacuum*, 65(2), 155-159.
- Zheng, Y., Cheng, Y., Wang, Y., Bao, F., Zhou, L., Wei, X., Zhang, Y. and Zheng, Q., 2006. Quasicubic α -Fe₂O₃ nanoparticles with excellent catalytic performance. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(7), 3093-3097.
- Zhenping, C., Lifan, Z., Xiulin, Z., T., K.E. and G., N.K., 2008. Organic/inorganic hybrid nanospheres coated with palladium/P4VP shells from surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46(6), 2119-2131.
- Zhou, H.S., Sasahara, H., Honma, I., Komiyama, H. and Haus, J.W., 1994. Coated semiconductor nanoparticles: The CdS/PbS system's photoluminescence properties. *Chemistry of Materials*, 6(9), 1534-1541.
- Zhu, M. and Diao, G., 2011. Synthesis of porous Fe₃O₄ nanospheres and its application for the catalytic degradation of xylenol orange. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(39), 18923-18934.
- Zhu, Y., Ren, J., Yang, X., Chang, G., Bu, Y., Wei, G., Han, W. and Yang, D., 2017. Interface engineering of 3D BiVO₄/Fe-based layered double hydroxide core/shell nanostructures for boosting photoelectrochemical water oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(20), 9952-9959.
- Zielińska-Jurek, A., Bielan, Z., Dudziak, S., Wolak, I., Sobczak, Z., Klimczuk, T., Nowaczyk, G. and Hupka, J., 2017. Design and application of magnetic photocatalysts for water treatment. The effect of particle charge on surface functionality. *Catalysts*, 7(12), 360.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Sivas'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı ilde tamamladı. 2005 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 2009 yılında, 2007 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümünden 2013 yılında mezun oldu. 2013 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilimda dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2012 yılında Yüksek Lisansa başladığı, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nın Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'ndan, 2014 yılında mezun oldu. 2014 yılında, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nın Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda Doktora eğitimine başladı.