



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



ÜÇLÜ ZnO-SnO₂-Zn₂SnO₄
NANOKOMPOZİTLERİNİN
SENTEZLENMESİ VE FOTOKATALİTİK
AKTİVİTELERİNİN BELİRLENMESİ

Mahmut Sait DOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim
Dalı

Temmuz-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Mahmut Sait DOĞAN tarafından hazırlanan “**ÜÇLÜ ZnO-SnO₂-Zn₂SnO₄ NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZLENMESİ VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN BELİRLENMESİ**” adlı tez çalışması 07/07/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Metalurji ve Malzeme Mühendisliği** Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS/ TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Volkan KALEM

Danışman

Doç. Dr. Özlem Altıntaş YILDIRIM

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Gokhan ARICI

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 201019010 nolu Tez Projesi ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

İmza:

Mahmut Sait DOĞAN

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÜÇLÜ ZnO-SnO₂-Zn₂SnO₄ NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZLENMESİ VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN BELİRLENMESİ

Mahmut Sait DOĞAN

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Özlem Altıntaş YILDIRIM

2022, 68 Sayfa

Jüri

**Doç. Dr. Özlem Altıntaş YILDIRIM
Doç. Dr. Volkan KALEM
Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ARICI**

Son yıllarda özellikle yarı kurak ve kurak bölgelerdeki hızlı nüfus artışı, çarpık kentleşme ve endüstrileşmenin muazzam bir hızla gelişimi nedenleriyle temiz su kaynaklarına olan talep nedeniyle su kaynaklarının kirlilik derecesi de giderek artmaktadır. Günümüzde, organik boyar madde içeren endüstriyel atık sulara uygulanan arıtma/temizleme işlemlerinde düşük maliyetle temizleme işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Fotokatalitik yöntem bu amaca yönelik etkili çözüm sunabilecek seçeneklerden biridir. Fotokatalitik yöntem ile su atıklarında bulunan organik boyar maddelerin ultraviyole (UV) ve/veya güneş ışığından faydalanarak direk olarak yok edilmesine imkân veren yarı iletken malzemeler kullanılmaktadır.

İki bileşenli çinko oksit (ZnO), kalay oksit (SnO₂) ve üç bileşenli çinko kalay oksit (Zn₂SnO₄, ZTO) n-tipi yarı iletken metal oksitler ve bu bileşenlerle oluşturulan ikili - üçlü nanokompozit yapıların (ZTO:ZnO, ZTO:SnO₂, ZTO:SnO₂:ZnO) sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi önemli bir araştırma konusu olmuştur. Fotokatalizör sentezinde istenilen şekil ve boyutlarda üretim yapılabilmesi seçilen sentez metoduna göre değişkenlik gösterebilmektedir. Bu tez çalışmasında istenilen boyut ve morfolojide nanokompozit üretimi yapılabilen ve karmaşık bir deney düzeneği gerektirmeyen elektro-eğirme yöntemi sentez metodu olarak seçilmiştir.

Bu tez çalışmasında ilk olarak üçlü ZTO:SnO₂:ZnO nanokompozit yapıları elektro-eğirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Nanofiberlerin optik özelliklerinin optimum olması amacıyla, sentezlenen fiberlere fiber yapısından polimerik malzemenin uzaklaştırılması amacıyla 400°C ile 1200 °C arasında değişen farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanarak ısıtma işlem sıcaklığının nanofiberlerin fotokatalitik özelliklerine etkileri araştırılmıştır. XRD sonuçlarına göre yüksek kristallikte ZTO:SnO₂:ZnO sentezlenmesi için en uygun ısıtma sıcaklığının 1150 °C olduğu anlaşılmıştır. Daha sonra ZTO:SnO₂:ZnO nanokompozit yapıların fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi amacıyla Rodamin B (RhB) organik boyar maddesinin UV ışık altındaki davranışları incelenmiştir. Nanokompozitlerin en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olması amacıyla, farklı ısıtma sıcaklıkları uygulanan fiberlerin boya çözeltisindeki konsantrasyonları, boya çözeltisinin pH değeri, boya çözeltisinin ışığa maruz kalma süresinin incelendiği çalışmalar yapılmıştır.

Sonuç olarak yapılan tez çalışması kapsamında ZTO:SnO₂:ZnO nanokompozit yapıların elektro-eğirme yöntemi ile sentezi ayrıca UV/görünür ışık altında sergilediği fotokatalitik aktiviteleri detaylı bir şekilde incelenmiş ve en uygun sentez/fotokatalitik parametreleri belirlenmiştir. Tez kapsamında yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre 1150 °C ısıtma maruz bırakılarak üretilen üçlü ZTO:SnO₂:ZnO nanokompozit fiberlerin 40 mg olacak şekilde pH değeri 2.03 olan 100 mL RhB boya çözeltisine eklenmesi sonucunda UV ışık altında 180 dakikada % 97.8 bozunum değerine ulaştığı

gözlemlenmiştir. Bu sonuca göre üretilen üçlü nanokompozit fiber yapısı oldukça etkin fotokatalitik özellik sergilemektedir.

Anahtar Kelimeler: Çinko-kalay oksit, Elektro-eğirme, Fotokatalitik aktivite, Nanokompozit, Nanofiber, Rodamin B (RhB)



ABSTRACT

MSc THESIS

SYNTHESIS OF TRIPLE ZnO-SnO₂-Zn₂SnO₄ NANOCOMPOSITES AND DETERMINATION OF THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES

Mahmut Sait DOĞAN

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Metallurgy and Materials Engineering**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem Altıntaş YILDIRIM

2022, 68 Pages

Jury

**Advisor Assoc. Prof. Dr. Özlem Altıntaş YILDIRIM
Assoc. Prof. Dr. Volkan KALEM
Assist. Prof. Dr. Gökhan ARICI**

In recent years, especially in semi-arid and arid regions, due to rapid population growth, unplanned urbanization and rapid development of industrialization, in addition to the increase in the demand for clean water resources, the degree of pollution of water resources is also increasing. Nowadays, low cost cleaning processes are needed in the treatment/cleaning processes applied to industrial wastewater containing organic dyestuffs. Photocatalytic method is one of the options that can offer an effective solution for this purpose. With the photocatalytic method, semiconductor materials are used that allow the organic dyestuffs in water waste to be directly destroyed by making use of ultraviolet (UV) and/or sunlight.

Two-component zinc oxide (ZnO), tin oxide (SnO₂) and three-component zinc tin oxide (Zn₂SnO₄, ZTO) n-type semiconductor metal oxides and the synthesis and examination of photocatalytic activity of binary - ternary nanocomposite structures (ZTO:ZnO, ZTO:SnO₂, ZTO:SnO₂:ZnO) formed with these components has been an important research topic. Production of desired shapes and sizes in photocatalyst synthesis may vary depending on the synthesis method chosen. In this thesis, the electro-spinning method, which can produce nanocomposites in the desired size and morphology and does not require a complex experimental setup, has been chosen as the synthesis method.

In this thesis, firstly, ternary ZTO:SnO₂:ZnO nanocomposite structures were synthesized by electro-spinning method. In order to optimize the optical properties of nanofibers, the effects of heat treatment temperature on the photocatalytic properties of nanofibers were investigated by applying heat treatment at different temperatures ranging from 400°C to 1200°C in order to remove the polymeric material from the fiber structure. According to the XRD results, it was understood that the most suitable heat treatment temperature for the synthesis of high crystallinity ZTO:SnO₂:ZnO is 1150 °C. Then, the behavior of Rhodamine B (RhB) organic dyestuff under UV light was investigated in order to determine the photocatalytic activity of ZTO:SnO₂:ZnO nanocomposite structures. In order for nanocomposites to have the best photocatalytic activity, studies were carried out to examine the concentrations of the fibers applied at different heat treatment temperatures in the dye solution, the pH value of the dye solution, and the exposure time of the dye solution to light.

As a result, within the scope of the thesis study, the synthesis of ZTO:SnO₂:ZnO nanocomposite structures by electro-spinning method and their photocatalytic activities under UV/visible light were examined in detail and the most suitable synthesis/photocatalytic parameters were determined. According to the results obtained from the studies carried out within the scope of the thesis, it was observed that the ternary ZTO:SnO₂:ZnO nanocomposite fibers produced by heat treatment at 1150 °C were added to a 100 mL RhB dye solution with a pH value of 2.03 and reached a decomposition value of 97.8% in 180 minutes

under UV light. According to the results obtained from the studies carried out within the scope of the thesis, it was observed that the ternary ZTO:SnO₂:ZnO nanocomposite fibers produced by heat treatment at 1150 °C were added to a 100 mL RhB dye solution with a pH value of 2.03 and reached a decomposition value of 97.8% in 180 minutes under UV light. According to this result, the ternary nanocomposite fiber structure produced exhibits very effective photocatalytic properties.

Keywords: Zinc-tin oxide, Electrospinning, Photocatalytic activity, Nanocomposite, Nanofiber, Rhodamine B (RhB)



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini benden esirgemeyen, her türlü bilgi ve birikimini benimle paylaşan ve her zaman öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli danışman hocam Doç. Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca sürekli yanımda bulunan ve bana yardımcı olan değerli çalışma arkadaşlarım Umre DOĞAN, Elif KELEŞ ve Çiğdem OKUR'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca XRD ve FTIR analizlerinde desteklerini esirgemeyen Orta Dogu Teknik Üniversiteis, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden Bersu Bastuğ ve Prof. Dr. Caner Durucan'a çok teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca yanımda olan, çalışma hayatım boyunca beni sürekli cesaretlendiren ve moral veren annem Nursel DOĞAN'a, hiçbir desteğini benden esirgemeyen ve en kötü günümde bile yanımda olan biricik eşim Sümeyra DOĞAN'a çok teşekkür ederim.

Son olarak akademik bilgi ve tecrübelerinden sürekli faydalandığım ve ileride de faydalanmayı umduğum, en zorlu ve yorucu dönemlerinde bile benden desteğini asla esirgemeyen akıl hocam ve babam Prof. Dr. Mevlüt DOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mahmut Sait DOĞAN
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Çinko Oksit (ZnO)	5
2.2. Kalay Oksit (SnO ₂)	6
2.3. Çinko-Kalay Oksit (Zn ₂ SnO ₄ , ZTO)	8
2.4. ZTO Nanoyapıların Sentez Yöntemleri	11
2.4.1. Hidrotermal yöntem	11
2.4.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD).....	12
2.4.3. Birlikte Çöktürme	13
2.4.4 Elektrosin (Elektroçirme) Yöntemi	14
2.5. Elektrosin Yöntemine Etki Eden Faktörler.....	17
2.5.1. İşlem parametreleri	18
2.5.2. Ortam parametreleri	19
2.5.3. Çözelti parametreleri.....	19
2.6. Elektroçirme yönteminin tarihsel gelişimi.....	21
2.7. Elektroçirme yöntemi ile yapılan çalışmalar	23
2.8. Fotokataliz	25
2.9. Fotokatalitik aktiviteye etki eden temel faktörler	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1. ZnO-ZTO-SnO ₂ Nano Fiberlerin Elektro Çirme Yöntemi ile Sentezi	31
3.1.1. Çözelti hazırlığı.....	31
3.1.2. Çözeltinin elektro çirme düzeneğine yerleştirilmesi ve ve püskürtme işleminin gerçekleştirilmesi	33
3.1.3. ZnO-SnO ₂ -ZTO kristal fazlarının oluşumu için ısıl işlem uygulanması	36
3.2. Karakterizasyon	36
3.2.1. X-ışını kırınımı (XRD)	36
3.2.2. Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	37
3.2.3. Nano fiberlerin foto katalitik aktivitelerin ölçülmesi	37
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	39
4.1. Yapısal Özellikler	39
4.2. Morfolojik Özellikler	42
4.3. Foto Katalitik Özellikler	45
4.3.1. Isıl işlem sıcaklığının nanofiberlerin foto katalitik özelliklerine etkisi	45

4.3.2. Boya çözültisi içerisinde eklenen katalizör miktarının nanofiberlerin foto katalitik özelliklerine etkisi.....	52
4.3.2. Farklı pH değerlerinin nanofiberlerin Foto katalitik özelliklerine etkisi.....	54
KAYNAKLAR	58



1. GİRİŞ

Son yıllarda artan nüfusla beraber teknolojik gelişmeler sayesinde insanoğlunun refah düzeyi giderek artmaktadır. Teknoloji ile gelişen sanayileşme sonucu enerji ihtiyacı da artmaktadır. Günümüzde tekstil, kozmetik, boya, plastik ve kağıt gibi organik boyaları yoğun bir şekilde kullanan endüstriler hızla gelişirken bu endüstrilerde oluşan endüstriyel atıklar doğaya bırakılmaya devam edilmektedir. Teknolojik gelişmelerle birlikte insan hayatının konforu giderek artmasına rağmen bir yandan da gelecek nesillere büyük bir atık enkazı bırakılmaktadır. Şüphesiz ki, doğal su kaynaklarının endüstriyel boya atıklarıyla kirletilmeye devam etmesi bilim dünyasının dikkatini çekmiş ve kirliliği bertaraf etmek için alternatif modeller geliştirilmeye başlanmıştır. Süreç içerisinde oluşan kirlilik, sadece insan hayatını değil ekolojik dengeyi de olumsuz yönde etkilemeye devam etmektedir. Zaten kısıtlı olan su kaynaklarının artan nüfus ve bilinçsiz tüketim ile giderek azaldığı bir gerçektir. Sanayileşme sonucu giderek artan çevre kirliliği, ciddi bir problem olarak karşımıza çıkmakta ve doğal kaynakların korunması giderek önemli hale gelmektedir.

Endüstriyel ve tarımsal kuruluşların yanında ev atıklarında da bulunan zararlı organik ve inorganik boyar maddeler temiz sulara karışmaktadır. Bu organik kirlilikler insan hayatında kanserojen etki yapmasının yanında, akut zehirlenmelere de sebep olmaktadır (Al-Hamdi ve ark., 2017). Aynı zamanda sadece insan üzerine değil sucul yaşamı ve bitkisel yaşamı da olumsuz etkilemektedir. Bilim insanları kirlilikleri ortadan kaldırmak için çalışmalarını bu alana yoğunlaştırmıştır. Su insan hayatının devamı için en temel gereksinimdir. Özellikle artan nüfus ve buna bağlı olarak nüfusun ihtiyaçlarını karşılayabilmek için artan üretim her 20 yılda su tüketiminin 2 katına çıkmasına sebep olmaktadır (Gupta ve ark., 2017).

Azalan su kaynaklarını atık sulardan koruyabilmek için; çöktürme, yüzdürme, adsorpsiyon, iyon değiştirme ve membran prosesleri gibi geleneksel fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemler gerek maliyet açısından gerek verim açısından istenilen seviyeye ulaşamadığı için yetersiz kalmaktadır. Ayrıca bu yöntemler kirliliği tamamen gidermeyip bir ortamdan başka bir ortama taşıyarak ikincil bir kirliliğe sebep olmaktadır (Al-Hamdi ve ark., 2017; Zhong ve ark., 2020). Temeli hidroksil radikalleri oluşturarak ortamdaki kirlilikleri parçalayıp zararsız veya daha az zararlı ürünlere dönüştürmeye dayanan ileri oksidasyon prosesleri ise bu alanda en iyi teknikler arasında yer almaktadır (Al-Hamdi ve ark., 2017; Zhong ve ark., 2020).

Koagülasyon ve flokasyon genellikle çöktürme ve filtreleme işlemi öncesinde uygulanan kimyasal bir su arıtma tekniğidir. Koagülasyon yükleri nötralize edip parçacıkları birbirine bağlamak için kullanılan ve böylece süzme işleminde tutulabilecek büyüklükte parçacıklar elde etmek için yapılan bir işlemdir. Flokasyonda ise parçacıklar daha büyük şekilde toparlanır ve görünür biçimde çözeltili içerisinde bir araya gelir. İki sistem de başlangıçta ucuz ve uygulaması kolay gibi görünse de; kimyasal gereksinimleri, yüksek işletme maliyeti, zamanla sistemin işlevliğini yitirmesi ve kirlilikleri gidermek yanında bir ortamdan başka bir ortama taşınması açılarından dezavantajları bulunmaktadır.

Çöktürme işlemi atık su içerisindeki çözülmüş materyallerin katı partiküllere dönüştürülmesi işlemidir. Özellikle metalik katyonlar, florit, siyanür, fosfat gibi anyonlar, fenoller, aromatik aminler, deterjanlar gibi birçok kirleticinin sudan ayrılması için kullanılmaktadır. Su yumuşatma ve stabilize etmek için de kullanılan bu yöntem çok uzun zamanlardan beri endüstride kullanılmaktadır. Düşük kurulum maliyet ve kolay uygulanabilirlik gibi avantajları bulunan çöktürme metodunun kimyasal kullanımdan kaynaklı işletme maliyeti ve çöktürme sonucu oluşan çamurun ortamdan ayrıldıktan sonra yeniden bir kirlilik oluşturması gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Wang ve ark. 2005; Gil ve ark. 2019).

Endüstride kullanılan yukarıdaki yöntemlerin en büyük dezavantajı ikincil kirliliğe kaynaklık etmeleridir. Bu ilk etapta kabul edilebilir görülse de uzun vadede ölü yatırımlar haline dönüşmektedir. Bilimsel olarak ikincil kirlilik durumunun ortadan kaldırılması için yeni arıtım yöntemleri geliştirilmeye başlanmıştır. Bu konuda en çok dikkat çeken yöntemler ileri oksidasyon yöntemleridir. Bu yöntemlerden birisi olan Fotokataliz, çevre kirliliğinin de içinde bulunduğu birçok sorunun çözümünde gelecek vadede yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu yöntemle, görünür ve/veya ultraviyole ışık ile aktif hale gelmiş bir yarı iletken (fotokatalizör) vasıtasıyla atık sulardaki boya gibi kirleticilerin ve zararlı maddelerin parçalanarak zararsız veya daha az zararlı ürünlere dönüştürülmesi hedeflenmektedir.

Fotokataliz yönteminin; düşük maliyet, kolay uygulanabilme ve uygun çalışma koşullarına sahip olma gibi çok sayıda avantajı bulunmaktadır. Fotokatalizör olarak kullanılan malzemeler; metal-oksitler, metal-sülfürler, metal-nitrürler, soy metaller, geçiş metalleri, perovskitler ve karbon esaslı malzemeler olarak sınıflandırılabilir. Metaloksitler düşük maliyetli olması, toksik olmamaları ve yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmaları nedeniyle fotokataliz uygulamalarında öncelikle kullanılmaktadır. Bu nedenle birçok çalışmada TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , ZrO_2 ve SrO_2 gibi yarı iletken metal-

oksitler, UV ve/veya görünür ışık altında organik kirleticilerin giderilmesi için kullanılmıştır (Prakash ve ark., 2016; Ong, 2017; Zhang ve ark. 2018; Kumar ve ark., 2019).

Fotokataliz yöntemi, ilk olarak UV ışınına maruz bırakılan TiO₂ elektrodu ile suyun, foto-elektrokimyasal etkileşimini rapor eden Fujishima ve Honda (1972) tarafından kullanılmıştır. O zamandan günümüze kadar bu alanda çok sayıda araştırmacı önemli çalışmalar yapmış olup, farklı ışık kaynağı kullanımı, farklı morfolojide fotokatalizör kullanımı, vb. gibi fotokataliz yönteminde meydana gelen yeni gelişmeleri rapor etmişlerdir (Herrmann, 1999; Fung ve ark., 2020; Liu ve ark., 2020; Long ve ark., 2020).

Yüksek yüzey alanı, uygun morfoloji, bant aralığı kararlılığı ve yeniden kullanılabilirlik, iyi bir fotokatalitik sistemin karakteristik özellikleridir. Metal-oksitlerin birçoğu, bu karakteristik özelliklere ek olarak elektronik yapıları, ışık soğurma özellikleri ve yük aktarımları sayesinde oldukça önemli fotokatalitik özelliklere sahiptirler. Metal-oksitler arasında; titanyum dioksit (TiO₂), çinko oksit (ZnO) ve kalay dioksit (SnO₂) en çok dikkat çeken yarı iletken fotokatalizörlerdir. Bu malzemeler yüksek fotokatalitik aktivitelerinin yanında, yüksek fotoelektrik çevrim verimi, yüksek kimyasal kararlılık, düşük toksisite, düşük maliyet ve yüksek fotokararlılık sergilemektedirler (Yamada ve ark., 2013; Spadavecchia ve ark., 2014).

Son zamanlarda mevcut iki bileşenli yarı iletkenlerin dışında üç bileşenli sistemlerin kimyasal açıdan daha kararlı olması bu konudaki çalışmalarını hızlandırmıştır. Örneğin, çinko-kalay oksit olarak adlandırılan üç bileşenli yarı iletken ZTO yapısı, sahip olduğu geniş bant boşluğu ile sergilediği üstün optik, kimyasal ve elektriksel özellikleri sebebiyle bu uygulamalarda kullanılmaya aday bir malzeme sistemidir (Zeng ve ark., 2008).

İki bileşenli metal oksit yarı iletken malzemeler, sahip oldukları optik, elektrik, termal vb. özelliklerden dolayı son yıllarda oldukça sık kullanılmaktadır. Ancak nanoteknoloji alanındaki gelişmeler, yarıiletken oksit malzemelerin çeşitli kullanım alanlarındaki özelliklerini iyileştirmeye ve daha üstün özellikli malzemelerin geliştirilmesine ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Bu gelişmelerden dolayı özellikle kadmiyum stanat (Cd₂SnO₄; CTO), Mn₂SnO₄, Mg₂SnO₄, CoTiO₃, CaMoO₄ ve çinko stanat (Zn₂SnO₄; ZTO) gibi üç bileşenli yarı iletken oksitler (II-IV-VI) sahip oldukları çeşitli fonksiyonel özelliklerden dolayı dikkat çekmeye başlamıştır. Çinko stanat, sahip olduğu yüksek elektron mobilitesi, yüksek elektriksel iletkenlik, düşük görünür

adsorpsiyon ve ilgi çekici optik özelliklere sahip olmasından dolayı son yıllarda çeşitli uygulamalarda yaygın olarak araştırılmaktadır (Erden, 2018).

Bu tez çalışmasında elektroğirme yöntemi ile ZnO-SnO₂-ZTO üçlü nanokompozit yapıları başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve ardından yapısal, morfolojik ve optik özellikleri çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile analiz edilmiştir. Fotokatalitik uygulamalarda kirliliklerin giderilmesi amacıyla katalizör olarak kullanılmak üzere ZnO-SnO₂-ZTO nanokompozitleri farklı çözücü ortamlarında sentezlenmiş ve sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik özellikleri detaylı şekilde incelenmiştir.



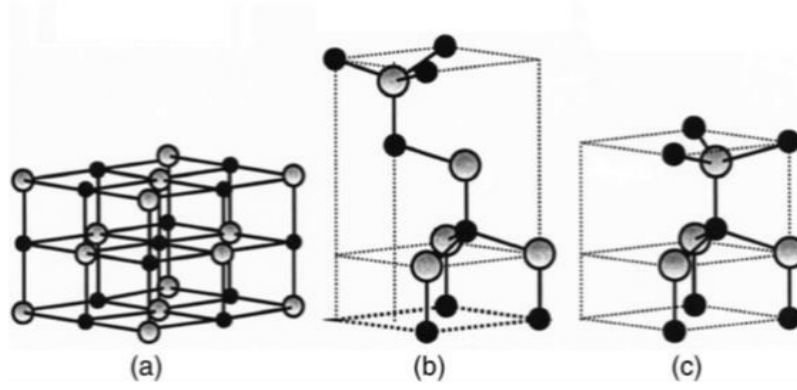
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Son yıllarda başta tekstil ve kozmetik endüstrisinde kullanılan boyar maddeler olmak üzere dioksinler, aromatik hidrokarbonlar, halojenürler ve böcek ilaçları gibi zararlı maddeler birçok doğal su kaynaklarını kirletmektedir (Chung, 2016). Endüstriyel atıkların yanında evsel atıklarda da bulunan inorganik ve organik kirlilikler temiz su kaynaklarına karışmaya devam etmektedir. Bu kirlilikler kansorejen etki göstermesi yanı sıra, akut zehirlenmelere de yol açmaktadır (Al-Hamdi ve ark. 2017). Doğal su kaynaklarına karışan zehirli maddeler su ekosistemini tehdit ederken boyar maddeler ise sudaki oksijen dengesinin bozulmasına yol açmaktadır. Sayılan bu olumsuzlukları giderebilmek adına bilim insanları için temiz su kaynaklarında kirliliklerin giderimi önemli hale gelmiştir.

2.1. Çinko Oksit (ZnO)

Metal oksit nanoyapılar son senelerde bilim dünyasında üzerinde yoğun bir şekilde çalışılan ve özellikleri nedeniyle oldukça ilgi duyulan bir malzeme olmuştur (Nava ve ark., 2017). Çinko oksit (ZnO), nano boyutlu parçacıkların üretimine elverişli olması, özellikle bilim camiasında dikkat çeken ve üstün özelliklerinden dolayı üzerinde hala çalışılmaya devam edilen bir yarı iletken malzemedir (Krol ve ark., 2017).

Yüksek aktivasyon enerjisine, geniş bant boşluğuna (3.37 eV), 60 meV'lik bağlanma enerjisine sahip olan ZnO, periyodik tablonun IIA grubunda yer alan metalik çinkonun oksit formudur. Doğal n-tipli elektriksel yarı iletken özellik gösteren ZnO, normal koşullarda termodinamik olarak kararlı olan hegzagonal wurtzite yapıdadır (Yıldırım ve Durucan, 2010; Krol ve ark., 2017). ZnO kristal yapıları kübik kaya tuzu ve kübik çinko sülfid yapıda da bulunabilmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. ZnO kristal yapıları a) kübik kaya tuzu, b) kübik çinko sülfür, c) hegzagonal wurtzite. Gri küreler Zn atomlarını, siyah küreler O atomlarını temsil etmektedir (Özgür ve ark., 2005).

Wurtzite ZnO altıgen bir yapıya sahip olup, latis parametreleri $a=b=0.3296$ nm, $c=0.52065$ nm şeklindedir. Çinko Oksit (ZnO), optik, elektriksel ve mekanik özellikleri ile yüksek kararlılık, boyut kontrolü sağlanabildiği koşullarda, yüzey ve kuantum sınırlama etkilerinin sonucu olarak PC uygulamalarda tercih edilen verimli, düşük maliyetli bir malzemedir (Yıldırım ve ark., 2013; Ong ve ark., 2018).

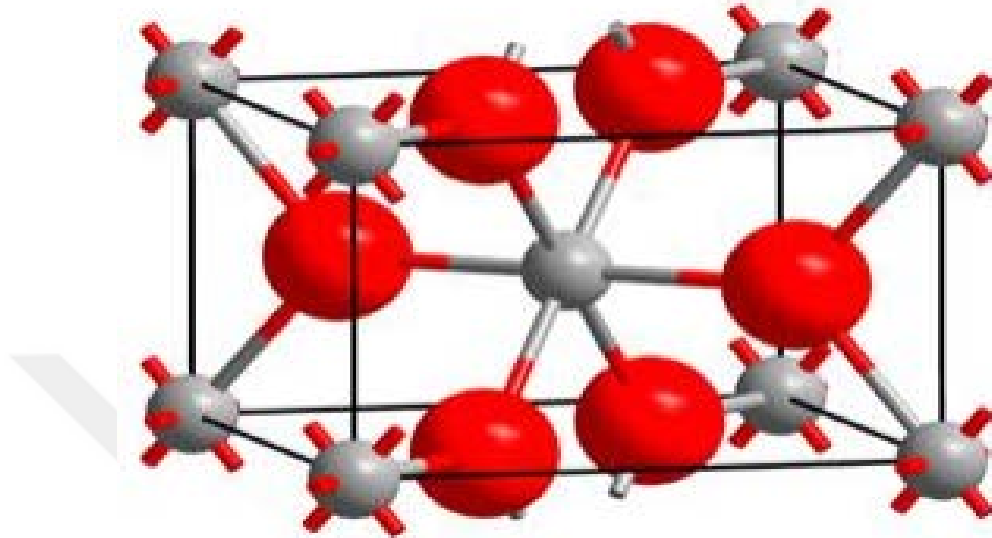
ZnO'nun uygulama alanları oldukça geniştir. Fotovoltaik ve seramik uygulamalarda, kimyasal sensör sektörlerinde, elektronik ve optik uygulamalarda, boya ve pigment sanayinde, kozmetik ve ilaç endüstrisi başta olmak üzere düz panelli diyotlar, güneş pilleri, antibakteriyel uygulamalar, ısı aynaları, iletkenlik elektrotları ve mikro cihazlar gibi çok çeşitli uygulama alanlarında sıkça kullanılır (Güney, 2006, Bai ve ark., 2010).

ZnO, görünür ışık altında karşılaştırılabilir fotokatalitik aktivitesi ve çinko oksitin asidik ortamlarda kristalleri nanofiber olarak şekillendirme yeteneği nedeniyle popüler bir fotokatalizör olarak ortaya çıkmıştır. ZnO nanoparçacıklarını katalizör olarak aktif hale getirmek için yüksek enerjili UV ışını gerektirmesinden dolayı görünür ve yakın infrared bölgede fotokatalitik malzeme olarak kullanıldıklarında çok etkili olmadıkları gözlemlenmiştir. Oluşan elektron boşluk çiftlerinin hızlı bir şekilde tekrar birleşmesi ZnO nanoparçacıkların fotokatalitik aktivitelerini sınırlayan diğer bir faktördür (Ishchenko ve ark., 2016; Yıldırım ve ark., 2016).

2.2. Kalay Oksit (SnO_2)

Kalay oksit'inde (SnO_2), çinko oksit (ZnO) gibi geniş bant aralığına sahip (3,27-3,90 eV) n-tipi yarı iletken bir metal oksit malzemedir (Pálinkás ve ark., 2017; Lim ve

ark., 2019). Tetragonal yapıya sahip olan SnO₂'nin kristal yapısı cassiterite rutil grubundandır (Delgado 1996). Şekil 2.2'de kalay oksit'in kristal yapısı gösterilmiştir. Latis parametreleri a=0,474 nm, b=0,319 nm şeklindedir.



Şekil 2.2 Rutil yapıda bulunan SnO₂. Gri küreler kalayı, kırmızı küreler ise oksijeni temsil etmektedir (Delgado, 1996).

Yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahip olan SnO₂, bu özelliklerinden dolayı özellikle gaz sensörü uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır (Muthuvinayagam ve ark., 2010). Üretim maliyeti açısından uygun bir metal oksit olan SnO₂, geniş bant aralığında bulunması, yüksek elektrik iletkenliği, optik özellikleri, toksik olmaması ve foto erozyona uğramaması nedeniyle gaz sensörü uygulamaları dışında transparan elektrotlar, varistörler, güneş hücreleri, lityum-iyon piller, kızılötesi aynalar, antistatik kaplamalar, optik dedektörler ve fotokatalizör uygulamaları olmak üzere oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir (Batzill ve Diebold, 2005; Zhou ve ark., 2012; Manish ve ark., 2012; Anandan ve Rajendran, 2015). Ancak SnO₂ malzemesinin en önemli dezavantajı neme karşı gösterdiği duyarlılıktır.

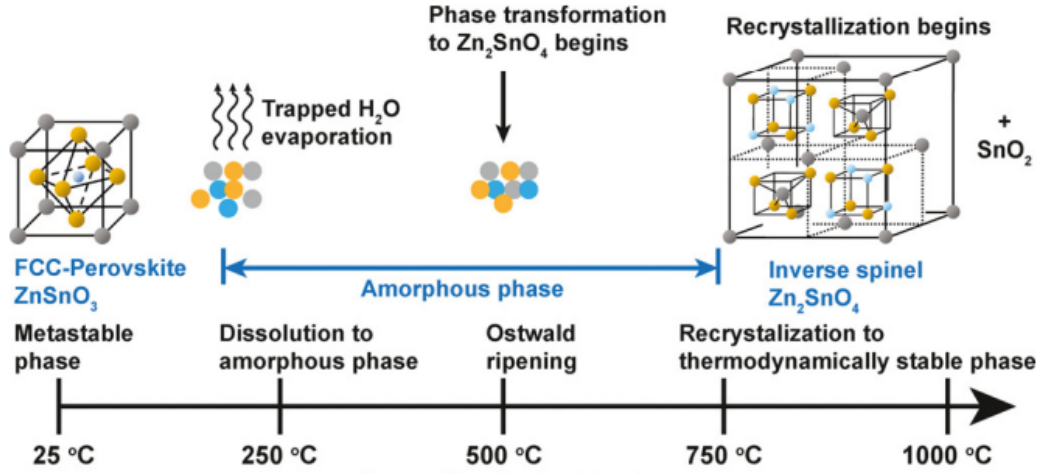
Nanoparçacık ve nanofiber gibi farklı boyut ve morfolojilerde üretilebilen SnO₂ uygun bir fotokatalist malzemedir (Kim ve ark., 2016). Bunun nedeni, fotoerozyona uğrayarak ikincil bir kirliliğe neden olmamasıdır (Bhattacharjee ve ark., 2015). Yüksek oranda oksidasyon özelliğinden dolayı SnO₂, çeşitli yüzeylerde bulunan kirliliklerin giderilmesinde kullanılan bir yarı iletken malzemedir (Al-Hamdi ve ark., 2017).

2.3. Çinko-Kalay Oksit (Zn_2SnO_4 , ZTO)

Günümüzde $ZnO-SnO_2-Zn_2SnO_4$ nanokompozit yapılara geçilmesi daha düşük gaz konsantrasyonlarında daha yüksek hassasiyet sağlanmasını mümkün kılmıştır (Miller ve ark., 2006). Çinko stanat (Zn_2SnO_4) ve kadmiyum stanat (Cd_2SnO_4) gibi üç bileşenli yarı iletken oksit malzemeler nanoteknoloji alanındaki gelişmeler sonucu artan üstün özellikli malzeme gereksiniminden dolayı ZnO ve SnO_2 gibi iki bileşenli yarı iletken metal oksit malzemelere göre kimyasal kararlılık ve mekanik özelliklerinden dolayı alternatif malzeme olarak akademik çalışmalarda kullanımı artmıştır.

ZnO ve SnO_2 , sırasıyla 3.2 ve 3.6 eV bant aralığına sahiptir. Bu enerji aralığı TiO_2 ile benzer olmasına rağmen daha yüksek elektron mobilitesine sahiptirler. Buna karşın ZnO kimyasal olarak kararsız, SnO_2 ise etkin olmayan boya absorpsiyonuna ve boyar ortamda hızlı yük birleşimine neden olmaktadır. Zn_2SnO_4 , $CdSnO_3$, $ZnWO_4$ gibi üç bileşenli metal oksit yarı iletkenleri kararlı olmaları, kimyasal kompozisyonlarının kontrol edilebilir olması ve bant yapılarının özelliklerinden dolayı popüler hale gelmiştir (Tan, 2007; Wang, 2014). Ayrıca, üç bileşenli metal oksitlerin, iki metal oksitlere göre daha iyi korozyon direncinin olması, gerçek üretim koşulları altında anot materyalinin uzun süreli kimyasal kararlılık göstermelerini sağladığı bilinmektedir.

$ZnO-SnO_2$ sisteminde bulunan ve üç bileşenli n-tipi yarı iletken oksitlerden ($A_2^{II}B^{IV}O_4$ - II-IV-VI oksitleri) biri olan ZTO; TiO_2 , ZnO , ve SnO_2 , gibi iki bileşenli metal oksitlere göre üstün kimyasal ve elektriksel özelliklerinden dolayı kullanımı son zamanlarda giderek artmıştır (Nikolic ve ark., 2001; Tan ve ark., 2007; Wang ve ark., 2014). Zn_2SnO_4 (zinc ortostannate) kararlı ve ters kübik spinel yapıya sahipken, $ZnSnO_3$ (zinc metastannate) yarı kararlı perovskit yapıda olmak üzere 2 fazı bulunmaktadır. ZTO, katı hal reaksiyonu ile kristalleşme sırasında 300 ila 500 °C arasında perovskit yapıda bulunan yarı kararlı $ZnSnO_3$ yapısı oluştururken, sıcaklık 600°C ve üzerine çıktığında ise yarı kararlı bulunan $ZnSnO_3$ yapısı yerini termodinamik açıdan kararlı form olan Zn_2SnO_4 yapısına bırakmaya başlar (Baruah ve Dutta, 2011). Şekil 2.3'te ZTO fazlarının sıcaklık değişimine göre oluşan kristal yapıları şematize olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Sıcaklık dağılımına göre perovskit yapıda bulunan yarı kararlı $ZnSnO_3$ ve ters kübik spinel yapıda bulunan kararlı Zn_2SnO_4 (Bora ve ark., 2015).

Geniş bant boşluğuna sahip ($E_g=3,6$ eV) olan ZTO'nun uzay grubu Fd3-m, latis parametresi $a=0.865$ nm'dir. Yüksek elektron hareketliliği, yüksek elektriksel iletkenlik, bant boşluğunun geniş olmasından dolayı farklı optik özellikler, yüksek kimyasal kararlılık ve ışık emme kabiliyeti gibi üstün özelliklere sahiptir. Son zamanlarda ZTO ile ilgili yapılan çalışmalarda, gaz sensörleri, ince filmler, boya duyarlı güneş hücreleri, fotokatalitik malzemeler, fotovoltaiik cihazlar, lityum-iyon bataryaları gibi çeşitli alanlarda kullanımının giderek arttığı görülmektedir (Baruah ve Dutta, 2011; Masjedi-Arani, 2017).

Nano yapılı malzemelerin farklı boyut ve morfolojilerde üretimi, optik ve elektriksel özelliklerini etkilediği için oldukça önemlidir (Baruah ve Dutta, 2009). çinko stanatın kimyasal kararlılık durumlarını belirlemek amacıyla hidrotermal ve katı hal sentezi yöntemleriyle ZTO sentezlenerek farklı pH değerlerinde çözünme davranışları da incelenmiştir (Erden, 2018; Karaşahin, 2020). Kakati ve ark. (2017) nikel katkılı Zn_2SnO_4 malzemesini lityum iyon bataryalarında anot malzemesi olarak kullanmak için hidrotermal yöntemini kullanarak sentezlemişlerdir.

Wang ve ark. (2007) çöktürme metodunu kullanarak saf ve katkılı çinko stanatı uygun reaksiyon koşullarında sentezlemişlerdir. SEM görüntüleri incelendiğinde %2 mol Dy^{3+} katkılı Zn_2SnO_4 'ün tane boyutlarının 100 nm ile 300 nm arasında olduğu ve ortalama 200 nm'lik tane boyutuyla saf Zn_2SnO_4 'ten daha küçük olduğu görülmektedir. Alınan sonuçlara göre Dy^{3+} iyonlarının eklenmesi, ZTO'nun bant-bant emisyonu üzerinde bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 2.1. ZnO, SnO₂ ve Zn₂SnO₄'ün genel özellikleri (Batzill ve Diebold, 2005)

Özellikler	ZnO	SnO ₂	Zn ₂ SnO ₄
Kristal Yapı	Wurtzite	Rutil	Ters kübik spinel
Uzay Grubu	P63mc	P42mm	Fd3-m
Latis sabitleri (T = 300 K)	ao: 0.32469 nm co: 0.52069 nm c/a : 1.602 nm. u: 0.3825 nm	a: 0,474 nm b: 0,319 nm	a: 0,865 nm
Yoğunluk	5,61 g/cm ³	6,99 g/cm ³	4,14 g/cm ³
Ergime Noktası	1975°C	>1500**°C	>1500°C
Dielektrik Sabiti	8,66	9,6	-
Bant Enerji Boşluğu	3,37 eV	3,60 eV	3,35-3,89 eV
Elektron Hareketliliği**	(T=300K) 200 cm ² /V.s	(T=300K) 160 cm ² /V.s	16-30 cm ² /V.s
Direnç	9.0.10 ⁻³ Ω.cm	2.8.10 ⁻³ Ω.cm	2.5.10 ⁻³ Ω.cm
Taşıyıcı konsantrasyonu (400°C)	1.1019 cm ⁻³	4.1018 cm ⁻³	8.1019 cm ⁻³
Kırınım indisi	2,0	2,0	<2,0

ZTO'nun geniş bant aralığı ($E_g=3,6$ eV), termodinamik dayanıklılığı yanında yüksek elektrik iletkenliği ve düşük şiddetteki ışığı emme özelliklerine sahip olduğu ve önemli bir n-tipi yarı iletken malzeme olduğu bilinmektedir. Bu özellikler nedeniyle Asemi ve ark. (2017) yapmış oldukları çalışmada, Zn₂SnO₄'ün boya duyarlı güneş hücrelerine karşı çinko oksit ve kalay oksitten korozyona karşı direnci daha yüksek olduğu gösterilmiştir.

Yapılan çalışmalarda ZTO nano yapıların farklı yöntem ve tekniklerle sentezlendiği görülmektedir. Fakat yüksek sıcaklıklarda ZnO'nun buharlaşması nedeniyle ikinci bir ısıl işleme (kalsinasyon) ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ikincil işlemde malzemenin yapısında istenmeyen topaklanmalar oluşabilmekte ve termal olarak tanecik büyümelerine sebep olabilmektedir. Yüksek sıcaklık için daha fazla enerjiye gereksinim duyulacağından ekonomik açıdan daha fazla maliyete sebep olmaktadır. Özellikle iyon değiştirme reaksiyonları yanında çöktürme ve elektro-eğirme gibi yöntemler ZTO sentezinde sıkça tercih edilen yöntemler arasındadır (Keleş, 2019).

Danwittayakul ve ark. (2015) organik boyaların fotokatalitik aktivitesini incelemek için ZTO:ZnO nanokompozitleri sentezlemişlerdir. Bu çalışmada farklı boyutlarda ZnO nanoyapılarının fotokatalitik aktivitesi incelenmiş olup yüzey alanı daha büyük olan ZnO nanoyapılarının yüzey alanı düşük olanlara kıyasla %13 daha aktif olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda ZTO:ZnO nanokompozit yapılarında ZnO nanoçubuklarına göre bozunma verimliliğinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. ZnO/15ZTO nanokompozitlerinin tekstil atık suları üzerinde güneş ışığı ile fotokatalitik davranışları incelendiğinde %50 fotokatalitik bozunma verimliliği göstermiştir.

2.4. ZTO Nanoyapıların Sentez Yöntemleri

Yarı iletken metal oksitler, ileri teknoloji malzemeleri üretiminde kullanılırlar. Kullanılacak metal oksitlerin sentezlenme süreci önemlidir, çünkü kullanılacağı yerdeki ortama uyum sağlayabilmesi için beklenen davranışlarının kontrol edilmesi gerekir. Metal oksit tabanlı yarı iletken malzeme üretimindeki yöntemler üç faza (katı, sıvı ve gaz) göre sınıflandırılır. Oksit tabanlı yarı iletken malzemelerin sentezlenmesinde yaygın olarak tercih edilen çok sayıda yöntem vardır. Bu yöntemlerden bazıları: Hidrotermal, elektro-eğirme, birlikte çöktürme, kimyasal çöktürme, kimyasal buhar biriktirme (CVD), mekano kimyasal, sol-jel, püskürtme, ısıl, elektrokimyasal sentez, ultrasonik sprey piroliz (USP), fiziksel buhar biriktirme (PVD), sonokimyasal ve iyon değiştirme reaksiyonları şeklinde sıralanabilir (Keleş, 2019).

2.4.1. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal terimi hidro 'su' ve termal 'ısı' kelimelerinin birleşiminden oluşur. Hidrotermal yöntemde, otoklav sistemleri kullanılarak başlangıç numunesi yüksek su buharı basıncı ve yüksek sıcaklıklara maruz bırakılarak nanoparçacık üretimi sağlanır. Kullanılan en verimli nanoparçacık üretim yöntemlerinden birisidir. Çözücü olarak su kullanılması durumunda hidrotermal, su dışında alkol veya farklı organik çözücülerin kullanılması solvotermal olarak adlandırılır. Hidrotermal yöntemin sağladığı avantajlardan bazıları aşağıda verilmiştir (Esen, 2011; Sarıbel, 2017).

- Üniorm nanoparçacık eldesi sağlanır.
- Düşük (200 °C gibi) sıcaklıklarda sentez işlemi gerçekleştirilir.
- Sentez sonrası mekanik öğütme ve kalsine işlemleri olmadığı için daha ekonomiktir.
- Üretim aşamasında tepkimenin kontrol edilebilirliği nanoparçacıkların istenilen şekil ve boyutlarda üretiminin gerçekleştirilmesine olanak verir.
- Hidrotermal yöntemin otoklav sistemleri gibi maliyetli sistemler kullanması en büyük dezavantajıdır.

Metal katyonları bulunduran sulu süspansiyonlardan seramik tozu üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Sulu ortamda artan sıcaklık ($T > 25^{\circ}\text{C}$) ve basınç ($P > 100 \text{ kPa}$)

altında bir ya da daha çok bileşenli faz reaksiyonlarını bulunduran sürece hidrotermal sentez adı verilmektedir (Suchanek ve Riman, 2006). Bu yöntem ile bir veya daha fazla seramik tozu boyut ve şekil kontrolü ile sentezlenebilmektedir. Hidrotermal sentez genellikle otojen basınç altında olmaktadır. Otojen basınç, belirli bir reaksiyon sıcaklığı ve sentezlemek istediğimiz kompozisyondaki çözeltilerin doymuş buhar basıncı altında oluşmaktadır. Bu sentezlemedeki çöktürme sürecinde; çekirdeklenme ve büyümenin kontrolü, çöken partikülün tane boyut ve dağılımının kontrolü açısından önemli olmaktadır (Ring, 1996). Bao ve ark. (2017) hidrotermal sentez ile Zn_2SnO_4 sentezledikten sonra güneş hücrelerinde kullanımını incelemişlerdir. Kakati ve ark. (2017) nikel katkılı Zn_2SnO_4 hidrotermal yöntemle sentezleyerek lityum iyon pillerinde anot malzemesi olarak kullanmışlardır. Tunçolu ve ark. (2014) da hidrotermal yöntemle çinko stanatın sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada molce farklı değerlerde Zn/Sn karışımları hazırlanarak sentezlenmişlerdir. Zn/Sn oranı 2.4:1'de %99,93 (kütlece) saflıkta çinko stanat fazı elde edilmiştir. Sentezlediği tek fazlı çinko stanat tozların ince film uygulamalarında kullanılabilmesi için sinterleme davranışları incelenmiş ve seramik hedef malzeme haline getirilmiştir. Erden (2018) ise çinko stanat tozlarının kimyasal kararlılığının belirlemek üzerine hidrotermal sentez ve katı hal sentezi ile ZTO sentezleyerek farklı pH değerlerinde çözünme davranışını incelemiştir.

Keles ve ark. (2020) hidrotermal yöntem ile ZTO:SnO₂ nanokompozitleri sentezleyip RhB boya moleküllerinin ZTO:SnO₂ nanokompozitlerinin varlığında bozunmasını incelemişlerdir. Hidrotermal sentez sıcaklığı arttıkça ZTO:SnO₂ nanokompozitlerinin fotokatalitik aktivitesinde iyileşme olduğu görülmüştür. RhB boya moleküllerinin ilk 60 dakika sonunda %62.0 ve 240 dakika sonunda %94,5 bozunduğu gözlemlenmiştir. ZTO:SnO₂ nanokompozitlerinin fotokatalitik hız sabiti, saf ZTO nano yapılarından iki kat daha yüksek çıkmıştır. Ek olarak, ZTO:SnO₂ nano kompozitlerin çok yüksek stabilite gösterdiği görülmüştür.

2.4.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kapalı bir kap içinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin buhar halindeki bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir malzeme ile kaplanması, kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition, CVD) yöntemi olarak bilinmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yönteminin en önemli avantajları (Esen, 2011; Sarıbel, 2017):

- Yüksek saflıkta malzeme üretimi sağlar,

- Üniform ve homojen dağılmış kaplama gerçekleşir,
- Kaplamanın türüne göre sıcaklık değerleri belirlenir (900-1100°C aralığında)
- Kaplamanın kristal yapısı ve morfolojisi parametrelerin değişimi ile kontrol edilebilir.
- Kaplama sonucu elde edilen tabaka kalınlığı genelde 10-30µm aralığındadır.
- Bu yöntem ile üretilen kaplama kalınlıklarına bağlı olarak işlem süresi değişebilmektedir (2-4 saat arası).

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin dezavantajları ise yüksek sıcaklıklarda kaplama yapılmasından dolayı pahalı bir sistem olması ve sistem ömrünü kısaltmasıdır. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ince film kaplamalarında başta olmak üzere seramik esaslı kaplamalarda ve kompozit malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4.3. Birlikte Çöktürme

Yüksek saflıkta ve ince toz üretimi için kimyasal çözeltilerden toz elde etme tekniği uygun bir yöntemdir. Çözelti içindeki katyonların boyutları birbirine yakın ve kimyasal olarak benzer olduğunda tuzun içindeki katyonlar çöker. Çöktürme tekniği mikron altı boyuta sahip yüksek saflıkta oksit tozları üretmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Çöktürme işleminde; pH, karıştırma şekli, hız, basınç ve sıcaklık önemli parametrelerdir. Karıştırma hızı ve sıcaklık, tane büyüklüğünü etkilemektedir. Bu teknikte yüksek saflıkta ve çok küçük tane boyutuna sahip toz elde etmek mümkün hale gelmektedir. Wang ve ark. (2007) saf ve katkılı çinko stanatı, uygun reaksiyon koşulları altında çöktürme metodunu kullanarak sentezlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada Dy³⁺ iyonlarının Zn₂SnO₄'ün morfolojisi, fotoluminesans ve fotokatalitik özelliklerini incelemişlerdir.

Khan ve ark. (2015) Zn₂SnO₄ ve Zn₂SnO₄/ZnO tozlarını birlikte çöktürme metoduyla sentezleyerek phenole karşı sulu ortamdaki fotokatalitik etkisini pH değerine bağlı olarak incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda, sentezlenen Zn₂SnO₄/ZnO tozunun tane boyutunun saf çinko stanattan daha düşük olduğunu göstermişlerdir. Zayıf asit pH (6,4) koşullarında sentezlenen Zn₂SnO₄/ZnO'da 50 ppm phenol'ün sulu ortamdaki fotokatalitik bozundurulması için yapılan testlerde en verimli sonuç %47,2 olarak elde edilmiştir.

2.4.4 Elektrosphin (Elektroeğirme) Yöntemi

Çok sayıdaki yöntemlerden birisi olan elektrosphin yöntemi, bilimsel araştırmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Temelde elektrosphin yöntemi, polimer eriyiği veya çözeltisi kullanılarak mikron boyuttan nano boyutlara kadar fiber üretmek için kullanılan bir yöntemdir (Greiner ve Wendorff, 2008).

Kullanılan polimer çözeltilerinin farklı özellikleri sayesinde bu yöntemle üretilen fiberler; koruma amaçlı kıyafet üretimi, filtrasyon sistemleri, termal yalıtım malzemeleri, sensörler, iletken cihazlar ve doku mühendisliği gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır (Park, 2010).

Son zamanlarda, elektrosphin yöntemi ile üretilmiş farklı yapılar da bulunan seramik, polimer ve kompozit nanolif kumaş ve matların, koruyucu giysi, kendi kendini temizleyen yüzeyler, biyomedikal (hücre mühendisliği ve ilaç salımı) uygulamaları, paketleme, enerji cihazları, fotokataliz, elektronik ve fotonik gibi uygulamalarda da kullanımı giderek artmaktadır (Cavaliere, 2016).

Daha anlaşılabilir olması için bu yöntemde kullanılan temel bileşenler, çözelti-ortam-işlem parametreleri, sentezleme sürecinde karşılaştığımız fiziksel kuvvetlerin açıklamalarını başlıklar halinde anlatmak daha doğru olacaktır.

2.4.4.1. Elektroeğirme yönteminin temel bileşenleri

Standart bir elektrosphin düzeneğinde 5 temel bölüm vardır.

1. Çözeltilinin tutulduğu hazne,
2. Çözeltiyi hazneden sisteme ileten besleme sistemi (şırınga),
3. Şırınga ucuna yerleştirilen ve dağıtıcı ünite adı verilen metal iğne,
4. Yüksek voltaj güç kaynağı (1-30 kV) ve
5. Toplayıcı

Fiberin oluşumu için gerekli gerilimi yüksek voltaj güç kaynağı sağlamaktadır. Toplayıcı yüzey fiberlerin kendi üzerinde toplanmasını sağlar. Şırınga pompası, enjektör ve metal iğneden oluşan besleme ünitesi ise çözeltilerin belirlenen miktarının toplayıcı yüzeye aktarılmasını sağlar (Dursun, 2021). Numunelerin Elektrosphin yöntemiyle incelenmesinde fiber oluşum sürecinde aşağıdaki yol izlenir.

Çözünmüş halde bulunan polimer çözeltisi besleme ünitesine yerleştirilir. Metalik uç ile toplayıcı yüzey arasında yüksek gerilim güç kaynağı aracılığıyla elektrik alan

oluşturulur. Oluşturulan elektrik alan aracılığıyla polimer çözeltisinin toplayıcı yüzeye ulaşması sağlanır. Güç kaynağından gerilim arttırdıkça besleme ünitesindeki polimer çözeltisi Taylor konisi formunu almaya başlar. Uygulanan gerilim belirli bir değere ulaştığında, elektrik alandan kaynaklanan elektrikselleme kuvveti, damlacığın yüzey geriliminden fazla olduğunda polimer çözeltisi (jet oluşumuyla) püskürtülür. Jet oluşumu sonrasında iğnenin ucundan ayrılan polimer çözeltisi içindeki çözücü buharlaşır. Buharlaşma süreci sonrasında toplayıcı yüzeyde nanofiberler katılaşır ve gelişigüzel dizilirler (Akangah ve ark., 2010; Mohammadzadehmoghadam ve ark., 2015; Palazzetti ve Zucchelli, 2017). Kısaca açıkladığımız Elektrosprin yönteminde fiber oluşumundaki süreçler ayrı ayrı aşağıda açıklanmıştır.

1. Damlacığın oluşum süreci: Damlacık oluşum sürecinde iğne ucuna güç kaynağı aracılığıyla bir elektrik alan uygulanmadığında jet formu oluşmaz. Bu durumda çözeltiliye sadece yüzey gerilimi (F_γ) ve yerçekimi kuvveti (F_g) etki eder. İğnenin ucunda oluşan damlanın yarıçapı r_0 , kullanılan iğnenin iç yarıçapı R , sıvı yoğunluğu ρ ve yerçekimi sabiti g olmak üzere;

$$r_0 = (3R\gamma / 2\rho g)^{1/3}$$

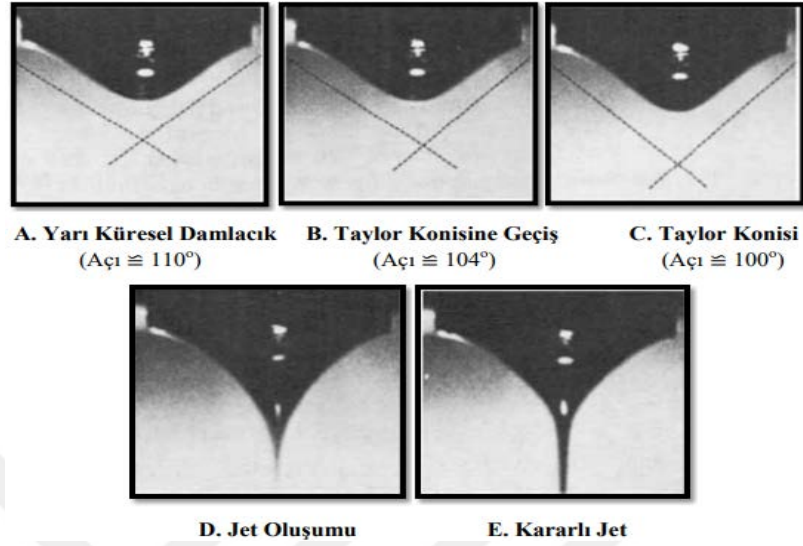
denklemleri yazılabilir.

Damlacık üzerine uygulanan elektrik alan sayesinde elektrikselleme kuvveti (F_E), yerçekimi kuvveti (F_g) ile birlikte yüzey gerilimi kuvvetini (F_γ) oluşturur ($F_\gamma = F_E + F_g$). Elektrikselleme alan arttığında damlacık boyutundaki küçülme oluşur ve damlanın kararsız oluşuna kadar devam eder (Andrady, 2008).

2. Taylor konisinin oluşum süreci: İğne ucuna güç kaynağı aracılığı ile uygulanan potansiyel gerilim kritik değere ulaştığında Taylor konisi oluşur. Gerilim düşük olduğunda, yüzey gerilim kuvveti damlacığı küçültme yönünde kuvvet uygular. Koni oluşumunu engelleyen bir diğer etki de numunenin viskozite durumudur. Bunun için yerçekimi kuvveti ile elektrostatik kuvvetler arasında bir denge oluşmalıdır. Bu denge ancak uygulanan gerilimin kritik değerinde oluşabilir. Gerilim kritik değere ulaştığında damla koni şeklini almaya başlar. Oluşan bu koni “Taylor konisi” olarak adlandırılır.

Taylor koni açısının $49,3^\circ$ olduğunu tespit edilmiştir. Bu kritik açıda konik durumda bulunan sıvının yüzey gerilimi ile elektrostatik kuvvetler denge halindedir. Bu açı değeri çözeltilere göre farklılık göstermektedir (Huang ve ark., 2003). Şekil 2.4’de

gerilim artırımıyla yarı küresel damlacık formundan kararlı jet haline dönüşüm sürecindeki aşamalar gösterilmiştir.



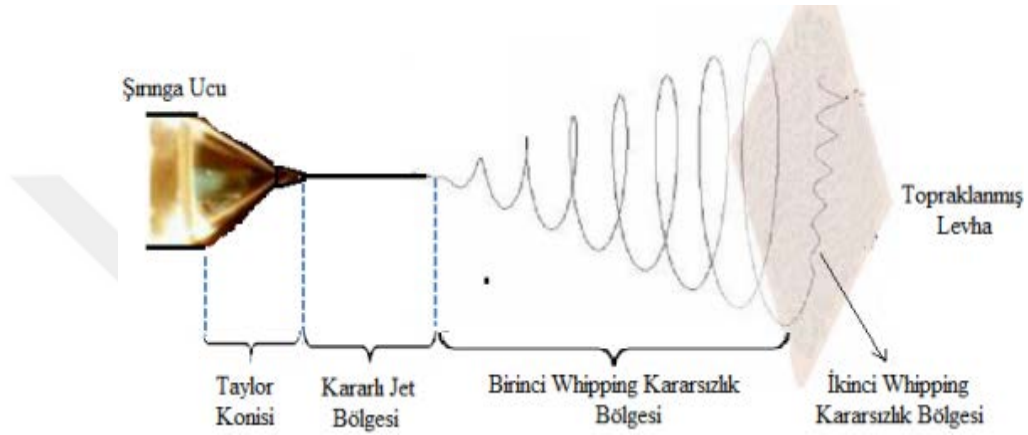
Şekil 2.4. Polimer damlacığının Taylor konisi formuna dönüşümü ve kararlı jet oluşumu (Yarin ve ark., 2001)

3. Polimer jetinin oluşum süreci: İğnenin ucunda oluşan yarı küresel polimer damlaya uygulanan potansiyel gerilim değeri, Taylor konisini oluşturacak olan kritik gerilim değerinden büyük olduğu anda yüzey gerilim ile elektrostatik kuvvetler arasındaki kuvvet dengesi bozulur. Sonrasında da iğnenin ucunda jet oluşum süreci başlar.

4. Kararlı bölgede jetin uzaması: Polimer jetin yüzeyinde oluşan yükler Coulomb kuvveti etkisiyle doğrusal hareket etme eğilimindedir. Taylor konisinden çıkan kararlı jetin toplayıcıya hareketi sırasında hızında artıştan sonra sabit hızla yoluna devam eder. Bu süreçte çözücünün buharlaşmasına bağlı olarak jetin çapı küçülür. Jet çapı küçülünce ile yük miktarı azalır (Üstündağ, 2009).

5. Kararsız bölgenin oluşması: Taylor konisinden toplayıcıya doğru doğrusal hareketi boyunca, yüklü jet elektrik alan içinde denge halini koruyamaz. Jetteki aynı yüke sahip moleküller, toplayıcıya doğru odaklandığında birbirini itme eğilimi gösterirler. Elektrik alanın etkisiyle jet spiraller çizerek yoluna devam eder. Çözeltilere ve işlem parametrelerine göre polimer jet farklı kararsız durumlar gösterir. Bunlar: Klasik Rayleigh kararsızlığı, aksenal simetrik alan akımlanması ve Whipping kararsızlığıdır.

Elektrospın yönteminde karşılaşılan kararsızlıkların başında Whipping kararsızlığı gelir. Jet yüzeyinde oluşan aynı yüklerin birbirlerini itmesi ile jet merkezinde Whipping kararsızlık durumu oluşur. Zamanla incelen jetin viskoelastik kuvvetinin artmasından dolayı elektrostatik kuvvetler arasındaki dengesi bozulunca, jet kontrolsüz bir şekilde hareket etmeye başlar. Bu kararsızlık haline de “İkinci Whipping kararsızlığı” denir. Metal uçtan çıkan jet birinci ve ikinci Whipping kararsızlığından sonra toplayıcı plaka üzerinde şekil 2.5’de gösterildiği gibi levha yüzeyinde birikir (Kozanoğlu, 2006).



Şekil 2.5. Taylor konisi, kararlı jet bölgesi ve Whipping kararsızlık bölgeleri (Sahoo, 2003)

Kararsız bölgelerde yüklü polimer jetine toplamda altı farklı kuvvet etki eder (Andrady, 2008): Yerçekimi kuvveti (F_G), elektrostatik kuvvet (F_E), Coulomb itme kuvveti (F_C), viskoelastik kuvvet (F_V), yüzey gerilimi kuvveti (F_γ), ve sürtünme kuvveti (F_F)’dir ($F_C + F_E = F_F + F_\gamma + F_V + F_G$).

6. Lif formunda katılma: Whipping kararsız bölgelerinde jetin hızının artması nedeniyle yüzey alanı artacağından çözücü buharlaşmaya başlar. Buharlaşmanın artması veya azalması jetin kararsız bölgede bulunma süresin bağlıdır. Buharlaşma hızı arttıkça jetin viskozite değeri artar. Kararsız bölgeden daha hızlı geçeceğinden toplayıcı üzerinde daha kalın fiberler oluşur.

2.5. Elektrospın Yöntemine Etki Eden Faktörler

Elektrospın yönteminde; işlem, ortam ve çözelti parametreleri etkin olmaktadır.

2.5.1. İşlem parametreleri

Elektrospın yöntemiyle fiber üretimi sürecinde numunenin; pürüzsüz, boncuksuz ve istenilen boyutta elde edilebilmesi önemlidir (Ray ve ark., 2019). İyi bir fiber üretim sürecinde dikkat edilmesi gereken temel süreçler vardır. Bu süreçteki dikkat edilmesi gereken noktalar burada kısaca basamak basamak açıklanmıştır.

1. Uygulanan Voltaj: Fiber oluşumu için uygulanacak voltaj güç kaynağı aracılığıyla en uygun değerde olması gerekir. Potansiyel gerilimle oluşturulan elektrik alanın büyüklüğü bu süreçte önemli olmaktadır. Uygun büyüklükte elektrik alan oluşturulmadığında fiber oluşmamakta veya boncuk kusuru gibi hatalar ortaya çıkmaktadır (Sill ve Von Recum, 2008). Her fiber maddesi için uygun değerler çözeltiliye göre farklılık göstermektedir (Haider ve ark., 2018). Literatürde, en uygun voltaj değerinin nasıl bulunması gerektiği ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. (Buchko ve ark., 1999; Demir ve ark., 2002; Yuan ve ark., 2004; Katti ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2005). Uygulanan voltaj değişimi ortamdaki elektrik alanının şiddetini değiştirdiğinden, oluşan fiber çapını etkilemektedir. Voltaj değerinin optimasyonu çözeltilinin yoğunluğuna bağlı olması nedeniyle toplayıcı yüzey ile iğne ucu arasındaki mesafeye etkileşim kuvvetlerinin etkisi açısından önemli olmaktadır (Yördem ve ark., 2008; Chang ve ark., 2016).

2. Besleme Hızı: Homojen ve boncuksuz yapıları nanofiber elde edebilmek için şırıngadan çıkan çözeltilinin besleme hızı düşük olmalıdır. Besleme hızının ayarlanması, çözeltilinin yeterince buharlaşması için önemlidir. Hız yüksek olduğunda jetin toplayıcıya ulaşması için geçen süre kısa olacağından çözeltili içindeki çözücünün buharlaşma süreci tamamlayamadığından toplayıcıda daha kalın çaplı ve boncuklu fiber oluşur (Li ve Wang, 2013; Haider ve ark., 2018).

3. Toplayıcı ile iğne ucu arası mesafe: Bu mesafe oluşan fiberlerin çapını ve yapısını etkilediğinden uzaklık iyi ayarlanmalıdır (Ki ve ark., 2005). Mesafe kısa olduğunda çözücü buharlaşmadığından fiber üzerinde boncuk oluşumu, mesafe artınca da toplayıcıda biriken fiberlerin çapında azalma gözlenir (Ayutsede ve ark., 2005; Matabola ve Moutloali, 2013).

4. Metalik uç ağzının çapı: Metalik ucun çapı arttıkça, toplayıcı üzerinde biriken fiberin çapı da artar (Thompson ve ark., 2007), çapı azaldıkça da fiber çapında küçülme ve boncuk oluşumunda azalma gözlenir (Çakmak, 2011).

2.5.2. Ortam parametreleri

Sıcaklık ve nem gibi ortam parametreleri kolektörde toplanan fiberlerin yapısını doğrudan etkilemektedir. Ortamın nem oranı iğne ucundan çıkan solüsyonun katılaşmasına etki ettiği için oluşacak nanofiberin boyutunu doğrudan etkilemektedir (Sun ve ark., 2014). Tripatanasuwan ve ark. (2007) hazırladıkları Polietilen Oksit solüsyonuyla ortamdaki nem değişimini, oluşan fiber çapına ve yapısına etkilerini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada ortamın nem oranının %5.1'den, %48.7'ye çıktığında kolektör üzerinde oluşan fiber çapının 253 nm'den 144 nm'ye düştüğünü, nem oranının ise %50'nin üzerine çıktığında daha ince ve boncuklu fiberin oluştuğunu göstermişlerdir. Sıcaklığın artması durumunda ise solüsyon içerisindeki solventin buharlaşma hızı artmış, viskozitesi ise düşmüştür (Mit-uppatham ve ark., 2004; Haider ve ark., 2018).

2.5.3. Çözelti parametreleri

Nanofiber üretim sürecinde çözelti hazırlama sürecinde dikkat edilmesi gereken temel süreçler vardır. Bu süreçte dikkat edilmesi gereken noktalar burada basamak basamak açıklanmıştır.

1. Çözelti konsantrasyonu: Çözeltinin konsantrasyonundaki değişim, jetin yapısındaki kararlılığı doğrudan etkiler. Çözeltinin viskozitesi arttığında çözelti içinde bulunan polimerdeki zincir sarmal sayısı artacağından yüzey gerilimine karşı bir direnç oluşur. Viskozitesi düşük olduğunda ise uygulanan potansiyel ve yüzey gerilimi jetin kararlılığını bozar ve polimer zincirleri kırılacağından boncuklu yapıda nanofiber oluşur (Zhang ve ark., 2005; Pillay ve ark., 2013).

2. Moleküler ağırlık: Numunenin moleküler ağırlığı çözeltinin yoğunluk durumunu etkilediğinden oluşacak fiberin yapısını etkiler. Moleküler ağırlık arttıkça daha düzgün fiber oluşurken, fakat çok ağır olduğunda ise mikro şeritli fiber oluşmaya başlar.

Çözeltinin viskozitesi değişmeden moleküler ağırlığı azaltıldığında boncuklu nanofiber oluşumu gözlenir (Koski ve ark., 2004).

3. Çözücü özellikleri: çözücünün kaynama sıcaklığı düşük olduğunda uçucu özelliği nedeniyle toplayıcı ile metalik uç arasında buharlaşmayı kolay sağlar. Bundan dolayı da çözücünün düşük sıcaklıkta buharlaşma özelliğinin olması elektrospin yönteminde tercih edilen bir özelliktir (Sill ve Von Recum, 2008; Mit-uppatham ve ark., 2004).

4. Viskozite: sıvıların akışkanlığın bir göstergesi olan viskozite, akışa karşı gösterilen direncin bir ölçüsüdür. Numune olarak hazırlanan çözeltinin viskozitesi, oluşturulacak fiberlerin morfolojik yapısını etkiler. Yüksek viskoziteye sahip numunede metalik uçtan toplayıcıya jet aktarımı zor olurken, düşük viskoziteli numunede ise fiber üretimi zorlaşır (Bhardwaj ve Kundu, 2010; Fong ve ark., 1999).

5. İletkenlik: Oluşturulan çözeltinin iletkenliğini polimer ve çözücünün tipi belirlemektedir. Doğal polimerler düşük yük yoğunluğuna sahiptir. KH_2PO_4 ve $NaCl$ gibi iyonik tuzlar yardımıyla çözeltinin elektriksel iletkenliği ayarlanabilmektedir (Zong ve ark., 2002; Huang ve ark., 2006). Çözeltinin iletkenliği Taylor konisinin şeklini de etkilemektedir. Çözeltinin iletkenliği arttıkça, damlanın yüzeyindeki yük yoğunluğu artacağından Taylor konisi oluşur ve oluşan fiber çapının azaldığı gözlenir (Sun ve ark., 2014).

6. Yüzey gerilimi: Çözeltide oluşan yüklerin birbirlerine uyguladığı itme kuvveti ile jetin şekil alması ve iletilmesi sağlanmaktadır. Bu kuvvet dengesinde yüzey gerilimi önemli bir parametredir. Yüzey gerilimine göre güç kaynağı aracılığıyla uygulanacak voltajın değeri belirlenmektedir. Yüzey gerilimi etkisiyle sıvı damlası küresel şekil almaya yönelir. Bunun için sabit viskozitedeki çözeltinin yüzey gerilimi azaltıldığında boncuksuz nanofiber üretimi gerçekleştirilebilir (Zhang ve ark., 2005; Okutan ve ark., 2014). Numuneye katılan her çözücü çözeltinin yüzey gerilimini değiştirir (Fong ve ark., 1999; Haghi ve ark., 2007; Bhardwaj ve Kundu, 2010; Valizadeh ve Farkhani, 2014).

7. Dielektrik sabiti: Jetin metal uçtan çıkıp toplayıcıda gelene kadar yeter kadar çözücü buharlaşması gerektiğinden, çözücü secimi fiberlerin morfolojik yapısına

doğrudan etki etmektedir. Çözücünün buharlaşma sürecinde problemler çıkabilmektedir. Bu problemleri en aza indirmek için yüksek dielektrik sabitine sahip çözücüler tercih edilmektedir (Çakmak, 2011).

2.6. Elektroğirme yönteminin tarihsel gelişimi

Elektro-hidrokinamik atomizasyon-püskürtme (EHD) olarak bilinen elektroğirme yöntemi 1600'lü yıllara kadar gitmektedir. Temel olarak sıvı damlasına elektrik alan uygulanması işlemine dayanır. Oluşan elektrik alanı ile damlanın yüzey gerilimini yenerek damlanın koni şeklini alması sonrasında damlalar halinde jet haline ayrılması sağlanır (Çakmakçı, 2009).

1600'lü yıllarda William Gilbert, manyetizma çalışmaları yaparken elektriksel olarak yüklü bir kehribardan belli bir mesafede kuru bir yüzey üzerinde küresel su damlasının konik şekle geldiğini tespit etmiştir. Bu durum daha sonraları elektrostatik çekim (electrospinning) ve elektrostatik spreyleme (electrospraying) olaylarının açıklanmasına imkan sağlamıştır (Daşdemir, 2006; Çakmakçı, 2009). Bose (1745) elektro-hidrokinamik etkilerin sıvı davranışlarındaki değişimler üzerine çalışmalar yapmıştır. 1882'de Rayleigh, sıvı jetlerinin elektrik alanı içinde hareket durumlarını incelemiştir. Yaptığı çalışmalar sonucunda damlanın jete dönüşmesi için gereken yükü hesaplarken bu olay için kritik nokta denklemini ise;

$$q^2 = 64\pi^2\epsilon_0\gamma a^3$$

şeklinde vermiştir. Burada; a; damlanın çapını, q; damlanın yükünü, ϵ_0 ; uzayın iletkenlik sabitini ve γ ; yüzey gerilimini ifade etmektedir (Kozanoğlu, 2006).

1914 yılında Zeleny, damla ucundaki elektrik yük yoğunluğunu, basınçlı sıvı kolonunun yüksekliğine yardımıyla bulmuştur. Zeleny damla ucunda meydana gelen deformasyonları ve damladan jete geçiş durumunu incelediğinde ve Rayleigh ile aynı sonuçlara ulaşmıştır. Düşük moleküler ağırlıkta bir sıvı kullanarak püskürme olayını fotoğraflarla tespit etmiştir. 1917 yılında Zeleny, ilk defa elektriklenmiş sıvı yüzeyinin hızlı elektro-hidrokinamik çarpışmasını gözlemlemiştir (Kozanoğlu, 2006). Formhals (1934) tarafından patenti alınan çalışmasında elektrostatik gücü kullanarak polimer filament üretimini yapmıştır. Formhals 1940'larda çoklu polimerler kullanarak birbirine paralel şekilde uzanan kompozit elyafların üretimini de yapmıştır (Yener, 2010).

1952'de Vonnegut ve Neubaunen tek dağılımlı damlaların, 1,0-0,1 mikrometre aralığında sağlanabileceğini ve 1960'lı yıllarda da Taylor elektriklenmiş sıvıların teorik prensiplerini açıklamıştır (Hohman 2001; Çakmakçı 2009).

Taylor yaptığı çalışmalarda elektrik alan içinde yüklü sıvı damlaların yüzeyindeki yüklerin birbirlerini itmesi ile bir dış kuvvet oluştuğunu tespit etmiştir. Elektrik alan şiddetinin eşik değerinden sonra sıvı damlasının koni şeklini aldığını tespit etmiş ve fazla yüklerin koninin ucunda oluşan yüklenmiş jetten dışarı çıktığını tespit etmiştir (Rangkupan, 2002). Maksimum kararsızlık halindeki kritik voltaj (V_c) değerinin denklemi, Taylor tarafından 1969'da aşağıdaki gibi yazmıştır.

$$V_c^2 = 4 \left(\frac{H^2}{L^2} \right) (\ln(2L/R) - 1,5) (1,3\pi R\gamma) 0,09$$

Burada; H: elektrotlar arası mesafe (cm), L: kılcal borunun uzunluğu (cm), R: kılcal borunun yarıçapı (cm) ve γ : yüzey gerilimi (dyne/cm) dir.

Hendricks ve Schneider yüklü damlanın yüzey gerilimi ve elektrik alan kuvvetinin etkisindeki yola çıkarak denge durumunu hesaplamış ve kritik voltaj değeri için bir formül geliştirmişlerdir. Elde ettiği sonuçlar Taylor'un hesapları ile uyumludur (Kozanoğlu 2006).

$$V=300\sqrt{20\pi\gamma}$$

1966'da Simons lif üretimi için bir metod ve düzenek geliştirmiş ve düzenekte, polimerler ile CHCl_3 , aseton, metiletil keton ve metilizobütil keton gibi çözücüler kullanmıştır.

1971'de Baumgarten yaptığı analizler sonucu, viskozite artışı ile jet uzunluğunun ve fiber çapının da arttığı gözlenmiştir. Martin, Cockshott ve Fildes (1977) fiberleri elektroğirme yöntemiyle tıbbi amaçlı kullanılabilir lifli ağ yapılarını sentezlemişlerdir.

Larrondo ve Manley (1981) tarafından yapılan çalışmada sıvının sıcaklığının artması ve viskozitesinin düşmesi sonucunda daha ince çaplarda lifler elde etmişlerdir. Bornat (1982), poliüretanın bu işlemde kullanılmasıyla meydana gelen tüp yapılarının suni kan damarı ve idrar kanalı olarak kullanılabilirliğini iddia etmiştir (Mohan, 2002).

How, 1985'te PU'dan sentetik damar üretimi ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Yaptığı çalışmada polimer çözeltisi çelik şırıngadan bir piston ile itilerek polimer püskürtülür. 1995 yılına gelindiğinde ise Reneker ve Doshi tarafından elektroğirme yöntemi güvenilir bir yöntem haline gelmiş ve birçok organik polimerin başarılı bir şekilde kullanılabilirliği gösterilmiştir (Reneker ve ark., 2008; Çakmakçı, 2009).

Bugün elektroğirme yöntemiyle nano lif üretim teknolojisi, tekstil endüstrisinden doku mühendisliğine kadar birçok alanda uygulanabilir olması nedeniyle aktif ve geniş bir çalışma alanında kullanılır hale gelmiştir. Bu yıllardan sonra elektroğirme yöntemi hakkında birçok yayın yapılmış ve patent alınmıştır (Bhardwaj ve ark., 2011).

2.7. Elektroğirme yöntemi ile yapılan çalışmalar

Zhang ve ark.(2009), elektroğirme yöntemi ile PAN-Ag kompozit nanolifinin karakterizasyonunu yaparak, çözeltinin katalitik özelliklerini incelemişlerdir. Plastik uçlu şırınga kullanarak, elektroğirme parametrelerini 15 kV gerilim altında, 2 mL/h'lik akış hızı olacak şekilde ayarlamışlardır. PAN nanolif filmine hidroksilamin hidroklorür çözeltisi eklenmiş ve Na₂CO₃ çözeltisiyle pH değeri 6'ya ayarlandıktan sonra 65 °C altında 4 saat karıştırılmıştır. Analiz sonrasında XPS spektrum sonuçları incelendiğinde, çelatlanma sayesinde nanotaneciklerinin agregasyonunun önlendiği tespit edilmiştir.

Pant ve ark.(2011), elektroğirme yöntemi ile gümüş nanotaneciği içeren TiO₂/nylon-6 nanokompozitini üreterek, nanoliflerin fotokatalitik ve antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. Elektroğirme parametrelerinden 18 kV gerilim altında, kolektör ile şırınga arasını 18 cm olarak ayarlanmıştır. Vakum altında 24 saat kurutulan fiberlere, AgNO₃ çözeltisi kullanarak UV ışığı altında gümüş iyonlarının yüzeye bağlanması sağlanmıştır. SEM, TEM, XRD, UV analizleri yapılmış ve ortalama gümüş nanotanecik çapını yaklaşık olarak 4 nm olarak bulmuşlardır. Yapılan ayrıntılı analizler sonucunda gümüş nanotaneciklerinin TiO₂/nylon-6 fiberleri üzerindeki TiO₂ yüzeylerine agregasyon olmadan da yerleştiği tespit edilmiştir. Ayrıca nanoliflerin fotokatalitik özelliğe sahip olduğu ve antibakteriyel özellik taşıdığı gözlenmiştir.

Selvam ve Nallathambi (2015), elektroğirme yöntemiyle bakteriyel filtrasyonda kullanmak üzere PAN/Ag nanokompozitini elde etmiş ve karakterizasyonunu yapmışlardır. Oluşan çözelti elektroğirme yöntemi kullanılarak nanolif oluşumu sağlanmıştır. Parametrelerden 15 kV gerilim altında, kolektör ile iğne arası uzaklık 15 cm alınmış akış hızı da 0.5 mL/h olarak ayarlanmıştır. XRD sonuçlarına göre gümüş nanotaneciklerinin FCC yapısında olduğu tespit edildikten sonra TEM sonuçlarından nanotaneciklerin çapı, SEM sonuçlarından da Ag/PAN nanoliflerin çapları ölçülmüştür. Gümüş nanotaneciği var olan ve olmayan PAN nanolifleri karşılaştırılmıştır ve gümüş içeriği arttıkça lif çapının azaldığı tespit edilmiştir.

Tekmen ve ark.(2008) tarafından, PVP çözeltisi içindeki titanyum dioksit nanolifleri elektroğirme yöntemiyle incelenmiştir. İlk aşamada homojen bir polimer çözeltisi elde edilmiştir. Polimer çözeltisinden elektroğirme yöntemiyle nanolifler elde edilmiştir. Parametrelerden uygun şekilde ayarlandıktan sonra DTA/TG, SEM ve XRD analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre, uygulanan elektrik alanının artırılmasının, boncuk oluşumunu artırdığı gözlemlenmiştir.

Park ve ark. (2010) tarafından, naylon 6 ve TiO₂ içeren nanolifler sol-gel ve elektroğirme metotlarıyla üretilmiş ve morfolojik yapısı incelenmiştir. Voltaj 20 kV, kolektör ile iğne arası uzaklık 12.5 cm ve akış hızı 2 µl/dk olarak ayarlanmış ve yüzeye titanyum dioksit yerleştirilmiştir. SEM analizleri ile ısıl işleme göre ortalama nanolif çapları ölçülmüştür. TEM analizleri ile lif yüzey morfolojisinin düzensiz olduğu saptanmış, XRD analizi ile de titanyum dioksitin rutil faz olduğu tespit edilmiştir. Ayrıntılı incelendiğinde fotoelektron emisyon verisine bakıldığında titanyum dioksit kristal yapısının valans band aralığının etkilendiği tespit edilmiştir.

Sedghi ve ark.(2017) polianilin içeren TiO₂/PAN nanokompozit üretmişlerdir. Ürettikleri nanokompozitin fotokatalitik özelliklerini incelemişlerdir. Voltaj 17 kV, iğne ile kolektör arasında uzaklık 12 cm ve akış hızı 0.3 mL/h olarak ayarlanmıştır. SEM sonuçlarından ortalama fiber çapları tespit edilmiştir. Yapılan incelemelerde PANI kristallerinin boncuk oluşumunu artırdığı gözlenmiştir. XRD sonuçlarına göre titanyum dioksitin anataz fazında olduğu, TGA analiz sonuçlarına göre, nanokompozit fotokatalizörün 100 °C'nin altında termal olarak stabil olduğu, UV-görünür spektrometresinde de bütün nanoliflerin UV aralığında yüksek absorpsiyon özelliği gösterdiği tespit edilmiştir.

Doh ve ark.(2008) tarafından, elektroğirme yöntemiyle fotokatalitik özellikte TiO₂ nanolifleri üretilmiştir. Üretilen nanolifler boya atıklarının temizlenmesinde kullanılmıştır. Elektroğirme parametrelerinden voltaj 0-35 kV aralığında, akış hızı ise 20-100 µL/min aralığında optimize edilmiştir. Analizler sonucunda SEM görüntülerinden nanoliflerin çapları ölçülmüştür. XRD analizlerinden titanyum dioksitin 450 °C'den sonra anataz faza geçtiği, UV ışığı kullanılarak yapılan analizlerde ise TiO₂ nanoliflerinin yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir.

Wang ve ark. (2013) elektroğirme yöntemiyle Ag/TiO₂ nanokompozitlerini sentezleyerek karakterizasyon analizi yapmışlar ve fotokatalitik aktivitesini ölçmüşlerdir. Voltaj 16 kV, kolektör ile iğne arasındaki mesafe 17 cm olarak alınmıştır. TEM görüntülerinden, oluşan gümüş nanotaneciklerinin boyutu belirlenmiştir. XRD

analizlerinden, titanyum dioksit kristallerinin anataz fazında olduğu saptanmış ve UV ışığı altında üretilen Ag/TiO₂ nanolifleri ile metil oranj çözeltilisinin bozunma oranı ölçülmüştür. Alınan sonuçlara göre Ag/TiO₂ nanoliflerinin su kirliliğinde kullanılabilceğı belirtilmiştir.

Joon-Pyo ve ark. (2010) tarafından, elektron demeti ışınımı ve elektroğirme yöntemleriyle Ag nanotanecik katkılı PAN/TiO₂ nanofiberler sentezlenerek, oluşan liflerin fotokatalitik ve antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır. Üretilen PAN/TiO₂ nanolifleri N₂ ortamında 14 kGy/h doz oranı kullanılarak elektron demeti ışınımı uygulanmıştır. Yapılan antibakteriyel testler sonucunda, üretilen nanoliflerin gram-negatif ve gram-pozitif bakterilere karşı antibakteriyel özellik gösterdiği tespit edilmiştir. TiO₂/PAN nanolifine yapılan Ag katkısının fotokatalitik etkiyi artırdığı saptanmıştır.

2.8. Fotokataliz

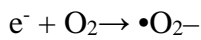
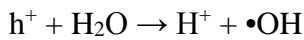
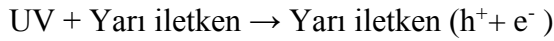
Fotokataliz; antibakteriyel uygulamalarda, yakıt üretiminde su ve CO₂'in giderilmesinde, organik maddelerin ve boyaların indirgenmesi gibi uygulamalarda kullanılan ileri bir oksidasyon yöntemidir. Fotokataliz kısaca fotonların fotokatalizör tarafından soğurulmasıyla oluşan elektrik alan sayesinde ortaya çıkan bir elektrokimyasal reaksiyon olarak tanımlanabilir (Ohtani, 2011).

Fotokatalizör kendi bant aralığına eşit ya da daha büyük enerjiye sahip bir ışığa maruz kaldığında elektron-boşluk (e⁻-h⁺) çiftleri oluşur ve iletim bandında elektronlar, değerlilik bandında ise boşluklar olacak şekilde ayrışırlar. Reaksiyon sonucu oluşan e⁻ ve h⁺lar, fotokatalizörün yüzeyine tutunan moleküllerin oksidasyonunu sağlar. Yüzeye tutunan bu kirlenmeye sebep olan kirletici moleküller zararsız olan bileşenlere dönüştürülür. Fotokatalizin bu özelliğı nedeniyle çevre kirliliğinde birçok sorunun çözümünde kullanılmaktadır. Özellikle de hidrojen ve oksijen üretimi, bakteri dezenfeksiyonu, CO₂'ten enerji üretimi, organik kirletici olan toksik kimyasalların temizlenmesi gibi uygulamalarda kullanılmaktadır (Şekil 2.6) (Al-Hamdi ve ark., 2017; Lim ve ark., 2018).

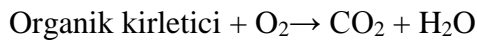


Şekil 2.6. Fotokataliz yönteminden yararlanılan bazı uygulama alanları (Dursun, 2021).

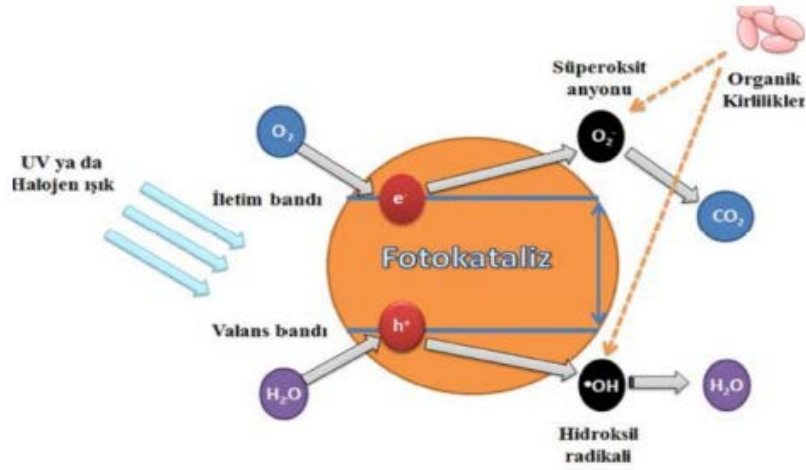
Katalizör malzeme eşik enerjisine sahip veya daha yüksek dalga boylu ışın ile uyarıldığı zaman malzemenin yüzeyinde e^- ve h^+ çifti oluşur (Qu ve Duan, 2013). Sonraki süreçte koparılan elektronlar (e^-) katalizör malzemenin enerjisi yüksek olan CB'de, boşluklar (h^+) ise daha düşük enerjili VB'de yer alır. Oksitleyici özelliği olan h^+ 'lar katalizör malzemenin yüzeyine doğru hareket eder ve ortamda bulunan su molekülleriyle yükseltgenme tepkimesine girer. Bunun sonucunda da aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) oluşmaya başlar. İndirgeyici olarak davranan e^- 'lar da oksijen molekülleri ile tepkime vererek süper oksit radikallerini oluştururlar.



Tepkime sonucu oluşan hidroksil ve süper oksit radikalleri ortamdaki yabancı unsurları oksitleyerek zararsız ürünlere dönüştürürler (CO_2 , H_2O , mineral asitleri...) (Chakrabarti ve Dutta, 2004).



Şekil 2.7'de yarı bir iletken malzemenin yüzeyinde ortaya çıkan PC sürecinin şematik olarak çizimi gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Yarı iletken malzemenin yüzeyindeki PC reaksiyon sürecinin şematik olarak gösterimi

TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, SnO₂, ZrO₂ ve SrO₂ gibi yarı iletken metal-oksitler, toksik olmamaları, nispeten yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmaları yanında düşük maliyetli olması nedeniyle fotokataliz çalışmalarında (UV ve görünür ışık altında organik kirlenmelerin giderilmesi gibi) yaygın olarak kullanılmaktadır (Matsui ve ark., 2012; Thamima ve Karuppuchamy, 2015; Prakash ve ark., 2016; Kumar ve ark., 2019;). Özellikle titanyum dioksit (TiO₂), çinko oksit (ZnO) ve kalay dioksit (SnO₂) en çok üzerinde çalışılan yarı iletken fotokatalizörlerdir. Bu yarı iletken metal-oksitler, yüksek fotokatalitik aktiviteleri olması nedeniyle; yüksek verimliliği, yüksek kimyasal kararlılığı, düşük toksisite özelliği, düşük maliyeti nedeniyle tercih edilmektedir.

Fotokatalitik etkileşimlerde iletkenlik bandında elektronların kalma zamanı, sadece indirgenme sürecini değil, değerlik bandındaki boşluğun yükseltgenmesini de etkiler.

2.9. Fotokatalitik aktiviteye etki eden temel faktörler

Yüksek basınç veya yüksek sıcaklık gerektiren endüstriyel yöntemlerin aksine, fotokataliz yöntemi gündelik koşullarda kolaylıkla uygulanabilen bir metottur (Fresno ve ark., 2014). Bir fotokatalizör; büyük fotoaktiviteye sahip olmalı, kolay sentezlenebilmeli, kolay üretilebilmeli, nano boyutta kristal yapıya sahip olmalı, dış kimyasal maddelerden etkilenmemeli, geniş yüzey alanına sahip olmalı ve maliyeti düşük olmalıdır. Bunların yanında fotokatalizör ortam sıcaklığı, çözelti içindeki boya derişimi,

ortamdaki anyon, katyonlar ve pH gibi aşağıda belirtilen çok sayıdaki faktörden etkilenmektedir (Konstantinou ve Albanis, 2004).

1. Katalizörün cinsi, konsantrasyon

Hazırlanan fotokatalitiklerde, yarı iletkenin yüzeyine düşen ışının soğurulma oranını artırmak için katalizör miktarı önemli olmaktadır. Katalizör miktarı, ortam kirliliği ile de ilgili olmaktadır. Fotokatalitik parçalama reaksiyonu, katalizör ve kirlilik moleküllerinin beraber bulunduğu bir çözeltide gerçekleşiyorsa, katalizör miktarı fotokatalitik aktiviteye bağlı olmaktadır.

2. pH etkisi

Ortam pH'ı, reaksiyonun verimini etkileyen temel parametrelerdendir. Bunun yanında fotokatalizörün yüzey yükü, bozunma hızı ve agregat oluşumunda da pH etkin olmaktadır. Düşük pH ortamında, boya molekülleri yarı iletkenin uzaklaşmakta ve degradasyon oranı azalmaktadır. pH arttıkça boya ve yarı iletken arasındaki itme azaldığından fotokatalitikin degradasyonu artmaktadır.

3. Organik kirleticilerin konsantrasyona etkisi

Yarı iletken çözeltelerde, ortamın kirlilik oranı sürece doğrudan etkilemektedir. Var olan kirliliğin (boya gibi) parçalanma hızı, OH radikalleri ile orantılı olmaktadır. Bu kirlilik parçalanma hızını artırırken, derişimin belirli bir değerinden sonra parçalanma hızında azalmaya sebep olmaktadır (Kabra ve ark., 2004). Böylece ortamda bulunan kirlilik kolayca parçalanmaktadır. Karışımın içindeki kirliliğe sebep olan moleküllerin oranı arttıkça, katalitik aktiviteyi oluşturan ultraviyole ışınları bu moleküller tarafından soğurulmaktadır. Yüzeyde kirlilikten dolayı oluşan moleküllerinin parçalanmasına sebep olan OH⁺ ve O²⁻ radikallerinin oluşumu engellendiğinden, tepkimenin hızında yavaşlama görülecektir.

4. Sıcaklık etkisi

Sıcaklık, kimyasal reaksiyonlarda reaksiyonun tepkime hızını etkiler. Yapılan çalışmalarda, sıcaklık artışlarıyla bant ve lokal örgü bozukluklarının azaldığı gösterilmiştir (Ashar ve ark., 2016).

5. UV ışın şiddet etkisi

Yarı iletkenlerde fotokatalitik reaksiyonun başlayabilmesi için yasak bant aralığı enerjisine eşit veya daha büyük enerjili ışınla uyarılmalıdır. UV ışın şiddeti orta şiddette olduğunda hız, ışık yoğunluğunun karesi ile orantılı olarak artmaktadır. Işın kaynağı olarak ultraviyole (UV) ışın yerine, güneş ışınları kullanıldığında, bir süre parçalanma hızı başlangıçta artmakta bir süre sonra sabit kalmaktadır.

6. Metal iyonların etkisi

UV ışın ile değerlik bandından (DB) iletkenlik bandına (İB) doğru uyarılan elektronlar katalizör yüzeyine doğru hareket ederler. Bunun sonucunda, e^- İB ile h^+ DB'nın bir araya gelmesi engellenerek bir katalitik aktivitenin gerçekleşmesine neden olurlar. Bu durum yüzeye ilave edilen metal iyonları (metal tuzları) aracılığıyla değiştirilebilmektedir (Stathatos ve ark., 2000). İlave edilen metalin derişimi fotokatalitik aktiviteyi de etkilemektedir.

7. Su moleküllerinin etkisi

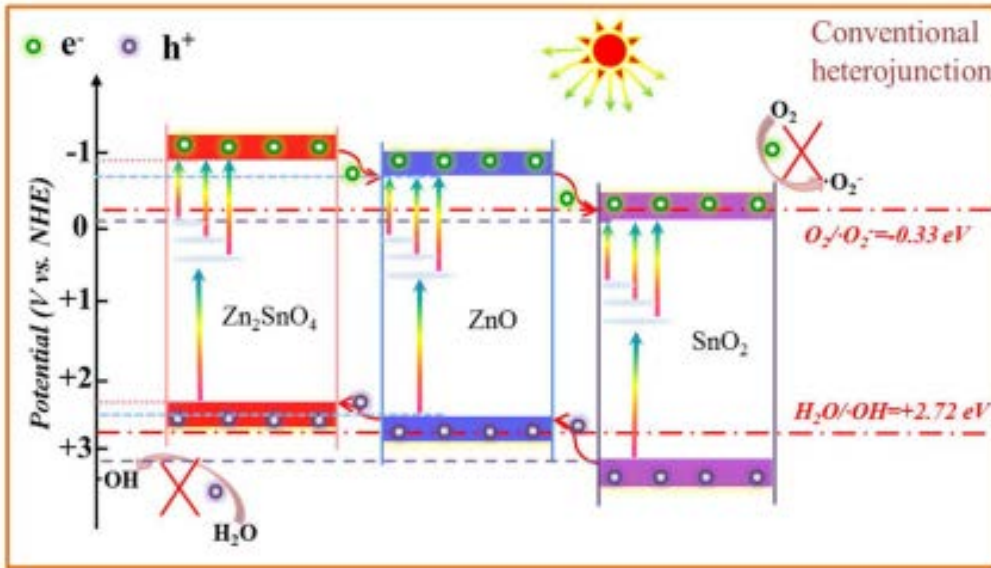
Yarı iletkenin fotokatalitik etkisine su molekülleri doğrudan etki etmektedir. Ortamdaki H_2O 'nun, UV ışınlarıyla etkileşmesi sonrasında, oksijen atomlarının yüzeyden ayrılması ile yarı iletkende boşluklar oluşturarak yüzeyden ayrılır. Bu tür reaksiyonlarda, yarı iletkenin ince film şeklinde kullanılmasında, yarı iletken yüzeyleri hidrofilik özellik kazanır.

8. Rekombinasyon hızı

Uyarılan ve elektron-boşluk çiftlerini oluşturan fotokatalizörler uygun alıcıların olmaması durumunda yeniden birleşme olaya rekombinasyon denilmektedir. Rekombinasyon hızı fotokatalizörün aktivitesi için belirleyici parametrelerden birisidir. Rekombinasyon hızı yüksek olan fotokatalizörler verimi düşük fotokatalizörlerdir; bu fotokatalizörler yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesine olanak sağlayacak sürede uyarılmış olarak kalamazlar. Rekombinasyon hızı birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında değişebilmektedir.

ZTO, SnO₂, ZnO nanoyapılarının boyut ve morfolojisinin değiştirilmesi ile fotokatalitik aktivite arttırılabile de, ZTO'dan farklı bant yapılarına sahip ikili (ZTO:ZnO, ZTO:SnO₂) ya da üçlü (ZTO:SnO₂:ZnO) nanokompozit yapılar fotokatalitik aktivitenin artması için etkili bir stratejidir. Önceki çalışmalarda ZTO ile TiO₂, ZnO, SnO₂, Fe₂O₃ ve WO₃ gibi yarı iletken metal oksit malzemeler ile sentezlenen ikili-üçlü nanokompozit yapıların fotokatalitik aktivitelerinin, elektriksel ve fotovoltaj tepkilerinin iyileştiği gözlemlenmiştir (Liu ve ark., 2011). Bu tür kompozitlerde e⁻ - h⁺ çiftleri verimli bir şekilde ayrılır. Şekil 2.8'de ZTO:SnO₂:ZnO nanokompozit yapıların fotokatalitik mekanizmaları gösterilmiştir.

ZTO:SnO₂:ZnO nanokompozit yapıların saf hallerine göre daha geniş bant aralığına sahip olması, rekombinasyon hızlarının düşük olması, yüksek çevrim sayılarında bile kararlı halini koruması ve bunlara bağlı olarak fotokatalitik aktivitelerinin verimli olması gibi özelliklerinden dolayı üçlü nanokompozit yapılar hakkında yapılan çalışmaların önümüzdeki yıllarda hızla artması beklenmektedir.



Şekil 2.8. Üçlü SnO₂-ZnO-ZTO kompozit yapıların fotokatalitik mekanizmalarını gösteren şematik görsel (Danwittayakul ve ark., 2013; Li ve ark., 2018; Dong ve ark., 2020; Keles ve ark., 2020).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, ZnO-ZTO-SnO₂ nano fiberlerin elektro eğirme yöntemi kullanılarak sentezlenmesi ve RhB organik boyar maddesine karşı foto katalitik aktivitesinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

3.1. ZnO-ZTO-SnO₂ Nano Fiberlerin Elektro Eğirme Yöntemi ile Sentezi

Tez çalışmasının ilk bölümünde ZnO-SnO₂-ZTO nano fiberler elektro eğirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Elektro eğirme yöntemi sentez esnasında karmaşık deney düzeneklerine ihtiyaç duyulmaması ve sentez amacıyla kullanılacak diğer metotlara kıyasla reaksiyon veriminin yüksek olmasından dolayı önem kazanmaktadır. Yüksek verim elektro spin yönteminin ekonomik olarak avantajlı olmasını sağlamaktadır. Yapılan çalışmalarda suda çözünebilen bir polimer olan polivinil alkol (PVA) fiberlerin üzerlerinde nano çekirdeklerin oluşumu ve bu oluşum sonrasında fiberlerin çekirdeklerin yüzeyinde büyümesi sağlanmıştır. PVA'nın nano fiber yapısından uzaklaştırılması ise hava ortamında yapılan ısı işlemiyle sağlanmıştır. Sentezlenen nano fiberlerin optimum optik özelliklere sahip olması amacıyla elektro spin sisteminin voltajı, püskürtme mesafesi, başlangıç çözeltilerinin konsantrasyon oranları, polimer maddeleri uzaklaştırmak için uygulanacak ısı işlem süresi ve sıcaklığı, kullanılacak başlangıç malzemeleri ve bu başlangıç malzemelerinin konsantrasyonları gibi çeşitli deney parametrelerin fiber özelliklerine etkileri araştırılmıştır.

ZnO-SnO₂-ZTO nano fiberlerin elektro eğirme yöntemi ile sentezi sırayla;

- çözelti hazırlığı,
- çözeltinin elektro eğirme düzeneğine yerleştirilmesi ve püskürtme işleminin gerçekleştirilmesi,
- ZnO-SnO₂-ZTO kristal fazlarının oluşumu için ısı işlem uygulanması basamaklarından oluşmaktadır.

3.1.1. Çözelti hazırlığı

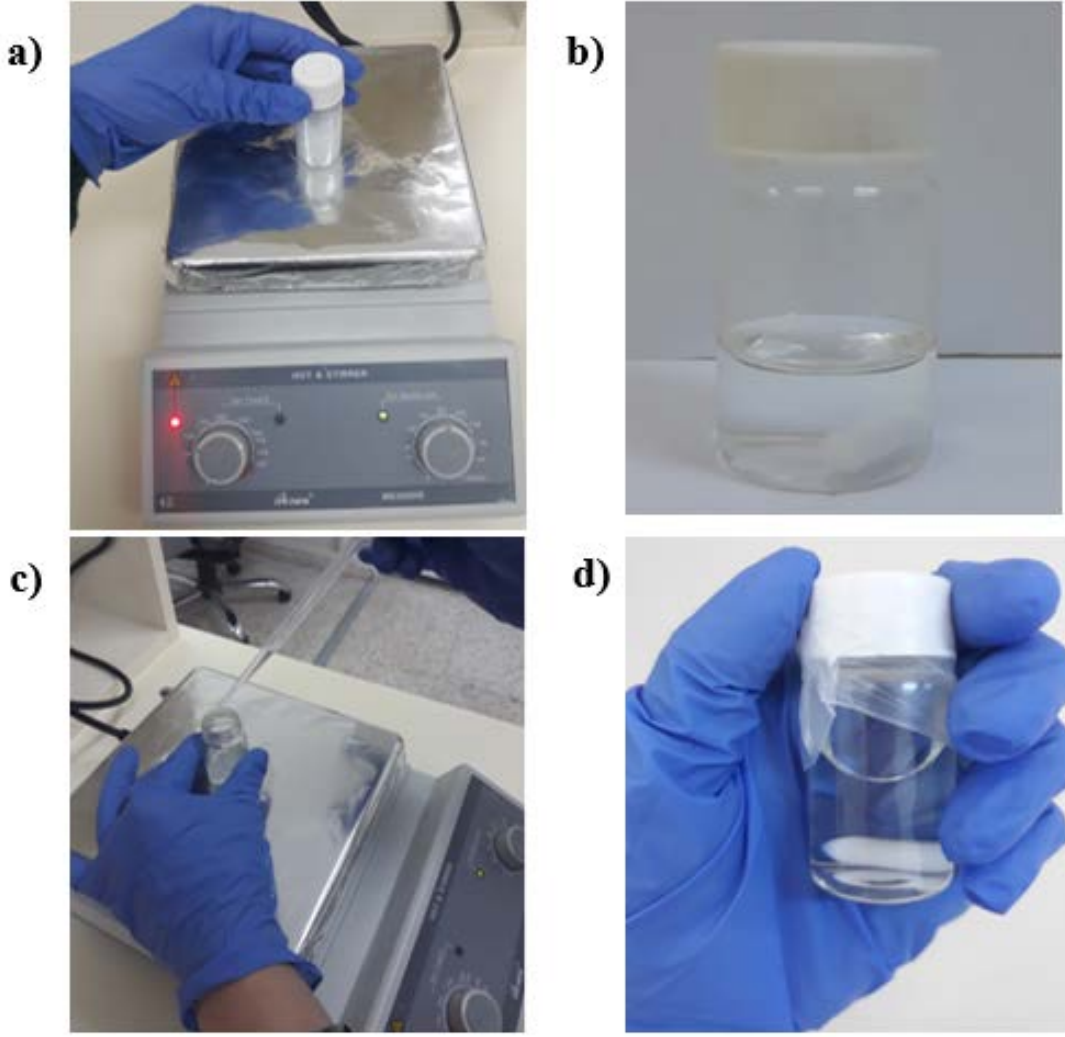
ZnO-SnO₂-ZTO nano fiberlerin elektro eğirme yöntem ile sentezi sırasında kullanılan kimyasalların listesi Çizelge 3.1'de verilmiştir. İlk olarak tez çalışması

kapsamında kullanılacak laboratuvar cam malzemeleri su banyosunda seyreltik asit-baz çözeltileri ile temizlenmişlerdir. Bu amaç kapsamında cam malzemeler siyasi ile %1'lik NaOH çözeltisi-saf su- %1'lik HCl çözeltisi- saf su doldurularak 5 dakika su banyosunda bekletilmişlerdir. Son olarak yüzeylerine etanol püskürtülerek hava ortamında kurumaya bırakılmışlardır.

Çizelge 3.1. Elektrosin yönteminde çözelti hazırlığı sırasında kullanılan başlangıç malzemeleri, saflık dereceleri ve kaynakları.

Malzeme	Kimyasal Formül	Saflık	Kaynak
Çinko asetat dehidrat	$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$	%99.5, toz	Fluka
Kalay (IV) klorit pentahidrat	$Cl_4Sn \cdot 5H_2O$	%98.0, toz	Aldrich
Polyvinil alkol	$(C_2H_4O)_n$	MW ~55000, toz	Aldrich
Ethonol	C_2H_6O	%99, çözelti	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	\geq % 97,0	Merck
Hidroklorik asit	HCl	\geq % 97,0	Merck

ZnO-ZTO-SnO₂ nano fiberlerin sentezlenmesi amacıyla başlangıçta Suda çözünebilir bir polimer olan polivinil alkol (PVA)'den 1.54 g 10 ml saf su içinde 70 derecede 600 devir/dk'da 4 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla çözülmüştür. Bu sürenin sonunda jel formunda beyaz bir solüsyon elde edilmiştir (Şekil 3.1a). Ardından çinko asetat dehidratın ve kalay (IV) klorit pentahidrat tuzlarının mol oranları Zn:Sn=2:1 olacak şekilde gereken kimyasal tuz miktarları hesaplanmış ve gerekli çinko ve kalay tuz miktarları ayrı bir vialde 8 ml deiyonize su içerisinde, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 600 rpm ile 1 saat karıştırılarak homojen bir solüsyon elde edilmiştir. Toplamda 2 saatlik bir karıştırma işleminin sonunda homojen, renksiz bir çözelti elde edilmiştir (Şekil 3.1b). Çinko asetat ve Kalay (IV) klorit pentahidrat tuzlarının çözüldürülmesi ile elde edilen bu sulu çözelti, yukarıda bahsedildiği gibi hazırlanan PVA çözeltisine güçlü ve sürekli karıştırma altında ilave edilmiştir (Şekil 3.1c). Buradan elde edilen ana solüsyonun homojenliğini sağlamak amacıyla 2 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırma işlemine devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda homojen ve şeffaf renkli ana solüsyon elde edilmiştir (Şekil 3.1d).

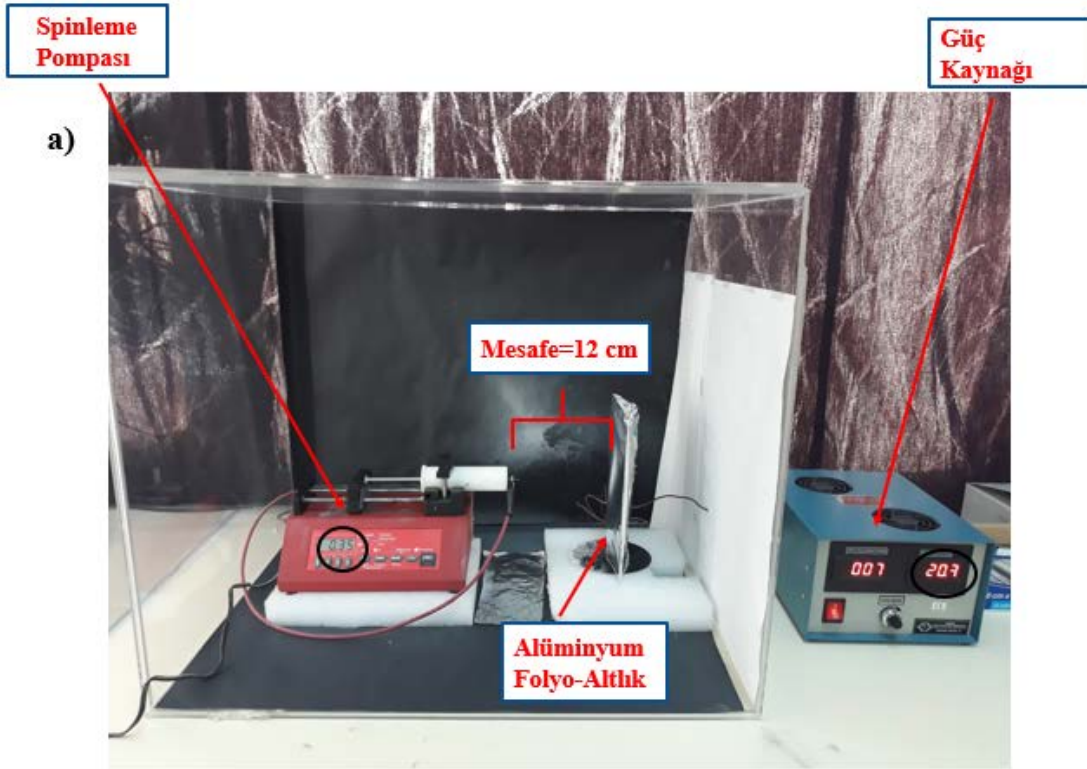


Şekil 3.1: a) PVA polimerik yapının sulu çözeltisi, b) çinko asetat ve Kalay (IV) klorit pentahidrat tuzlarının çözündürülmesi ile elde edilen homojen çözelti, c) çinko ve Kalay (IV) klorit pentahidrat sulu çözeltisinin PVA sulu çözeltisine ilave edilmesi, d) PVA- çinko asetat ve Kalay (IV) klorit pentahidrat tuzlarından oluşan ana çözelti.

3.1.2. Çözeltinin elektro eğirme düzeneğine yerleştirilmesi ve ve püskürtme işleminin gerçekleştirilmesi

Şekil 3.2’de verilen elektrospin ünitesinde fiber üretimi amacıyla polimerik malzeme ve gerekli tuzları içeren solüsyon ile doldurulmuş şırınganın yerleştirildiği beyaz teflon yuva solüsyonun ayarlanan hızlarda püskürmesini sağlayan bir pompa sistemine bağlanmıştır. Solüsyonun püskürtülmesi işlemi esnasında fiberlerin birikmesi amacıyla şırınga ucunun tam karşısına altlık olarak kullanılan alüminyum folyo plakası yerleştirilmiştir. Püskürtme aşamasında şırınga ucu ile alüminyum folyo arasındaki mesafenin değiştirilmesi sayesinde sentezlenecek fiberlerin boyut ve çaplarının kontrol edilebilmesi

mümkündür. Ek olarak elektroğirme ünitesinde şırınga ucu ile alüminyum altlık arasında potansiyel farkı oluşturacak güç kaynağı da mevcuttur. Elektroğirme ünitesinde istenilen özelliklerde nanofiberlerin sentezi amacıyla farklı solüsyon püskürtme hızı, voltaj ve mesafe değerleri denemeleri yapılarak optimum sentez parametrelerinde fiber üretim deneyleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2: Nanofiberlerin üretilmesinde kullanılan elektroğirme ünitesi.

Fiberlerin üretiminde kullanılacak polimerik çözelti otomatik şırınga pompasında iğne ucu iç çapı 0.8 mm olan tek kullanımlık steril şırınga içerisine eklenerek püskürtme hızı saatte 0.5 mL olacak şekilde ayarlanıp üniteye püskürtme işlemine başlanmıştır. Yapılan ilk denemelerde polimerik solüsyonun viskozitesinin düşük olması sebebiyle bu hız çok fazla gelmiş olup solüsyon şırınganın ucunda birikerek fiberlerin üzerinde toplanması için hazırlanan alüminyum folyoya tamamıyla ulaşamayıp bir kısmının yere damlayarak kayıp olduğu gözlemlenmiştir. Daha sonra püskürme hızı saatte 0.2, 0.3 ve 0.4 mL olarak ayarlanıp sistem çalıştırılmış olup şırınga ucunda solüsyonun birikerek en az kaybın yaşanması sebebiyle püskürme hızı 0.4 olarak uygun bulunmuştur.

Uygun püskürme hızının belirlenmesinin ardından diğer önemli parametreler olan voltaj ve mesafe değerlerinin belirlenmesi amacıyla birçok deneme yapılmıştır. İlk olarak

şırınga ucu ile alüminyum folyo arasındaki mesafe 18 cm olarak ayarlanıp saatte 0.4 mL ile püskürtme işlemine başlanmıştır. Şırınga ucundan çıkan tüy şeklindeki (Taylor konisi) solüsyonun bu uzun mesafeyi katedip folyoya ulaşması tamamen başarılı bir şekilde gerçekleşmemiştir. Ve püskürme işlemi sırasında solüsyonun bir kısmının karşıya ulaşamayıp ünitenin içerisindeki yüzeylere doğru ağ yaptığı gözlemlenmiştir. Bu sebepten dolayı mesafe 15 cm'ye düşürülüp yine saatte 0.4 mL olacak şekilde püskürtme işlemine başlanmıştır. Bu kez neredeyse tüm solüsyonun alüminyum folyoya direk ulaştığı ve ünite içerisinde herhangi bir yere ağ yapmadığı gözlemlenmiştir. Ardından şırınga ucu ile alüminyum altlık arasında bir potansiyel fark oluşturarak spinleme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleşmesi için gerekli olan voltaj değerinin belirlenmesi amacıyla denemeler yapılmıştır. İlk olarak 15 kilovoltluk bir voltaj ile sistem çalıştırılmıştır. Fakat bu değer yetersiz gelmiş olup şırınga ucunda fiber oluşum başlangıcı olan Taylor konisinin oluşumu gözlemlenmemiştir. Daha sonra bu değer 20 kilovoltta artırılmış olup sistem tekrar çalıştırılmıştır. Bu değerde sisteme yeteri kadar enerji sağlandığı için fiber oluşumu gözlemlenmeye başlanmıştır. Tüm bu deneyler sonucunda fiber oluşumu için spinleme hızı saatte 0.4 mL, şırınga ucu ile alüminyum folyo arasındaki mesafe 10 cm ve sisteme gerekli olan enerjiyi sağlamak için voltaj değeri de 20 kilovolt olarak belirlenmiştir.

Püskürtme işlemi sonucunda folyo üzerinde biriken solüsyonun görüntüsü Şekil 3.3(a)'de verilmektedir. Püskürtme işlemi bittikten sonra polimer (PVA) yapısının ve organik kirliliklerin uzaklaştırılıp oluşacak fiber yapısının kristallliğini arttırmak amacıyla fiberler 400 °C'de 4 saat ısıtılma maruz bırakılmıştır. Bu ısıtılma işlemi sonucunda elde edilen ZTO fiberlerin görüntüsü Şekil 3.3'de verilmektedir.



Şekil 3.3: a) Püskürme işlemi sonunda alüminyum folyo plakası üzerinde biriken fiberlerin ısı işlem öncesi görüntüsü, b) ısı işlem sonrası görüntüsü.

3.1.3. ZnO-SnO₂-ZTO kristal fazlarının oluşumu için ısı işlem uygulanması

Polimer yapının ve organik kirliliklerin nano fiberlerden uzaklaştırılması için fiberler ilk olarak hava ortamında ön bir ısıleme maruz bırakılmışlardır. Bunun için fiberler 1 derece/dk ile 400 °C'ye çıkan fırına yerleştirilmişler ve 400 °C sıcaklıkta 4 saatlik tutulmuşlardır. Polimerik fazın ayrılmasından sonra ZnO-ZTO-SnO₂ nano fiberlerin faz dönüşümlerin gerçekleştirilmesi ve fiberlerin kristalliklerinin artırılması amacı ile ikincil bir ısıleme maruz bırakılmışlardır. Foto katalitik açıdan optimum ısı işlem sıcaklığının belirlenmesi için fiberler ile farklı sıcaklıklarda (400, 750, 800 ve 1000 °C) 4 saatlik tutulmuşlardır.

3.2. Karakterizasyon

3.2.1. X-ışını kırınımı (XRD)

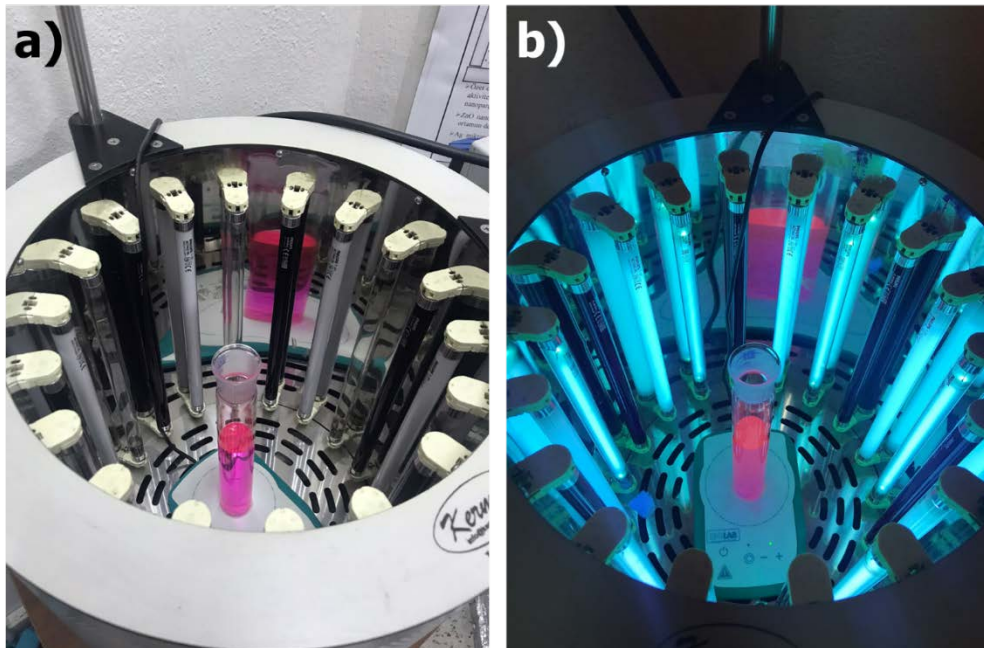
Elektroegirme yöntemi sentezlenen numunelerin faz analizi BRUKER D8 ADVANCE markalı XRD cihazıyla incelenmiştir. Numune analizinden önce nano fiberler agat havanda öğütülmüştür. Analizler sırasında ışın kaynağı olarak Cu-K α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) kullanılmış olup dakikada 2 derece tarama hızıyla $2\theta=10^\circ-80^\circ$ aralığında tarama yapılmıştır.

3.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak tez çalışması kapsamında sentezlenen nano fiberlerin hangi boyutlarda ve morfolojide oluştukları TESCAN MAIA3 XMU markalı SEM ile incelenmiştir. Toz formundaki numunenin analizi sırasında ilk olarak numune Al tutucu ile iletken olan karbon bant üzerine yerleştirilmiş ardından düşük ve yüksek büyütme oranlarında görüntü alımı gerçekleştirilmiştir. Burada elde edilen görüntülerden yaklaşık 100 parçacık seçilerek Image J programı ile ortalama parçacık boyutu hesaplanmıştır. Enerji Dağılımlı X-ray Spektroskopisi (EDS) ile yapıda istenen faz dışında başka bir faz oluşup oluşmadığı incelenmiştir.

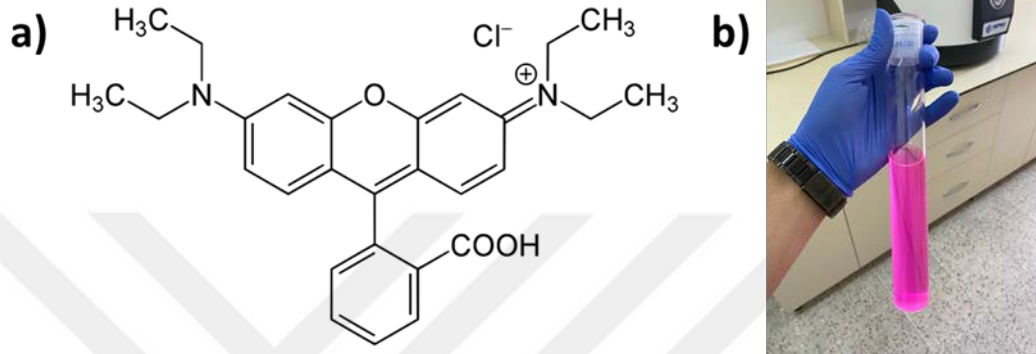
3.2.3. Nano fiberlerin foto katalitik aktivitelerin ölçülmesi

Farklı ısıl işlem sıcaklıklarına tabi tutulmuş fiberlerin foto katalitik aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde UV ışık kaynağı olarak 8 watt gücüne sahip 6 tane Osram UV-C lambası kullanılmıştır. Şekil 3.4.a ve b’de ölçümler sırasında kullanılan UV sisteminin lambalar kapalıyken ve açıldıktan sonraki görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.4. Foto katalitik aktivitelerin belirlenmesinde kullanılan UV ışık sistemi **a)** ışık sistemi kapalıyken ve **b)** ışık sistemi açıldıktan sonraki görüntüsü

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen tüm fotokatalitik ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup kirlilik olarak 5 ppm konsantrasyonunda hazırlanan sulu Rodamin B (RhB) boyar maddesi kullanılmıştır. RhB ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) boyasının kimyasal yapısı ve sulu çözeltisinin görünüşü Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. a) RhB ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) boyar maddesinin kimyasal yapısı ve b) sulu çözelti görünüşü.

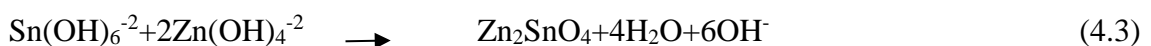
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Farklı boyut ve morfolojilerdeki nano yapıların farklı elektrik, mekanik, kimyasal ve optik özellikler göstermesine bağlı olarak teknolojik uygulamalarda farklı formlarda nano parçacıkların sentezlenmesini gerekmektedir. Tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalarda, nano parçacıkların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sentez metoduna ve reaksiyon şartlarına göre değişiyor olması özelliğine dayanarak nano fiberlerin üretiminde etkili bir metot olan elektro eğirme tekniği kullanılarak ZnO-ZTO-SnO₂ nano fiberler üretilmiştir.

4.1. Yapısal Özellikler

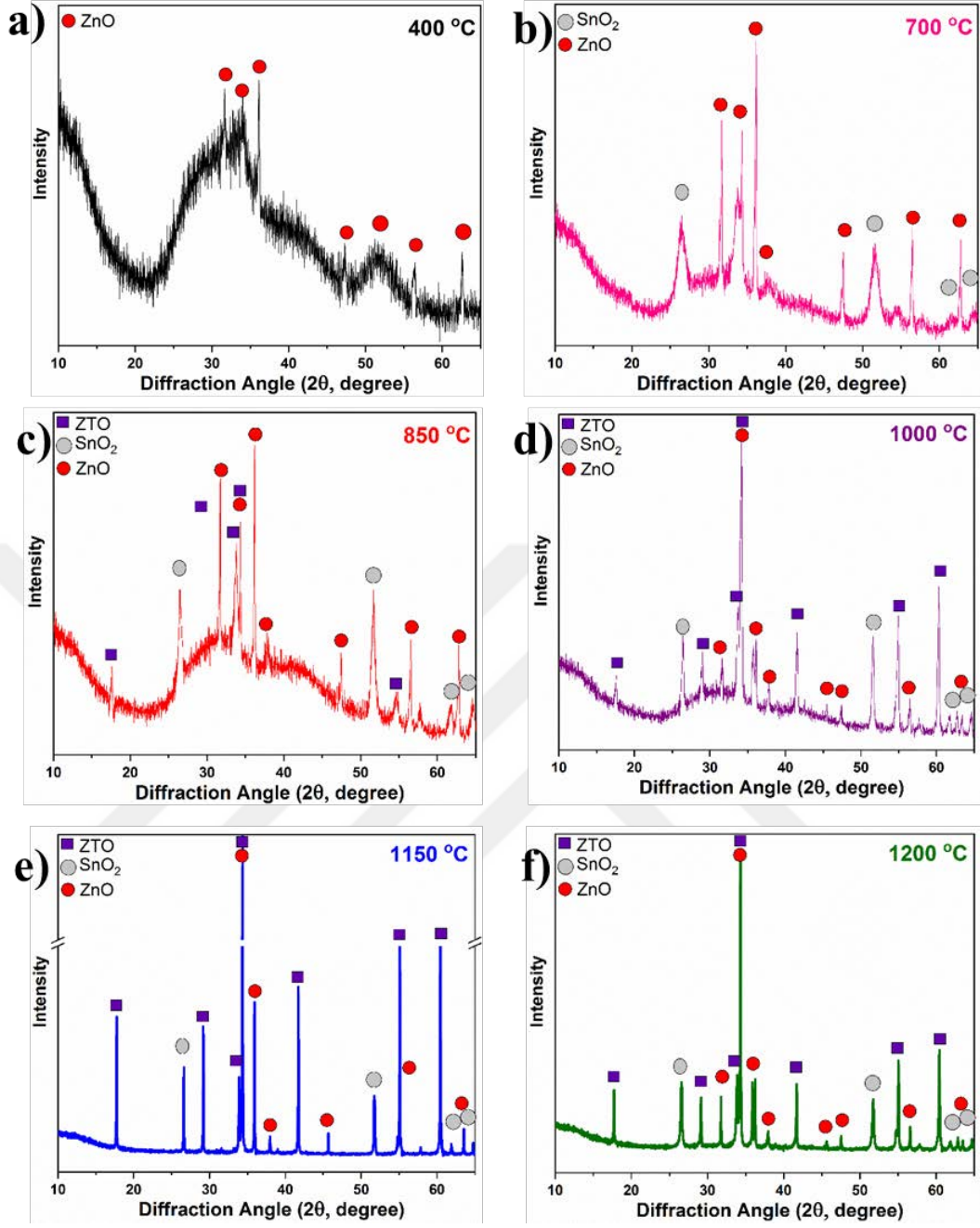
Şekil 4.1.(a-f)'de elektrospin tekniği kullanılarak oda sıcaklıkta (25°C) sentezlenen ve hava ortamında farklı sıcaklıklarda (400 °C, 700 °C, 850 °C, 1000°C, 1150 °C ve 1200 °C) 4 saat ısıtma tabii tutularak elde edilen numunelerin x-ışınları difraktogramları görülmektedir. Şekil 4.1a'da görüldüğü üzere 400 °C ısıtma tabii tutulmuş numuneye ait XRD kırınım deseninde oldukça düşük şiddetli olarak ortaya çıkan piklerin hegzagonal yapıya sahip kristal ZnO'ya (JCPDS kart no: 41-1442) ait kırınım pikleri olduğu görülmektedir. Bu ısıtma işlem sıcaklığında başka bir faza ait kırınım çizgisi bulunmamaktadır. Isıtma işlem sıcaklığının 700 °C olması durumunda elde edilen numunenin XRD deseninde ise ZnO piklerine ek olarak 2θ=26.60°, 33.76°, 51.74°, 61.53° ve 64.62° de tetragonal kristal yapıya sahip SnO₂'ye (JCPDS kart no: 89-0510) ait kırınım pikleri görülmektedir (Şekil 4.1b). 700 °C ısıtma işlem sonrasında ZnO'ya ait kırınım piklerinin pik şiddetlerinde artış olduğu görülmektedir. Artan ısıtma işlem sıcaklığı ile gözlemlenen pik şiddetlerindeki artış fazların kristalliginin artmasından kaynaklanmaktadır. Isıtma işlem sıcaklığının 850 °C'ye çıkarıldığında ise ZnO ve SnO₂'ye ait kırınım piklerinin pik şiddetlerinde artışa ek olarak 2θ=17.59° 33.76° ve 54.83° de kübik yapılu ZTO'ya (Zn₂SnO₄, JCPDS kart no:74-2174) ait pikler görülmektedir (Şekil 4.1c).

ZTO fazının oluşum reaksiyonları Denklem 4.1-4.3'te tanımlanmıştır.



Uygulanan sentez prosedüründe ilk olarak çinko asetat ve kalay klorür tuzları çözünerek DI-su ortamında iyonlarına ayrılmaktadır. İyonlaşmış moleküller Denklem 4.1 ve Denklem 4.2'deki reaksiyonlara göre $\text{Sn}(\text{OH})_6^{-2}$ ve $\text{Zn}(\text{OH})_4^{-2}$ iyonlarını oluşturmaktadır. Elektrospin cihazı ile fiberlerin üretimi sağlanıp, polimerik fazın uzaklaştırılmasından sonra uygulanan ısı işlemi etkisi ile bu iyonların reaksiyona girmesiyle Denklem 4.3'de gösterildiği gibi ZTO fazı oluşmaktadır.

Şekil 4.1'de verilen XRD deseninden görüldüğü üzere uygulanan ısı işlem sıcaklığının numunenin faz yapısına ek olarak kristalitesinde etki edeceği için elektrospinle üretilen numunelere ısı işlem parametrelerinin kontrol edilerek optimum sentez parametrelerinin belirlenmesi hedeflenmektedir. Bu amaç doğrultusunda polimerik fazın uzaklaştırılması sonrasında uygulanan ısı işlem sıcaklığının sentezlenen nano yapıların özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla ısı işlem suresi sabit tutulup işlem sıcaklığı 1000, 1150 ve 1200 °C'ye ayarlanarak deneyler tekrarlanmıştır. Farklı ısı sıcaklıklarına maruz bırakılan numunenin kırınım desenleri incelendiğinde özellikle pik şiddetinde ciddi bir değişikliğin olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıkta ZTO nanoyapıların kırınım pik şiddetinin düşük olduğu görülürken yüksek sıcaklıkta kırınım piklerinin şiddetlerindeki artış ile birlikte sentezlenen ZTO nanopıların daha iyi kristaliteye sahip olduğu söylenebilir. 1000 °C'de ısı işlem uygulandığında ise ZnO, SnO₂ ve ZTO fazlarının üçünde kristalliginin arttığı ve bu fazlar dışında herhangi bir faza ait kırınım piki oluşmadığı görülmektedir (Şekil 4.1.d). Şekil 4.1e ve f'de verilen 1150 ve 1200 °C'de ısıleme tabi tutulan numunelere ait XRD grafiklerinden yola çıkarak ise ZnO-SnO₂-ZTO üçlü kompozit yapının yüksek kristallikte sentezlenebileceği ve artan sıcaklıkla ZTO fazının piklerindeki artışın daha baskın olduğu görülmüştür. XRD sonuçlarına göre yüksek kristallikte üçlü kompozit yapının (ZnO-SnO₂-ZTO) sentezlenmesi için uygun ısı işlem sıcaklığının 1150 ve 1200 °C olduğu anlaşılmaktadır.

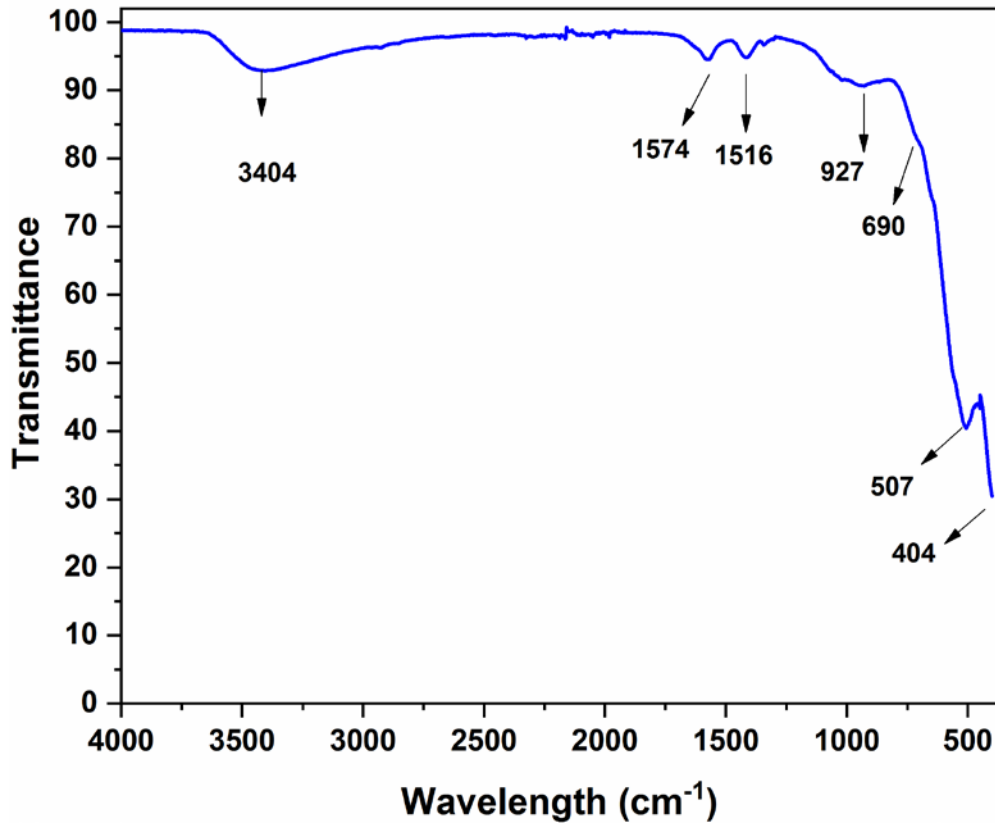


Şekil 4.1. a) 400 °C, b) 700 °C, c) 850 °C, d) 1000 °C, e) 1150 °C ve f) 1200 °C’de 4 saat ısıtma işlemine tabi tutulmuş numunelere ait XRD kırınım desenleri.

1150 °C ısıtma işlemiyle sentezlenen üçlü ZnO-SnO₂-ZTO nanofiberlerin kimyasal bağ tipleri FTIR spektrumu ile incelenmiştir (Şekil 4.2). Literatürde yapılan çalışmalarda çinko esaslı üçlü spinel yapıların (Zn₂SnO₄, ZnAl₂O₄ ve ZnFe₂O₄) FTIR spektrumlarında 375 ile 500 cm⁻¹ arasında ortaya çıkan pikin oktahedral yapıdaki metal-oksijen (Zn-O) bağlarını gösterdiği, 455 ile 575 cm⁻¹ ortaya çıkan pikin ise tetrahedral pozisyondaki metal-oksijen (Sn-O) bağlarını gösterdiği ifade edilmiştir (Zeng ve ark., 2008; Anchieta

ve ark., 2014; Handore ve ark., 2014). Ek olarak FTIR spektromunun ~ 900 ile 1000 cm^{-1} arasında gözlenen pik ise ZTO yapısına ait karakteristik metal-oksijen-metal (Sn-O-Zn) titreşim piki olarak raporlanmıştır (Keles ve ark., 2020).

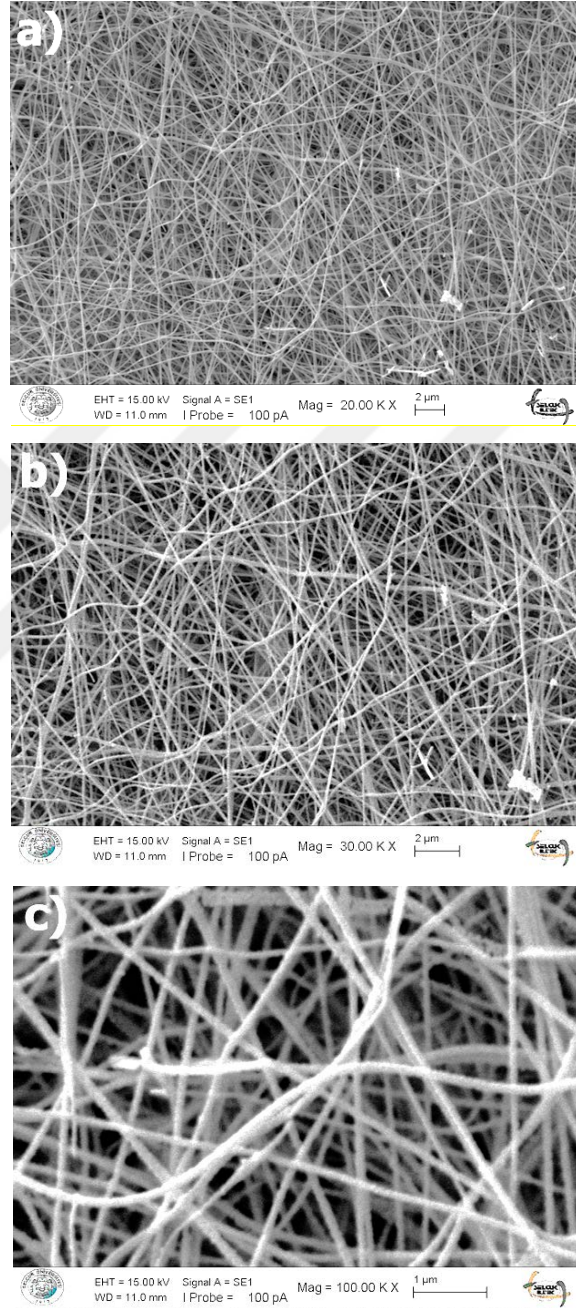
Şekil 4.2’de verilen spektrumda 404 , 507 ve 927 cm^{-1} ’de ortaya çıkan pikler sırasıyla ZTO yapısındaki Zn-O, Sn-O ve Sn-O-Zn bağları ile ilişkilendirilebilir. $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ ’de görülen geniş ve düşük şiddetli pik ise numune üretiminden sonra oluşan nemlenmeden kaynaklı -OH bağı göstermektedir [Rasoulifard vd., 2016]C. Literatürde 690 cm^{-1} ’de gözlemlenen düşük şiddetli pik SnO_2 yapısına ait Sn-O-Sn olarak nitelendirilmektedir (Gu ve ark., 2003). $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de ısıl işleme üretilen numunenin FTIR spektrumunda ortaya çıkan Zn-O, Sn-O-Sn ve Sn-O-Zn bağlarına ait pikler bu sıcaklıkta üçlü ZnO-SnO₂-ZTO kompozit yapının oluştuğunu doğrulamaktadır. Sonuç olarak FTIR spektrumu Şekil 4.1.e’de verilen XRD analiz sonucu ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.2. $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de 4 saatlik ısıl işleme sentezlenen üçlü ZnO-SnO₂-ZTO nanofiberlere ait FTIR spektrumu.

4.2. Morfolojik Özellikler

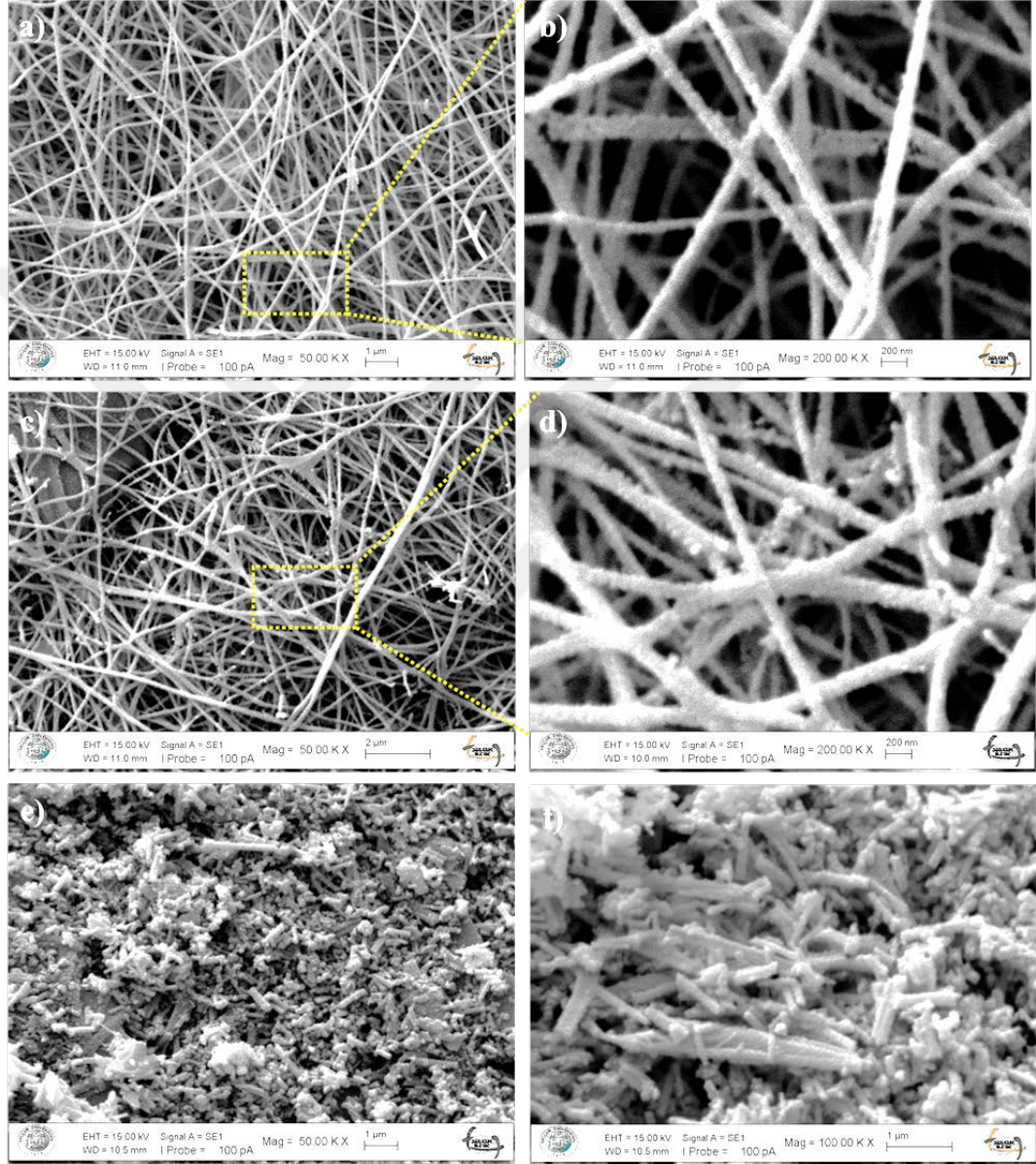
Şekil 4.3 (a-d)'de 700 °C'de 4 saat ısıtılma sonrası sentezlenen fiberlerin çeşitli büyütme oranlarında çekilmiş SEM görüntüleri verilmiştir. Uygulanan ısıtılma sonrası elde edilen fiberlerin fiber çapının yaklaşık olarak 100 nm olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2. 700 °C 4 saat ısıtılma tabii tutulmuş nano fiberlere ait **a)** 20.000, **b)** 30.00 and **c)** 100.000 büyütme oranlarında çekilmiş SEM görüntüleri

1000, 1150 ve 1200 °C 4 saat ısıtılma tabii tutulmuş numunelerin küçük ve büyük büyütme oranlarında çekilmiş SEM görüntüleri Şekil 4.3 (a-f)'de verilmiştir. 1000 ve

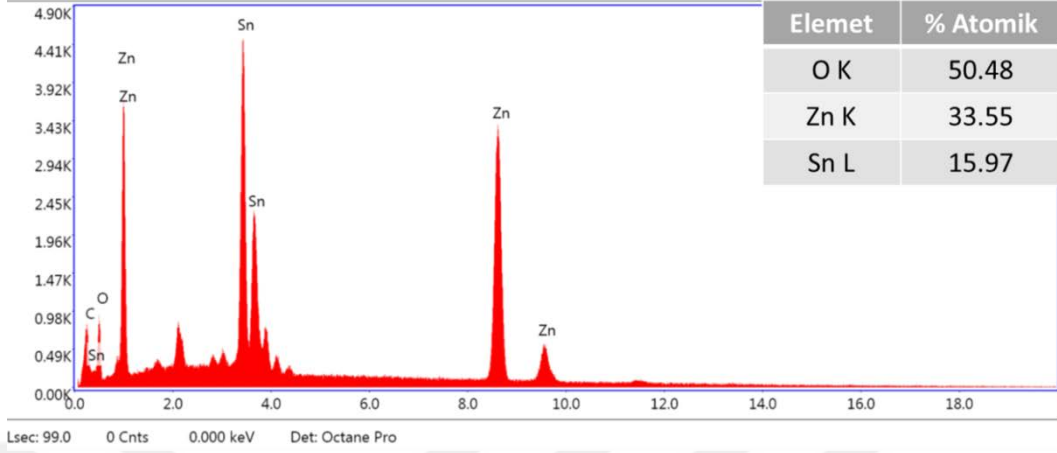
1150 °C’de ısıtılmış fiberlerin morfolojilerinde önemli bir değişiklik olmazken, ısıtılmış sıcaklığının 1200 °C’ye çıkarılması ile nano fiberlerin uzunluklarında bir azalma söz konusudur. Şekil 4.3’e göre artan ısıtılmış sıcaklığı ile fiber morfolojisini koruyan ZnO-SnO₂-ZTO üçlü kompozit nanofiberlerin sentezlenmesi için en uygun ısıtılmış işlem sıcaklığının 1150 °C olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.3. Çeşitli sıcaklıklarda (1000, 1150 ve 1200 °C) 4 saat ısıtılmış numunelerin küçük ve büyük büyütmelerde çekilmiş SEM görüntüleri.

Şekil 4.4’de 1150 °C’de 4 saat ısıtılmış maruz bırakılan üçlü kompozit fiberlere ait EDS analiz sonuçları verilmiştir. EDS grafiğinde Zn, Sn ve O’ye ait pikler mevcuttur. Grafikte isimlendirilmeyen piklerin SEM numune tutucusu olan alüminyum altlık ve

iletkenlik için kullanılan C banttın kaynaklandığı düşünülmektedir. Elementlerin atomik yüzdeleri incelendiğinde O:Zn:Sn oranının 50.48:33.55:15.97 olduğu görülmektedir.

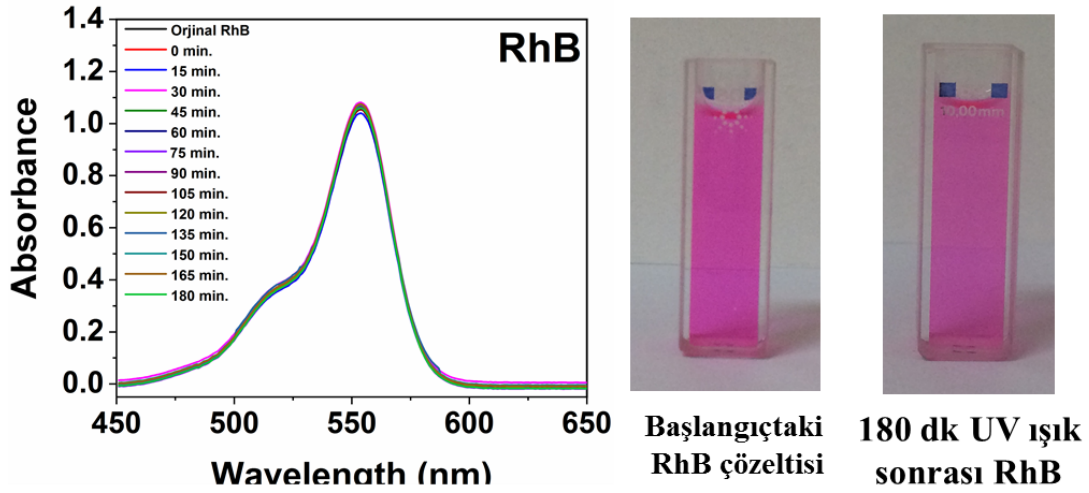


Şekil 4.4. 1150 °C 4 saat ısıtılma tabi tutulan fiberlere ait EDS analiz sonucu.

4.3. Foto Katalitik Özellikler

4.3.1. Isıl işlem sıcaklığının nanofiberlerin foto katalitik özelliklerine etkisi

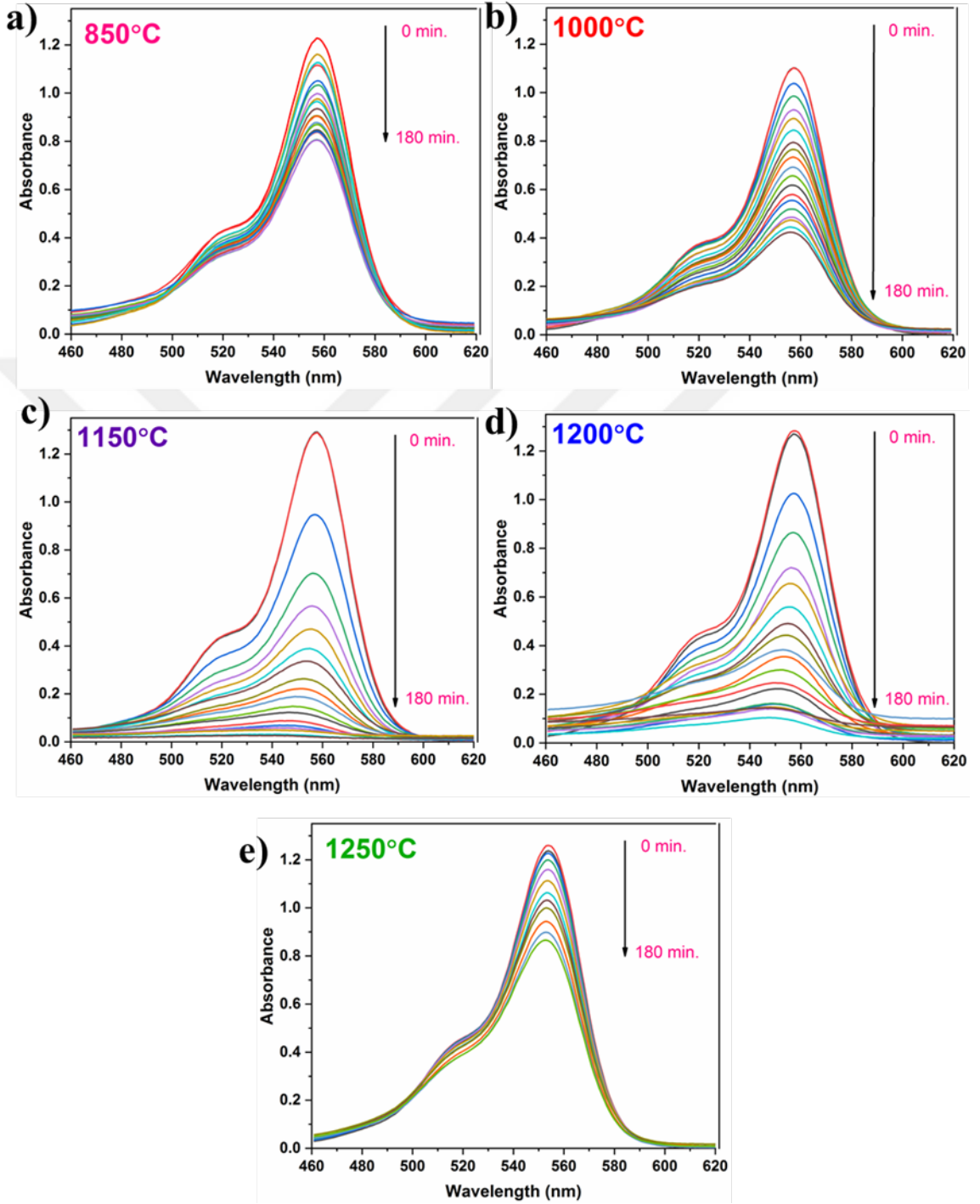
Numunelerin fotokatalitik aktivitelerin belirlenmesi/geliştirilebilmesi amacı ile yapılan çalışmalarda ilk olarak boya çözeltilerinin katalizör yokluğunda UV ışığına karşı kararlılıkları incelenmiştir. UV ışık kaynağı olarak 6 adet Osram 8 watt UV-C lambası kullanılmıştır. Tüm ölçümlerde RhB boyar maddesi 50 mL 5 ppm'lik çözeltiler halinde hazırlanmıştır. RhB boyar maddesinin 180 dakika boyunca UV ışığına maruz bırakılması sonucunda spektrumunda zamanla meydana gelen bozunumun grafiği Şekil 4.5'de verilmiştir. Burada RhB boyar maddesi 554 nm'de güçlü ve karakteristik bir soğurma piki sergilemiştir. 180 dakika sonunda bu soğurma pikinin şiddetinde çok az miktarda düşüş olması ve aynı zamanda deney başlangıcında ve sonunda çekilen boya çözeltilerinin fotoğrafında neredeyse hiçbir renk değişikliğinin olmaması fotokatalizör yokluğunda UV-C ışınması altında RhB'nin oldukça kararlı davrandığını göstermektedir (Keles ve ark., 2020).



Şekil 4.5. 5 ppm'lik RhB boyar maddesinin katalizör yokluğunda, UV-C ışığı altında gerçekleşen fotokatalitik bozunumu esnasında spektrumunda zamanla meydana gelen değişim grafiği ve deney başlangıcındaki ile 180 dk. UV ışık sonrası RhB çözeltilerinin görüntüsü.

Tez çalışmaları kapsamında yapılan çalışmalarda nanoparçacıkların sentezi esnasında uygulanan ısı işlem sıcaklığının fotokatalitik aktiviteye etkisinin belirlenmesi amacı ile ilk olarak 5 ppm'lik 100 ml RhB boya çözeltisine 40 mg katalizör ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler esnasında boya çözeltisinin pH değeri 2.03 olarak belirlenmiştir. 850, 1000, 1150, 1200 ve 1250 °C sıcaklıklarda 1 saat ısıleme tabi tutulmuş numunelerin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Her bir deneyde çözeltilerin adsorpsiyon/desorpsiyon (tutunma/salınma) dengesinin sağlanması amacıyla çözeltiler 1 saat boyunca karanlık ortamda, manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Karıştırma işlemine devam ederken 180 dakika boyunca her 10 dakikada bir UV ışığına maruz bırakılmış çözeltilerden 5 ml'lik numuneler alınarak Cary 5000 UV-Vis-NIR spektrofotometresi ile RhB'nin soğurma spektrumları ölçülmüştür. Şekil 4.6'da 850, 1000, 1150, 1200 ve 1250 °C sıcaklıklarda 1 saat ısıleme tabi tutulmuş nanofiberlerin varlığında RhB'nin UV-C ışık altındaki davranışları görülmektedir Burada her bir aktivite belirleme ölçümünde sentezlenen 40 mg ZTO nanofiber 100 mL'lik RhB sulu çözeltisinin içine atılarak 1 saat karanlıkta manyetik karıştırıcıda adsorpsiyon/desorpsiyon (tutunma/salınma) dengesinin sağlanması için karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti karıştırılmaya devam ederken UV ışığa maruz bırakılarak 10'ar dakikalık aralıklarla RhB'nin soğurma pikleri ölçülmüştür. Şekil 4.6(a-d)'de verilen boya çözeltilerinde RhB'nin soğurma pik şiddetlerinin UV ışığa maruz kalma süresi ile azaldığı açıkça görülmektedir. Bu sonuca göre çalışılan tüm sıcaklıklarda sulu çözelti içerisindeki RhB boya molekülleri UV ışığa maruz kaldıkça zamanla azalmaktadır. Şekil 4.6(a-d)'den

uygulanan ısıtıl işlem sıcaklığının boya konsantrasyonundaki azalma derecesini etkilediğimde anlaşılmaktadır.

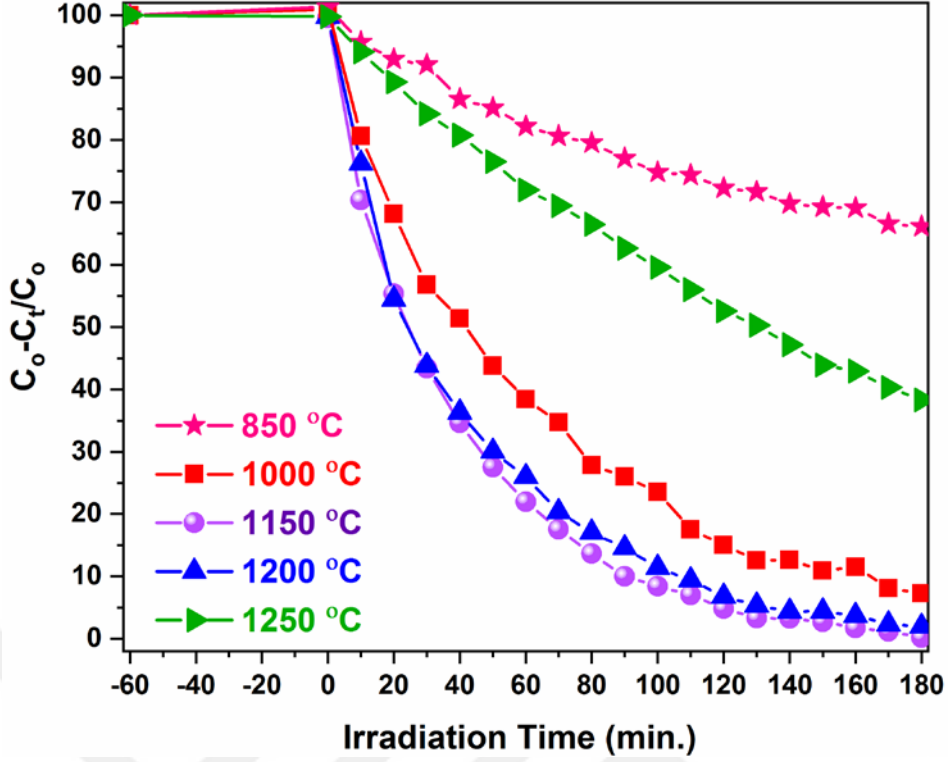


Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda (850, 1000, 1150, 1200 ve 1250 °C) ısıtıl işleme maruz bırakılmış ZTO nanoparçacıkların varlığında RhB boyar maddesinin UV-C ışığı altında fotokatalitik bozunum spektrumları.

Sentez sıcaklığının RhB'ye olan etkisini gözlemleyebilmek için RhB'nin bozunma oranının belirlenmesi amacıyla

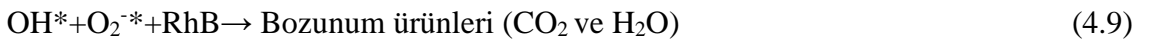
$$\frac{C_0 - C_t}{C_t} \times 100 \quad (4.4)$$

denklemini kullanılmıştır. Burada C_0 ve C_t sırasıyla başlangıç ve herhangi bir t zamanındaki konsantrasyonlardır. Şekil 4.7'de farklı sıcaklıklarda sentezlenen ZTO nanoparçacıklar için UV ışık altındaki fotokatalitik bozunma esnasında normalize RhB konsantrasyon grafikleri verilmiştir. 850 °C'de sentezlenen nanoparçacıkların RhB sulu çözeltisine eklenmesi durumunda 180 dakikalık ışığa sonrasında RhB molekülerinin ~%33,4'unun bozunduğu gözlemlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığının 1000°C'ye çıkarılması ile bozunum miktarında dikkate değer bir artış söz konusudur. 1000 °C'de RhB moleküllerinde ~%88,7'lik bozunum değerine çıkmıştır. Bu sonuç artan ısıl işlem sıcaklığı ile kompozit yapının kristalliğinin artması ile açıklanabilir. Isıl işlem sıcaklığının 1150 °C'ye çıkarılması durumunda ise çalışılan ısıl işlem sıcaklıkları arasında en iyi fotokatalitik aktivite sergileyecek nanoparçacıkların sentezlendiği görülmüştür. 1150°C ısıl işlem sıcaklığında RhB bozunum değeri UV ışık altında 180 dakikalık uyarım sonucunda ~%97,8 değerine çıkmıştır. Foto katalitik aktivitedeki iyileşme 1150°C'de yüksek kristallikte ZnO-SnO₂-ZTO üçlü nanofiber kompozit yapının eldesi ile açıklanabilir. XRD ve SEM sonuçlarına göre 1150 °C ısıl işlem sıcaklığı yüksek kristallikte, fiber morfolojinde ZnO-SnO₂-ZTO üçlü kompozit yapının sentezlenmesi için en uygun ısıl işlem sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığının 1200 ve 1250 °C'ye artırılması durumunda ise fotokatalitik aktivitede azalma gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7. Farklı ısıl işlem sıcaklıklarında (850, 1000, 1150, 1200 ve 1250 °C) sentezlenen nanoparçacıkların ilavesiyle RhB boyar maddesinin 180 dakika boyunca UV-C ışığına maruz bırakılmasıyla gerçekleşen bozunum eğrileri

Genel olarak fotokatalitik reaksiyon sonucunda RhB'nin kataliz etkisi ile ışın altında bozunum reaksiyon mekanizması Denklem 4.5-4.9'de verilmiştir.



Genel mekanizmaya göre Denklem 4.5'de gösterildiği gibi ZTO yapısı bant boşluğundan daha fazla enerjiye sahip olan bir ışın enerjisi ile uyarıldığında valans bandında boşluk (h^+) ve iletim bandında serbest elektron (e^-) oluşmaktadır. Oluşan e^- ve h^+ lar Denklem 4.6'da gösterildiği gibi kristal kafes yapısında tekrar birleşime uğrayarak enerji açığa çıkarabilecekleri gibi, Denklem 4.7-4.8'deki gibi reaksiyona girerek radikalleri de oluşturabilir. Reaksiyonun gerçekleşmesi sonucunda oluşan bu radikaller

Denklem 4.9’da olduğu gibi organik yapıdaki boyar maddeyi oksitleyerek son bozunum ürününe (CO₂ ve H₂O) indirgerler.

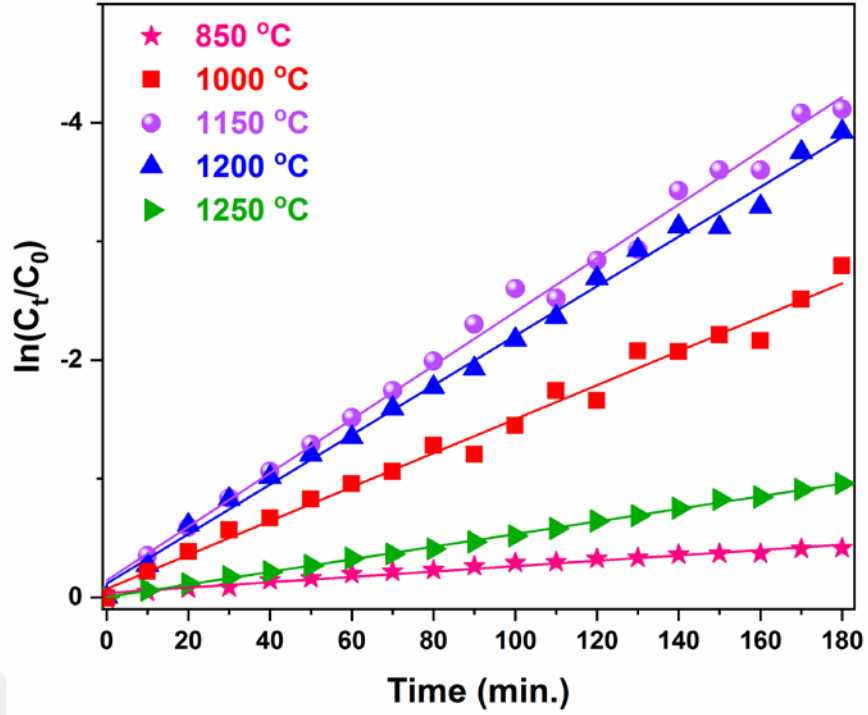
Denklem 4.5’e göre RhB’nin bozunumunun gerçekleşmesi;

- Boya moleküllerinin, H₂O, OH⁻ ve O₂’nin kataliz yüzeyinde etkili bir şekilde emilimine,
- Kataliz yüzeyinde e⁻-h⁺ çiftlerin ve radikallerin üretimine,
- e⁻-h⁺ çiftlerinin tekrar birleşiminin engellenmesine bağlıdır.

Fotokatalitik reaksiyon sonucunda bozunan boyar maddelerin bozunum kinetikleri fotokatalizde oldukça önemli olup reaksiyon oranı sabiti

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt \quad (4.10)$$

ifadesiyle bulunur. Burada k reaksiyon oranı sabitini ve t zamanı temsil etmektedir. Şekil 4.10’da farklı sıcaklıklarda ısıl işleme maruz bırakılan ZTO nanoparçacıkların bulunduğu RhB çözeltilerinin kinetik inceleme sonuçları verilmiştir (pseudo first-order kinetics). Sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon oran sabitleri Şekil 4.8’de normalize edilmiş eğrilerin eğimlerinden belirlenir. Farklı miktarlarda ZTO bulunan RhB çözeltileri için hesaplanan reaksiyon oranı sabitleri sırasıyla k_{850°C}=0.0023, k_{1000°C}=0.00143, k_{1150°C}=0.0226, k_{1200°C}=0.0209 ve k_{1250°C}=0.0053 şeklindedir. Çizelge 4.1’de her bir sıcaklık çalışmasında elde edilen kinetik veriler listelenmiştir. Artan k değeri ZTO nanoparçacıkların fotokatalitik aktivitesindeki artışı göstermekte olup en yüksek bozunum değeri 1150 °C’de ısıl işleme tabi tutulmuş ZTO nanoparçacıkların ilavesi ile elde edilmiştir.

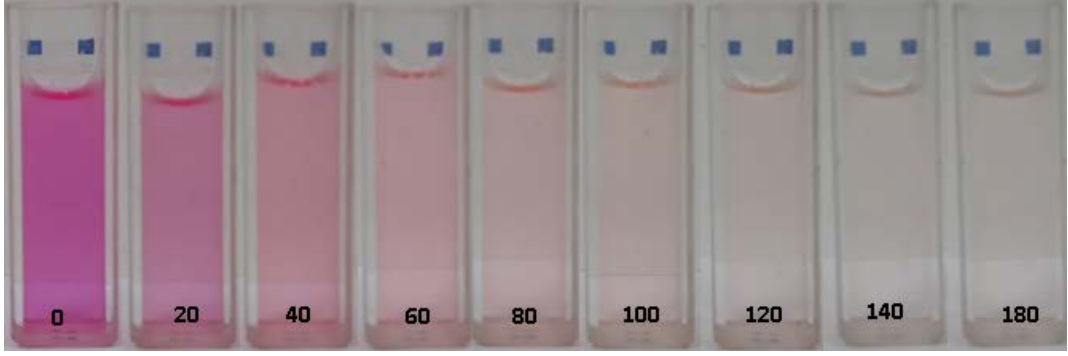


Şekil 4.8. Farklı sıcaklıklarda ısıtılma maruz bırakılan ZTO nanoparçacıkların RhB boya bozunumunda kinetik eğrileri

Çizelge 4.1. Farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabii tutulan fiberlerin RhB boya bozunum kinetik sonuçları.

Isıl işlem sıcaklığı	RhB % bozunum miktarı	R ²	k
850 °C	33.87	0.972	0.0023
1000 °C	92.69	0.987	0.0143
1150 °C	99.79	0.994	0.0226
1200 °C	98.02	0.995	0.0209
1250 °C	61.67	0.999	0.0053

Şekil 4.9’da 1150 °C ısıtılma ile sentezlenen ZTO nanoparçacıkların RhB boya çözeltisine ilavesi ile gerçekleştirilen foto katalitik ölçümler sırasında belirli zaman aralıklarında alınan boya solüsyonlarının UV ışık ile etkileşimi sonucunda meydana gelen renk değişimleri fotoğraflanmıştır. Boya çözeltisindeki renk değişimi dikkate alındığında sentezlenen nanoparçacıkların boya gideriminde aktif olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9. 1150 °C’de ısıl işleme sentezlenmiş ZTO katkılı RhB çözeltisinin UV ışık altında renginde zamanla meydana gelen değişimin fotoğraflanması

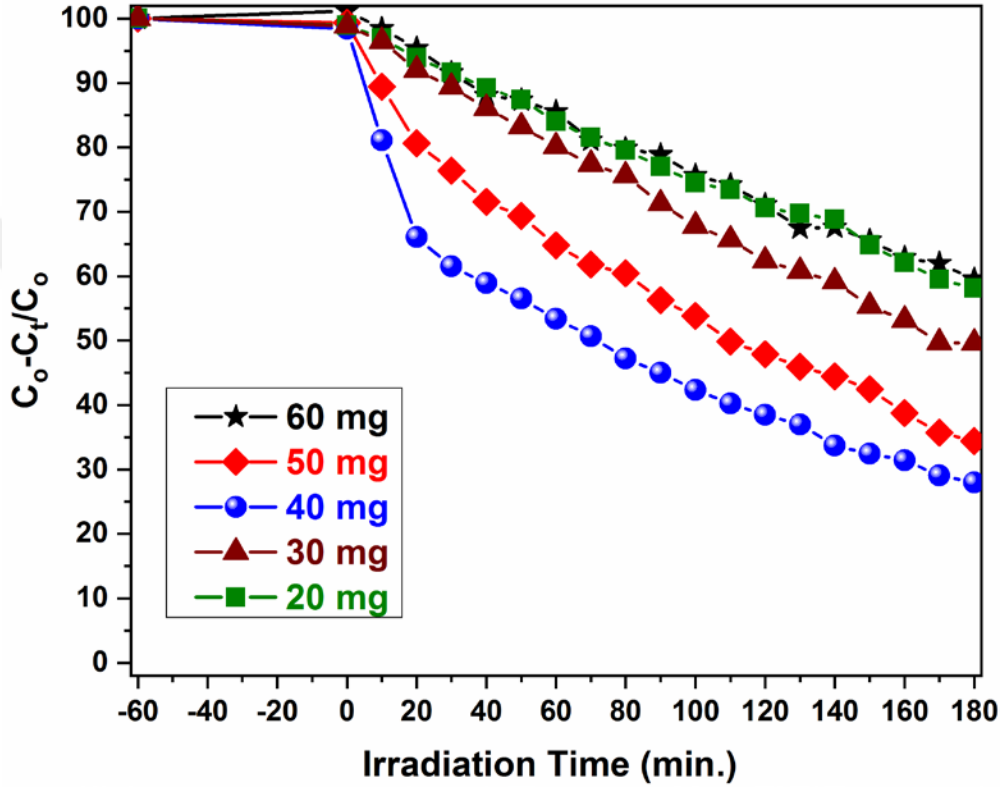
Çalışmanın bu aşamasından sonra gerçekleştirilen deneylerde; boya çözeltisi içerisine eklenen katalizör miktarı ve boya çözeltisinin pH değerinin RhB boya bozunumuna etkileri incelenmiştir.

4.3.2. Boya çözeltisi içerisine eklenen katalizör miktarının nanofiberlerin foto katalitik özelliklerine etkisi

Tez kapsamında sentezlenen nanofiberlerin fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi amacıyla katalizör olarak farklı oranlarda nanoparçacıklar (20, 30, 40, 50 ve 60 mg) 5 ppm’lik RhB sulu çözeltisine eklenmiştir. Her bir deneyde çözeltilerin adsorpsiyon/desorpsiyon (tutunma/salınma) dengesinin sağlanması amacıyla çözeltiler 1 saat boyunca karanlık ortamda, manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Karıştırma işlemine devam ederken 180 dakika boyunca her 10 dakikada bir UV ışığına maruz bırakılmış çözeltilerden 3 ml’lik numuneler alınarak Cary 5000 UV-Vis-NIR spektrofotometresi ile RhB’nin soğurma spektrumları ölçülmüştür. RhB’nin ışığın etkisiyle yüzde olarak ne kadarlık bir konsantrasyonunun bozunduğunu ya da başka bir deyişle bozunma oranının belirlenmesi amacıyla Denklem 4.1’de verilen eşitlik kullanılmıştır.

Şekil 4.10’da farklı katalizör miktarları için, UV ışığı altında gerçekleşen fotokatalitik bozunma sonucunda normalize edilmiş RhB konsantrasyonunun zamana karşı çizilen grafikleri verilmiştir. Burada 1150 °C ısıl işleme tabi tutulmuş farklı miktarlarda katalizör eklenmiş RhB çözeltileri 10’ar dakikalık aralıklarla UV ışığına maruz bırakılmış ve ardından soğurma pikleri ölçülmüştür. Katalizör miktarının 20 mg’dan 40 mg’a artırılmasıyla bozunum miktarı da kademeli olarak artmıştır. En yüksek

bozunum değerine 40 mg katalizör ilavesinde ulaşılmıştır. 180 dakika UV ışığına maruz bırakılan 40 mg katalizör eklenmiş boya çözeltisindeki RhB'nin % 72.0'i bozunmuştur. Katalizör miktarı 50 mg'a ulaştığında ise bozunumda bir miktar azalma olduğu görülmüştür (180 dakikada % 65.57). Katalizör miktarı 60 mg'a çıkarıldığında ise RhB bozunum miktarının oldukça azaldığı yaklaşık olarak 20 mg katalizör ilavesi ile aynı değerlere düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.10. 1150 °C ısıl işleme tabi tutulmuş katalizör nanoparçacıklarının farklı miktarlarda (20, 30, 40, 50 ve 60 mg) ilavesiyle RhB boyar maddesinin 180 dakika boyunca UV-C ışığına maruz bırakılmasıyla gerçekleşen bozunum eğrileri

Çizelge 4.2. 1150 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuş fiberlerin farklı miktarlarda eklenmiş boya çözeltilerinin boya bozunumu kinetik sonuçları.

Kataliz miktarı	RhB % bozunum miktarı	R ²	k
20 mg	41.86	0.994	0.0029
30 mg	50.36	0.996	0.0039
40 mg	99.79	0.994	0.0226
50 mg	65.57	0.992	0.0054
60 mg	40.45	0.996	0.0029

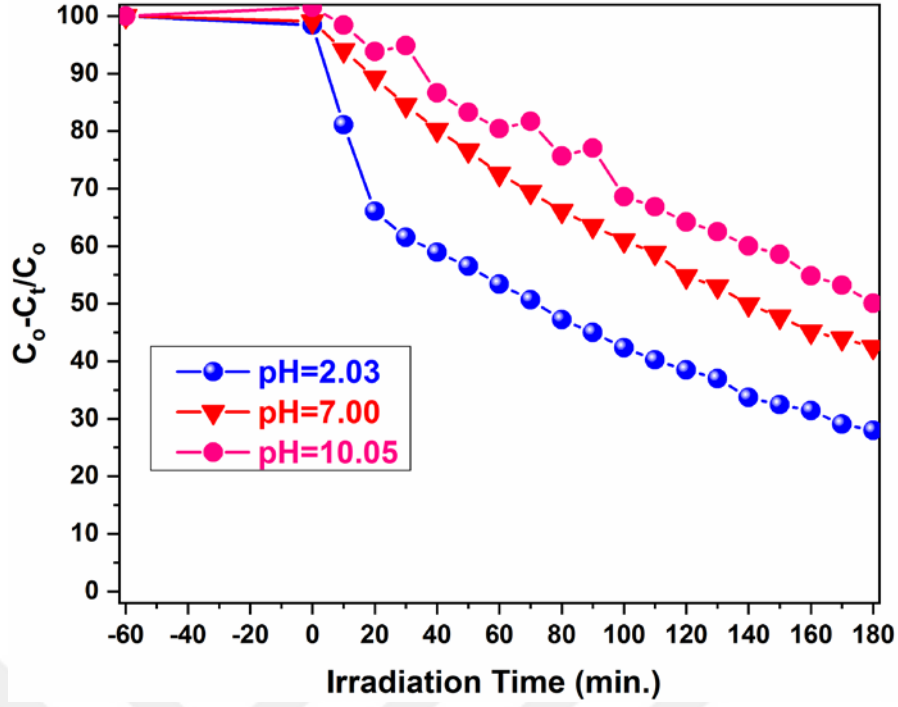
Katalizör yüklemesi belirli bir seviyeden fazla olduğunda, foton sayısı doygunluk değerine doğru eğim gösterir ve katalizör tanecikleri ışın yolunda birbirini engelleyerek

taneciklerin bir kısmının ışıktan yeteri kadar aydınlanmamasına sebep olur (Lou ve ark., 2006). Ayrıca, gelen ışının aşırı miktardaki yüklenme nedeniyle katalizör taneciklerine çarparak geri yansması ve bundan dolayı bozunum miktarının azalması da beklenen bir durumdur (Konstantinou ve Albanis, 2014). Bu etkiler sonucunda katalizör miktarının belirli bir seviyeden fazla olması (50 mg) bozunum oranında azalmaya sebep olmuştur. En yüksek bozunum miktarına 40 mg katalizör ilavesinde ulaşıldığı için bu değer uygun katalizör miktarı olarak belirlenmiş ve bundan sonra UV ışığında gerçekleştirilen tüm fotokatalitik deneylerde bu miktar esas alınmıştır.

4.3.2. Farklı pH değerlerinin nanofiberlerin Foto katalitik özelliklerine etkisi

Fotokatalitik bozunum esnasında boya çözeltisi pH değerinin rolünü araştırmak için optimum madde miktarı olan 40 mg katalizör nanoparçacıklar ile RhB boya çözeltisi soğurma spektrumları asidik (pH=2.03), nötr (pH=7,00) ve bazik (pH=10,05) olmak üzere üç farklı ortamda incelenmiştir. Boya çözeltisinin pH'ını değiştirmek için 1 M'lik NaOH çözeltisinden uygun miktarda alınarak ana çözeltiliye damla damla ilave edilmiş ve istenilen pH değerlerine ulaşılmıştır. Şekil 4.11'de RhB boya çözeltisinde farklı pH değerlerindeki çözelti ortamında meydana gelen bozunumun soğurma spektrumları verilmiştir.

Sentezlenen nanoparçacıklar, farklı pH ortamlarında RhB'de gerçekleşen bozunum oranları Şekil 4.11'de verilmiştir. Bozunum grafiklerine göre en yüksek bozunum asidik ortamda (pH=2.03) gerçekleşmiştir. Asidik ortamda RhB'nin bozunumunun yüksek olmasının nedeni, RhB'nin katalizör nanoparçacıkların yüzeylerine tutunmasından kaynaklanmaktadır. pH 2.03 iken, katalizör nanoparçacıkların yüzeyleri negatif olarak yüklenmektedir. Bu negatif yüzeyler katyonik bir boya olan RhB katyonlarını elektrostatik olarak çekmektedir. RhB zwitteriyonik (hem pozitif hem de negatif yük içeren iyon) haldedir. Yüksek pH değerlerinde bu zwitteriyonik hal RhB'nin daha büyük bir moleküler şekle doğru kümeleşmesini artırır (Zamouche ve Hamdaoui, 2012). Böylelikle RhB'nin katalizör nanoparçacıkların yüzeyine tutunması ve parçalanması zorlaşacaktır. Bazik ortamdase (pH=10,05) katalizör nanoparçacıkların yüzeyi negatif olarak yüklenmekte ve RhB'nin kümeleşmesi nedeniyle sahip olacağı negatif yük fazlası sebebiyle bir itme olacaktır. Böylelikle yüksek pH değerlerinde RhB'nin bozunması daha az olacaktır.



Şekil 4.11. 1150 °C ısıtılmasına tabi tutulmuş 40 mg ZTO nanoparçacıklarının farklı pH ortamlarında RhB çözeltisine ilave edilmesi sonucunda zamanla meydana gelen bozunumun değişimi

Çizelge 4.3. 40 mg 1150 °C’de ısıtılmasına tabi tutulmuş fiber eklenmiş boya çözeltilerinin farklı pH değerlerinde boya bozunumu kinetik sonuçları.

pH value	RhB % bozunum miktarı	R ²	k
2.03	99.79	0.994	0.0226
7.00	57.54	0.998	0.0047
10.05	49.91	0.989	0.0038

Yukarıdaki deneysel sonuçlara dayanarak, sentezlenen nanokompozitlerinin varlığında fotokatalitik aktivite iki ana faktöre bağlıdır;

- (i) Zn₂SnO₄, ZnO ve SnO₂ arasında Şekil 4.12’de sematik olarak gösterilen üçlü heterojunctionin oluşumu ve
- (ii) Elektron ve boşluk aktarımı sayesinde oluşan elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesinin engellenmesi sonucunda daha fazla soranda radikallerin oluşması.

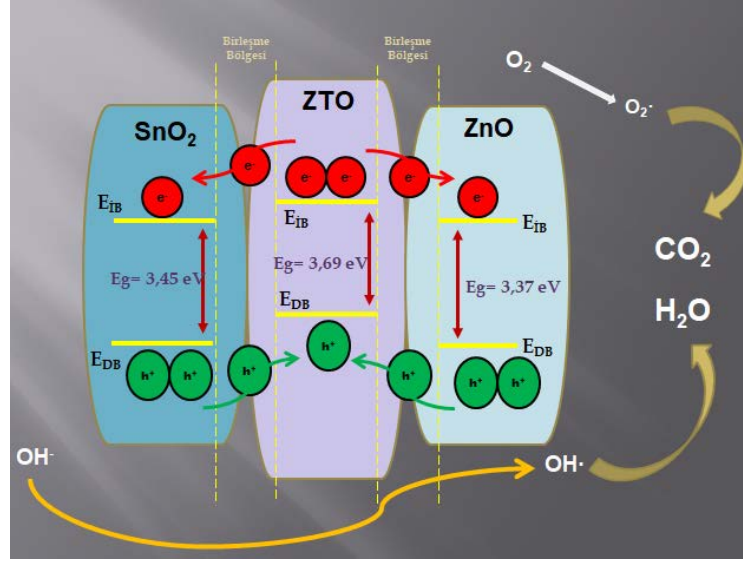
Birinci faktör olarak; ZTO nanoparçacıklarının ZnO ve SnO₂ ile işlevselleştirilmesi sonucunda aşağıda listelenen reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Joshi ve ark., 2018; Li ve ark., 2018; Dong ve ark., 2020).



İlk olarak denklem 4.11-4.13'de verilen ZTO, SnO₂ ve ZnO'nun valans bandında bulunan elektronlar UV ışığın etkisiyle arkalarında boşluklar bırakarak iletim bandına uyarılırlar. Sekil 4.12'de de gösterildiği üzere ZTO ve ZnO'nun iletim bandındaki uyarılmış elektronlar yük transferi sonucunda son olarak SnO₂'nin iletim bandına aktarılırken; SnO₂ ve ZnO'nun valans bandındaki boşluklar ise ZTO'nun valans bandına kayacaklardır (Denklik 4.14 ve 4.15).



Böylece, uyarılmış elektronların kompositi oluşturan yarı iletkenlerin iletim bandları boyunca transferleri ve aynı zamanda geride bıraktıkları boşlukların ise yarı iletkenlerin valans bandları boyunca hareketi sayesinde elektron-boşluk çiftlerinin tekrar birleşimi engellenmiştir. İletim bandlarında bulunan uyarılmış elektronlar su ortamında bulunan O₂ molekülleri ile etkileşime girerek aktif oksijen radikalleri ($\bullet O_2$) oluşturacaklardır. Aynı zamanda valans bandlarında bulunan boşluklar ise yine su molekülleri ile etkileşime geçerek hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) oluşturacaklardır. Oluşan bu aktif radikaller daha sonra boya içeren sulu ortamdaki boya molekülleri ile etkileşime geçerek onları zararsız CO₂ ve H₂O moleküllerine çevirerek bu tezin amacı olan boya molekülleri içeren sulurdan boya giderimini sağlamış olacaklardır.



Şekil 4.12. Üçlü SnO₂-ZnO-ZTO kompozit yapıların fotokatalitik mekanizmalarını gösteren şematik görsel

KAYNAKLAR

- Akangah, P., Lingaiah, S. ve Shivakumar, K., 2010, Effect of Nylon-66 nano-fiber interleaving on impact damage resistance of epoxy/carbon fiber composite laminates, *Composite Structures*, 92 (6), 1432-1439.
- Al-Hamdi, A. M., Rinner, U. ve Sillanpää, M., 2017, Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: a review, *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 190-205.
- Anandan, K. ve Rajendran, V., 2015, Influence of dopant concentrations (Mn= 1, 2 and 3 mol%) on the structural, magnetic and optical properties and photocatalytic activities of SnO₂ nanoparticles synthesized via the simple precipitation process, *Superlattices and Microstructures*, 85, 185-197.
- Anchieta, C. G., Sallet, D., Foletto, E. L., da Silva, S. S., Chiavone-Filho, O., ve do Nascimento, C. A. O., 2014, Synthesis of ternary zinc spinel oxides and their application in the photodegradation of organic pollutant, *Ceramics International*, 40(3), 4173–4178.
- Andrady, A.L., 2008. *Science and Technology of Polymer Nanofibers*. Wiley Press, New Jersey. 403 s.
- Asemi, M. ve Ghanaatshoar, M., 2017, Boosting the photovoltaic performance of Zn₂SnO₄-based dye-sensitized solar cells by Si doping into Zn₂SnO₄. *Journal of the American Ceramic Society*, 100, 5584-5592.
- Ashar, A., Iqbal, M., Bhatti, I. A., Ahmad, M. Z., Qureshi, K., Nisar, J., ve Bukhari, I. H., 2016, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO flower and pseudo-sphere: Nonylphenol ethoxylate degradation under UV and solar irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 678, 126-136.
- Ayutsede, J., Gandhi, M., Sukigara, S., Micklus, M., Chen, H.-E. ve Ko, F., 2005, Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning. Part 3: characterization of electrospun nonwoven mat, *Polymer*, 46 (5), 1625-1634.
- Bai, W., Zhang, Z., Tian, W., He, X., Ma, Y., Zhao, Y. ve Chai, Z., 2010, Toxicity of zinc oxide nanoparticles to zebrafish embryo: a physicochemical study of toxicity mechanism, *Journal of Nanoparticle Research*, 12 (5), 1645-1654.
- Bao, S., Wu J., He, X., Tu, Y., Wang, S., Huang, M. ve Lan, Z., 2017, Mesoporous Zn₂SnO₄ as effective electron transport materials for high-performance perovskite solar cells, *Electrochimica Acta*, 251, 307-315.
- Baruah, S. ve Dutta, J., 2009, Hydrothermal growth of ZnO nanostructures, *Science and Technology of Advanced Materials*, 10 (1), 013001.
- Baruah, S. ve Dutta, J., 2011, Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis, *Science and Technology of Advanced Materials*, 12 (1), 013004.

- Batzill, M. ve Diebold, U., 2005, The surface and materials science of tin oxide, *Progress in Surface Science*, 79, 47–154.
- Bhardwaj, N. ve Kundu, S. C., 2010, Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnol Adv*, 28 (3), 325-347.
- Bhattacharjee, A., Ahmaruzzaman, M. ve Sinha, T., 2015, A novel approach for the synthesis of SnO₂ nanoparticles and its application as a catalyst in the reduction and photodegradation of organic compounds, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 751-760.
- Bora, T., Al-Hinai, M. H., Al-Hinai, A. T. ve Dutta, J., 2015, Phase Transformation of Metastable ZnSnO₃ Upon Thermal Decomposition by In-Situ Temperature-Dependent Raman Spectroscopy, *Journal of the American Ceramic Society*, 98(12), 4044–4049.
- Buchko, C.J., Chen, L.C., Shen, Y. ve Martin, D.C., 1999, Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films, *Polymer*, Volume 40, 7397–7407.
- Cavaliere, S., 2016, Electrospinning for advanced energy and environmental applications. Boca Raton; London: CRC Press, 17.
- Chakrabarti, S. ve Dutta, B. K., 2004, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, 112 (3), 269-278.
- Chang, F.C., Chan, K.K. ve Chang, C.Y., 2016, The effect of processing parameters on formation of lignosulfonate fibers produced using electrospinning technology, *Bioresources*, Volume 11, 4705–4717.
- Çakmak S., 2011, Polimerik Nanofiber Üretim Yöntemleri, *Nanobülten Nanoteknoloji ve Nanotıp Bilim Dergisi*, sayı Mayıs, ss. 22–45.
- Çakmakçı, E., 2009, *Elektrospining Yöntemi ile Yeni Polimerik Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 100s.
- Çırak, Ç., 2016 *Güneş Pili Uygulamalarında Kullanılan Bazı Boyar Maddelerinin TiO₂ Nanotüpler Üzerine Adsorpsiyonun İncelenmesi*, BAP FEN-A-220114-0064, Erzincan, 4-6.
- Danwittayakul, S., Jaisai, M., Koottatep, T. ve Dutta, J., 2013, Enhancement of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Supported Zinc Oxide Nanorods/Zinc Stannate (ZnO/ZTO) on Porous Substrates, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(38), 13629–13636.
- Danwittayakul, S., Jaisai, M., Dutta, J., 2015, Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 1–8.

- Daşdemir, M., 2006, *Electrospinning of Thermoplastic Polyurethane (TPU) for Producing Nanofibers*, Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi, p.1-107.
- Delgado, R. D., 1996, *Tin oxide gas sensors: An electrochemical approach*, Barselona Üniversitesi, Doktora Tezi.
- Demir, M. M., Yilgor, I., Yilgor, E. ve Erman, B., 2002, Electrospinning of polyurethane fibers, *Polymer*, 43 (11), 3303-3309.
- Demirel, A., 2008, *Gözenekli Titanyum Oksinitrür Yapıların Anodik Oksidasyon Yolu ile Üretilmesi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 3-4.
- Doh, S. J., Kim, C., Lee, S.G., Lee, S. J. ve Kim, H., 2008, Development of photocatalytic TiO₂ nanofibers by electrospinning and its application to degradation of dye pollutants, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1-3), 118-127.
- Dong, S., Cui, L., Tian, Y., Xia, L., Wu, Y., Yu, J., Bagley, D.M., Fan J.S., M., 2020, A novel and high-performance double Z-scheme photocatalyst ZnO-SnO₂-Zn₂SnO₄ for effective removal of the biological toxicity of antibiotics, *Journal of Hazardous Materials*, 123017.
- Dursun, S., 2021, *n-tipi SnO₂ nanofiberlerin üretimi ve fotokatalitik özelliklerinin geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Konya Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Entitüsü, Konya.
- Erden, S., 2018, *Çinko Stanat (Zn₂SnO₄) Tozlarının Kimyasal Kararlılığının Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Esen, B., 2011, *Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fookatalitik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 7-30.
- Fong, H., Chun, I. ve Reneker, D. H., 1999, Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer*, 40 (16), 4585-4592.
- Fresno, F., Portela, R., Suárez, S. ve Coronado, M.J., 2014, Photocatalytic materials: recent achievements and near future trends, *Journals of Materials Chemistry*, 2(9), 2863-2284.
- Fujishima, A. ve Honda, K., 1972, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (5358), 37-38.
- Fung, C.-M., Tang, J.-Y., Tan, L.-L., Mohamed, A. R. ve Chai, S.-P., 2020, Recent progress in two-dimensional nanomaterials for photocatalytic carbon dioxide transformation into solar fuels, *Materials Today Sustainability*, 9, 100037.

- Gil, A., Galeano, L. A. ve Vicente, M. A., 2019, *Applications of advanced oxidation processes (AOPs) in drinking water treatment*, 67, Springer, Cham-İsviçre, 147-150.
- Greiner, A. ve Wendorff, J. H., 2008, Functional self-assembled nanofibers by electrospinning, *Self-Assembled Nanomaterials I*, 107-171.
- Gupta, V. K., Saravanan, R., Agarwal, S., Gracia, F., Khan, M. M., Qin, J. ve Mangalaraja, R. V., 2017, Degradation of azo dyes under different wavelengths of UV light with chitosan-SnO₂ nanocomposites, *Journal of Molecular Liquids*, 232, 423-430.
- Haghi, A. ve Akbari, M., 2007, Trends in electrospinning of natural nanofibers, *Physica Status Solidi*, Volume 204, Issue 6, 1830–1834.
- Haider, A., Haider, S., Kang, I. A., 2018 A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology, *Arabian Journal of Chemistry*, cilt 11, sayı 8, ss. 1165-1188.
- Handore, K., Bhavsar, S., Horne, A., Chhattise, P., Mohite, K., Ambekar, J. ve Chabukswar, V., 2014, Novel Green Route of Synthesis of ZnO Nanoparticles by Using Natural Biodegradable Polymer and Its Application as a Catalyst for Oxidation of Aldehydes, *Journal of Macromolecular Science*, Part A, 51(12), 941–947.
- Herrmann, J.-M., 1999, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53 (1), 115-129.
- Huang, C., Chen, S., Lai, C., Reneker, D.H., Qiu, H., Ye, Y. ve Hou, H., 2006, Electrospun polymer nanofibres with small diameters, *Nanotechnology*, Volume 17, 1558.
- Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M. ve Ramakrishna, S., 2003, A Review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223-2253.
- Ishchenko, O. M., Rogé, V., Lamblin, G. ve Lenoble, D., 2016, TiO₂-and ZnO-Based Materials for Photocatalysis: Material Properties, Device Architecture and Emerging Concepts, In: Semiconductor Photocatalysis-Materials, *Mechanisms and Applications*, Eds: IntechOpen, p.
- Joon-Pyo, J., Dong-Kwon, S., Hyun-Bin, K. ve Phil-Hyun, K., 2010, Preparation of Ag nanoparticles on PAN/TiO₂ nanofibers and their photocatalytic and antibacterial properties. *AIP Conference Proceedings*, 1255(1), 284-286.
- Joshi, S., Canjeevaram Balasubramanyam, R. K., Ippolito, S. J., Sabri, Y. M., Kandjani, A. E., Bhargava, S. K. ve Sunkara, M. V., 2018, Straddled Band Aligned CuO/BaTiO₃ Heterostructures: Role of Energetics at Nanointerface in Improving

- Photocatalytic and CO₂ Sensing Performance. *ACS Applied Nano Materials*, 1(7), 3375–3388.
- Kabra, K., Chaudhary, R. ve Sawhney, R. L., 2004, Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(24), 7683–7696.
- Kakati, N., Lee, K. ve Yoon, Y. S., 2017, Synthesis of ZnNiSnO₄ nanorods by a simple hydrothermal method as a new anode material for Li ion battery, *Journal of Alloys and Compounds*, 711, 387-394.
- Karaşahin, D., 2020, *Çinko Stanat Tozlarının Katı Hal Senteziyle Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Katti, D. S., Robinson, K. W., Ko, F. K. ve Laurencin, C. T., 2004, Bioresorbable nanofiber-based systems for wound healing and drug delivery: optimization of fabrication parameters, *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 70 (2), 286-296.
- Keles, E., Yildirim, M., Öztürk, T. ve Altintas Yildirim O., 2020, Hydrothermally synthesized UV light active zinc stannate:tin oxide (ZTO:SnO₂) nanocomposite photocatalysts for photocatalytic applications, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 110, 104959.
- Keleş, E., 2019, *Hidrotermal Yöntemle Farklı Morfolojilerde Çinko-Kalay Oksit (Zn₂SnO₄) Nanoyapıların Sentezi ve Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Khan, M. N. and Dutta, J., 2015, Comparison of photocatalytic activity of zinc stannate particles and zinc stannate/zinc oxide composites for the removal of phenol from water, and a study on the effect of pH on photocatalytic efficiency, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 36, 124-133.
- Kılıç, S., 2018, *Anodik Oksidasyon ve Kimyasal Banyo Teknikleri ile TiO₂/ZnO Nanokompozitlerin Sentezlenmesi ve Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzincan, 3-6.
- Ki, C.S., Baek, D.H., Gang, K.D., Lee, K.H., Um, I.C. ve Park, Y.H., 2005, Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin–formic acid solution, *Polymer*, Vol. 46, 5094–5102.
- Kim, S. P., Choi, M. Y. ve Choi, H. C., 2016, Photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles in methylene blue degradation, *Materials Research Bulletin*, 74, 85-89.
- Konstantinou, I. K. ve Albanis, T. A., 2004, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1–14.

- Koski, A., Yim, K. ve Shivkumar, S., 2004, Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning, *Materials Letters*, 58 (3), 493-497.
- Kozanoğlu, S., 2006, *Elektrospining Yöntemiyle Nanofiber Üretim Teknolojisi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 148s.
- Król, A., Pomastowski, P., Rafińska, K., Railean-Plugaru, V. ve Buszewski, B., 2017, Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism, *Advances in Colloid and Interface Science*, 249, 37-52.
- Kumar, A., Thakur, P. R., Sharma, G., Naushad, M., Rana, A., Mola, G. T. ve Stadler, F. J., 2019, Carbon nitride, metal nitrides, phosphides, chalcogenides, perovskites and carbides nanophotocatalysts for environmental applications, *Environmental Chemistry Letters*, 17 (2), 655-682.
- Li, Z. ve Wang, C., 2013, One-Dimensional nanostructures: Electrospinning Technique and Unique Nanofibers, *Springer Berlin Heidelberg*, p.
- Li, Y., Wu, X., Ho, W., Lv, K., Li, Q., Li, M. ve Lee, S. C., 2018, Graphene-induced formation of visible-light-responsive SnO₂-Zn₂SnO₄-Z-scheme photocatalyst with surface vacancy for the enhanced photoreactivity towards NO and acetone oxidation, *Chemical Engineering Journal*, 336, 200–210.
- Lim, W. Y., Wu, H., Lim, Y.-F. ve Ho, G. W., 2018, Facilitating the charge transfer of ZnMoS₄/CuS p-n heterojunctions through ZnO intercalation for efficient photocatalytic hydrogen generation, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (24), 11416-11423.
- Lim, S.-S., Baek, I.-H., Kim, K.-C., Baek, S.-H., Park, H.-H., Kim, J.-S. ve Kim, S. K., 2019, Atomic layer deposition of SnO₂ thin films using tetraethyltin and H₂O₂, *Ceramics International*, 45 (16), 20600-20605.
- Liu, X.-Y., Zheng, H.-W., Zhang, Z.-L., Liu, X.-S., Wan, R.-Q. ve Zhang, W.-F., 2011, Effect of energy level matching on the enhancement of photovoltaic response about oxide/Zn₂SnO₄ composites, *Journal of Materials Chemistry*, 21(12), 4108.
- Liu, H., Wang, C. ve Wang, G., 2020, Photocatalytic advanced oxidation processes for water treatment: recent advances and perspective, *Chemistry–An Asian Journal*, 15 (20), 3239-3253.
- Long, Z., Li, Q., Wei, T., Zhang, G. ve Ren, Z., 2020, Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water, *Journal of Hazardous Materials*, 122599.
- Lou, X., Jia, X., Xu, J., Liu, S. ve Gao, Q., 2006, Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties of Zn₂SnO₄ nanocrystal. *Materials Science and Engineering, A*, 432(1-2), 221–225.
- Manish, K. S., Mohan, C. M. ve Arvind, A., 2012, Optical properties of SnO₂ quantum dots synthesized by laser ablation in liquid, *Chemical Physics Letters*, 536, 87–91.

- Masjedi-Arani, M. ve Salavati-niasari, M., 2017, Simple Size-Controlled Fabrication of Zn₂SnO₄ Nanostructures and Study of Their Behavior in Dye Sensitized Solar Cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 858-866.
- Matabola, K. ve Moutloali, R., 2013, The influence of electrospinning parameters on the morphology and diameter of poly (vinylidene fluoride) nanofibers-effect of sodium chloride, *Journal of Materials Science*, 48 (16), 5475-5482.
- Matsui, H., Saitou, Y., Karuppuchamy, S., Hassan, M. ve Yoshihara, M., 2012, Photo electronic behavior of Cu₂O-and/or CeO₂-loaded TiO₂/carbon cluster nanocomposite materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 538, 177-182.
- Miller, T. A., Bakrania, S. D., Perez, C. ve Wooldridge, M. S., 2006, Functional nanomaterials Chp. 30 Nanostructured tin dioxide materials for gas sensor applications, *American Scientific Publishers*.
- Mit-uppatham, C., Nithitanakul, M. ve Supaphol, P., 2004, Effects of solution concentration, emitting electrode polarity, solvent type, and salt addition on electrospun polyamide-6 fibers: a preliminary report, *Macromolecular Symposia*, Wiley Online Library.
- Mohammadzadehmoghadam, S., Dong, Y. ve Jeffery Davies, I., 2015, Recent progress in electrospun nanofibers: Reinforcement effect and mechanical performance, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 53 (17), 1171-1212.
- Mohan, A., 2002, *Formation and Characterization of Electrospun Nonwoven Webs*, M.Sc. Thesis, The Graduate Faculty of North Carolina State University.
- Muthuvinayagam, A., Melikechi, N., Dennis Christy, P. ve Sagayaraj, P., 2010, Investigation on mild condition preparation and quantum confinement effects in semiconductor nanocrystals of SnO₂, *Physica B: Condensed Matter*, 405 (4), 1067-1070.
- Nava, O. J., Soto-Robles, C. A., Gómez-Gutiérrez, C. M., Vilchis-Nestor, A. R., CastroBeltrán, A., Olivas, A. ve Luque, P. A., 2017, Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles, *Journal of Molecular Structure*, 1147, 1-6.
- Nikolic N., Sreckovc T. ve Ristic M.M., 2001, The influence of mechanical activation on zinc stannate spinel formation, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, 2071–2074.
- Ohtani, B., 2011, Photocatalysis by inorganic solid materials: Revisiting its definition, concepts, and experimental procedures, *In: Advances in Inorganic Chemistry*, Eds: Elsevier, p. 395-430.
- Okutan, N., Terzi, P. ve Lokumcu Altay, F., 2014, Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers, *Food Hydrocolloids*, 39, 19-26.

- Ong, W.-J., 2017, 2D/2D graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) heterojunction nanocomposites for photocatalysis: why does face-to-face interface matter, *Frontiers in Materials*, 4, 11.
- Ong, C. B., Ng, L. Y., ve Mohammad, A. W., 2018, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536-551.
- Özgür, U., Alilivov, Y., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.J. ve Morkoc. H., 2005, A comprehensive review of ZnO materials and device. *Journal of Applied Physics*. 98, 041301-103.
- Palazzetti, R. ve Zucchelli, A., 2017, Electrospun nanofibers as reinforcement for composite laminates materials – A review, *Composite Structures*, 182, 711-727.
- Pálinkás, A., Molnár, G., Magda, G. Z., Hwang, C., Tapasztó, L., Samuely, P., Szabó, P. ve Osváth, Z., 2017, Novel graphene/Sn and graphene/SnO_x hybrid nanostructures: Induced superconductivity and band gaps revealed by scanning probe measurements, *Carbon*, 124, 611-617.
- Park, J.S., 2010, Electrospinning and its applications. *Advances in Natural Sciences Nanoscience and Nanotechnology*, 1, 1-5.
- Pillay, V., Dott, C., Choonara, Y. E., Tyagi, C., Tomar, L., Kumar, P., du Toit, L. C. ve Ndesendo, V. M. K., 2013, A Review of the Effect of Processing Variables on the Fabrication of Electrospun Nanofibers for Drug Delivery Applications, *Journal of Nanomaterials*, 22.
- Prakash, K., Senthil Kumar, P., Pandiaraj, S., Saravanakumar, K. ve Karuthapandian, S., 2016, Controllable synthesis of SnO₂ photocatalyst with superior photocatalytic activity for the degradation of methylene blue dye solution, *Journal of Experimental Nanoscience*, 11 (14), 1138-1155.
- Qu, Y. ve Duan, X., 2013, Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts, *Chemical Society Reviews*, 42 (7), 2568-2580.
- Rangkupan, R., 2002, *Electrospinning Process of Polymer Melts*, PhD Thesis, The Graduate Faculty Of The University Of Akron.
- Ray, S.S., Chen, S.S., Nguyen N.C. ve Nguyen, H.T., 2019, Electrospinning: A versatile fabrication technique for nanofibrous membranes for use in desalination, *Nanoscale Materials in Water Purification*, 247-273.
- Reneker, D.H. ve Yarin, A.L., 2008, Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, 49, 2387–2425.
- Ring, T.A., 1996, Fundamental of ceramic powder processing and synthesis. *Academic Press INC*.

- Sahoo, S.K. ve Labhasetwar, V., 2003, Nanotech approaches to drug delivery and imaging, *Drug Discovery Today*, 8, 24, 1112-1120.
- Sarıbel, M., 2017, *SnO Nanopartiküllerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 10-30.
- Sato, Y., Kiyohara, J., Hasegawa, A., Hattori, T., Ishida, M., Hamada, N., Oka, N. ve Shigesato, Y., 2009, Study on inverse spinel zinc stannate, Zn_2SnO_4 , as transparent conductive films deposited by rf magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 518 (4), 1304-1308.
- Sedghi, R., Moazzami, H.R., Hosseiny Davarani, S.S., Nabid, M.R. ve Keshtkar, A.R., 2017, A one step electrospinning process for the preparation of polyaniline modified TiO_2 /polyacrylonitrile nanocomposite with enhanced photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 1073-1079.
- Sill, T. J. ve Von Recum, H. A., 2008, Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering, *Biomaterials*, cilt 29, ss. 1989-2006,.
- Spadavecchia, J., Apchain, E., Albéric, M., Fontan, E. ve Reiche, I., 2014, One-Step Synthesis of Collagen Hybrid Gold Nanoparticles and Formation on Egyptian-like Gold-Plated Archaeological Ivory, *Angewandte Chemie*, 126 (32), 8503-8506.
- Srec, T., 2001, *The Influence of Mechanical Activation on Zinc Stannate Spinel Formation*, 21: 2071-74.
- Stathatos, E., Lianos, P., Falaras, P. ve Siokou, A., 2000, Photocatalytically Deposited Silver Nanoparticles on Mesoporous TiO_2 Films, *Langmuir*, 16(5), 2398-2400.
- Suchanek, W.L. ve Riman, R.E., 2006, Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. *Advances in Science and Technology*, 45, 184-193.
- Sun, B., Long, Y. Z., Zhang, H. D., Li, M. M., Duvail, J. L., Jiang, X. Y. ve Yin, H. L., 2014, Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning, *Progress in Polymer Science*, 39 (5), 862-890.
- Tan, B., Toman, E., Li, Y. ve Wu Y., 2007, Zinc stannate dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 4162-4163.
- Thamima, M. ve Karuppuchamy, S., 2015, Biosynthesis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles from natural sources: A review, *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 7 (1), 18-25.
- Thompson, C. J., Chase, G. G., Yarin, A. L. ve Reneker, D. H., 2007, Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model, *Polymer*, cilt 48, sayı 23, ss. 6913-6922.

- Tripatanasuwan, S., Zhong, Z. ve Reneker, D. H., 2007, Effect of evaporation and solidification of the charged jet in electrospinning of poly(ethylene oxide) aqueous solution, *Polymer*, 48 (19), 5742-5746.
- Tunçolu, I.G., 2014, *Hidrotermal Yöntemle (SnO₂)_x ZnO_(1-x) Sentezlenmesi Ve İnce Film Hedef Malzemesi Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Üstündağ, C.Ü., 2009, *Elektrospınleme Yöntemi ile Biyomedikal Kullanıma Yönelik Nanofiber Yüzey Üretimi ve Uygulaması*, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Valizadeh, A. ve Farkhani, S. M., 2014, Electrospinning and electrospun nanofibres, *IET Nanobiotechnology*, cilt 8, sayı 2, ss. 83–92.
- Wang, L. K., Hung, Y. ve Shammas, N.K., 2005, *Physicochemical Treatment Processes*, 3, Humana Press, Totowa-New Jersey, 146-152
- Wang, S., Yang, Z., Lu, M., Zhou, Y., Zhou, G., Qiu, Z. ve Zhang, A., 2007, Coprecipitation synthesis of hollow Zn₂SnO₄ spheres, *Materials Letters*, 61(14-15), 3005–3008.
- Wang, S., Bai, J. Liang, H., Xu, T., Li, C., Sun, W. ve Liu, H., 2013, Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of Ag/TiO₂ Composite Nanofibers Prepared by Electrospinning, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35(6), 777-782.
- Wang, K., Shi, Y., Guo W., Yu, X. Ave Ma, T., 2014, Zn₂SnO₄ based dye-sensitized solar cells: insight into dye-selectivity and photoelectric behaviours. *Electrochimica Acta*, 135, 242-248.
- Yamada, T., Otsubo, K., Makiura, R. ve Kitagawa, H., 2013, Designer coordination polymers: dimensional crossover architectures and proton conduction, *Chemical Society Reviews*, 42 (16), 6655-6669.
- Yarin, A.L., Koombhongse, S. ve Reneker, D.H., 2001, Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers, *Journal of Applied Physics*, 90 (9), 4836-4846.
- Yener, F., 2010, *Klasik ve İğnesiz Elektrospinning Yöntemleriyle Elde Edilen Nano Liflerin Kıyaslanması ve Bu Yöntemlerdeki Sistem Parametrelerinin Lif Üzerindeki Etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Yıldırım, Ö. A. ve Durucan, C., 2010, Synthesis of zinc oxide nanoparticles elaborated by microemulsion method, *Journal of Alloys and Compounds*, 506 (2), 944-949.
- Yıldırım, Ö. A., Unalan, H. E. ve Durucan, C., 2013, Highly efficient room temperature synthesis of silver-doped zinc oxide (ZnO: Ag) nanoparticles: structural, optical

- and photocatalytic properties, *Journal of the American Ceramic Society*, 96 (3), 766-773.
- Yildirim, O. A., Arslan, H. ve Sönmezoğlu, S., 2016, Facile synthesis of cobalt-doped zinc oxide thin films for highly efficient visible light photocatalysts, *Applied Surface Science*, 390, 111-121.
- Yördem, O., Papila, M. ve Menceloğlu, Y.Z., 2008, Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: an investigation by response surface methodology, *Material and Design*, Volume 29, 34–44.
- Yuan, X., Zhang, Y., Dong, C. ve Sheng, J., 2004, Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning, *Polymer International*, 53 (11), 1704-1710.
- Zamouche, M. ve Hamdaoui, O., 2012, Sorption of Rhodamine B by Cedar Cone: Effect of Ph and Ionic Strength, *Energy Procedia*, 18, 1228–1239.
- Zeng, J., Xin, M., Li, K., Wang, H., Yan, H. ve Zhang, W., 2008, Transformation process and photocatalytic activities of hydrothermally synthesized Zn₂SnO₄ nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (11), 4159-4167.
- Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y. ve Sheng, J., 2005, Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats, *European Polymer Journal*, 41 (3), 423- 432.
- Zhang, C., Yang, Q., Zhan, N., Sun, L., Wang, H., Song, Y. ve Li, Y., 2009, Silver nanoparticles grown on the surface of PAN nanofiber: Preparation, characterization and catalytic performance, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 362 (1–3), 58-64.
- Zhang, J., Gao, Y., Jia, X., Wang, J., Chen, Z. ve Xu, Y., 2018, Oxygen vacancy-rich mesoporous ZrO₂ with remarkably enhanced visible-light photocatalytic performance, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 182, 113-120.
- Zhong, Y., Mahmud, S., He, Z., Yang, Y., Zhang, Z., Guo, F., Chen, Z., Xiong, Z. ve Zhao, Y., 2020, Graphene oxide modified membrane for highly efficient wastewater treatment by dynamic combination of nanofiltration and catalysis, *Journal of Hazardous Materials*, 397, 122774.
- Zhou, X., Yin, Y.-X., Wan, L.-J. ve Guo, Y.-G., 2012, A robust composite of SnO₂ hollow nanospheres enwrapped by graphene as a high-capacity anode material for lithium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (34).
- Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B.S. ve Chu, B., 2002, Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes, *Polymer*, Volume 43, 4403–4412.